

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
DÊNIS CORRÊA MEYER

**REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA DE ALTA TEMPERATURA
UTILIZANDO MISTURAS SINTÉTICAS DE GÁS**

São Bernardo do Campo

2022

DÊNIS CORRÊA MEYER

**REAÇÃO DE DESLOCAMENTO GÁS-ÁGUA DE ALTA TEMPERATURA
UTILIZANDO MISTURAS SINTÉTICAS DE GÁS**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Centro Universitário da FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

São Bernardo do Campo

2022

Meyer, Dênis Corrêa.

Reação de deslocamento gás-água de alta temperatura utilizando misturas sintéticas de gás / Dênis Corrêa Meyer. São Bernardo do Campo, 2022.

127 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

1. Reação de water-gas shift. 2. Conversão de CO. 3. Razão H₂/CO. I. Poço, João Guilherme Rocha, orient. II. Título.

Aluno: Denis Correa Meyer

Matrícula: 420106-7

Título do Trabalho: Reação de deslocamento gás-água de alta temperatura utilizando misturas sintéticas de gás.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Data da realização da defesa: 09/06/2022

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

O aluno foi considerado aprovado, porém a banca recomendou correções e sugestões que deverão ser atendidas para o texto final da dissertação.

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Ass.: _____

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Ass.: _____

Prof. Dr. Estevam Vitorio Spinacé

Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos meus pais e ao meu irmão por terem prestado todo o apoio ao longo de toda a trajetória da minha formação, permitindo que eu sonhasse e conquistasse meus objetivos.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, por ter acreditado no meu potencial e pelo apoio ao longo deste período conturbado e repleto de incertezas.

Ao Professor Dr. Rodrigo Condotta, por ter me iniciado no universo da pesquisa, durante os 15 meses de iniciação científica. Além disso, nunca esquecerei como foi importante o convite que me ofereceu para assistir as aulas de mestrado como aluno ouvinte.

Aos meus pais, Cibele e Fernando, e ao meu irmão, Diogo, por estarem sempre me ouvindo, apoiando e, acima de tudo, pelo amor que nossa família conserva todos os dias. É em vocês que me inspiro. Vocês que me permitiram sonhar e estar onde estou hoje.

No IPT encontrei colegas de trabalho incríveis e que sempre me ofereceram apoio, mesmo quando eu não acreditava ser possível. Víttor, Bruno, José Márcio, Samuel, Roberto, Ademar, sou extremamente grato por tudo o que fizeram e fazem no meu dia a dia.

Após a graduação tive a grande alegria de conservar amigos que hoje são extremamente importantes para mim. Thaís, Letícia e Juliana, meus sinceros agradecimentos por terem me suportado ao longo dos cinco longos anos de graduação, e, mais recentemente, durante os domingos, no nosso atípico clube do livro.

Durante a pandemia, onde as relações pessoais tornaram-se extremamente limitadas, tive a grande surpresa de conhecer, virtualmente, pessoas incríveis, o que eu, cético naquele momento, julgava ser impossível. Obrigado Enoque Júnior por todos os momentos de descontração que compartilhamos. Obrigado Ketilin por estar ao meu lado me apoiando em cada nova etapa de minha vida.

“Afirmar que se detém o conhecimento absoluto é se tornar monstruoso. O conhecimento é uma aventura interminável na borda da incerteza.” (Frank Herbert)

RESUMO

A busca por fontes renováveis de energia que sejam capazes de substituir os combustíveis fósseis vêm se intensificando com o passar dos anos, fazendo que diversas fontes de energia sejam estudadas e desenvolvidas com o propósito de atender a demanda mundial de energia sem causar impactos ao meio ambiente. Uma das fontes de energia com potencial para substituir os combustíveis de origens fósseis são os combustíveis obtidos a partir do gás de síntese. As rotas termoquímicas são uma das principais vias de produção desse gás, sendo o processo gaseificação de biomassas um dos mais empregados, e, conseqüentemente, a reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*), que é responsável pelo ajuste da composição do gás de síntese de forma a atender a demanda dos processos seguintes. Com o propósito de avaliar a conversão de CO e a relação de H₂/CO obtida com a reação de *water-gas shift*, foram realizados ensaios variando diversos parâmetros, como por exemplo: a relação molar entre os reagentes, a velocidade espacial, o tempo de uso do leito de catalisador e o tamanho do catalisador. Os resultados indicaram que o aumento da relação de vapor de água para monóxido de carbono (S/CO) levaram ao aumento da conversão de CO e da relação de H₂/CO na saída da reação, atingindo valores de 77,47% e 6,89, respectivamente. O aumento da velocidade espacial de 5.600 para 15.100 h⁻¹ resultou em uma redução do valores de conversão de CO, de 77,47 para 51,96%, e da relação H₂/CO de 6,26 para 1,81. Os ensaios realizados utilizando o mesmo leito de catalisador ao longo de quatro dias consecutivos permitiram concluir que houve uma leve redução nos valores de conversão de CO, de 66,14 para 63,90%, e dos valores de H₂/CO, de 7,40 para 6,00. Três tamanhos diferentes de catalisador foram utilizados para avaliar o impacto na conversão de CO e da razão de H₂/CO. O catalisador com tamanho entre 0,53 e 1,00 mm apresentou os melhores resultados, atingindo 74,02% de conversão de CO e 6,28 da razão de H₂/CO após a reação.

Palavras-chave: Reação de *water-gas shift*. Conversão de CO. Razão H₂/CO.

ABSTRACT

The search for renewable energy sources that are capable of replacing fossil fuels has intensified over the years, causing several energy sources to be studied and developed with the purpose of meeting the world demand for energy without causing impacts to the environment. One of the energy sources with the potential to replace fossil fuels are fuels obtained from syngas. Thermochemical routes are one of the main ways of producing this gas, with the process of gasification of biomass being one of the most used, and, consequently, the gas-water shift reaction, which is responsible for adjusting the synthesis gas composition in order to attend the demand of the following processes. With the purpose of evaluate the CO conversion and the H₂/CO ratio obtained with the water-gas shift reaction, tests have been performed varying several parameters, such as: the molar ratio between the reactants, the space velocity, the time of use of the catalyst bed and the size of the catalyst. The results indicated that the increase in the steam to carbon monoxide (S/CO) ratio led to an increase in CO conversion and in the H₂/CO ratio at the reaction outlet, reaching values of 77.47% and 6.89, respectively. The increase in space velocity from 5,600 to 15,100 h⁻¹ resulted in a reduction in the CO conversion values from 77.47 to 51.96%, and in the H₂/CO ratio from 6.26 to 1.81. The tests performed with the same catalyst bed over four consecutive days allowed to conclude that there was a slight reduction in the CO conversion values, from 66.14 to 63.90%, and in the H₂/CO values, from 7.40 to 6.00. Three different catalyst sizes were used to assess the impact on CO conversion and the H₂/CO ratio. The catalyst with a size between 0.53 and 1.00 mm showed the best results, reaching 74.02% of CO conversion and 6.28 of the H₂/CO ratio after the reaction.

Keywords: Water-gas shift reaction. CO conversion. H₂/CO ratio.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produtos obtidos a partir do gás de síntese.....	16
Figura 2 - Conversão de equilíbrio de CO em função da temperatura e da relação molar S/CO.....	27
Figura 3 - Contaminação por enxofre da reação de hidrogenação do etileno.....	44
Figura 4 - Representação da atividade em função da concentração de contaminante.....	46
Figura 5 - Representação do processo utilizado para os ensaios de shift.....	52
Figura 6 - Diagrama de blocos do processo.....	53
Figura 7 - Representação do pré-aquecedor, reator e condensador.....	54
Figura 8 – Reator utilizado para os ensaios.....	55
Figura 9 - Cromatógrafo gasoso utilizado para analisar a composição do gás após reação.....	56
Figura 10 - Amostra do catalisador HTS fornecido pela Clariant.....	58
Figura 11 - Conversão de equilíbrio variando a relação S/CO para a mistura 1 de gás sintético.....	64
Figura 12- Conversão de equilíbrio variando a relação S/CO para a mistura 2 de gás sintético.....	65
Figura 13 - Conversão de equilíbrio variando a relação S/CO para a mistura 3 de gás sintético.....	65
Figura 14 - Cromatograma da mistura 1 antes da reação.....	66
Figura 15 - Cromatograma da mistura 1 após a reação a 430 °C.....	67
Figura 16 - Cromatograma da mistura 3 antes da reação.....	67
Figura 17 - Cromatograma da mistura 3 após a reação a 430 °C.....	68
Figura 18 – Relação entre área do pico e concentração para o monóxido de carbono.....	69
Figura 19 – Relação entre área do pico e concentração para o dióxido de carbono.....	69
Figura 20 – Comparação entre as conversões de monóxido e dióxido de carbono em função da temperatura da reação.....	75
Figura 21 - Conversão de CO em função da temperatura para a primeira mistura sintética.....	76
Figura 22 - Conversão de CO em função da temperatura para a segunda mistura sintética.....	76

Figura 23 - Conversão de CO em função da temperatura para a terceira mistura sintética.	77
Figura 24 - Relação H ₂ /CO na saída do reator em função da relação S/CO para a primeira mistura sintética.....	79
Figura 25 - Relação H ₂ /CO na saída do reator em função da relação S/CO para a segunda mistura sintética.....	80
Figura 26 - Relação H ₂ /CO na saída do reator em função da relação S/CO para a terceira mistura sintética.....	80
Figura 27 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a primeira mistura sintética em diferentes relações molares de S/CO.	82
Figura 28 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a segunda mistura sintética em diferentes relações molares de S/CO.....	83
Figura 29 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a terceira mistura sintética em diferentes relações molares de S/CO.....	84
Figura 30 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO para a primeira mistura.	86
Figura 31 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO para a segunda mistura.	86
Figura 32 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO para a terceira mistura.	87
Figura 33 - Influência da velocidade espacial na relação H ₂ /CO na saída do reator para a primeira mistura.....	88
Figura 34 - Influência da velocidade espacial na relação H ₂ /CO na saída do reator para a segunda mistura.	88
Figura 35 - Influência da velocidade espacial na relação H ₂ /CO na saída do reator para a terceira mistura.	89
Figura 36 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a primeira mistura sintética em diferentes velocidades espaciais.	90
Figura 37 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a segunda mistura sintética em diferentes velocidades espaciais.....	91
Figura 38 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a terceira mistura sintética em diferentes velocidades espaciais.....	92
Figura 39 - Influência do tempo de reação na conversão de CO para a primeira mistura. ..	93

