

Avaliação do efeito da cobertura de nióbia na atividade e tolerância de catalisadores Pt/Al₂O₃-Nb₂O₅ para reação de deslocamento gás-água

Ludmila P. C. Silva^{1*}, Ana Carla. S. L. S. Coutinho¹, Maria Vittoria M. Reis², Geronimo Perez², Liying Liu³, Luís Eduardo. Terra¹, Fabio B. Passos¹.

¹Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 24210-240.
*ludmilapcs@id.uff.br

²Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 24210-240.

³Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 22290-180.

Resumo/Abstract

RESUMO - A crescente necessidade de reduzir as emissões de poluentes e a diminuição da disponibilidade de recursos minerais têm aumentado o interesse por tecnologias mais eficientes. A gaseificação de resíduos surge como uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio, embora também gere elevadas concentrações de CO, exigindo o ajuste da razão CO/H₂ por meio da reação de deslocamento gás-água. Resíduos industriais e urbanos frequentemente contêm enxofre, que atua como veneno para catalisadores convencionais, o que motiva a busca por catalisadores tolerantes ao enxofre. Com base no desempenho promissor do catalisador Pt/Nb₂O₅, novos catalisadores contendo nióbia foram investigados. Os resultados indicam que o aumento do teor de nióbio favorece a atividade apenas quando há maior cobertura superficial, e que partículas menores de platina melhoram o desempenho. No entanto, suportes de Al₂O₃-Nb₂O₅ não atingiram a mesma atividade nem a tolerância ao enxofre do Pt/Nb₂O₅, independentemente da concentração de nióbio. Isso sugere que a interação Pt-nióbia nesses suportes mistos não foi suficientemente forte para reproduzir a sinergia observada no sistema Pt/Nb₂O₅.

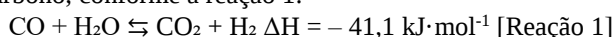
Palavras-chave: Reação de deslocamento gás-água, Geração de energia a partir de resíduos, nióbia, platina.

ABSTRACT - The rising need to cut pollutant emissions and the decreasing availability of mineral resources have increased interest in efficient technologies. Waste gasification is a promising method for hydrogen production, but it also generates high levels of CO, requiring CO/H₂ adjustment via the water-gas shift reaction. Industrial and urban waste often contain sulfur, which poisons conventional catalysts, prompts the search for sulfur-tolerant alternatives. Based on the promising performance of Pt/Nb₂O₅, new niobia-based catalysts were explored. Results show that higher niobium content enhances activity only when it increases surface coverage, and smaller platinum particles that improve performance. However, Al₂O₃-Nb₂O₅ supports did not match the activity or sulfur resistance of Pt/Nb₂O₅, regardless of niobium loading. This suggests that the Pt-niobia interaction in mixed supports is insufficient to reproduce the synergy observed in the Pt/Nb₂O₅ system.

Keywords: Water-gas shift, waste-to-energy, niobia, platina.

Introdução

O crescente interesse por tecnologias limpas e fontes de energia renováveis tem consolidado o hidrogênio como um vetor energético promissor. Atualmente, a principal fonte de hidrogênio é o gás de síntese, composto majoritariamente por CO, H₂ e CO₂. A razão entre monóxido de carbono e hidrogênio nessa mistura varia conforme as condições reacionais, sendo frequentemente necessário ajustar essa proporção por meio da reação de deslocamento gás-água, o inglês *water-gas shift reaction* (WGS) (1). Esse processo envolve a reação catalítica entre CO e vapor d'água, gerando hidrogênio e dióxido de carbono, conforme a reação 1:



Embora a reação WGS seja amplamente utilizada na indústria, o foco crescente no desenvolvimento sustentável

tem intensificado o interesse por esse processo. Estudos recentes identificam essa reação como etapa essencial para o reaproveitamento e transformação de resíduos em energia, especialmente via produção de hidrogênio a partir de produtos gerados por tratamentos térmicos de resíduos, como a pirólise e a gaseificação (2). Esses produtos apresentam altas concentrações de CO, que podem ser ajustadas pela reação de WGS.

