

## Catalisadores à base de níquel derivados de hidrotalcitas para a reação de WGSR

Joana M. P. F. da Silva<sup>1</sup>, Arnaldo Faro Jr<sup>2</sup>, Luz Amparo Palacio<sup>1</sup>, Francieli Martins Mayer<sup>3</sup>, Allan de Moraes Lisboa<sup>3</sup>, Maria do Carmo Rangel<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, CEP:20550-900, Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

<sup>3</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 90650-001, Porto Alegre - RS, Brasil

\*Email: maria.rangel@ufrgs.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – Sabe-se que o aquecimento global está diretamente relacionado ao aumento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera. Por isso, as tecnologias para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> têm sido extensivamente estudadas. Neste estudo, precursores bimetálicos (Ni-Mn e Ni-Al) e trimetálico (Ni-Mn-Al) foram sintetizados pelo método de coprecipitação para obter hidróxidos duplos lamelares (HDL). A metodologia utilizada é facilmente escalável, devido à relativa simplicidade e reprodutibilidade da síntese de HDL. Foi avaliado o efeito da composição sobre as propriedades físico-químicas desde os precursores até os catalisadores, assim como a atividade catalítica na reação de deslocamento gás-água (Water Gas Shift Reaction, WGSR), que gera hidrogênio, um combustível de menor impacto ambiental do que os fósseis. Identificou-se que o catalisador Ni<sub>4</sub>Al-pH<sub>6,5</sub>-r apresentou melhor desempenho (X = 88%, S<sub>H<sub>2</sub></sub> = 84%) a 300°C, indicando que este sistema é promissor para a WGSR em etapa única, os quais devem ter bom desempenho em temperaturas moderadas. Além disto, em 370°C, sua performance foi melhor que a do catalisador comercial à base de ferro.

*Palavras-chave:* HDL, catalisadores Ni-Mn-Al, reação deslocamento gás-água

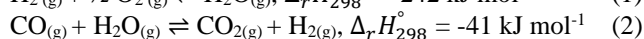
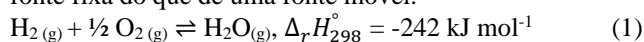
**ABSTRACT** - It is known that global warming is directly linked to the increasing concentrations of carbon dioxide in the atmosphere. Therefore, technologies to reduce CO<sub>2</sub> emissions have been extensively studied. In this study, bimetallic precursors (Ni-Mn and Ni-Al) and trimetallic precursor (Ni-Mn-Al) were synthesized using the coprecipitation method to obtain layered double hydroxides (LDH). The methodology used is easily scalable due to the relative simplicity and reproducibility of LDH synthesis. The effect of composition was evaluated on the physicochemical properties, from the precursors to the catalysts, as well as catalytic activity in the Water Gas Shift Reaction (WGSR), which generates hydrogen, a fuel with less environmental impact than fossil fuels. It was identified that the catalyst Ni<sub>4</sub>Al-pH<sub>6.5</sub>-r showed the best performance (X = 88%, S<sub>H<sub>2</sub></sub> = 84%) at 300 °C, indicating that this system is promising for single-stage WGSR and should have good performance at moderate temperatures. Additionally, at 370°C, its performance was better than that of a commercial iron-based catalyst.

*Keywords:* LDH, Ni-Mn-Al catalysts Water Gas Shift Reaction (WGSR)

### Introdução

O aumento da concentração de gás carbônico na atmosfera é o principal responsável pelo agravamento do aquecimento global, sendo o consumo de combustíveis fósseis uma das principais fontes emissoras desse gás. As consequências deste aquecimento já são vistas em todo o mundo através de desastres climáticos cada vez mais intensos. Isto impulsiona a busca por tecnologias sustentáveis que minimizem as emissões de CO<sub>2</sub>, como a substituição de combustíveis fósseis por outros de menor impacto ambiental, por exemplo, o hidrogênio. Ao ser consumido, esse gás gera apenas H<sub>2</sub>O (Eq. 1), gás com fator de impacto de aquecimento mil vezes menor do que o CO<sub>2</sub>

(1). Ao longo dos anos, a reação de deslocamento do monóxido de carbono com vapor de água (WGSR), associada à reforma do gás natural, tem-se mostrado como a via mais econômica de produzir H<sub>2</sub>. Além disso, esta reação (Eq. 2) consome CO, um veneno para os catalisadores e os seres vivos. Embora esta reação também produza CO<sub>2</sub>, o uso de H<sub>2</sub> como combustível leva a uma menor emissão de CO<sub>2</sub> por reduzir o consumo de combustíveis hidrocarbônicos. Ademais, é mais fácil controlar, estocar e reutilizar as emissões de CO<sub>2</sub> de uma fonte fixa do que de uma fonte móvel.