Figura 40 - Influência do tempo de reação na conversão de CO para a segunda mistura. ...	94
Figura 41 - Influência do tempo de reação na conversão de CO para a terceira mistura.	94
Figura 42 - Influência do tempo de reação na relação H ₂ /CO na saída do reator para a primeira mistura.....	95
Figura 43 - Influência do tempo de reação na relação H ₂ /CO na saída do reator para a segunda mistura.	96
Figura 44 - Influência do tempo de reação na relação H ₂ /CO na saída do reator para a terceira mistura.	96
Figura 45 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a primeira mistura sintética ao longo dos dias de reação.	97
Figura 46 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a segunda mistura sintética ao longo dos dias de reação.....	98
Figura 47 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a terceira mistura sintética ao longo dos dias de reação.....	99
Figura 48 – Conversão de CO em função do tamanho de catalisador.....	100
Figura 49 – Relação H ₂ /CO na saída do reator em função do tamanho de catalisador.	101
Figura 50 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO ₂ para a terceira mistura sintética ao longo dos dias de reação.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Cenário energético do Brasil e do mundo em 2019.	14
Tabela 2 – Pontos positivos e negativos dos principais processos de obtenção do <i>syngas</i> ..	21
Tabela 3 – Concentração máxima de diferentes contaminantes presentes no gás de síntese.	24
Tabela 4 - Modelo micro cinético para a reação direta WGS com catalisador Cu(111).	36
Tabela 5 - Modelos cinéticos para a reação de WGS-HTS.	37
Tabela 6 - Constante de equilíbrio em função da temperatura.	38
Tabela 7 - Mecanismo de desativação de catalisadores sólidos.	42
Tabela 8 - Principais mecanismos de desativação e consequências para os processos.	43
Tabela 9 - Contaminantes mais comuns para diversas aplicações.	45
Tabela 10 - Parâmetros importantes para a avaliação do envenenamento do catalisador.	47
Tabela 11 - Fatores que impactam na sinterização de catalisadores.	49
Tabela 12 - Composições das misturas de gases sintéticos.	57
Tabela 13 - Parâmetros utilizados em cada um dos ensaios.	59
Tabela 14 - Tempos de residência dos componentes analisados.	68
Tabela 15 - Composição da mistura de gases antes da reação.	70
Tabela 16 - Composição após a reação para temperatura de 350 °C.	71
Tabela 17 - Composição após a reação para a temperatura de 390 °C.	72
Tabela 18 - Composição após a reação para a temperatura de 430 °C.	73
Tabela 19 - Conversão de CO e razões de H ₂ /CO na saída da reação para as temperaturas estudadas.	74
Tabela 20 – Equações da reta referentes à Figura 20.	Erro! Indicador não definido.
Tabela 21 – Equações da reta referentes à Figura 27.	82
Tabela 22 – Equações da reta referentes à Figura 28.	83
Tabela 23 – Equações da reta referentes à Figura 29.	84
Tabela 24 – Equações da reta referentes à Figura 36.	90
Tabela 25 – Equações da reta referentes à Figura 37.	91
Tabela 26 – Equações da reta referentes à Figura 38.	92

Tabela 27 – Equações da reta referentes à Figura 45.	97
Tabela 28 – Equações da reta referentes à Figura 46.	98
Tabela 29 – Equações da reta referentes à Figura 47.	99
Tabela 30 – Equações da reta referentes à Figura 50.	102
Tabela 29 - Revisão da bibliografia sobre os processos e equipamentos utilizados para shift.	115

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

COP26 Conferência das Nações Unidas sobre mudanças climáticas

FR Fator de redução

GEE Gases de efeito estufa

H₂/CO Relação molar entre os gases hidrogênio e o monóxido de carbono

HTS Reação de deslocamento gás-água de alta temperatura

LTS Reação de deslocamento gás-água de baixa temperatura

S/CO Razão molar entre o vapor de água e o monóxido de carbono

SPK Querosene parafínico sintético

WGSR Reação de deslocamento gás-água

LISTA DE SÍMBOLOS

E_a	Energia de ativação da reação
K_i	Constante de equilíbrio do componente i
k	Constante cinética da reação direta
k_{-1}	Constante cinética da reação inversa
T	Temperatura
X_{CO}	Conversão de monóxido de carbono
$F_{CO,in}$	Vazão molar do monóxido de carbono na entrada da reação
$F_{CO,out}$	Vazão molar do monóxido de carbono na saída da reação
ΔG°	Variação da energia de Gibbs da reação
ΔG°_o	Variação da energia de Gibbs no estado padrão
ΔH°_o	Calor de reação padrão na temperatura de referencia T_0
ΔC_p°	Variação da capacidade calorífica padrão em uma reação
T_0	Temperatura de referência
A	Parâmetro em equações empíricas para estimar a constante de equilíbrio
B	Parâmetro em equações empíricas para estimar a constante de equilíbrio
C	Parâmetro em equações empíricas para estimar a constante de equilíbrio
D	Parâmetro em equações empíricas para estimar a constante de equilíbrio
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor
P	Pressão absoluta

P°	Pressão no estado padrão
ν_i	Número estequiométrico do componente i
ΔW	Massa de catalisador no leito do reator

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1.	CENÁRIO BIOENERGÉTICO NACIONAL	13
2.2.	PRINCIPAIS PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE.....	16
2.2.1.	<i>Reforma a vapor</i>	17
2.2.2.	<i>Oxidação parcial</i>	19
2.2.3.	<i>Reforma autotérmica</i>	20
2.2.4.	<i>Gaseificação</i>	21
2.3.	REAÇÃO DE SHIFT	25
2.3.1.	<i>Catalisadores de alta temperatura (HTS)</i>	29
2.3.2.	<i>Catalisadores de baixa temperatura (LTS)</i>	31
2.3.3.	<i>Cinética da reação</i>	32
2.3.3.1.	<i>Modelos micro-cinéticos</i>	32
2.3.3.2.	<i>Modelos macro-cinéticos</i>	37
2.3.4.	<i>Influência da composição do gás de alimentação</i>	38
2.3.5.	<i>Influência da presença de H₂S na alimentação</i>	40
2.4.	DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS	41
2.4.1.	<i>Mecanismos de desativação</i>	41
2.4.1.1.	<i>Envenenamento</i>	43
2.4.1.2.	<i>Incrustação, coqueificação e deposição de carbono</i>	47
2.4.1.3.	<i>Degradação térmica e sinterização</i>	48
3.	OBJETIVOS	51
3.1.	OBJETIVO GERAL	51
3.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	51
4.	METODOLOGIA	52
4.1.	PROCESSO PARA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO	52
4.1.1.	<i>Controladores de vazão e condicionamento do gás de alimentação</i>	53
4.1.2.	<i>Descrição do reator</i>	54

4.1.3.	<i>Tratamento dos gases da saída do reator</i>	55
4.2.	MISTURAS DE GASES SINTÉTICOS	56
4.3.	CATALISADOR UTILIZADO PARA A REAÇÃO	57
4.4.	PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS	58
4.5.	COMPOSIÇÃO DO GÁS PRODUZIDO E CONVERSÃO DA REAÇÃO.....	60
4.6.	EQUAÇÕES DA TERMODINÂMICA DA REAÇÃO	60
4.7.	ESTIMATIVA DA VELOCIDADE DE REAÇÃO EXPERIMENTAL	62
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1.	RESULTADOS DA TERMODINÂMICA DA REAÇÃO	64
5.2.	CROMATOGRAMAS DOS GASES	66
5.3.	CÁLCULOS DAS COMPOSIÇÕES E CONVERSÃO DA REAÇÃO.....	70
5.4.	INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR S/CO.....	76
5.5.	INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL	85
5.6.	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR	93
5.7.	INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO CATALISADOR.....	100
6.	CONCLUSÃO	104
	REFERÊNCIAS	106
	APÊNDICE A – INFORMAÇÕES DE PROCESSOS DE SHIFT DA LITERATURA	115

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de energia limpa, e o aprimoramento das já existentes, é um assunto constantemente discutido ao redor do mundo atualmente. O empenho na busca por fontes de energia renováveis intensificou-se nas últimas décadas, principalmente, devido aos acordos selados entre as maiores nações do globo, como por exemplo, o Acordo de Paris. No entanto, mais recentemente, a Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (COP 26), que ocorreu em novembro de 2021, deixou a desejar em diversos aspectos, principalmente, quando em relação à falta de comprometimento de países “chave” em assinar os acordos de comprometimento de redução da emissão de gases de efeito estufa (GEE) e emprego de combustíveis de origem fóssil.

O hidrogênio verde, proveniente de processos com saldo de emissões de GEE nulo ou negativo, apresenta um enorme potencial energético e é considerado como uma das principais fontes de energia do futuro. Para a obtenção do hidrogênio verde existem diversos processos consolidados ou que ainda estão sendo aprimorados, como por exemplo a eletrólise da água, as rotas termoquímicas de conversão de biomassas, e a síntese de Fisher-Tropsch para desenvolvimento de biocombustíveis.

O Brasil é um país privilegiado quando levado em consideração a quantidade de fontes renováveis disponíveis em seu território, proveniente de uma diversificada malha energética que permite a geração de energia limpa a base de meios hidráulico, eólico, solar e resíduos agrícolas e industriais.

Neste contexto, as rotas termoquímicas de conversão de biomassa, como é o caso da pirólise, gaseificação, incineração e combustão, são processos relevantes para o cenário nacional, pois são capazes de gerar energia verde proveniente de um recurso abundante em nosso país. Além disso, um produto muito útil é gerado no processo de gaseificação, que é o gás de síntese, que serve de reagente para uma grande diversidade de processos químicos, como a síntese de metanol, ureia, hidrogênio e combustíveis avançados. No entanto, para este

gás de síntese ser aplicado nos diversos processos subsequentes, é necessária uma etapa de adequação da composição do gás, a reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*).

Com isso, o estudo da integração dos processos termoquímicos apresenta uma grande relevância para o cenário atual do país e do mundo, que busca por formas de reduzir as emissões de poluentes, e produção de recursos energéticos renováveis.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão da bibliografia foi elaborada com a proposta de traçar um raciocínio lógico entre a inspiração e o objetivo do trabalho. Abordando temas como o cenário bioenergético nacional, principais rotas para produção de gás de síntese, e, por fim, um aprofundamento a respeito do estado da arte da reação de *water-gas shift*.