Um aspecto relevante na composição do gás de síntese derivado da gaseificação de resíduos é a possível presença de enxofre (2,3). A baixa tolerância ao enxofre apresentada por catalisadores tradicionais dificulta sua aplicação nesses processos. Atualmente, utilizam-se catalisadores à base de sulfeto de molibdênio promovidos com cobalto ou níquel para a reação de WGS contaminada por enxofre. No entanto, o desempenho desses catalisadores é limitado pelo

teor de enxofre na corrente e requer uma etapa prévia de sulfetação (4). Outra alternativa é a dessulfurização da carga que acaba adicionando uma etapa ao processo de produção de hidrogênio.

Dessa forma, buscaram-se catalisadores que combinem alta atividade catalítica com tolerância ao enxofre, visando reduzir os custos energéticos, ao eliminar a necessidade de dessulfurização anterior à reação de WGS e minimizar paradas operacionais para substituição do catalisador devido à desativação.

Em estudo anterior, verificou-se que o catalisador Pt/Nb₂O₅ apresentou atividade tanto na ausência quanto na presença de H₂S, sem sofrer desativação mesmo quando exposto a correntes com diferentes concentrações de H₂S (50 ppm e 1000 ppm) (3). Devido ao seu potencial de aplicação, novos sistemas contendo platina e diferentes teores de nióbia foram investigados com o objetivo de avaliar como essa proporção influencia a atividade e a tolerância ao enxofre dos catalisadores. A alumina (Al₂O₃) foi escolhida para compor o óxido misto Al₂O₃-Nb₂O₅, por ser um suporte inerte na reação de WGS (5).

Experimental

Os suportes puros de alumina e nióbia foram obtidos pela calcinação da bohemita, AlOOH (Sasol) e do ácido nióbico, Nb₂O₅.nH₂O (CBMM). Os óxidos mistos de alumina e nióbia foram sintetizados por impregnação seca do oxalato amoniacal de nióbio, NH₄[NbO(C₂O₄)₂·(H₂O)₂](H₂O)_n (CBMM) na alumina. A adição da fase ativa (1% wt.%) foi realizada pela mesma metodologia, empregando ácido hexacloroplatínico, H₂PtCl₆.xH₂O (Sigma-Aldrich) como precursor da platina. As calcinações dos suportes foram realizadas a 500 °C e dos catalisadores de platina a 450 °C, todas foram efetuadas com uma taxa de 10 °C/min por 2 h.

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fisissorção de N₂, quimissorção de H₂ e CO, redução a temperatura programada com H₂ (TPR-H₂), espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET).

Os testes de atividade catalítica foram realizados em um reator de quartzo de leito fixo à pressão atmosférica. As amostras continham 250 mg de catalisador diluído com carvão de silício (1:1) que foram secas a 150 °C (10 °C/min) em hélio (30 mL/min) por 30 minutos. Em seguida, as os catalisadores foram reduzidos com hidrogênio (30 mL/min) a 500 °C (10 °C/min) por 1 hora.

A avaliação da atividade catalítica consistiu em três testes sequenciais a 300°C para avaliar diferentes propriedades do catalisador: 1) A estabilidade durante a reação limpa, 2) a tolerância ao enxofre dos catalisadores e

3) a capacidade de recuperar a atividade catalítica após a remoção do H₂S da alimentação. A composição do gás de alimentação foi de 5%H₂, 15%CO, 5%CO₂ e 20%H₂O (% v/v, 100 mL/min) mais 200 ppm de H₂S para condição contaminada, o balanço para as duas condições foi realizado com nitrogênio

Resultados e Discussão

Nos difratogramas de raios X, não foram observados picos bem definidos de Nb₂O₅, indicando alta dispersão da nióbia sobre a alumina que foi corroborada por MEV/EDS. A baixa concentração de platina impediu a detecção de seus picos característicos nos difratogramas dos catalisadores.

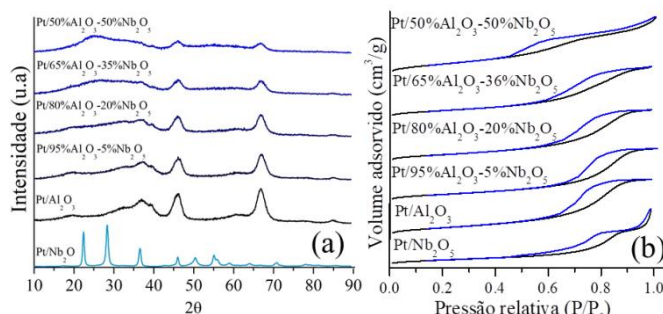


Figura 1. (a) Difratogramas e (b) isoterma de adsorção e dessorção de N₂ obtidos na análise dos catalisadores.