Tradicionalmente, a WGSR é realizada em duas etapas: a primeira usa catalisadores à base de ferro em altas temperaturas (350-500 °C), pois são mais resistentes à temperatura e ao CO. A segunda ocorre sobre catalisadores à base de cobre, que são mais ativos e seletivos à WGSR em baixas temperaturas (150-250 °C) (2). Desta forma, obtém-se hidrogênio com elevada pureza apesar das limitações cinéticas e termodinâmicas da reação. No entanto, o aspecto econômico tem incentivado o desenvolvimento de catalisadores que atuem em temperatura moderadas (250 – 350 °C) para acelerar a WGSR em uma única etapa e, assim, reduzir os custos operacionais. Isto tem estimulado as pesquisas com catalisadores à base de níquel por apresentar elevada atividade e resistência térmica na WGSR (2,3). O desafio é desenvolver um catalisador que seja ativo e seletivo na WGSR em temperaturas moderadas, pois a presença de H<sub>2</sub> no meio reacional pode promover as reações de metanação de CO e CO<sub>2</sub>, reduzindo a seletividade a WGSR.

Os HDL, também denominados de materiais do tipo hidrotalcita, têm sido bastante estudados nesta reação, já que, ao serem calcinados, esses sólidos dão origem a óxidos mistos com elevadas áreas superficiais específicas, estabilidade térmica e dispersão metálica (4). Sabe-se que o níquel apresenta alta atividade nesta reação (5), o alumínio age como promotor térmico e textural (6,7) e o manganês aumenta a redutibilidade de catalisadores e facilita a adsorção de CO (8,9). Dessa forma, foram preparados HDL contendo estes elementos com o objetivo de avaliar a influência da composição nas propriedades físico-químicas dos materiais e no desempenho catalítico da reação de WGSR.

## Experimental

### Síntese dos materiais

Os HDL foram sintetizados pelo método da coprecipitação a pH constante, seguindo a metodologia de Polycarpo *et al.* (10). É um método de baixo custo energético, com elevada reprodutibilidade e que não produz contaminantes ao meio ambiente, sendo, portanto, um método *ecofriendly* e econômico. A síntese do precursor sem Mn foi realizada em pH 6,5 e os com Mn em pH 8. O pH foi controlado pela adição alternada de soluções ácidas e básicas a um reator contendo 200 mL de água deionizada a 70 °C. A solução ácida continha os nitratos dos metais (Ni, Mn e Al) e a básica, o hidróxido e o carbonato de amônio. Ao final da adição das soluções, os materiais foram imediatamente recuperados por filtração, lavados e secos a 100 °C por 3 h. A concentração dos metais (Ni+Mn+Al) na solução ácida foi mantida constante em 0,5 M e o volume foi de 50 mL. Usaram-se razões molares OH/(Ni+Mn+Al) = 2,2 e CO<sub>3</sub>/(Ni+Mn+Al) = 0,24. As concentrações dos sais metálicos respeitaram as seguintes proporções: no sistema

bimetálico, Ni:(Mn ou Al) = 4:1 e, nos trimetálico, Ni:Mn:Al = 2:2:1. Os HDL foram denominados NiXMnYAlZ-H, onde X, Y e Z são as proporções molares de níquel, manganês e alumínio, respectivamente, e H identifica o pH de síntese. Quando Y ou Z for igual a um o índice foi ocultado da nomenclatura. Assim sendo, a nomenclatura do precursor trimetálico obtido em pH 8 é Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Al-pH8.

