

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DO CATALISADOR Co/Nb₂O₅: DESEMPENHO EM CONDIÇÕES DE REAÇÃO LIMPA E CONTAMINADA

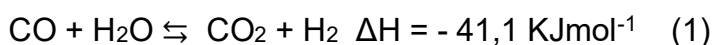
RESUMO

A produção de hidrogênio através da gaseificação de resíduos é um caminho interessante para atender o desenvolvimento de tecnologias que gerem um melhor aproveitamento dos recursos existentes. Neste processo há geração de CO em concentrações consideráveis, sendo necessária etapa de reação de deslocamento gás-água para purificar a corrente e aumentar o H₂ produzido. Esta reação demanda de novos catalisadores livres de cromo e que possam atuar em diferentes condições reacionais, como na presença de contaminantes. Neste contexto avaliou-se a aplicabilidade do catalisador suportado Co/Nb₂O₅ para reação de deslocamento gás-água na ausência e presença de H₂S na carga. O material foi obtido pelo método de impregnação seca e caracterizado por difração de raios-X, fisissorção de nitrogênio, quimissorção por pulso, espectroscopia de raios-X por energia dispersiva, análise de redução à temperatura programada, espectroscopia de fotoelétrons de raios-X, espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier.

Palavras-chave: Reação de deslocamento gás-água, tiotolerância, nióbia, cobalto.

INTRODUÇÃO

O crescente interesse em tecnologias limpas e fontes renováveis de energia faz do hidrogênio um vetor energético promissor. Atualmente a principal fonte de hidrogênio é o gás de síntese cuja composição é majoritariamente CO, H₂, e CO₂, a razão entre o monóxido de carbono e o hidrogênio varia de acordo com as condições de reação. Esta relação necessita frequentemente ser ajustada através da reação catalítica entre o monóxido de carbono e vapor de água (reação 1) que é denominada reação de deslocamento gás-água (*Water-gas shift reaction- WGS, do inglês*).



Como pode ser observada na reação apresentada acima, a produção de hidrogênio é ampliada com a execução da reação de WGS, o que leva esta reação a ser considerada uma etapa chave para os diversos processos que requerem hidrogênio, como síntese de amônia, de metanol e reações de hidrogenação.

A maior atenção por um desenvolvimento sustentável amplia o interesse na reação de deslocamento gás-água. Estudos recentes abordam esta reação como uma etapa importante para reutilização e transformação de resíduos em energia, através da obtenção de hidrogênio a partir de um produto produzido por processo térmico, como a pirólise e a gaseificação (1). Estes produtos apresentam altas concentrações de CO, que pode ser ajustada pela reação de WGS. Estudos visando à exploração do gás de síntese derivado de resíduos sólidos avaliam preferencialmente catalisadores ativos na faixa para *high temperature shift* (HTS), devido à alta concentração de CO neste tipo de gás de síntese (1).

Outra questão importante em relação à composição do gás de síntese oriundo da gaseificação de rejeitos é que podem estar presentes altas concentrações de enxofre. Desta forma são buscados catalisadores que além de alta atividade também possam apresentar tolerância para diminuir o custo energético, eliminando a etapa de dessulfurização anterior à reação de deslocamento gás-água e diminuir pausas na operação para a substituição do catalisador devido sua desativação.

Resultados anteriores do grupo indicaram que o catalisador Pt/Nb₂O₅ não apresentou desativação quando submetido a carga com diferentes concentrações de H₂S e sugeriram que poderia ser formada uma nova espécie ativa no catalisador de platina sob condições de reação, composta por sulfeto de nióbio (2).

No presente estudo o catalisador Co/Nb₂O₅ foi avaliado, pois o cobalto é um componente importante para o catalisador comercial tioreistente. O Co-Mo/Al₂O₃ em sua forma sulfetada é um catalisador tradicional de hidrodessulfurização que também apresenta atividade para reação de deslocamento gás-água com cargas com alta concentração de enxofre. O cobalto é importante para promover a sulfetação do molibdênio e assim constituir a fase ativa (o sulfeto de molibdênio).