A Tabela 1 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores, os quais podem ser classificados como materiais mesoporosos, devido aos diâmetros médio de poros entre 6 e 9 nm e isothermas do tipo IV(a) (6). As áreas específicas são mais próximas às observada para o catalisador Pt/Al₂O₃ do que ao valor obtido para o Pt/Nb₂O₅, devido a distribuição uniforme da nióbia sob a alumina.

Tabela 1. Propriedades texturais dos catalisadores comparados aos catalisadores de referência, obtidas pela análise de fisissorção de N₂.

Catalisador	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ /g _{cat})	d _{poro} (nm)
Pt/Al ₂ O ₃	200	0,4	7
Pt/95%Al ₂ O ₃ -5%Nb ₂ O ₅	180	0,4	9
Pt/80%Al ₂ O ₃ -20%Nb ₂ O ₅	161	0,3	8
Pt/65%Al ₂ O ₃ -35%Nb ₂ O ₅	153	0,3	8
Pt/50%Al ₂ O ₃ -50%Nb ₂ O ₅	132	0,2	6
Pt/Nb ₂ O ₅	49	0,2	12

S_{BET}: Área específica medida pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET).

V_p e d_p: Volume e diâmetro médio de poros, respectivamente, determinados pelo método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

O aumento no teor de nióbio impregnado levou a uma diminuição gradual tanto na área específica quanto no volume de poros. O catalisador Pt/50%Al₂O₃-50%Nb₂O₅ apresentou as maiores variações em comparação à alumina pura, refletidas no perfil das isothermas de adsorção-

dessorção de nitrogênio que se assemelha ao perfil obtido para o catalisador de referência Pt/Nb₂O₅.

Os perfis de redução com H₂ foram obtidos para os suportes puros e para seus respectivos catalisadores (Figura 2). De acordo com a literatura há uma significativa diferença na temperatura de redução da platina quando suportada nos óxidos puros de nióbia ou de alumina (7).

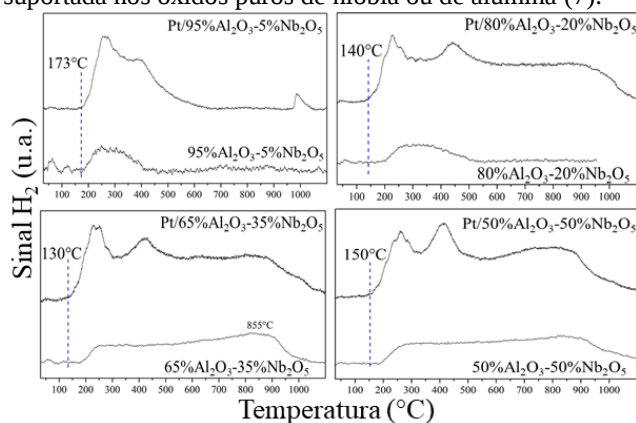


Figura 2. Perfis de redução dos catalisadores Pt/Al₂O₃-Nb₂O₅ e de seus respectivos suportes.

A redução da platina para o catalisador Pt/Nb₂O₅ ocorre a temperatura ambiente e em torno de 100 °C e está relacionada a redução do óxido de platina. Enquanto que para o catalisador Pt/Al₂O₃ a redução da platina ocorre em temperaturas mais elevadas devido a formação do complexo superficial [Pt^{IV}O_xCl_y]_s (7).

Como para os catalisadores Pt/Al₂O₃-Nb₂O₅ os máximos de redução relacionados a platina estão entre 227 °C-260 °C, seus perfis de redução se aproximam mais do perfil esperado para o catalisador suportado em alumina do que o em nióbia, devendo ocorrer então a formação do complexo [Pt^{IV}O_xCl_y]_s nestes catalisadores. Outra evidência da formação do complexo é que não foi verificada redução à temperatura ambiente.

Os máximos de redução atribuídos a fase ativa, ocorrem na faixa de temperatura que também há redução do suporte. E ainda à medida que o teor de nióbia aumenta no catalisador os picos se tornam mais largos, ocorrendo reações de redução no catalisador até quase o término do experimento (1000 °C).