2.1. CENÁRIO BIOENERGÉTICO NACIONAL

O Brasil apresenta uma diversificada malha energética que permite atingir um elevado índice de produção de energia limpa, proveniente tanto de biomassas e refugos, como por meios hidráulico, eólico e solar. Segundo dados da *International Energy Agency*, as fontes de energia limpas representam aproximadamente 47,6% do total da energia produzida em 2019, sendo que, deste valor, 67,5% são gerados pelas biomassas e refugos. Aproximadamente 8,7% de toda energia elétrica gerada no Brasil é oriunda de biocombustíveis, que por sua vez, representam em quase sua totalidade, a queima de biocombustíveis sólidos primários, como por exemplo, bagaço de cana, palha de cana, casca de arroz, e outros resíduos agrícolas.

Com a implementação de políticas internacionais para o controle das emissões de gases de efeito estufa, determinadas pelo Acordo de Paris em 2015, as previsões indicam que os combustíveis fósseis serão gradualmente substituídos por combustíveis provenientes de fontes renováveis. Neste contexto, o Brasil ocupa uma posição privilegiada, justamente por ser uma referência na produção de biocombustíveis como alternativa ao consumo de combustíveis fósseis. Além disso, programas como o RenovaBio e *Horizon 2020*, são responsáveis por estimular o surgimento de novas tecnologias para a síntese de biocombustíveis.

A Tabela 1, a seguir, apresenta alguns dados para ilustrar o cenário energético do Brasil e do mundo, levando em consideração o consumo e geração de eletricidade, e a emissão de CO₂.

Tabela 1 - Cenário energético do Brasil e do mundo em 2019.

(continua)

	Brasil		Mundo	
	Valor	%	Valor	%
Consumo de Eletricidade (TWh)	545,6	-	25.027,3	-
Geração de Eletricidade (GWh)				
<i>Hidroelétrica</i>	397.877	63,53	4.328.966	16,01
<i>Gás natural</i>	60.448	9,65	6.346.009	23,47
<i>Carvão</i>	21.309	3,40	9.914.448	36,66
<i>Óleo</i>	10.224	1,63	747.171	2,76
<i>Biocombustíveis</i>	54.921	8,77	542.567	2,01
<i>Nuclear</i>	16.129	2,58	2.789.694	10,32
<i>Eólica</i>	55.986	8,94	1.427.413	5,28
<i>Solar PV</i>	6.655	1,06	680.952	2,52
<i>Solar térmica</i>	-	-	13.367	0,05
<i>Geotérmica</i>	-	-	91.091	0,34
<i>Resíduos</i>	2.366	0,38	112.742	0,42
Geração de Eletricidade por Biocombustíveis e Resíduos (GWh)				
<i>Sólidos primários</i>	52.719	92,03	443.085	71,82
<i>Biogás</i>	1.770	3,09	88.751	14,39
<i>Líquidos</i>	432	0,75	10.732	1,74
<i>Resíduos industriais</i>	2.366	4,13	37.000	6,00
<i>Resíduos municipais</i>	-	-	37.372	6,06

Fonte: International Energy Agency, 2021

Tabela 1 - Cenário energético do Brasil e do mundo em 2019.

(conclusão)

	Brasil		Mundo	
	Valor	%	Valor	%
Emissão Total de CO₂ (Mt)				
<i>Carvão</i>	61	14,84	14.798	44,01
<i>Óleo</i>	277	67,40	11.344	33,74
<i>Gás natural</i>	70	17,03	7.250	21,56
<i>Outros</i>	3	0,73	230	0,68

Fonte: International Energy Agency, 2021

Segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2021), aproximadamente 24,93% dos combustíveis distribuídos no Brasil são provenientes de fontes renováveis. Os principais biocombustíveis consumidos são:

- Etanol: produzido especialmente via fermentação de açúcares;
- Biodiesel: produzido pelo processo de transesterificação de triglicerídeos com um álcool primário;
- Biometano; produzido através do biogás derivado de produtos e resíduos orgânicos, resíduos agrícolas, esterco animal, esgoto doméstico e resíduos sólido urbanos;
- Biocombustíveis de aviação: podem ser classificados em três tipos:
 - Querosene parafínico sintético (*synthetic paraffin kerosene - SPK*):
 - *SPK* hidroprocessado por Fischer-Tropsch;
 - *SPK* de ésteres e ácidos graxos hidroprocessados;
 - Querosene isoparafínico, obtido da fermentação da açúcares utilizando micro-organismos geneticamente modificados.

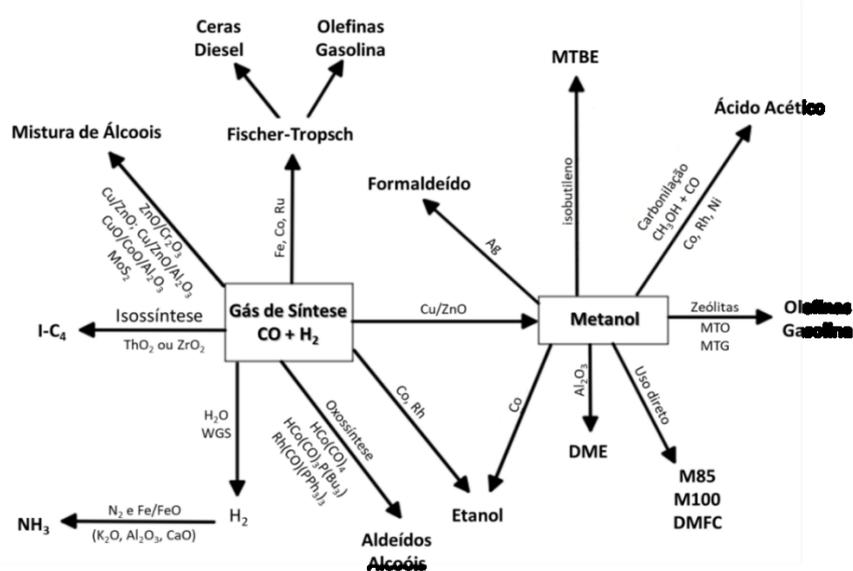
Para a produção do biocombustível SPK via síntese de Fisher-Tropsch, é utilizado o gás de síntese.

2.2. PRINCIPAIS PROCESSOS PARA OBTENÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese, ou *syngas*, é uma mistura gasosa de monóxido de carbono e hidrogênio, e pode ser obtido através de diferentes processos termoquímicos, como por exemplo: reforma a vapor do gás natural, reforma a seco, oxidação parcial do metano e reforma autotérmica. No entanto, esses processos utilizam como reagente o metano, que por sua vez, provém quase que totalmente do gás natural, um recurso fóssil. Sabendo-se disso, novas tecnologias abordam o processo de gaseificação de biomassas, diminuindo, assim, os impactos ambientais.

Por sua vez, o gás de síntese pode ser empregado na síntese de diversos produtos químicos, ajustando sempre a razão molar de H_2/CO para cada uma das aplicações. A Figura 1 ilustra os principais produtos que podem ser obtidos a partir do gás de síntese. Dentre rotas de produção nas quais o gás de síntese é empregado, estão: produção de hidrogênio, produção de ureia, produção de metanol, e produção de hidrocarbonetos de cadeias maiores (via reação de Fischer-Tropsch).

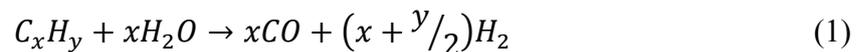
Figura 1 - Produtos obtidos a partir do gás de síntese.



Fonte: Adaptado de Spath et al., p.3, 2003.

2.2.1. Reforma a vapor

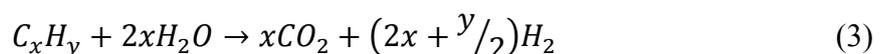
O processo de reforma a vapor é um dos mais empregados para a obtenção de gás hidrogênio, que por sua vez, é amplamente utilizado em diversas aplicações, como na produção de amônia e metanol. Este processo pode ser realizado em qualquer material que apresente carbono em sua composição, desde derivados fósseis, até biomassas e resíduos em geral. A Reação 1, a seguir, representa o processo de reforma a vapor (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 22).



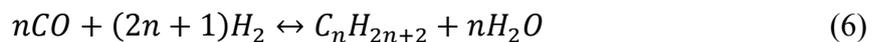
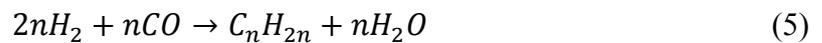
A relação entre carbono e hidrogênio presente no reagente da reação é fundamental para prever a relação H₂/CO presente no gás de síntese que é produzido, podendo ou não atender às especificações dos processos subsequentes. Caso a composição do *syngas* gerado não apresente a relação H₂/CO desejada, a reação de *water-gas shift*, Reação 2, pode ser realizada para ajustar a relação de H₂/CO do gás (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 22).



Combinando as reações de reforma com a reação de *shift*, tem-se a reação global do processo na Reação 3.



Para algumas das aplicações do gás de síntese, como é o caso da produção de metanol (Reação 4) (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 22) e a síntese de Fischer-Tropsch (Reação 5 e 6) (SANTOS; ALENCAR, 2019), é necessária uma relação H₂/CO de 2.



Dentre as diversas formas de se realizar a etapa de reforma a vapor, a que é mais utilizada industrialmente é a que utiliza como reagente o gás natural, pois é a matéria-prima que produz a maior relação de H₂/CO dentre todas as disponíveis, tornando-se, assim, a principal rota de produção de hidrogênio atualmente. A reação da reforma a vapor do metano (Reação 7) é endotérmica, o que se faz necessário o fornecimento de uma grande quantidade de calor, que pode ser fornecido por uma corrente de vapor de água em elevadas temperaturas e uma fonte externa, onde é realizada a queima do gás natural e dos demais gases provenientes da separação do hidrogênio (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 22).



Após a reação de reforma, o gás reformado sofre outra transformação, a reação de *shift* do CO, que consiste em ajustar a relação de H₂/CO para a aplicação desejada.

Baseado na estequiometria das reações de reforma a vapor e de *shift*, a reforma a vapor do gás natural é capaz de produzir 4 mols de hidrogênio para cada mol de metano utilizado.

Esta característica torna este processo o mais eficiente para a síntese de hidrogênio, sendo largamente utilizado industrialmente.