Os catalisadores foram obtidos após dois tratamentos térmicos: (i) calcinação dos precursores até 400 °C por 3 h a 10 °C min<sup>-1</sup>, o que deu origem aos óxidos mistos e (ii) redução dos óxidos mistos, realizada *in situ* sob fluxo de hidrogênio (50 mL min<sup>-1</sup>), 10 °C min<sup>-1</sup> até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. As nomenclaturas dos materiais calcinados e reduzidos foram iguais às dos precursores, acrescida dos índices “c” e “r”, respectivamente.

Na caracterização *ex situ* dos catalisadores, foi necessário fazer a passivação das amostras, pois os materiais reduzidos oxidavam espontaneamente ao entrar em contato com o ar. A passivação foi realizada em temperatura ambiente e passagem de um fluxo de oxigênio diluído (0,5% O<sub>2</sub>/He) de 50 mL min<sup>-1</sup> por 4 h.

### Caracterização dos materiais

Com um difratômetro de pó Bruker D8 Advance, radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) foram obtidos os padrões de difração de raios X dos precursores, óxidos e catalisadores.

A análise elementar dos óxidos mistos foi realizada em um espectrômetro óptico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), marca Spectro, modelo Arcos.

A área superficial específica dos óxidos mistos foi determinada pelo método BET via adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, usando um instrumento Micromeritics ASAP modelo 2020 no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 1,0. O pré-tratamento constou do aquecimento a 300 °C sob vácuo até atingir pressões inferiores a 10  $\mu\text{m Hg}$ .

A redução à temperatura programada (TPR) foi realizada usando equipamento Micromeritics Autochem II modelo 2920 acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo PFEIFFER OMNI Star GSD320. As amostras foram pré-tratadas em atmosfera de argônio (50 mL min<sup>-1</sup>) 300 °C por 1 h e 30 min, após rampa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. A redução foi realizada sob vazão de 50 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>/Ar (10% v/v) e aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, desde a temperatura ambiente até 500 °C, mantendo-se o sólido nesta temperatura por 1 h.

### Teste Catalítico

A unidade catalítica de WGSR é composta por um forno vertical com controle de temperatura PID, no qual está

inserido um reator vertical de quartzo envolto por um tubo de aço. A saída da unidade está acoplada a um cromatógrafo Trace GC Ultra da Thermo Scientific dotado de um metanador. Antes dos testes, os óxidos (HDL calcinados) foram reduzidos *in situ* sob fluxo de H<sub>2</sub> (50 mL min<sup>-1</sup>), aquecendo-se (10 °C min<sup>-1</sup>) o sólido até 500 °C e mantendo-o nesta temperatura por 1 h. Os testes foram realizados com 150 mg dos óxidos mistos, sob fluxo de mistura gasosa de composição molar CO:H<sub>2</sub>O:N<sub>2</sub> = 1:6:9 e velocidade espacial igual a 24.000 mL h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Os catalisadores à base de níquel foram testados em três temperaturas, da mais alta para a mais baixa, (420, 370 e 300 °C), mantendo os sólidos por 2 h em cada temperatura.

Um catalisador comercial à base de ferro (HTS) foi avaliado para ser usado como referência. A reação foi conduzida a 370 °C, condição utilizada industrialmente para gerar um rendimento de 10 a 20% do CO. A conversão de CO (*X*) e a seletividade a H<sub>2</sub> (*S*<sub>H<sub>2</sub></sub>) foram calculadas empregando-se as Eq. 3 e 4, em que (*CO*)<sub>f</sub>, (*CH*<sub>4</sub>) e (*CO*<sub>2</sub>) são as concentrações dos compostos após a reação e (*CO*)<sub>i</sub> é a concentração inicial, obtida ao passar pelo reator em temperatura ambiente.

$$X (\%) = 100 \frac{(CO)_i - (CO)_f}{(CO)_i} \quad (3)$$

$$S_{H_2} = S_{CO_2} (\%) = \frac{(CO_2)}{(CH_4) + (CO_2)} \quad (4)$$

## Resultados e Discussão

### 1. Precursores

#### 1.1. Composição Química

Os resultados da análise de ICP-AES dos óxidos mistos são mostrados na Tabela 1. As frações molares são consideradas iguais às dos precursores e dos catalisadores, já que não há sublimação dos metais (Ni, Mn e Al) durante a calcinação ou a redução.