Como a alumina é irredutível na faixa de temperatura avaliada, a redução verificada para o suporte pode ser relacionada às espécies de nióbia. Observa-se ainda que para os catalisadores ocorre a formação de picos mais definidos com máximos em (385 °C, 440 °C, 420 °C e 415 °C) que não são observados nos seus respectivos suportes. Essas espécies de nióbia reduzidas são consideradas responsáveis pela alteração nas propriedades catalíticas e de quimissorção após a redução dos catalisadores (7).

Os resultados das análises de quimissorção de H₂ e CO estão apresentados na Figura 3 que evidencia a relação

entre H₂ e CO adsorvido em função do teor de nióbia. Ambas as análises indicam uma redução na quimissorção dos gases de análise à medida que a concentração de nióbio no suporte aumenta. Essa tendência pode ser atribuída a forte interação metal-suporte (SMSI, do inglês *strong metal-support interaction*).

O comportamento observado está de acordo com a literatura, que sugere que o SMSI é mais fortemente influenciado pela quimissorção de H₂ do que pela de CO. Isso se deve à maior necessidade de partículas próximas para adsorção dissociativa do hidrogênio em comparação ao monóxido de carbono (8).

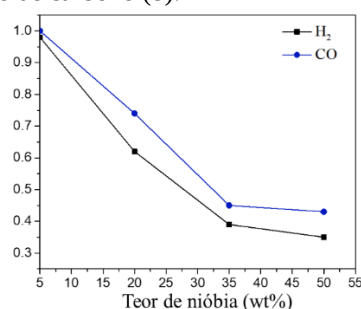


Figura 3. Relação entre a quimissorção dos gases nos catalisadores reduzidos a 500°C em função do teor de Nb₂O₅.

Observou-se nos espectros de DRIFT do CO adsorvido um comportamento semelhante para os quatro catalisadores, tanto no espectro de adsorção do CO a temperatura ambiente quanto nos espectros obtidos durante sua dessorção com a temperatura.

A diminuição da intensidade da banda associada à ligação linear entre CO e Pt torna-se mais pronunciada apenas a 300 °C e essa temperatura não foi suficiente para a completa dessorção do monóxido de carbono. Em contraste, a banda correspondente à ligação em ponte é totalmente dessorvida a 200 °C. Observa-se ainda um deslocamento da banda relacionada à ligação linear à medida que a temperatura aumenta, movendo-se para valores menores de número de onda. Segundo a literatura, esse deslocamento é indicativo de uma interação dipolo-dipolo (9).

Para uma melhor avaliação da interação entre o monóxido de carbono e os sítios de platina, foi realizada a integração da banda correspondente à adsorção linear CO-Pt em cada temperatura (Tabela 2). A força de adsorção foi comparada por meio da análise das razões entre a área em cada temperatura e a área obtida na etapa de adsorção ($A_T/A_{30^\circ\text{C}}$, onde $T = 50^\circ\text{C}$, 100°C , 200°C ou 300°C).

Os resultados obtidos corroboram a interpretação descrita acima em relação aos espectros, confirmando que os catalisadores apresentaram comportamentos semelhantes, com dessorção mais significativa apenas a 300 °C. O catalisador Pt/95%Al₂O₃-5%Nb₂O₅ apresentou a menor força de adsorção, enquanto os demais exibiram adsorções de intensidade comparável.

Tabela 2. Avaliação da força de adsorção nos sítios metálicos de platina durante o experimento de dessorção térmica de CO.

Catalisador	Razões entre as áreas da banda CO-Pt (linear)			
	$\frac{A_{50^\circ\text{C}}}{A_{30^\circ\text{C}}}$	$\frac{A_{100^\circ\text{C}}}{A_{30^\circ\text{C}}}$	$\frac{A_{200^\circ\text{C}}}{A_{30^\circ\text{C}}}$	$\frac{A_{300^\circ\text{C}}}{A_{30^\circ\text{C}}}$
Pt/95%Al ₂ O ₃ -5%Nb ₂ O ₅	1,0	1,1	1,2	0,4
Pt/80%Al ₂ O ₃ -20%Nb ₂ O ₅	1,0	1,1	1,1	0,6
Pt/65%Al ₂ O ₃ -35%Nb ₂ O ₅	1,1	1,1	1,1	0,7
Pt/50%Al ₂ O ₃ -50%Nb ₂ O ₅	1,0	1,2	1,3	0,7

A razão atômica Al/Nb superficial e *bulk* dos suportes foi avaliada por XPS e MEV/EDS, respectivamente. Os suportes foram escolhidos para essas medidas porque o espectro de XPS dos catalisadores apresenta uma sobreposição entre o pico da alumina na região do Al 2p (~70–80 eV) e o pico do Pt 4f (~68–80 eV) (10).