Com o mesmo propósito de produzir o gás de síntese, a reforma a seco do gás natural (Reação 8) utiliza como reagentes o metano e o dióxido de carbono, produzindo um gás com relação molar H₂/CO de 1 (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 22).

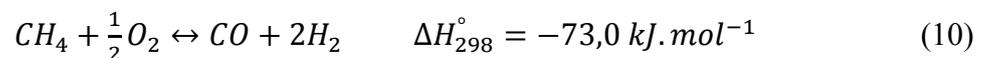


2.2.2. Oxidação parcial

A oxidação parcial não-catalítica, ou oxidação parcial térmica, é a reação da matéria-prima com uma quantidade sub-estequiométrica de oxigênio, resultando em uma combustão parcial do reagente. Utilizam-se temperaturas superiores a 1200 °C para realizar a reação. A Reação 9 ilustra a oxidação parcial não catalítica (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 22).



A oxidação parcial catalítica (Reação 10) ocorre empregando catalisador de cobalto e níquel, ou até metais nobres, na ausência de enxofre, que deve ser separado da corrente de entrada do reator. A reação ocorre na faixa entre 800 e 900 °C, produzindo um gás de síntese com relação H₂/CO igual a 2 (SCHJØLBERG; HULTEBERG; LIEFTINK, 2016, p. 220).



Uma das vantagens de se aplicar o processo de oxidação parcial é a redução de custo do processo, pois emprega um design mais compacto e sem necessidade de uma unidade de aquecimento externo.

2.2.3. Reforma autotérmica

A reforma autotérmica combina o processo de reforma a vapor (Reação 7) com o processo de oxidação parcial (Reação 9), otimizando as vantagens de ambos os processos. O oxigênio é adicionado em conjunto com o vapor de água. Parte do gás de alimentação sofre combustão, fornecendo o calor necessário para que a reação de reforma a vapor ocorra, no mesmo reator. A mistura do combustível com oxigênio deve ser realizada com cautela, pois podem ocorrer efeitos indesejados como a pré-combustão, presença de focos de calor, e formação de coque. A fonte de oxigênio pode ser o ar, no entanto o elevado teor de nitrogênio aumentará o fluxo de gás através do sistema. Os catalisadores comumente empregados na reação são a base de metais preciosos suportados por uma estrutura monolítica (AUSFELDER; BAZZANELLA, 2016, p. 25).

A Tabela 2 compara os prós e contras dos processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica.

Tabela 2 – Pontos positivos e negativos dos principais processos de obtenção do *syngas*.

Processo	Prós	Contras
Reforma a vapor	Tecnologia bem desenvolvida; sem fornecimento de oxigênio; elevada relação H ₂ /CO; várias matérias-primas.	Elevadas emissões de CO ₂ ; maior design do sistema; fonte externa de calor; elevado tempo de partida.
Oxidação parcial	Alta tolerância a enxofre; sem necessidade de fonte externa de calor; sistema compacto; baixo tempo de partida.	Baixa relação H ₂ /CO; formação de coque; fornecimento de oxigênio.
Reforma autotérmica	Sem fonte externa de calor; relação H ₂ /CO favorável; baixa formação de coque; mais sustentável.	Tecnologia ainda em desenvolvimento; necessidade de fornecimento de oxigênio/ar.

Fonte: Adaptado de Schjølber et al., 2016

2.2.4. Gaseificação

A gaseificação é um processo de conversão termo-química de qualquer material carbonáceo com o fornecimento de uma quantidade subestequiométrica de oxigênio, produzindo o gás de síntese (National Energy Technology Laboratory). O processo apresenta diversas variáveis de controle, como a temperatura, a pressão, a composição do gás e o fornecimento de calor. De acordo com essas variáveis, o processo pode ser classificado em função do agente gaseificante, pressão e temperatura de gaseificação (SANTOS; ALENCAR, 2019).

Durante o processo de gaseificação de uma biomassa ocorre um conjunto de complexas reações simultâneas e paralelas, que são resultado das quebras de ligações químicas que ocorrem nas moléculas do material. As reações que transcorrem durante a gaseificação são

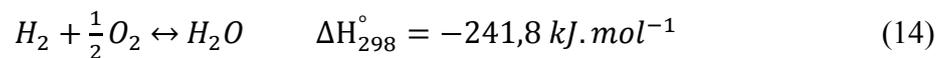
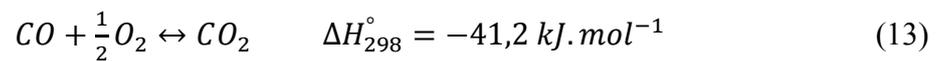
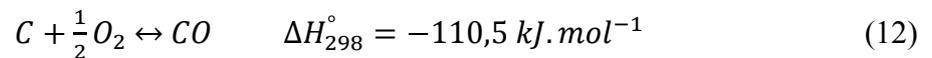
tanto exotérmicas como endotérmicas, assim como exposto nas Reações de 11 a 20 (SANTOS; ALENCAR, 2019).

- Pirólise:

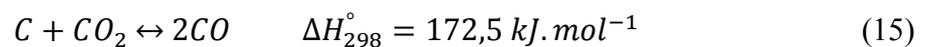


Os voláteis formados durante a pirólise consistem em uma mistura de compostos como: C_xH_{2x} , C_xH_x , H_2O , H_2S , CO_2 , H_2 e Alcatrão.

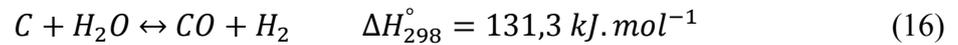
- Reações de oxidação:



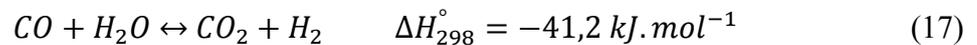
- Reação de Boudouard:



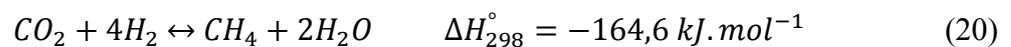
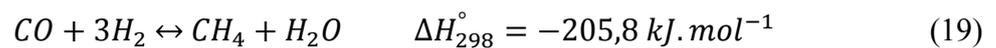
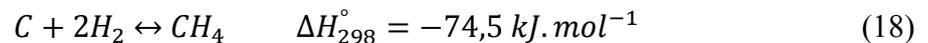
- Reação *water gas*:



- Reação de *water-gas shift*:



- Reações de metanação:



O gás de síntese (syngas) é comumente obtido por meio do carvão mineral, gás natural, óleos residuais ou petróleo. No entanto, quando a matéria-prima se trata de uma biomassa, o gás de síntese recebe o nome de bio-syngas. A substituição do combustível fóssil por uma biomassa resulta em uma diminuição da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, produzindo, ambos, um gás de síntese quimicamente semelhante (SANTOS; ALENCAR, 2019).

O bio-syngas, assim como o syngas, apresenta alguns contaminantes que devem ser removidos em uma etapa de purificação. Alguns dos contaminantes presentes são: particulados, alcatrão, amônia, cianeto de hidrogênio, sulfato de hidrogênio, cloreto de hidrogênio e resíduos metálicos (SANTOS; ALENCAR, 2019). A Tabela 3 ilustra as especificações de cada contaminante permitida no gás de síntese para que este possa ser viável.

Tabela 3 – Concentração máxima de diferentes contaminantes presentes no gás de síntese.

Contaminante	Componentes	Especificação
Sulfúricos	$H_2S + COS + CS_2$	< 1 ppm
Nitrogenados	$NH_3 + HCN$	< 1 ppm
Ácidos halogênicos	$HCl + HBr + HF$	< 10 ppb
Metais alcalinos	$Na + K$	< 10 ppb
Inorgânicos	Particulados	< 1 m%
Orgânicos	Alcatrão	Abaixo do ponto de orvalho
Hetero orgânicos	$S + N + O$	< 1 ppm

Fonte: Adaptado de Santos et al., 2019

O gás de síntese, gerado durante a gaseificação de uma biomassa, pode sofrer diversas reações, como por exemplo, as reações de *shift* do CO e as de metanação. Para que o produto desejado seja obtido com êxito, é necessário estudar o mecanismo de cada uma das reações, de forma a compreender quais são as condições ótimas para a obtenção destes.

2.3. REAÇÃO DE SHIFT

No contexto de substituir a energia gerada pelos combustíveis fósseis, o hidrogênio apresenta um importante papel na produção de diversos combustíveis alternativos. A aplicação do hidrogênio em meios de transportes representa uma alternativa para a substituição dos combustíveis fósseis, e, conseqüentemente, diminuição da produção de CO₂. No entanto, a densidade energética do hidrogênio (10 MJ/m³) é inferior às do metano (32,6 MJ/m³) e do propano (86,7 MJ/m³), a 15 °C e 1 atm (SAEIDI *et al.*, 2017).

Atualmente, 48% da demanda total de hidrogênio são produzidas através da reforma a vapor do gás natural, 30% por óleos pesados e reforma da nafta, 18% pela gaseificação do carvão, 3,9% da eletrólise da água e 0,1% de biomassas e outras fontes (SAEIDI *et al.*, 2017). O hidrogênio que é produzido através do processo de reforma a vapor do gás natural recebe o nome de hidrogênio cinza (sem captura e sequestro de carbono) ou azul (com captura e sequestro de carbono), enquanto aquele produzido através de processos termo-químicos de conversão de biomassa recebe o nome de hidrogênio musgo, e o obtido a partir da eletrólise da água recebe o nome de hidrogênio verde (BOTHE, 2020).

Além de sua aplicação como fonte provedora de energia, o hidrogênio também é largamente utilizado para sintetizar amônia, metanol e na síntese de Fischer-Tropsch. Como visto anteriormente, a obtenção de hidrogênio através do processo de reforma é acompanhada da produção de monóxido de carbono, que pode atuar como um agente contaminante, como é o caso de células a combustível, onde o CO pode desativar o catalisador de platina presente nos eletrodos das células. Sabendo disso, é necessário que o monóxido de carbono seja removido previamente (PAL *et al.*, 2018).