Tabela 1. Composição elementar dos materiais

Catalisador	Fração molar		
	Ni	Mn	Al
Ni4Al-pH6,5-c	0,72 (0,80)	-	0,28 (0,20)
Ni4Mn-pH8-c	0,87 (0,80)	0,13 (0,20)	-
Ni2Mn2Al-pH8-c	0,40 (0,40)	0,41 (0,40)	0,19 (0,20)

Entre parêntese estão os valores nominais.

A composição dos materiais próxima à nominal indica que o procedimento utilizado está adequado para a precipitação destes elementos. Assim sendo, o pH 8 foi ideal para a precipitação do sólido trimetálico enquanto no bimetálico (Ni4Mn-pH8-c) houve maior dificuldade de precipitação do Mn.

### 1.2. Análise Estrutural

Os difratogramas de raios X dos precursores bimetálicos (Ni4Al-pH6,5 e Ni4Mn-pH8), apresentados na Figura 1a, são compostos apenas por picos característicos do mineral takovita (PDF#15-0087), um HDL de Ni-Al, cuja fórmula é (Ni<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O. Isto mostra a obtenção de materiais do tipo hidrotalcita. No caso do trimetálico (Ni2Mn2Al-pH8) observaram-se adicionalmente as fases rodocrosita (PDF#86-0172), um mineral com fórmula MnCO<sub>3</sub>, e γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#47-1292), consideradas impurezas no sólido obtido.

A formação de HDL no sistema Ni-Mn indica que um destes elementos oxidou, muito provavelmente o Mn. Em trabalho anterior (10), identificou-se que, apesar de o Mn existir em solução como Mn<sup>2+</sup>, ele pode precipitar, tanto como Mn<sup>2+</sup>, quanto Mn<sup>3+</sup>. Segundo a literatura, em pH básico há maior tendência de precipitar hidróxidos de Mn<sup>2+</sup>, mas estes são facilmente oxidados a Mn<sup>3+</sup> quando entram em contato com oxigênio (11).

Os metais trivalentes estão diretamente associados às cargas positivas das lamelas. O excesso destes metais, resultante da soma entre Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>3+</sup>, aumenta a densidade destas cargas que se repelem e instabilizam a estrutura do HDL (4), implicando na segregação de fase observada no sólido trimetálico.

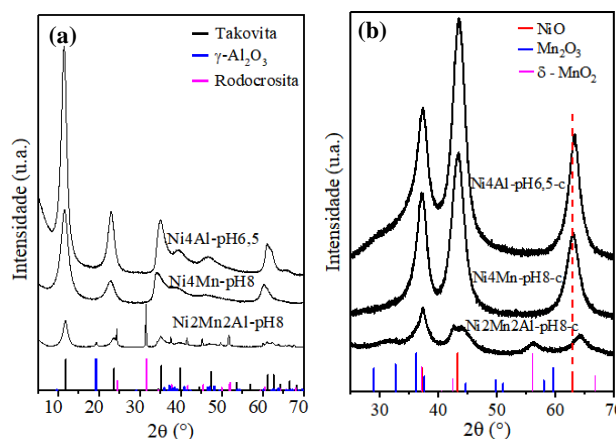


Figura 1. Difratogramas dos (a) precursores, (b) óxidos e padrões (gráficos em barras): takovita (PDF#15-0087), rodocrosita (PDF#86-0172), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#47-1292), NiO (PDF#47-1049), δ-MnO<sub>2</sub> (PDF#80-1098) e Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#6-0540).

O efeito Jahn Teller, característico de Mn<sup>3+</sup>, também pode ter favorecido a segregação de fase no sólido com maior teor de Mn (Ni2Mn2Al-pH8). Este efeito dificulta a formação da estrutura HDL, gerando sólidos com menor organização estrutural, como visto através da amorfização dos picos do HDL ao se comparar o HDL de Ni-Al com o de Ni-Mn (4).