Observou-se que há um enriquecimento superficial de nióbio no suporte 65%Al₂O₃-35%Nb₂O₅. Em quanto que para o óxido misto 50%Al₂O₃-50%Nb₂O₅, o alumínio é mais prevalente na superfície. Para os demais suportes, as razões atômicas Nb/Al na superfície e *bulk* são praticamente idênticas, indicando uma distribuição uniforme nas amostras.

De acordo com a literatura, a curva da razão atômica Nb/Al superficial em função da razão atômica Nb/Al *bulk* pode ser utilizada para avaliar o crescimento da cobertura de nióbia (11,12).

Estudos com suportes e catalisadores contendo Al₂O₃-Nb₂O₅ demonstraram um aumento gradual no crescimento da monocamada com o aumento da razão Nb/Al *bulk*, atingindo um pico em determinado teor de Nb/Al, após o qual a curva apresenta um declínio. Valores máximos foram observados com 19% (11) e 10% (12,13) de teor de nióbia quando se utilizou oxalato de nióbio como precursor, e com 30% (13) de nióbia, quando se empregou o oxalato amoniacal de nióbio, sendo este último o maior teor avaliado no estudo referenciado.

A Figura 4 apresenta essa análise para os catalisadores Pt/Al₂O₃-Nb₂O₅ do presente estudo.

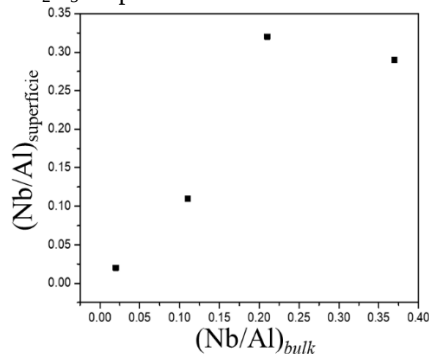


Figura 4. Razões atômicas Nb/Al na superfície em função das razões atômicas Nb/Al no *bulk* de catalisadores Pt/Al₂O₃-Nb₂O₅.

Observou-se um aumento na razão superficial Nb/Al até o catalisador Pt/65%Al₂O₃-35%Nb₂O₅, que apresentou a

maior razão entre os materiais avaliados. A partir do catalisador Pt/50%Al₂O₃-50%Nb₂O₅, o gráfico exibe um declínio, com uma razão Nb/Al superficial inferior à razão Nb/Al *bulk*.

As imagens de MET dos catalisadores Pt/Al₂O₃-Nb₂O₅ estão apresentadas na Figura 5 e evidenciaram que para todos os catalisadores, as partículas de platina estão uniformemente dispersas sobre o suporte, conforme confirmado pelo mapeamento químico por EDS.

O tamanho médio das partículas para todos os catalisadores é inferior a 2 nm; no entanto, a distribuição de tamanho das partículas varia ligeiramente entre as amostras. Nos casos dos catalisadores (b) Pt/65%Al₂O₃-35%Nb₂O₅ e (c) Pt/80%Al₂O₃-20%Nb₂O₅, predominam partículas menores, ao passo que para os catalisadores (a) Pt/50%Al₂O₃-50%Nb₂O₅ e (d) Pt/95% Al₂O₃-5%Nb₂O₅ observa-se a presença de partículas ligeiramente maiores.