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo do catalisador

O suporte Nb_2O_5 foi obtido pela calcinação do ácido nióbico, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (CBMM), a 500°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, por 2 h. O catalisador foi preparado por impregnação seca, utilizando como precursor o $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich). Após a impregnação a amostra foi seca em estufa por 12 h e calcinada em uma mufla a 500°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, por 2 h.

Caracterização dos catalisadores

Os experimentos de Difração de Raios-X (DRX) foram realizados no difratômetro Rigaku Miniflex II, os difratogramas foram obtidos variando o ângulo (2θ) de 10° a 90° , com passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

A área específica do catalisador foi obtida pelo método BET, a partir das isotermas de adsorção de N_2 adquirida a 77 K no equipamento ASAP-2020 (Micromeritics). As amostras foram previamente secas por 12 h em uma estufa e posteriormente foi realizada uma nova secagem a 250°C sob vácuo realizada no equipamento ASAP 2010 (Micromeritics).

As análises de Espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDX) foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X por energia dispersiva modelo EDX-700 (Shimadzu), equipado com tubo de raios-X de Rh.

Os perfis de redução à temperatura programada com H_2 (TPR- H_2) foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada ao espectrômetro de massa HPR-20 QIC EGA (Hiden) para o monitoramento do consumo de H_2 . Após a secagem a 150°C com He (30 mL/min), as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e então aquecidas até 1000°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) com a mistura redutora composta por 5% de H_2 diluído em argônio (30 mL/min).

As análises para determinação das dispersões metálicas foram realizadas na mesma unidade descrita acima na qual foram realizadas análises de quimissorção por pulsos com H_2 e o CO a 100°C para o catalisador reduzido a 500°C .

As análises de Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (*XPS*) foram efetuadas no espectrômetro de fotoelétrons de raios X modelo Escalab 250Xi da marca Thermo Scientific. As medidas foram obtidas com feixe de raios-X com 1486,6 eV ($\text{AlK}\alpha$).

As caracterizações pela espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (*DRIFTS*) foram realizadas no espectrômetro de infravermelho Bruker Vertex 70, no qual foi acoplado um acessório de reflectância (Harrick) contendo uma câmara de reação. Os espectros foram obtidos com 256 scans e resolução de 4 cm^{-1} .

Para análises de *DRIFTS in situ* durante a reação de deslocamento gás-água os reagentes monóxido de carbono e vapor de água foram empregados através da mistura 5%CO/He e de um saturador contendo água destilada. Foi mantida a proporção CO/H₂O empregada nos testes de atividade catalítica.

Teste de atividade catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de quartzo e consistiram na avaliação de quatro etapas, de forma sequencial. Primeiro foi verificado o efeito da temperatura no desempenho dos catalisadores, a reação de *WGS* foi conduzida de 150°C a 450°C. Em seguida, foram realizados testes isotérmicos para avaliar a estabilidade, tioreistência e a capacidade de recuperação.

Anteriormente aos testes de atividade, o catalisador foi seco a 150°C (10°C/min) com He (30 mL/min) por 30 min e posteriormente reduzido com H₂ (30 mL/min) a 500°C por 1 h. Utilizou-se 200 mg de catalisador diluído em carvão de silício com proporção 1:1.

Nas etapas com ausência de enxofre, a carga reacional foi composta por 5%H₂, 15%CO, 5%CO₂ e 20% de vapor de H₂O (saturador a 60°C) com 100 mL/min. Para a condição contaminada foram utilizados cilindros (Linde) com a mistura reacional que continha os gases presentes na reação limpa, na mesma composição, juntamente com 200 ppm de H₂S. Em todas as condições o balanço foi realizado com N₂.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As propriedades texturais do catalisador, área específica (S_{BET}), volume de poros (V_p) e diâmetro médio de poros (D_p), estão apresentadas na Tabela 1. De acordo com o resultado obtido o catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$ pode ser classificado como mesoporoso (3).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.