## 2. Óxidos mistos

### 2.1. Análise estrutural

A Figura 1b apresenta os DRX dos óxidos mistos e dos padrões NiO (PDF#47-1049), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF#6-0540) e δ-MnO<sub>2</sub> (PDF#80-1098). Os difratogramas dos bimetálicos apresentam apenas picos característicos do óxido de níquel, enquanto no trimetálico (cujo precursor era composto principalmente por HDL e MnCO<sub>3</sub>), há também um pico em  $2\theta = 56^\circ$ , que é característico da fase δ-MnO<sub>2</sub>, indicando que o MnCO<sub>3</sub>, presente apenas neste precursor, se decompôs gerando δ-MnO<sub>2</sub>. Além disso, nesta amostra, que tem o maior teor de Mn, há também um pico mais largo, abaixo de  $35^\circ$ , que pode ser decorrente de estruturas de Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O deslocamento do pico em  $2\theta \approx 63^\circ$  para maior ângulo (evidenciado pela linha tracejada) indica que houve a contração do parâmetro *a* da célula unitária resultante da substituição de Ni<sup>2+</sup> (raio iônico = 0,69 Å), por íons menores como, o Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>3+</sup> (raios iônicos = 0,535 Å e 0,645 Å, respectivamente) (12), acarretando a formação de óxidos mistos.

**Tabela 2.** Tamanho médio dos cristalitos de NiO (*D*<sub>NiO</sub>) e área específica

Óxidos mistos	<i>D</i> <sub>NiO</sub> <sup>a</sup> (nm)	Área superficial específica <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
NiO	70	7,6 <sup>c</sup>
Ni4Al-pH6,5-c	4,2	164
Ni4Mn-pH8-c	3,8	107
Ni2Mn2Al-pH8-c	3,1	160

<sup>a</sup>Obtido por refinamento Rietveld. <sup>b</sup>Método BET. <sup>c</sup>Valor abaixo do limite de detecção do equipamento.

Em trabalho anterior, o Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> comercial foi calcinado nas mesmas condições deste trabalho, gerando o óxido monometálico (NiO) (10). Após o refinamento Rietveld do DRX desta amostra, identificou-se que o seu tamanho de cristalito foi de 70 nm. Ao comparar os resultados dos sólidos bimetálicos e trimetálicos com o monometálico (NiO), observou-se que a inserção de Al ou Mn reduziu o tamanho médio dos cristalitos em mais de 90% e a inserção de Mn no óxido bimetálico (Ni-Al) diminuiu o tamanho dos cristalitos em mais 26%.

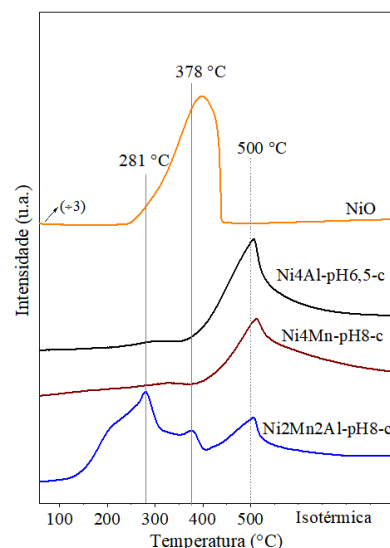
### 2.2. Análise textural

As áreas superficiais específicas estão apresentadas na Tabela 2. Ao comparar os valores do óxido monometálico (7,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) com os bimetálicos e o trimetálico, identificou-se que, tanto o alumínio, quanto o manganês, agiram como promotores texturais, aumentando a área superficial específica do NiO em 21 e 14 vezes, respectivamente. No entanto, quando foram adicionados os dois elementos juntos (Ni2Mn2Al-pH8-c) não foi observado um aumento da área além do que já foi visto no sólido que continha apenas Ni-Al. É provável que a adição de Mn esteja levando à formação de partículas maiores e, portanto, não se observa

um aumento maior na área superficial específica do material trimetálico. Alguns autores relataram o aumento da área superficial específica dos óxidos mistos quando se acrescenta Al ou Mn (13,14).

### 2.3. Redutibilidade

A Figura 2 apresenta os perfis de TPR dos óxidos mistos contendo Ni, Mn e Al e do monometálico NiO. Entre esses elementos, apenas o Ni e o Mn são redutíveis nas condições da análise e podem produzir níquel metálico (Ni<sup>0</sup>) e óxido de manganês (II) (MnO) quando a redução é completa. As linhas verticais mostram a temperatura onde houve o máximo consumo de hidrogênio em cada estágio. Após 500°C há uma isoterma de 1 h nesta temperatura.