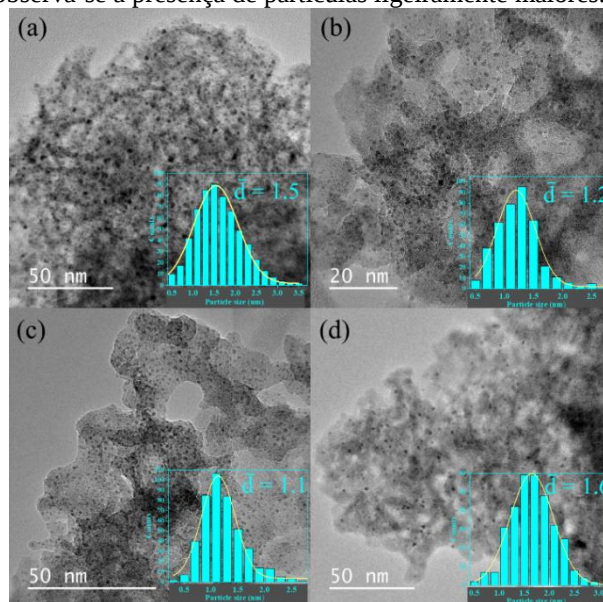


Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão e distribuição de tamanho de partículas de catalisadores reduzidos-passivados (a) Pt/50%Al₂O₃-50%Nb₂O₅, (b) Pt/65%Al₂O₃-35%Nb₂O₅, (c) Pt/80%Al₂O₃-20%Nb₂O₅ e (d) Pt/95%Al₂O₃-5%Nb₂O₅.

A Figura 6 destaca a atividade inicial de cada catalisador, juntamente com os catalisadores de referência, para melhor visualização da relação entre atividade catalítica e composição do catalisador.

Com exceção do catalisador Pt/50% Al₂O₃-50%Nb₂O₅, a atividade catalítica diminui gradualmente à medida que aumenta a razão Al₂O₃/Nb₂O₅. Essa tendência está de acordo com observações na literatura, uma vez que a alumina é conhecida por apresentar baixa concentração de defeitos de oxigênio, o que limita a ativação da água (5).

Como a disponibilidade de água é um fator chave na atividade catalítica durante a reação de WGS (14,15),

espera-se que catalisadores com maior razão $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ exibam menor atividade. Além disso, a alumina é um suporte não redutível, e a atividade catalítica na reação de deslocamento gás-água é favorecida quando suportes redutíveis são utilizados (16).

Contudo, o catalisador $\text{Pt}/50\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ não seguiu a tendência observada nos demais catalisadores, apresentando atividade catalítica semelhante à do catalisador $\text{Pt}/80\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Nb}_2\text{O}_5$. Essa divergência dificultou o estabelecimento de uma correlação direta entre o desempenho catalítico e as razões $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Os resultados sugerem que a cobertura de nióbia desempenha um papel mais crítico na reação do que a composição global, visto que a atividade catalítica aumentou com o crescimento da razão superficial Nb/Al . O catalisador $\text{Pt}/50\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{Nb}_2\text{O}_5$, que destoou da tendência de aumento de atividade catalítica, foi o único a apresentar razão Nb/Al na superfície inferior à razão Nb/Al no *bulk*.

Observa-se também que os catalisadores $\text{Pt}/65\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Pt}/80\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Nb}_2\text{O}_5$, que exibiram a maior atividade catalítica inicial na reação livre de enxofre, apresentaram o menor tamanho médio de partículas e maior concentração de partículas pequenas, em comparação com os catalisadores $\text{Pt}/50\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{Pt}/95\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Nb}_2\text{O}_5$.

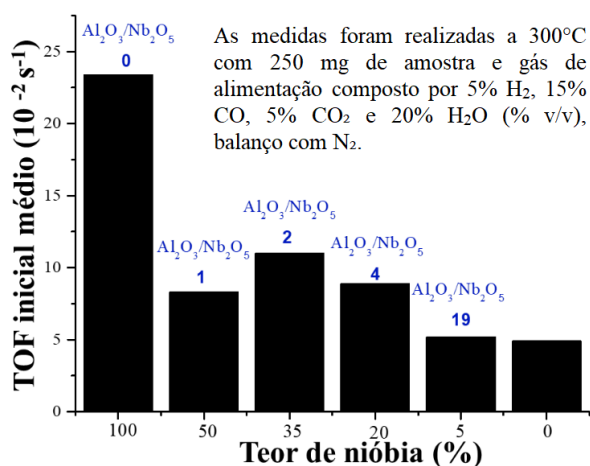


Figura 6. Avaliação da atividade inicial dos catalisadores em função de sua composição (teor de Nb_2O_5 e razão entre Al_2O_3 e Nb_2O_5) para os catalisadores $\text{Pt}/\text{Nb}_2\text{O}_5$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\text{Nb}_2\text{O}_5$ e Al_2O_3 .

Os testes catalíticos completos são mostrados na Figura 7. O catalisador $\text{Pt}/65\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\%\text{Nb}_2\text{O}_5$ que apresentou a maior atividade inicial apresentou uma tendência à desativação mesmo durante o teste com uma corrente não contaminada, atingindo valores de TOF semelhantes aos dos demais catalisadores ao final dessa etapa.