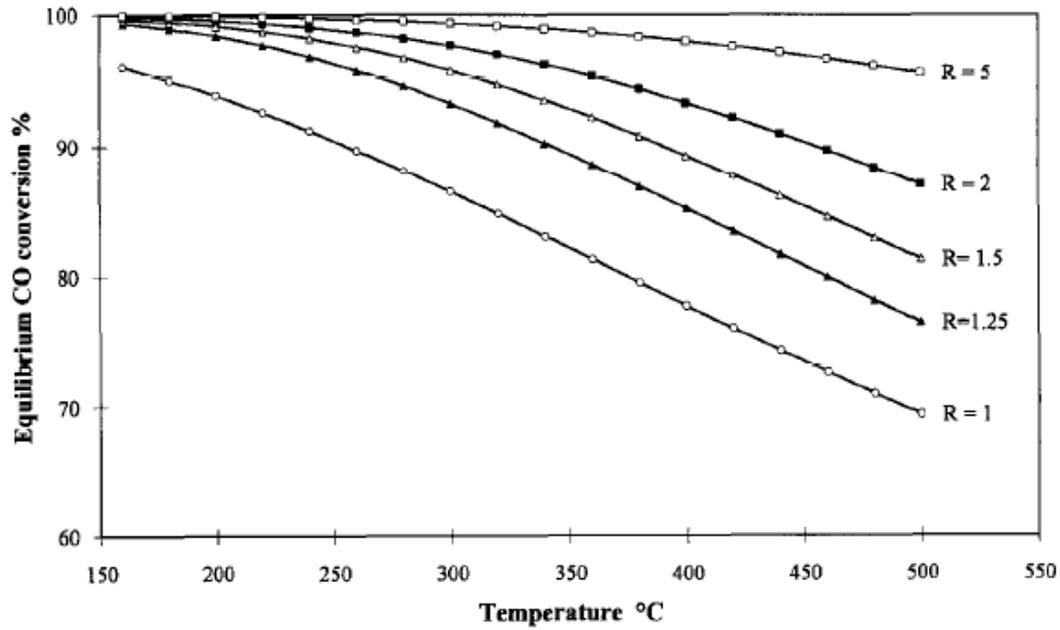
A reação de *water gas shift* (WGSR) é largamente utilizada por consumir o monóxido de carbono remanescente da etapa de reforma do metano, além de produzir um excedente de hidrogênio. Desta forma, o gás proveniente da reforma do metano pode ser submetido à uma reação de WGS e gerar hidrogênio adicional, otimizando a relação molar de H₂/CO para o emprego na produção de metanol, ou síntese de Fischer-Tropsch (LEE *et al.*, 2013).

A reação de *shift* é reversível e exotérmica, sendo termodinamicamente favorável a baixas temperaturas (entre 190 e 250 °C) e cineticamente favorável a altas temperaturas (entre 300 e 450 °C) (SMITH *et al.*, 2010). Como não há variação do volume total de gás, a dependência da pressão são, principalmente, não idealidades de segunda ordem (SAEIDI *et al.*, 2017).

A constante de equilíbrio aumenta com o decréscimo da temperatura, sendo a principal razão para que reações deste tipo sejam realizadas industrialmente através de dois estágios, maximizando a conversão de monóxido de carbono (POPA *et al.*, 2010). O estágio inicial opera adiabático, variando entre 350 e 500 °C, com um catalisador de Fe/Cr (CHIANESE *et al.*, 2015), atingindo a conversão máxima rapidamente, e obtendo em sua saída uma concentração de aproximadamente 3 % de CO. O segundo estágio opera entre 190 e 250 °C com um catalisador de Cu/Zn, atingindo concentrações de CO de 0,1 a 0,3% (SAEIDI *et al.*, 2017). Também existem catalisadores de média temperatura e catalisadores tolerantes à enxofre (ZHU; WACHS, 2016).

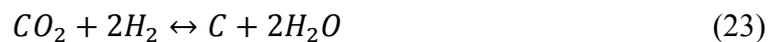
A Figura 2 ilustra a influência da temperatura na conversão de equilíbrio de CO, e conseqüentemente, na constante de equilíbrio da reação. Além disso, o aumento da relação molar entre vapor de água e monóxido de carbono (S/CO) também influencia na cinética da reação. Com o aumento do valor de R, a conversão de equilíbrio de CO também aumenta (XUE *et al.*, 1996).

Figura 2 - Conversão de equilíbrio de CO em função da temperatura e da relação molar S/CO.



Fonte: Xue, et al., 1996

O emprego de baixos valores de R pode favorecer o surgimento de diversas reações paralelas indesejadas, produzindo principalmente metano e carbono, como nas Reações 21 a 27 (XUE, *et al.*, 1996):





Tais reações dependem, em grande parte, do tipo de catalisador utilizado, às condições da reação e à cinética de cada uma delas. Caso as reações paralelas ocorram durante as reações de WGS, diversos problemas podem surgir, como: a deposição de carbono sobre o leito de catalisador e o aumento da perda de carga do processo (XUE, *et al.*, 1996).

Antes da década de 1980, as pesquisas científicas eram voltadas para o aprimoramento da síntese dos catalisadores pré-existentes até tal momento. A partir de 1980 iniciou-se a busca por novos promotores com o propósito de estabilizar a área superficial, aumentar a atividade, e promover a estabilidade térmica dos catalisadores dentro das condições da reação de WGS. Os promotores podem ser classificados em: promotores químicos (Cu, Rh) e promotores texturais (Cr, Al, Th, Zr, Zn, Mg) (ZHU; WACHS, 2016).

O uso de catalisadores nas reações de WGS é extremamente importante para maximizar a produção de H_2 , e também para realizar o ajuste da relação molar de H_2/CO de acordo com a necessidade do processo futuro, como no caso da síntese de amônia e síntese de Fischer-Tropsch que essa relação deve ser igual a 2. Além disso, reduz o teor CO na mistura gasosa que é um componente indesejável para algumas aplicações, como é o caso das células a combustível, em que o monóxido de carbono leva à desativação do catalisador (PAL *et al.*, 2018).

2.3.1. Catalisadores de alta temperatura (HTS)

Os catalisadores para reação de shift de alta temperatura (*high temperature shift* –HTS) são capazes de operar na faixa de temperatura entre 300 e 450 °C e são comumente compostos por ferro e cromo (Fe/Cr). A reação é realizada adiabaticamente e a temperatura aumenta ao longo do comprimento do reator (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010). Com isso, é comum que a temperatura de entrada seja mantida em 350 °C, evitando o aumento excessivo de temperatura dentro do reator, e conseqüentemente, prejudicar o catalisador. Deste modo, a temperatura máxima de saída do reator é na faixa de 450 °C. A concentração de CO na saída do reator de *shift* convencional, com catalisador HTS, é inferior a 3%, valor que corresponde justamente à concentração de equilíbrio para a temperatura de 450 °C (PAL *et al.*, 2018).

A fração mássica típica para a composição deste tipo de catalisador é 74,2% Fe₂O₃, 10,0% Cr₂O₃, 0,2% MgO, e o restante são compostos voláteis. A função do Cr₂O₃ é de estabilizador, prevenindo a sintetização do Fe₂O₃, podendo variar sua composição de 8-14% (PAL *et al.*, 2018). Outros óxidos metálicos menos tóxicos que o Cr₂O₃ também podem ser utilizados, como é o caso dos óxidos de alumínio, cério, cobre, etc. (LANG *et al.*, 2015).

O catalisador sofre uma gradual desativação, conseqüente da ação de agentes contaminantes (sais inorgânicos, compostos sulfúricos, boro e fósforo) que podem estar presentes no gás de síntese. Com isso, o tempo de vida útil varia em torno de 3 a 5 anos (PAL *et al.*, 2018).

O método convencional para a obtenção de um catalisador HTS é através da coprecipitação (DUFOUR *et al.*, 2013). Ao adquirir comercialmente o catalisador de ferro e cromo encontra-se na forma desativada. A ativação do catalisador pode ser realizada através da redução parcial (Reação 28 e 29) da hematita (Fe₂O₃) para magnetita (Fe₃O₄) utilizando a corrente de gás do processo para ativar o catalisador, convertendo também o CrO₃ presente no catalisador em Cr₂O₃ (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010). O óxido de cromo é adicionado como um estabilizante estrutural, evitando a redução excessiva da magnetita, que

representa a fase ativa, e conseqüentemente, a redução da atividade do catalisador (DUFOR *et al.*, 2014).



Para evitar a redução excessiva até FeO ou ferro metálico, o fator de redução (FR) do gás reagente deve ser inferior a 1,2. Valores superiores a 1,6 indicam que há excesso de redução. O fator pode ser controlado pelo ajuste da composição do vapor na corrente de gás de síntese, assim como demonstrado na Reação 30 (PAL *et al.*, 2018).

$$FR = \frac{[CO] + [H_2]}{[CO_2] + [H_2O]} \quad (30)$$

Outro fator importante de ser controlado durante as reações de alta temperatura é a razão molar entre S/CO. Quando é utilizado um baixo valor desta relação, podem ocorrer reações paralelas indesejadas, como formação de íon metálico, metanação e deposição de carbono. O tempo de contato recomendado para a reação é de 3 a 9 s (SAEIDI *et al.*, 2017).

Com o propósito de evitar os problemas ambientais conseqüentes do indevido descarte do cromo, muitos estudos recentes analisam diversas potenciais alternativas para substituir tal promotor, sem prejudicar a conversão e a seletividade do catalisador (MESHKANI; REZAEI, 2015). Catalisadores de cobalto-molibdênio são utilizados para temperaturas superiores a 350 °C e apresentam a característica de serem tolerantes ao enxofre (SAEIDI *et al.*, 2017).

Apesar da extensa variedade de estudos sobre catalisadores de alta temperatura, a funcionalização dos catalisadores Fe/Cr ainda carece de informações, sendo que, quase não há informações sobre a superfície do catalisador (ZHU; WACHS, 2016).

2.3.2. Catalisadores de baixa temperatura (LTS)

As reações com LTS ocorrem na faixa de temperatura entre 190 e 250 °C, com catalisadores compostos por CuO, ZnO e Al₂O₃/Cr₂O₃. Esses catalisadores apresentam elevada seletividade e conversão, alcançando uma concentração final de 0,1% de CO na saída do reator. O tempo de vida médio para um catalisador LTS é, na média, entre 2 e 3 anos (PAL *et al.*, 2018).

A composição típica destes catalisadores é 68-73% ZnO, 15-20% CuO, 9-14% Cr₂O₃, 2-5% óxidos de Mn, Al, Mg; e 32-33% CuO, 34-53% ZnO, 15-33% Al₂O₃ (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010).