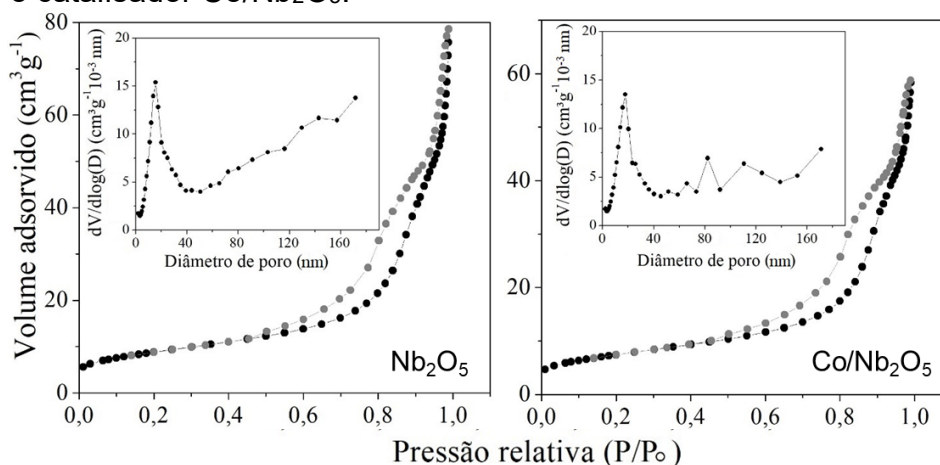
Propriedades texturais ^a			Co/Nb		Dispersão metálica ^d	Energia de ligação (eV) ^c		
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	Bulk ^b	Superficial ^c		O 1s	Nb 3d _{5/2}	Co 2p _{3/2}
27	0,1	14	0,06	0,03	4%	530,3 528,6 (O _{rede}) 531,8 (OH)	205,9	778,2 781,0

Determinados pelas análises de: ^aFisissorção de nitrogênio, ^bespectroscopia de raios-X por energia dispersiva, ^cespectroscopia de fotoelétrons de raios-X e ^d quimissorção de H_2 por pulso.

O catalisador apresentou diminuição no valor de área específica quando comparados ao suporte ($50 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$). No entanto, as demais propriedades texturais ($0,2 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ e 12 nm) não apresentaram alterações significativas com a impregnação do cobalto.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o suporte puro e catalisador estão apresentadas na figura 1.

Figura 1 - Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 juntamente com a curva de distribuição do volume poros em função do diâmetro para o suporte Nb_2O_5 e para o catalisador $\text{Co/Nb}_2\text{O}_5$.



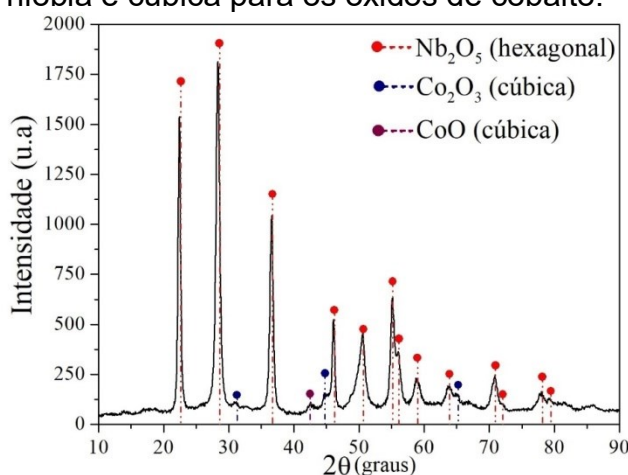
A concavidade exibida pelas isotermas a baixas pressões relativas e a formação de ciclos de histerese caracterizam as isotermas obtidas como do

tipo IV(a) segundo a classificação da *IUPAC* (3) que são resultantes da análise de adsorventes mesoporosos.

Os ciclos de histerese formados pela adsorção seguida da dessorção de nitrogênio se assemelham a ciclos de histerese classificados como H3. Esse perfil de histerese é observado em agregados não rígidos de partículas em forma de placa que originam poros em fendas (3). As curvas de distribuição de volume de poros obtidas para o suporte de nióbia e para o catalisador foram similares.