Na avaliação da tolerância ao enxofre, nenhum dos catalisadores demonstrou resistência ao H_2S , conforme

mostrado na Figura 7 e na Tabela 3. Todos sofreram rápida desativação após exposição a carga contaminada e apresentaram percentuais de desativação semelhantes.

Quando se retornou para carga livre de enxofre os catalisadores com teor de nióbia superior a 5% apresentaram níveis comparáveis de recuperação da atividade catalítica, conforme pode ser verificado na Tabela 3 ($\text{TOF}_{\text{recuperação}}/\text{TOF}_{\text{estabilidade}}$).

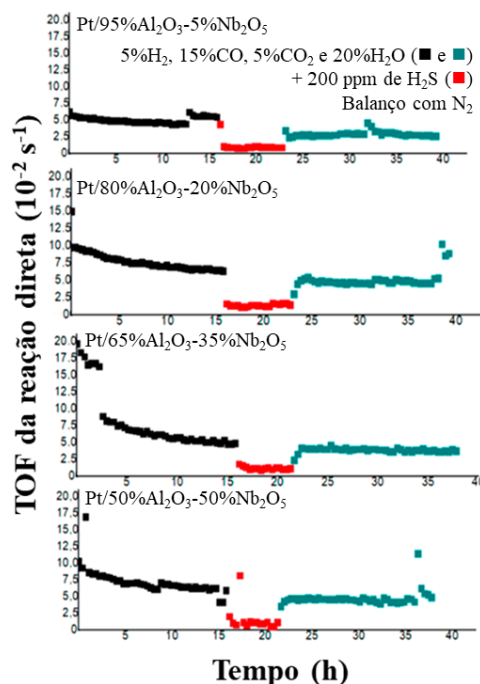


Figura 7. Resultados dos testes catalíticos com avaliação da estabilidade (■), tolerância ao enxofre (■) e da recuperação da atividade catalítica (■) a 300°C, com 250 mg de amostra.

Tabela 3. Estimativas obtidas através dos resultados dos testes catalíticos, comparando cada etapa com os resultados iniciais da avaliação da estabilidade.

Catalisador	Desativação pelo enxofre	$\frac{\text{TOF}_{\text{recuperação}}}{\text{TOF}_{\text{estabilidade}}}$
$\text{Pt}/95\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Nb}_2\text{O}_5$	76%	0,6
$\text{Pt}/80\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Nb}_2\text{O}_5$	78%	0,8
$\text{Pt}/65\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}35\%\text{Nb}_2\text{O}_5$	76%	0,7
$\text{Pt}/50\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\%\text{Nb}_2\text{O}_5$	75%	0,8

Os resultados indicam que variações na concentração de nióbia não impactaram significativamente a tolerância ao enxofre. Embora os catalisadores com maior teor de nióbia tenham exibido melhor capacidade de recuperação catalítica, não foi observada melhora substancial entre as concentrações de 20%, 35% e 50% de Nb_2O_5 . Portanto, não foi possível estabelecer uma relação linear entre o teor de nióbia e essas propriedades.

Em trabalhos anteriores do grupo avaliaram-se, sob condições de reação semelhantes, catalisadores de platina suportados em vários óxidos (10), assim como diferentes fases ativas suportadas em nióbia (3). Os resultados revelaram que apenas o catalisador Pt/Nb₂O₅ permaneceu ativo quando exposto ao enxofre em diferente concentração de H₂S, 50 ppm e 1000 ppm. Além disso, o catalisador não apenas manteve sua atividade, mas também exibiu desempenho catalítico superior após a exposição ao H₂S, quando a reação foi alternada para condições livres de enxofre. O que sugeriu que novos sítios ativos, como o sulfeto de nióbio, podem ter sido formados [18].

Ambas as propriedades foram observadas exclusivamente no sistema Pt/Nb₂O₅, indicando que a interação entre platina e a nióbia é um fator-chave na tolerância ao enxofre, com a platina potencialmente promovendo a formação de novos sítios ativos.

Apesar dos resultados de DRX e MEV/EDS indicarem uma distribuição uniforme de nióbia sobre a alumina, a interação entre platina e nióbia pode não ter sido suficiente para promover as mesmas propriedades observadas no catalisador Pt/Nb₂O₅. Um indicativo dessa interação mais fraca é a formação do complexo superficial [Pt^{IV}O_xCl_y]_s, comportamento típico do precursor de platina suportado em alumina, devido à capacidade específica da alumina de reter ânions oxiclouroplatínicos (17).