Os cristais metálicos de cobre presentes no catalisador apresentam a função de espécies ativas, enquanto o ZnO e o Cr₂O₃ são responsáveis pelo suporte estrutural, e o Al₂O₃ pela dispersão e minimização do encolhimento dos pellets do catalisador (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010).

Os catalisadores de Zn/Cu apresentam elevada sensibilidade à temperatura, além de propriedade pirofóricas quando expostos ao ar. Além disso, são intolerantes à compostos com enxofre, halogênios e carbonos insaturados, requisitando um protetor contra tais contaminantes. Um agente protetor do cobre é o ZnO, que evita o envenenamento por enxofre (PAL *et al.*, 2018). Para evitar a contaminação do catalisador, um leito de ZnO é comumente empregado antes do reator de *shift* (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010).

Assim como os catalisadores de alta temperatura, os de baixa temperatura também necessitam de uma etapa prévia de ativação, que consiste em expor o catalisador à corrente de vapor com hidrogênio. Nesta etapa, o CuO é reduzido à Cu, como apresentado na Equação 31,

a seguir. Como a reação de redução é exotérmica, o catalisador deve ser exposto a temperaturas inferiores à 220 °C, evitando, assim, a sintetização do catalisador (SAEIDI *et al.*, 2017).

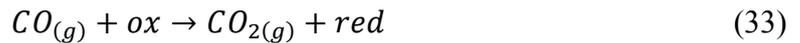
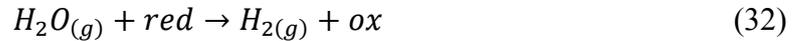


2.3.3. Cinética da reação

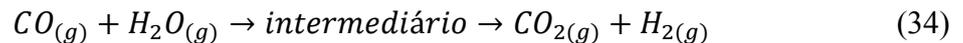
A avaliação da cinética da reação permite que a taxa da reação seja estipulada, assim como, o projeto de novos reatores. As expressões cinéticas podem ser elaboradas, basicamente, de duas formas, a modelagem da micro-cinética ou adotando um método empírico (macro-cinética). A análise da micro-cinética é baseada no conhecimento de todas as etapas e reações que envolvem o processo, inclusive suas respectivas energias de ativação. Esse método trata-se de uma análise minuciosa dos fenômenos químicos da reação, possibilitando estimar a cobertura da superfície, a ordem da reação e a entalpia de ativação, no entanto, exige um intenso esforço computacional. Os métodos empíricos, por sua vez, baseiam-se em resultados experimentais, geralmente expressos em função da lei de Arrhenius, fornecendo uma fácil forma de prever o comportamento da reação, além de exigir menos computacionalmente (SMITH *et al.*, 2010).

2.3.3.1. Modelos micro-cinéticos

Os mecanismos micro-cinéticos da reação WGS empregando catalisadores de metais óxidos podem ser divididos em duas categorias: regenerativo e associativo. O mecanismo regenerativo, ou redox, supõe que as reações ocorrem devido a um ciclo de oxidação-redução na superfície do catalisador, como apresentado nas Equações 32 e 33 (SAEIDI *et al.*, 2017).



O mecanismo associativo trata-se de um modelo de adsorção-dessorção no qual a interação entre os adsorbatos formam um adsorbato intermediário, que é decomposto formando o H₂ e o CO₂, assim na Reação 34 (SMITH *et al.*, 2010).



Apesar de muitos autores apoiarem este mecanismo, ainda não há evidência da natureza do intermediário formado. Supõe-se que formato e intermediários de carboxila são os intermediários mais prováveis (SAEIDI *et al.*, 2017).

O mecanismo regenerativo é predominante para modelar a cinética das reações HTS, no qual o Fe²⁺ sofre oxidação pela água para Fe³⁺, e o Fe³⁺ sendo reduzido pelo CO (ZHU; WACHS, 2016). Para as reações WGS-LTS, tanto o mecanismo regenerativo como o associativo são utilizados por diversos autores (SMITH *et al.*, 2010).

Diversos autores utilizaram estudos com cristais de cobre para ilustrar o mecanismo da reação de WGS. Ovesen *et al.* (1992) elaborou um modelo com 8 etapas baseado no mecanismo de óxido-redução da superfície. Os autores concluíram que o Cu (110) apresentou maior sensibilidade à estrutura da reação que o Cu (111). Wang *et al.* (2003) analisou as propriedades cinéticas tanto da reação direta como da reação reversa e sustentou o mecanismo de oxido-redução para reações à baixas temperaturas, concluindo que a dissociação da água representa a etapa controladora. Rhodes *et al.* (1995) apresentaram a possibilidade de a reação

de redução ocorrer, no entanto, não validaram a reação de oxidação. Waugh (1999) sustentou o mecanismo regenerativo, questionando a abordagem do mecanismo associativo.

Rhodes *et al.* (1995) abordou o mecanismo associativo Cu-Cromita como um processo Langmuir Hinshelwood, concluindo que o intermediário formado é proveniente de formatos. A reação ocorre tanto na fase gasosa quanto na superfície, onde a reação entre hidroxilas ou monóxidos de carbono produz formato. A formação do intermediário hidroxila é dada pela decomposição da água, enquanto a produção de formato ocorre pela redução tanto do adsorbato como do monóxido de carbono (SAEIDI *et al.*, 2017).

Ácido fórmico foi proposto como intermediário por Grenoble *et al.* (1981), baseando-se no fato de que a principal rota de decomposição do ácido fórmico envolve tanto os reagentes como os produtos da reação water-gas shift. Segundo Ovesen *et al.* (1996), o modelo da micro-cinética de 8 etapas, proposto em 1992, adicionando mais 3 novas etapas, levando em consideração o mecanismo de formação de formato, sendo que o mecanismo é insignificante para baixas pressões, mas relevante em altas pressões. Além disso, os autores concluíram que as etapas de oxidação de CO e dissociação da água representaram as taxas limitantes da análise. Botes (2007) empregou os dados provenientes da SASOL em três mecanismos diferentes, obtendo que o melhor ajuste aos dados foi dado pelo mecanismo associativo de formato. Para as regiões de baixa temperatura, Fishtik e Dutta (2002) obtiveram que o formato e o mecanismo associativo são dominantes, enquanto o mecanismo regenerativo é dominante em altas temperaturas.

Estudos da resposta da reação WGS em regime transiente foram realizados por Salmi *et al.* (1989). Os autores descobriram que H₂ era lentamente liberado, contradizendo o que era previsto pelo mecanismo associativo. Com isso, os autores propuseram um mecanismo incluindo tanto o associativo como o regenerativo. Hakkarainen *et al.* (1994) obtiveram que o mecanismo de reação se comporta de forma distinta para catalisadores de Fe/Cr e Co/Mo. Estudos do estado estacionário e transiente para as reações de alta temperatura foram realizados por Keiski *et al.* (1996) concluindo que as etapas de adsorção do CO, dessorção do CO₂ e formação de H₂ representam as taxas determinantes dos estudos em período transiente.

O mecanismo associativo adotando a carboxila como intermediário foi proposto por Gokhale *et al.* (2008) baseados nos estudos com Cu(111). Os autores concluíram que as espécies de formatos são não reativos e em altas temperaturas contribuem com o bloqueio do sítio ativo, justificando a perda de atividade com o aumento da concentração de CO₂. Mao *et al.* (2008) reportou que o mecanismo associativo com formato como intermediário apresenta baixa probabilidade de ocorrer, enquanto o da carboxila e o mecanismo redox possuem elevada probabilidade em catalisadores de cobre. Estudos em baixa temperatura com catalisador Pt(111) foram conduzidos por Grabow *et al.* (2008), concluindo que o mecanismo da carboxila apresenta um melhor ajuste quando comparado com o mecanismo do formato. Tang *et al.* (2009) apontaram que os mecanismos carboxila e redox apresentaram melhores resultados que os mecanismos formato e associativo.

Consequentemente, não é possível concluir qual mecanismo representa as reações de WGS, já que diversos autores apresentaram conclusões divergentes. Com isso, para simular a micro-cinética da reação de *water-gas shift*, a cinética com etapas elementares pode ser aplicada. O modelo micro-cinético de 18 etapas para catalisadores de Cu(111) é dado por Callaghan *et al.* (2003), apresentadas na Tabela 4, onde E_a representa a energia de ativação da reação e K_0 a constante de equilíbrio de dessorção/adsorção.

Tabela 4 - Modelo micro cinético para a reação direta WGS com catalisador Cu(111).

Reação	Etapa Elemental	Ea (kJ/mol)	K_0 dessorção/adsorção (1/atm.s) Surface reaction (1/s)
1	$CO + S \leftrightarrow CO \cdot S$	0	$1,5 \times 10^6$
2	$H_2O + S \leftrightarrow H_2O \cdot S$	0	$1,0 \times 10^6$
3	$H_2O \cdot S + S \leftrightarrow OH \cdot S + H \cdot S$	106,27	$1,0 \times 10^{13}$
4	$CO \cdot S + O \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + S$	44,769	$1,0 \times 10^{13}$
5	$CO \cdot S + OH \cdot S \leftrightarrow HCOO \cdot S + S$	0	$1,0 \times 10^{13}$
6	$OH \cdot S + S \leftrightarrow O \cdot S + H \cdot S$	64,852	$1,0 \times 10^{13}$
7	$CO \cdot S + OH \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H \cdot S$	0	$1,0 \times 10^{13}$
8	$HCOO \cdot S + S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H \cdot S$	5,858	$1,0 \times 10^{13}$
9	$HCOO \cdot S + O \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + OH \cdot S$	17	$1,0 \times 10^{13}$
10	$H_2O \cdot S + O \cdot S \leftrightarrow 2OH \cdot S$	121	$1,0 \times 10^{13}$
11	$H_2O \cdot S + H \cdot S \leftrightarrow OH \cdot S + H_2 \cdot S$	110,04	$1,0 \times 10^{13}$
12	$OH \cdot S + H \cdot S \leftrightarrow O \cdot S + H_2 \cdot S$	5,439	$1,0 \times 10^{13}$
13	$HCOO \cdot S + OH \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H_2O \cdot S$	3,766	$1,0 \times 10^{13}$
14	$HCOO \cdot S + H \cdot S \leftrightarrow CO_2 \cdot S + H_2 \cdot S$	61,086	$1,0 \times 10^{13}$
15	$CO_2 \cdot S \leftrightarrow CO_2 + S$	22,18	$4,0 \times 10^{12}$
16	$H \cdot S + H \cdot S \leftrightarrow H_2 \cdot S + S$	64,015	$1,0 \times 10^{13}$
17	$H_2 \cdot S \leftrightarrow H_2 + S$	23,01	$6,0 \times 10^{12}$
18	$H \cdot S + H \cdot S \leftrightarrow H_2 + 2S$	64,015	$6,0 \times 10^{12}$

S é o sítio desocupado e $X \cdot S$ é a espécie X adsorvida.