O difratograma do catalisador está apresentado na figura 2. A calcinação do ácido nióbico a 500°C levou à formação de pentóxido de nióbio com estrutura cristalina hexagonal, como indicado pela comparação com a ficha padrão 07-0061 (JCPDS).

Figura 2 - Difratograma obtido pela análise de DRX para o catalisador Co/Nb₂O₅ indicando os picos relacionados com as estruturas cristalinas hexagonal para a nióbia e cúbica para os óxidos de cobalto.

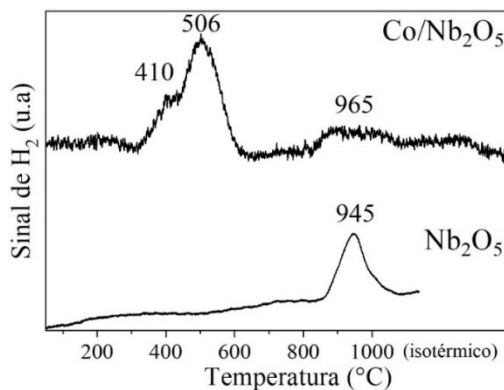


Em relação ao cobalto foram verificados picos de difração referentes aos óxidos de cobalto Co₂O₃ (JCPDS 78-1969) e CoO (JCPDS 74-2392), uma vez que a análise de temperatura programada indicou que os dois compostos podem estar presentes no catalisador calcinado. No entanto os principais picos relativos a estes óxidos se sobrepõem com as fases da nióbia, dificultando sua identificação.

O perfil de redução com H₂ do catalisador em comparação com o suporte está apresentado na figura 3. Observa-se um pico centrado em 506°C com um ombro a 410°C presente na região que compreende a temperatura de

redução do cobalto. A formação de dois picos de redução para o cobalto é frequentemente relatada na literatura (4,5).

Figura 3 – Perfis de redução do suporte Nb_2O_5 e do catalisador $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$



O pico de menor temperatura é associado à redução do Co_2O_3 a CoO e o segundo pico corresponde a redução do Co^{2+} a cobalto metálico, esta espécie de cobalto pode ser proveniente da primeira redução do Co_2O_3 assim como de Co(II) preexistente no catalisador e que apresentam forte interação com o suporte (4,5). No perfil para o catalisador $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ observa-se ainda o consumo de hidrogênio em temperaturas acima de 800°C que está relacionado com a redução da nióbia *bulk* como pode ser constatado em comparação com o perfil do suporte puro.

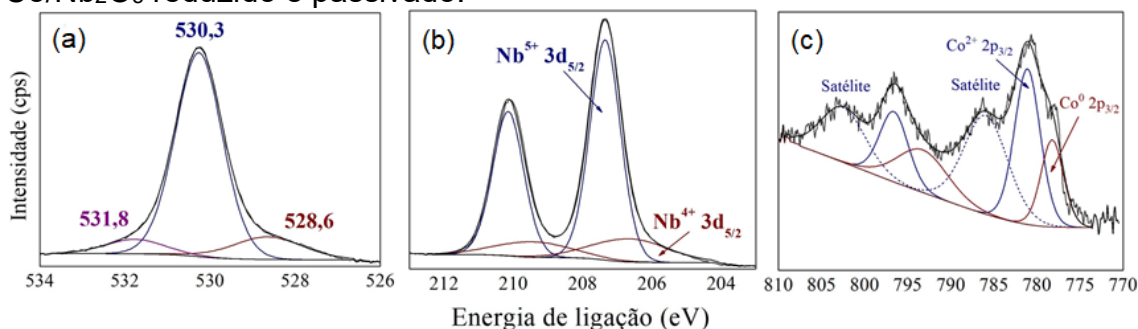
Os resultados anteriores indicaram que o cobalto está presente no catalisador na forma de Co_2O_3 assim como CoO que apresentam diferente estequiometria entre o H_2 e Co para redução do cobalto. Deste modo estimou-se a razão H_2/Co considerando a fração de cada espécie para o cálculo do consumo teórico de H_2 , como proposto por Oliveira e colaboradores (4), o valor obtido indicou grau de redução de 99%.