Conclusões

As caracterizações indicaram que, de modo geral, a metodologia empregada na preparação dos suportes resultou em uma distribuição uniforme de nióbia sobre a alumina, evidenciada principalmente pela ausência de picos de nióbia na análise de DRX, pelos valores da razão superficial Nb/Al calculados a partir dos dados de XPS e pelo mapeamento de EDS.

Essa configuração não foi favorável à atividade catalítica, pois os catalisadores suportados no óxido misto apresentaram menor atividade que o catalisador suportado na nióbia pura e não conferiram tolerância aos materiais preparados. É provável que a interação entre os sítios de platina e a alumina, e não apenas com a nióbia, tenha prejudicado a atividade catalítica, uma vez que a alumina é considerada um suporte inerte para a reação de deslocamento gás-água (WGS) e possui baixo número de defeitos de oxigênio necessários para a ativação da água.

Além disso, os resultados deste estudo, corroborados por dados da literatura, sugerem que o aumento do teor de nióbio além dos níveis avaliados no suporte Al₂O₃-Nb₂O₅ provavelmente não levará a um aumento da atividade catalítica. Com 50% de nióbio, observou-se uma redução na cobertura superficial de Nb, o que impactou negativamente a atividade catalítica na reação, mesmo na ausência de enxofre. Portanto, para esse sistema catalítico, o aumento da atividade com o maior teor de nióbia ocorre

apenas se a razão superficial Nb/Al for ao menos igual à razão Nb/Al *bulk*. Também foi verificado que para essa série de catalisadores, partículas menores são mais favoráveis para a atividade catalítica na reação de WGS.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro da FAPERJ, Petrobras e CAPES.

Referências

1. B. Smith R J; M. Loganathan; M.S. Shantha, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2010**, 8, 1–32.
2. R.R. Lee; I.J. Jeon; W.J. Jang; H.S. Roh; J.O. Shim, *Catalysts* **2023**, 13, 1–27.
3. L.P.C. Silva; M.M. Freitas; R.M. Santos; G. Perez; L.E. Terra; A.C.S.L.S. Coutinho; F.B. Passos, *Int. J. Hydrogen Energy* **2018**, 43, 3190–3202.
4. A.R. De La Osa; A. De Lucas; J.L. Valverde; A. Romero; I. Monteagudo; P. Sánchez, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 44–51.
5. M. González-Castaño; E. Le Saché; S. Ivanova; F. Romero-Sarria; M.A. Centeno; J.A. Odriozola, *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, 222, 124–132.
6. M. Thommes; K. Kaneko; A. V. Neimark; J.P. Olivier; F. Rodriguez-Reinoso; J. Rouquerol; K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051–1069.
7. T.S. Mozer; F.B. Passos, *Int. J. Hydrogen Energy* **2011**, 36, 13369–13378.
8. F.B. Passos; D.A.G. Aranda; R.R. Soares; M. Schmal, **1998**, 43, 3–9.
9. B. Qiao; A. Wang; X. Yang; L.F. Allard; Z. Jiang; Y. Cui; J. Liu; J. Li; T. Zhang, *Nat. Chem.* **2011**, 3, 634–641.
10. L.P.C. Silva; L.E. Terra; A.C.S.L.S. Coutinho; F.B. Passos, *J. Catal.* **2016**, 341, 1–12.
11. J. -M. JEHNG; I.E. WACHS, *ChemInform* **1991**, 22, 18015.
12. F.. Noronha; D.A.. Aranda; A.. Ordine; M. Schmal, *Catal. Today* **2000**, 57, 275–282.
13. F.M.. Mendes; C.. Perez; R.. Soares; F.. Noronha; M. Schmal, *Catal. Today* **2003**, 78, 449–458.
14. Y. Lang; C. Du; Y. Tang; Y. Chen; Y. Zhao; R. Chen; X. Liu; B. Shan, *Int. J. Hydrogen Energy* **2020**, 45, 8629–8639.
15. S. Navarro-Jaén; F. Romero-Sarria; M.A. Centeno; O.H. Laguna; J.A. Odriozola, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, 244, 853–862.
16. T. Wang; M.D. Porosoff; J.G. Chen, *Catal. Today* **2014**, 233, 61–69.
17. H. LIESKE, *J. Catal.* **1983**, 81, 8–16.