**Figura 2.** Perfis TPR-H<sub>2</sub> dos óxidos mistos e do NiO

Todos os perfis são formados por picos e ombros, o que sugere a presença de diferentes tipos de interações dos metais no sólido. O perfil do NiO indica que toda a amostra foi reduzida, com máximo de consumo em 397 °C. Nos demais sólidos, não houve a redução completa. Os sólidos bimetálicos apresentaram a maior resistência à redução, visto que ela ocorreu basicamente em uma etapa e o consumo máximo de hidrogênio ocorreu em temperatura superior àquela observada com o sólido monometálico. Isto sugere que os íons Ni<sup>2+</sup> estão mais dispersos, confirmando os resultados cristalográficos que mostraram que as partículas de NiO nos bimetálicos foram menores que aquelas do NiO, e interagem fortemente com Al ou Mn, dificultando a redução do material. As interações mais fortes entre os íons níquel e alumínio ou níquel e manganês podem resultar do efeito de polarização dos íons trivalentes (Al<sup>3+</sup> e Mn<sup>3+</sup>) sobre a ligação Ni-O (15,16). O mesmo ocorreu com o Mn com o qual, segundo a literatura, nos óxidos puros, a redução do Mn<sup>4+</sup> para Mn<sup>3+</sup> ocorre abaixo de 300 °C e a de

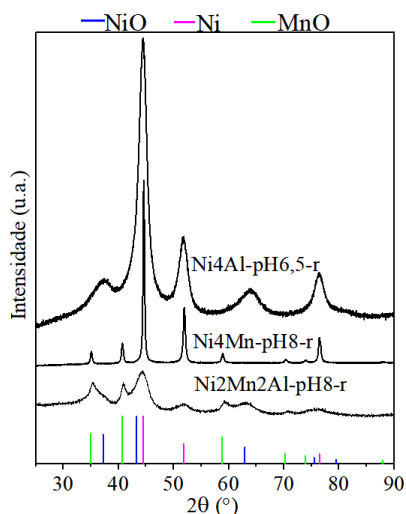
Mn<sup>3+</sup> para Mn<sup>2+</sup> ocorre entre 300 e 500 °C (20), mas no bimetalúco a redução se iniciou após 350°C.

Por outro lado, é observada uma sinergia na amostra com os três metais que não foi identificada nos sólidos bimetalúcos. O perfil obtido com o sólido Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Al-pH8-c apresenta três estágios de redução: o primeiro, abaixo de 350 °C, contém o consumo máximo de hidrogênio, que ocorreu em 281 °C, o segundo em torno de 370 ° e o último a 500 °C. O surgimento de picos/ombros abaixo de 300 °C indica que a inserção de uma maior quantidade de Mn favoreceu a redução dos óxidos mistos. Outros autores também observaram este fenômeno ao comparar os sólidos bimetalúcos com trimetalúcos (5,17).

### 3. Catalisadores

#### 3.1. Análise Estrutural

A Figura 3 apresenta o DRX dos catalisadores bi- e tri-metalúco e dos padrões de NiO (PDF#47-1049), MnO (PDF#1-080-8705) e Ni<sup>0</sup> (PDF#4-0850). A ausência das fases NiO e óxido de manganês com estado de oxidação acima de +2 no sólido Ni<sub>4</sub>Mn-pH8-r sugere que a passivação foi adequada para proteger os catalisadores contra a oxidação espontânea pelo ar.



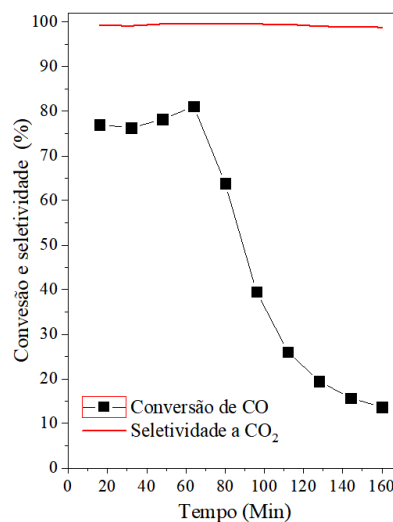
**Figura 3.** Difratogramas dos catalisadores e dos padrões NiO (PDF#47-1049), Ni<sup>0</sup> (PDF#4-0850) e MnO (PDF#1-080-8705)