O baixo valor de dispersão de cobalto apresentado na tabela 1 pode ter sido resultante do efeito *SMSI* (*strong metal support interaction*). Silva e colaboradores (6) verificaram que a quantidade de hidrogênio quimicamente adsorvida diminuiu com o aumento da temperatura de redução para o catalisador $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

A Figura 4(a) e a Tabela 1 apresentam os resultados de *XPS* das análises para o oxigênio do catalisador. A componente localizada em maiores valores de energia de ligação está relacionada com o oxigênio proveniente de

grupos hidroxilas e moléculas de água que podem adsorver na superfície. As demais componentes estão associadas ao oxigênio da rede dos óxidos metálicos (2), indicando a presença de diferentes espécies de oxigênio reticular, possivelmente devido à diversidade de óxidos metálicos contidos no catalisador.

Figura 4 - Espectros da linha O 1s (a), Nb 3d (b) e Co 2p (c) para o catalisador Co/Nb₂O₅ reduzido e passivado.



O espectro da linha Nb 3d está apresentado na Figura 4(b), os pares exibidos em maiores valores de energia de ligação estão relacionados às espécies de nióbio em seu maior estado de oxidação, Nb⁵⁺, enquanto os que apresentam energias de ligação inferiores às espécies de nióbio parcialmente reduzidas. A presença de nióbio com carga inferior pode ser consequente do processo de redução realizado nestas amostras, alguns autores verificaram que em catalisadores suportados em nióbia há redução parcial da nióbia em contato com o metal (5). Na rotina do laboratório também verificamos que o nióbio pode ser reduzido pelo tempo de exposição durante a análise.

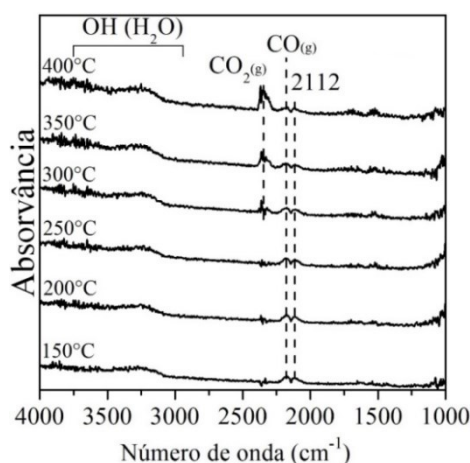
O espectro obtido na região de energia de ligação correspondente ao Co 2p indicou a existência de cobalto metálico e cobalto oxidado na superfície do catalisador, como discriminado na figura 4(c). O pico Co 2p_{3/2} de menor energia de ligação está relacionado ao cobalto metálico enquanto o de maior energia de ligação ao óxido de cobalto, os valores verificados para estas espécies está coerente com o verificado na literatura (5,7). Os dois picos satélites bem pronunciados sugerem que óxido correspondente é o CoO ou CoNb₂O₆ visto que estes óxidos apresentam em seu espectro de XPS picos satélites mais intensos que o Co₂O₃ (7).

A tabela 1 compara as razões Co/Nb relacionadas à superfície (XPS) e a concentração bulk (EDX), observa-se que para o catalisador Co/Nb₂O₅

reduzido e passivado há um enriquecimento superficial de nióbia.

A figura 5 apresenta os espectros obtidos pela análise *in situ* de DRIFTS durante a reação de deslocamento gás-água. A adsorção linear de CO em partículas de cobalto oxidadas, Co^{3+} e Co^{2+} , originam bandas entre 2180-2160 cm^{-1} enquanto que adsorção em partículas metálicas é caracterizada por bandas localizadas abaixo de 2100 cm^{-1} (8).