Fonte: Callaghan et al. (2003), Fishtik e Dutta (2002)

2.3.3.2. Modelos macro-cinéticos

Devido à função da reação de shift em diversos processos químicos, principalmente na síntese de amônia, existem inúmeros modelos cinéticos disponíveis na literatura do assunto. Normalmente, o mecanismo associativo é atribuído ao modelo de Langmuir Hinshelwood. Na Tabela 5 estão alguns dos modelos utilizados para reações de *water-gas shift* de alta temperatura, em que k é a constante cinética da reação e K_i constante de adsorção do componente i (SMITH *et al.*, 2010).

A constante de equilíbrio da reação de WGS varia em função da temperatura, e para isso são necessárias diversas abordagens para estimar tal parâmetro na temperatura de operação desejada. Twigg (1989) obteve os valores da constante de equilíbrio para uma faixa de temperatura de 200 °C a 1199 °C. Na Tabela 6 estão reunidos os valores da constante de equilíbrio para as temperaturas de operação mais relevantes.

Tabela 5 - Modelos cinéticos para a reação de WGS-HTS.

Nome do Modelo	Expressão Cinética
Kodama et al.	$r = \frac{k \left[[CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right]}{\left(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2] \right)}$
Langmuir Hinshelwood Model	$r = \frac{k K_{CO} K_{H_2O} \left[[CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right]}{\left(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2] \right)^2}$
Oxidation Reduction Model	$r = \frac{k_1 k_2 \{ [CO][H_2O] - [CO_2][H_2]/K \}}{k_1 [CO] + k_2 [H_2O] + k_{-1} [CO_2] + k_{-2} [H_2]}$

Fonte: Adaptado de Smith et al., 2010

Twigg (1989) obteve a seguinte relação (Equação 35 e 36) para a estimativa da constante de equilíbrio:

$$K = \exp(Z(Z(0,63508 - 0,29353Z) + 4,1778) + 0,31688) \quad (35)$$

$$Z = \left(\frac{1000}{T}\right) - 1, T \text{ (K)} \quad (36)$$

Tabela 6 - Constante de equilíbrio em função da temperatura.

T(°C)	200	250	300	350	400	450	500	550
K	210,82	83,956	38,833	20,303	11,723	7,3369	4,9035	3,4586

Fonte: Twigg (1989)

A constante de equilíbrio também pode ser calculada através da termodinâmica, de acordo com a Equação 37.

$$\ln(K) = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \ln(T) + 5,44 \times 10^{-4}T - 1,125 \times 10^{-7}T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (37)$$

2.3.4. Influência da composição do gás de alimentação

O gás de alimentação da reação WGS normalmente é produzido por uma etapa prévia de gaseificação, e é composto por diferentes substâncias, dependendo do material gaseificado e das condições do processo. A composição típica para o gás de síntese proveniente da

gaseificação são misturas de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 , que variam suas concentrações de acordo com as condições operacionais.

Estudar a influência da relação molar de S/CO no gás de alimentação é fundamental para evitar que diversas reações paralelas ocorram, produzindo uma série de produtos indesejados, além de carbono e/ou metano. (XUE; KEEFFE; ROSS, 1996).

Caso as condições da reação de WGS favoreçam tais reações paralelas, uma série de problemas podem ocorrer, como a desativação do catalisador pela deposição de carbono sobre o leito catalítico e aumento da perda de carga pela deposição de carbono ao longo da tubulação.

Xue et al. (1996) calculou a composição de equilíbrio para diferentes relações molares de S/CO em função da temperatura. O resultado obtido aponta que, para baixas relações molares e baixas temperatura há maior formação de carbono. No entanto, para relações molares maiores que 2 e temperaturas superiores a $230\text{ }^\circ\text{C}$ o risco de formação de carbono diminuiu consideravelmente. A presença de CO_2 na alimentação não afetou o equilíbrio termodinâmico

Maroño et al. (2010) avaliou a influência de duas composições diferentes de gás de síntese na conversão de CO e na produção de H_2 , aplicando um catalisador HTS Fe-Cr. Os autores observaram que para temperaturas superiores à $350\text{ }^\circ\text{C}$, a composição do gás de alimentação apresentou pouca influência na conversão de CO , atingindo um valor máximo de 93% para a temperatura de $380\text{ }^\circ\text{C}$. No entanto, a composição afetou na produção de H_2 , podendo estabelecer uma correlação entre o teor de hidrogênio na entrada e na saída da reação para cada temperatura.

Lang et al. (2017) avaliaram a influência da relação molar de S/CO para a temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ na conversão de CO e produção de H_2 . Os resultados apontaram que, com o aumento da relação molar, tanto a conversão de CO como a produção de H_2 aumentaram. Além disso, não foi observada a produção de CH_4 .

Shin et al. (2021) estudou a influência de diferentes concentrações de CO₂ presentes em gás de síntese sintético na reação de alta temperatura de *water-gas shift*. No estudo foi utilizado como variável a relação R, dada pela Equação 38.

$$R = \frac{CO_2}{CO_2 + CO} \quad (38)$$

Os autores concluíram que para valores de R entre 0 e 0,25, a seletividade da reação de *shift* alcançou valores próximos a 1, para qualquer relação S/CO. Além disso, para valores de R superiores a 0,25, deve ser utilizada uma relação S/CO maior ou igual a 3 para evitar reações secundária, que envolvem formação de carbono e metano.

Patra e Sheth (2019) avaliaram a gaseificação de três biomassas diferentes seguido por um processo de limpeza e *shift* a alta temperatura do gás de síntese produzido. Com relação à reação de WGS, os autores concluíram que as maiores conversões de CO foram obtidas nas condições de maiores temperaturas, maior relação S/CO e menor velocidade espacial, atingindo um valor de 79%. Além disso, foi estudada a influência da concentração de oxigênio na reação de *shift*, concluindo que altas concentrações de O₂ (6% v/v com vazão igual ou superior a 15 mL/min) levam à desativação do catalisador de Fe/Cr, redução da produção de H₂, e aumento da produção de CO e CO₂.

2.3.5. Influência da presença de H₂S na alimentação

O enxofre é considerado como uma das principais impurezas para os catalisadores de WGS, responsável pela redução da atividade catalítica e de sua consequente desativação, sendo então, necessária sua remoção da corrente de alimentação.

Xue et al. (1996) realizou testes com catalisadores de baixa e alta temperatura quando expostos ao enxofre. Os catalisadores LTS, por serem extremamente sensíveis a este

contaminante, perderam completamente sua atividade, mesmo quando o traço de contaminante foi removido da alimentação. Os catalisadores HTS ao serem expostos ao contaminante, apresentaram uma perda de atividade proporcional à concentração de H₂S adicionada na alimentação. No entanto, diferente dos catalisadores LTS, ao remover o contaminante, a atividade dos catalisadores HTS retornou ao patamar inicial.

Chianese et al. (2015) avaliou a atividade de catalisadores de Fe-Cr quando expostos a H₂S. Os autores observaram que, com o aumento da concentração de contaminante, de 182 para 537 ppm, a conversão de CO diminuiu, devido à redução da atividade catalítica. Apesar disso, o catalisador apresentou uma boa resistência ao H₂S e recuperação da atividade catalítica após a remoção do contaminante da corrente.

2.4. DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Uma das principais preocupações de processos industriais que envolvem catalisadores heterogêneos é a desativação catalítica, ou seja, a perda de atividade catalítica e/ou seletividade em função do tempo de reação, resultando em altos custos para a substituição de tais catalisadores. Apesar de a desativação do catalisador ser inevitável em muitos processos, consequências drásticas podem ser evitadas, postergadas ou até desfeitas. Para isso, é necessário compreender o mecanismo de decaimento da atividade catalítica, prevenção à desativação e regeneração dos catalisadores (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

2.4.1. Mecanismos de desativação

Existem diversas formas de catalisadores sólidos sofrerem desativação, podendo ser classificados em seis principais mecanismos: (1) envenenamento, (2) incrustação, (3) degradação térmica, (4) vaporização e/ou lixiviação acompanhada de transporte da superfície catalítica ou partículas, (5) reações gás-sólido e/ou sólido-sólido, e (6) atrito/esmagamento.

Os mecanismos 1, 4 e 5 apresentam natureza química, enquanto os mecanismos 2 e 6 apresentam natureza mecânica, podendo então classificar os mecanismos de desativação entre processos químicos, mecânicos e térmicos (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015). A Tabela 7 apresenta os diferentes mecanismos de desativação comentados anteriormente, assim como uma breve definição dos mecanismos.

Tabela 7 - Mecanismo de desativação de catalisadores sólidos.

Mecanismo	Natureza	Descrição
Envenenamento		Forte quimissorção de espécies pelos sítios catalíticos, impossibilitando-os de realizar as reações
Vaporização	Química	Reação entre o vapor e o catalisador, produzindo compostos voláteis
Reações gás-sólido e sólido-sólido		Reação do gás, suporte, ou promotor com a fase catalítica, produzindo fase inativa
Incrustação		Deposição física de espécies sobre a superfície e poros do catalisador
Atrito/esmagamento	Mecânica	Perda de material catalítico devido à abrasão; e da área superficial devido ao esmagamento
Degradação térmica	Térmica	Perda de área superficial

Fonte: Adaptado de Argyle e Bratholomew., 2015

A Tabela 8 agrupa informações sobre diferentes processos da indústria química e quais os mecanismos de desativação prevalentes nestes processos, assim como, as consequências para o seguimento da produção.

Tabela 8 - Principais mecanismos de desativação e consequências para os processos.