Todos os sólidos apresentam picos característicos das fases MnO e Ni<sup>0</sup>, confirmando que houve a redução dos materiais, mas os DRX dos sólidos Ni<sub>4</sub>Al-pH6,5-r e Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Al-pH8-r mostram, também, picos característicos da fase NiO, o que sugere que a redução não foi completa. Este resultado está condizente com o TPR que também indicou que não há redução completa destes elementos nas amostras sintetizadas. A diferença entre os resultados de DRX e do TPR do sólido Ni<sub>4</sub>Mn-pH8-r pode estar relacionada com as condições de análise. No TPR, usou-se

H<sub>2</sub> diluído (10% H<sub>2</sub>/Ar) e no DRX analisou-se uma amostra que foi reduzida com fluxo de 100% de H<sub>2</sub>.

#### 3.2. Teste catalítico e análise estrutural pós teste

A Figura 4 apresenta o teste catalítico do catalisador comercial (HTS). As condições do teste foram similares àquelas usadas na indústria, ajustadas para obter uma conversão de 10 a 20%. Nota-se que o catalisador apresentou elevada atividade na primeira hora de teste ( $X \approx 80\%$ ) mas, em seguida, a conversão diminuiu drasticamente com tendência de estabilização em torno de 15%. A seletividade não sofreu alterações significativas. É provável que tenha havido alguma mudança estrutural ou superficial durante a reação, o que resultou na queda significativa de atividade.

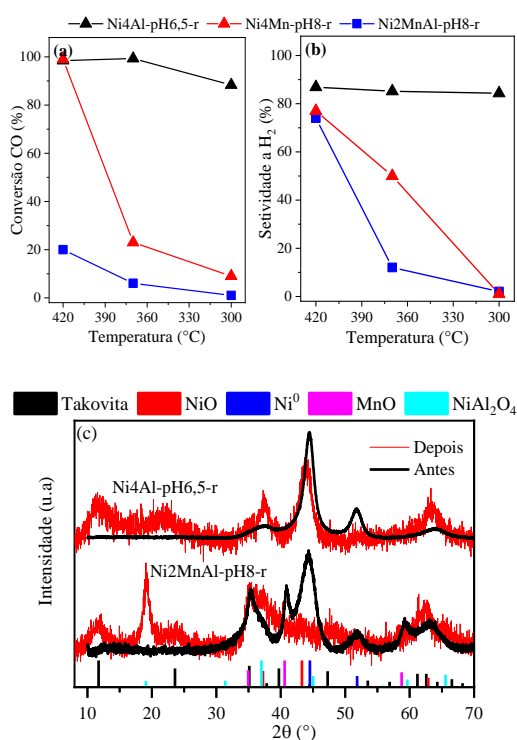


**Figura 4.** Atividade do HTS na WGS a 370 °C

A Figura 5a apresenta a atividade catalítica média dos catalisadores à base de níquel após 2 h de reação em 420, 370 e 300 °C. A atividade permaneceu constante durante as isotermas. Os catalisadores Ni<sub>4</sub>Al-pH6,5-r e Ni<sub>4</sub>Mn-pH8-r apresentaram elevada conversão (Figura 5a) e seletividade a H<sub>2</sub> (Figura 5b) em altas temperaturas, mas ao diminuir a temperatura apenas o sistema Ni-Al manteve essa boa performance, alcançando uma conversão de 88% e seletividade a H<sub>2</sub> de 84% em 300 °C. A queda da atividade observada com o sólido Ni<sub>4</sub>Mn-pH8 indica que a presença do Mn prejudicou a conversão do CO e favoreceu a formação a metanação em vez da WGS, o que resultou na diminuição da seletividade. A substituição de 40% do Ni por Mn para formar o sólido trimetalúco (Ni<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>Al-pH8-r) prejudicou ainda mais a conversão e a seletividade a WGS.