Figura 5 - Espectro de *DRIFTS in situ* obtido em diferentes temperaturas para o catalisador $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.



O valor de 2112 cm^{-1} observado no espectro obtido para o $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ é levemente superior ao relatado para o cobre metálico, porém mais próximo dessa espécie do que os atribuídos ao cobalto com estado de oxidação bem definido, desta forma pode-se atribuir a banda obtida à adsorção do CO em sítios de cobre parcialmente oxidados ($\text{Co}^{\delta+}$). A presença de cobalto superficial não reduzido, mesmo após a ativação, também foi evidenciado pela técnica de XPS.

A produção de CO_2 fica mais evidente com o aumento de temperatura de reação, o que é coerente visto que o cobalto é um componente clássico para reação de *HTS*. A formação do produto (CO_2) na ausência de bandas referentes às espécies carbonatadas, como formiatos, indica que para o catalisador $\text{Co}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ o mecanismo redox deve apresentar maior relevância para o desenvolvimento da reação de deslocamento gás-água.

Durante o teste catalítico com acréscimo da temperatura o catalisador obteve um desempenho praticamente constante até 350°C, apresentando um considerável aumento da atividade apenas a partir de 400°C, o que era

esperado por ser um componente usual para catalisadores de *HTS*. Os resultados obtidos para esse teste catalítico também foram coerentes com os dados obtidos durante a reação de *WGS* acompanhada por *DRIFTS*.

Verificou-se nas temperaturas superiores a formação paralela de metano, porém, as frações de metano encontradas não foram significativas, correspondeu a 0,03% (400°C) e 0,23% (450°C).

Os resultados dos testes catalíticos isotérmicos para o Co/Nb₂O₅ estão apresentados na tabela 2, as quais também expõem os resultados para catalisadores de cobalto e molibdênio suportados em alumina, sílica e zeólitas avaliados anteriormente pelo grupo.

Tabela 2 - Comparação entre os valores médios das taxas da reação direta obtidos nas três etapas da reação de deslocamento gás-água.

Catalisador	Taxa da reação direta média (10 ⁻⁴ mol/min.g _{cat})		
	Avaliação da estabilidade	Avaliação da tioresistência	Avaliação da recuperação
Co/Nb₂O₅	8,4 → 4,5	0,1	0,3 → 0,3
Co-Mo/Al₂O₃	0,4 → 0,2	0,2	0,2
Co-Mo/SiO₂	1,1 → 0,5	0,4	0,3
Co-Mo/HZSM5 SAR23	0,5 → 0,4	0,3	0,2
Co-Mo/HZSM5 SAR80	0,4 → 0,4	0,4	0,1

O catalisador de cobalto suportado em nióbia apresentou durante a reação limpa valores de taxas de reação significativamente superiores aos valores obtidos para catalisadores de Co-Mo suportados nos demais óxidos. Para essa série de catalisadores o desempenho do catalisador de nióbia pode ter sido impactado pela redutibilidade do suporte, visto que dentre estes materiais é o que apresenta maior redutibilidade.

Quando um óxido redutível é utilizado à redução do componente metálico do óxido é favorecida, propiciando a formação de vacâncias de oxigênio que apresentam papel importante para ativação da água e a posterior liberação de hidrogênio (1). Os resultados de *DRIFTS in situ* indicaram que o mecanismo redox é um mecanismo possível para o catalisador Co/Nb₂O₅.

No entanto, o catalisador Co/Nb₂O₅ já exibiu tendências de desativação no decorrer da condição limpa inicial que pode ter sido ocasionada por

sinterização e/ou formação de coque por consequências de reações paralelas (9). E apresentou desativação praticamente completa ao ser submetido à condição contaminada, obtendo a maior taxa de desativação dentre os catalisadores. A retirada do H₂S da alimentação não foi suficiente para que o catalisador apresentasse alguma recuperação relevante, alcançando apenas 7% da atividade exibida durante a primeira etapa avaliada.

CONCLUSÃO

A combinação do cobalto com a nióbia resultou em um catalisador com atividade significativa sem a necessidade de pré-tratamento de sulfetação, como ocorre com catalisadores baseados em Co-Mo. No entanto, são necessárias estratégias para aprimorar a estabilidade e resistência ao enxofre. Não foi possível estabelecer uma relação direta a respeito da sinterização e da baixa dispersão metálica verificada para o catalisador, devido ao efeito *SMSI*. A necessidade de diluir o catalisador em carvão de silício para evitar a formação de pontos quentes devido à exotermicidade da reação prejudicou a avaliação das causas da desativação catalítica.

AGRADECIMENTOS

A CAPES, ao CNPQ e a Petrobras pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. LEE, R. R.; JEON, I. J.; JANG, W. J.; ROH, H. S.; SHIM, J. O. Advances in Catalysts for Water–Gas Shift Reaction Using Waste-Derived Synthesis Gas. **Catalysts**, v. 13, n. 4, p. 1–27, 2023. doi.org/10.3390/catal13040710.
2. SILVA, L. P. C.; FREITAS, M. M.; SANTOS, R. M.; PEREZ, G.; TERRA, L. E.; COUTINHO, A. C. S. L. S.; PASSOS, F. B. The effect of metal type on the sulfur tolerance of catalysts supported on niobia for sour water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 6, p. 3190–3202, 2018. doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.144.
3. THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. doi.org/10.1515/pac-2014-1117.
4. OLIVEIRA, H. A.; FRANCESCHINI, D. F.; PASSOS, F. B. Support effect on carbon nanotube growth by methane chemical vapor deposition on cobalt catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 5, p. 868–879, 2012. doi.org/10.1590/S0103-50532012000500012.

5. SCHMAL, M.; FREUND, H. J. Towards an atomic level understanding of niobia based catalysts and catalysis by combining the science of catalysis with surface science. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 81, p. 297–318, 2009. doi.org/10.1590/S0001-37652009000200016.
6. SILVA, R. R. C. M.; SCHMAL, M.; FRETZ, R.; DALMON, J. A. Effect of the support on the fischer–tropsch synthesis with Co/Nb₂O₅ catalysts. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 89, n. 21, p. 3975–3980, 1993. doi.org/10.1039/FT9938903975.
7. OLIVEIRA, H. A.; FRANCESCHINI, D. F.; PASSOS, F. B. Cobalt Catalyst Characterization for Methane Decomposition and Carbon Nanotube Growth. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 2339–2349, 2014. doi.org/10.5935/0103-5053.20140243.
8. JIANG, M.; KOIZUMI, N.; OZAKI, T.; YAMADA, M. Adsorption properties of cobalt and cobalt-manganese catalysts studied by in situ diffuse reflectance FTIR using CO and CO+H₂ as probes. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, n. 1–2, p. 59–70, 2001. doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00755-9.
9. RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. Water Gas Shift Catalysis. **Catalysis Reviews**, v. 51, n. 3, p. 325–440, 2009. doi.org/10.1080/01614940903048661.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF THE Co/Nb₂O₅ CATALYST: PERFORMANCE IN CLEAN AND CONTAMINATED REACTION CONDITIONS

ABSTRACT

Hydrogen production through waste gasification is an interesting way to meet the development of technologies that generate better use of existing resources. In this process, CO is generated in considerable concentrations, requiring a gas-water shift reaction step to purify the stream and increase the H₂ produced. This reaction requires new chromium-free catalysts that can operate under different reaction conditions, such as in the presence of contaminants. In this context, the applicability of the Co/Nb₂O₅ catalyst for water-gas shift reaction was evaluated in the absence and presence of H₂S. The material was obtained by incipient wetness impregnation and characterized by nitrogen physisorption, X-ray Diffraction, X-ray, energy-dispersive, X-ray spectroscopy photoelectron spectroscopy, temperature-programmed reduction, hydrogen pulse chemisorption and diffuse reflectance Infrared fourier transform spectroscopy.

Keywords: Water-Gas Shift reaction, sulfur tolerance, niobia, cobalt.