A Figura 5c apresenta os DRX dos catalisadores antes e após os testes catalíticos. Observa-se uma mudança estrutural significativa nos catalisadores após a reação, com o desaparecimento ou diminuição dos picos característicos da fase Ni<sup>0</sup> e o surgimento de picos característicos da fase

Takovita (HDL) e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . O sólido  $\text{Ni}_4\text{Al-pH6,5-r}$  apresentou a maior estabilidade, sendo composto principalmente por HDL e  $\text{NiO}$ , enquanto a amostra  $\text{Ni}_2\text{Mn}_2\text{Al-pH8-r}$  é formado por HDL e um espinélio, como  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  e/ou  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ . Isto sugere que o espinélio não é ativo na reação WGSR, especialmente, em temperaturas moderadas. É provável que no sólido  $\text{Ni}_4\text{Mn-pH8-r}$  também tenha acontecido uma mudança tão drástica quanto aquela observada no catalisador trimetálico, como uma possível formação de  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$  uma vez que os perfis catalíticos destes dois materiais são similares



**Figura 5.** Atividade dos catalisadores à base de níquel na WGSR: (a) conversão de CO e (b) Seletividade a  $\text{H}_2$ , e (c) DRX antes e depois da reação

## Conclusões

Os HDL nos sistemas Ni-Al, Ni-Mn e Ni-Mn-Al foram sintetizados com sucesso, porém o aumento do teor de Mn resultou em precursores com segregação de fase ( $\text{HDL} + \text{MnCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) que, ao serem calcinados, geraram óxidos mistos com estruturas similares àquelas do  $\text{NiO}$ ,  $\delta\text{-MnO}_2$  e  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

A inserção de Al e Mn gerou óxidos com menores tamanhos de cristalitos. O aumento do teor de Mn promoveu a redutibilidade dos óxidos mistos em temperaturas mais baixas. Esta menor resistência à redução gerou os catalisadores com a menor atividade para a WGSR em temperaturas moderadas. Isto porque houve uma menor

estabilidade estrutural com a formação de espinélio durante a reação que não parecem ativos a WGSR.

A amostra  $\text{Ni}_4\text{Mn-pH8-r}$  apresentou bom desempenho apenas em altas temperaturas (420 °C) com 99% de conversão de CO e seletividade de 77% a  $\text{H}_2$ . O catalisador  $\text{Ni}_4\text{Al-pH6,5-r}$  mostrou-se muito promissor para WGSR em etapa única, ou seja, em temperaturas moderadas, alcançando conversão de 88% e seletividade a  $\text{H}_2$  de 84% a 300 °C. Portanto, foi mostrado que o HDL de NiAl oferece uma abordagem promissora para WGSR em etapa única.

## Agradecimentos

À INOVUERJ pela bolsa QUALITEC. Ao INOMAT (CNPq 465452/2014-0) e PRONEX (FAPERJ E-26/010.001250/2016) pelo auxílio financeiro. Ao LABCATH/IQ/UFRJ pelas análises de BET. Ao LCPMA e LMDRX do IQ/UERJ pelas análises de TPR e DRX.

## Referências

- (1) S. Sherwood; V. Dixit; C. Salomez, *Environ. Res. Lett.* **2018**, *13*, 104006.
- (2) L. Dehimi *et al.*, *Fuel Process. Technol.* **2025**, *267*, 108163.
- (3) E. Baraj; K. Ciahotný; T. Hlincík, *Fuel.* **2021**, *288*, 119817.
- (4) F. Cavani; F. Trifirò; A. Vaccari, *Catal. Today.* **1991**, *11*, 173–301.
- (5) E. Fuentes *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2014**, *39*, 815–828.
- (6) D. Pal *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *93*, 549–565.
- (7) F. Zhang; B. Lu; P. Sun., *Int. J. Hydrogen Energy.* **2020**, *45*, 16183–16192.
- (8) Y. Tanaka *et al.*, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *242*, 287–295.
- (9) M. Hossain; S. Ahmed, *Can. J. Chem. Eng.* **2013**, *91*, 1450–1458.
- (10) J. Polycarpo *et al.*, *Mol. Catal.* **2025**, 114965.
- (11) F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced inorganic chemistry: A comprehensive text*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- (12) R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A.* **1976**, *32*, 751–767.
- (13) S.H. Lima, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- (14) H. Blanco *et al.*, *Kinet. Mech. Catal.* **2024**, *137*, 913–934.
- (15) W. Vrijburg *et al.*, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7823–7839.
- (16) S. Abate *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 8299–8308.
- (17) X. Xiao *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy.* **2021**, *46*, 33107–33119.