Processo	Catalisador	Mecanismo de desativação	Tempo para desativação	Método para regeneração	Consequências para o processo
Reforma catalítica	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Coqueificação	Meses	Combustão do coque	Fixação do leito, vibração da operação
<i>Water-gas shift</i>	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Envenenamento (S, Cl)	Anos	-	Purificação da alimentação
Reforma a vapor	Ni/Al ₂ O ₃	Coqueificação	-	Combustão do coque	Aumentar a alimentação de vapor
		Envenenamento (H ₂ S, As, HCl)	Anos	-	Purificação da alimentação
Reforma a seco	Ni	Coqueificação	-	Combustão do coque	Aumentar a alimentação de vapor

Fonte: Adaptado de Moulijn et al., 2001

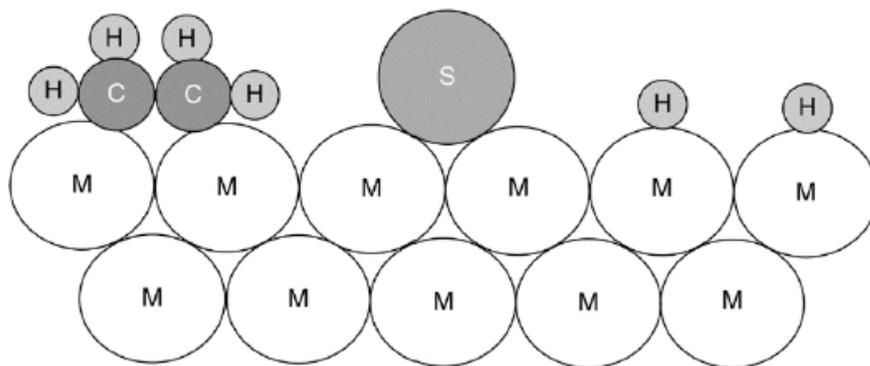
2.4.1.1. Envenenamento

O envenenamento do catalisador é definido pela forte quimissorção de reagentes, produtos, ou impurezas nos sítios ativos. Logo, para que uma espécie seja considerada um contaminante, deve ser levado em consideração a força de adsorção relativa às demais espécies que competem pelos sítios ativos do catalisador. Uma vez que o contaminante sofre adsorção, este pode impactar em mudanças na estrutura eletrônica ou geométrica da superfície. O envenenamento pode ser reversível ou irreversível, no entanto, na maioria dos casos, a contaminação é irreversível, como é o caso do envenenamento da maioria dos metais pelo enxofre (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Os contaminantes podem ainda ser adicionados propositalmente, tanto para moderar a atividade e/ou alterar a seletividade de catalisadores novos, ou ainda, para aumentar o desempenho de um produto que será reprocessado cataliticamente. (MOULIJN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2001).

Existem diversos mecanismos possíveis pelos quais o contaminante é capaz de afetar a atividade catalítica. Tomando o exemplo da Figura 3, que representa a contaminação por enxofre na reação de hidrogenação do etileno sobre a superfície de um metal. Primeiro, o enxofre bloqueia o sítio ativo ocupando um espaço três ou quatro vezes maior. Segundo, devido à forte ligação química formada, há uma alteração na camada eletrônica na vizinhança dos átomos metálicos, modificando a capacidade de adsorção e dessorção das moléculas de reagentes. Um terceiro possível efeito é uma reestruturação da superfície metálica devido à elevada força de adsorção do contaminante, possivelmente resultando em drásticas mudanças das propriedades catalíticas. Além disso, o contaminante pode bloquear o acesso entre os reagentes adsorvidos, e também, impedir ou reduzir a difusão dos reagentes sob a superfície (BARTHOLOMEW, 2001).

Figura 3 - Contaminação por enxofre da reação de hidrogenação do etileno.



Fonte: Bartholomew, 2001

A Tabela 9 agrupa alguns dos contaminantes mais comuns para diferentes catalisadores utilizados em diversos processos, como as reações de craqueamento, reforma a vapor, síntese da amônia e síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela 9 - Contaminantes mais comuns para diversas aplicações.

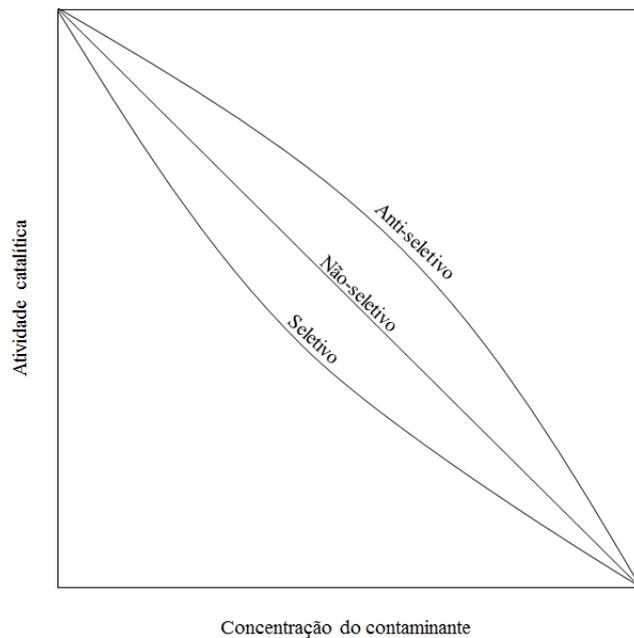
Catalisador	Reação	Contaminante
Sílica-alumina, zeólitas.	Craqueamento	Bases orgânicas, hidrocarbonetos, metais pesados.
Níquel, platina, paládio.	Hidrogenação/ desidrogenação	Compostos de S, P, As, Zn, Hg, haletos, Pb, NH ₃ , C ₂ H ₂ .
Níquel	Reforma a vapor do metano, nafta.	H ₂ S, As
Ferro, rutênio	Síntese de amônia	O ₂ , H ₂ O, CO, S, C ₂ H ₂ , H ₂ O
Cobalto, ferro	Síntese de Fischer-Tropsch	H ₂ S, COS, As, NH ₃ , carbonilas metálicas
Metais nobres e zeólitas	Hidrocraqueamento	NH ₃ , S, Se, Te, P
Prata	Oxidação do etileno para óxido de etileno	C ₂ H ₂
Platina, paládio, cobalto e sulfetos de molibdênio	Oxidação do CO e hidrocarbonetos, hidrotratamento de resíduos	Pb, P, Zn, SO ₂ , Fe, Asfaltenos, compostos nitrogenados, Ni, V

Fonte: Argyle et al., 2015

A seletividade de um contaminante em relação ao sítio ativo do catalisador pode ser classificada como seletiva, não seletiva e anti-seletiva. O envenenamento seletivo é caracterizado pela adsorção preferencial do contaminante pelos sítios ativos desde as baixas concentrações. O envenenamento anti-seletivo representa uma resistência inicial à adsorção

dos contaminantes em baixa concentração. Por fim, a contaminação não seletiva demonstra que há uma perda de atividade proporcional à concentração de contaminante adsorvido. A Figura 4 ilustra a atividade catalítica como função da concentração do contaminante. A Tabela 10 agrupa alguns parâmetros importantes para avaliar a desativação de catalisadores causada por algum contaminante (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

Figura 4 - Representação da atividade em função da concentração de contaminante.



Fonte: Adaptado de Argyle e Bartholomew., 2015

Tabela 10 - Parâmetros importantes para a avaliação do envenenamento do catalisador.

Parâmetro	Definição
Atividade	Taxa de reação relativa ao tempo inicial ($t=0$)
Suscetibilidade	Valor negativo do coeficiente angular do gráfico de atividade em função da concentração
Toxicidade	Relação entre a suscetibilidade de um catalisador por dois contaminantes distintos
Resistência	Inverso da taxa de desativação. Propriedade que determina a velocidade de desativação do catalisador
Tolerância	Atividade do catalisador no ponto de saturação do contaminante

Fonte: Adaptado de Argyle e Bratholomew., 2015

2.4.1.2. *Incrustação, coqueificação e deposição de carbono*

O fenômeno da incrustação é definido como a deposição de carbono ou hidrocarbonetos na superfície do catalisador, resultando no bloqueio dos sítios ativos e, conseqüentemente, na perda de atividade catalítica. A natureza química deste resíduo atua de forma semelhante à polimerização por condensação na superfície do catalisador, formando estruturas poliméricas que inviabilizam o contato dos reagentes com os sítios ativos. A formação de coque pode ser suficientemente grande para gerar macromoléculas que são capazes de bloquear completamente o acesso aos poros do catalisador (BUTT, 1984, p. 14). O carbono, em sua maioria, é proveniente do desproporcionamento do CO, enquanto que o coque é gerado através da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos, composto, principalmente, por hidrocarbonetos pesados polimerizados (ARGYLE; BARTHOLOMEW, 2015).

As reações catalíticas que produzem carbono ou coque podem ser classificadas como sensíveis ou não ao coque. Nas reações sensíveis ao coque, o coque não reagido se deposita sobre os sítios ativos, conduzindo à redução da atividade. Enquanto que nas reações insensíveis, o precursor do coque formado sobre a superfície do sítio ativo é rapidamente removida pelo hidrogênio (ou qualquer outro agente gaseificante). Como exemplo de reações sensíveis tem-se o craqueamento catalítico e a hidrogenólise, enquanto que, os exemplos de reações insensíveis ao coque são a síntese de Fischer-Tropsch, reforma catalítica e síntese do metanol (MENON, 1990).

A desativação do catalisador ocasionada pela incrustação de coque pode ocorrer de duas formas, através da sobreposição dos sítios ativos e bloqueio dos poros. A desativação resultante pela sobreposição dos sítios ativos ocorre quando tanto a reação catalítica quanto a de coqueificação apresentam mecanismos semelhantes, e quanto maior a densidade de sítios, maior é a efetividade da desativação. Quando a reação catalítica e a de coqueificação não são concorrentes pelo mesmo sítio, a desativação por incrustação ocorre somente por bloqueio dos poros (BOSKOVIC; BAERNS, 2004, p. 483).

2.4.1.3. *Degradação térmica e sinterização*

A degradação térmica, de acordo com Argyle et al. 2015, é resultado de três fenômenos: “(1) perda da área superficial catalítica devido ao crescimento cristalino da fase catalítica, (2) perda da área do suporte causado pelo colapso do suporte e da área superficial catalítica devido ao colapso dos poros nos cristalitos da fase ativa, (3) transformação química da fase catalítica em fase não catalítica”. Os dois primeiros fenômenos correspondem ao processo de sinterização, que pode ocorrer tanto nos catalisadores metal suportados como nos catalisadores não suportados, enquanto que o último fenômeno trata-se de uma transformação sólido-sólido.

Existem três principais mecanismos de crescimento dos cristalitos metálicos: migração dos cristalitos, migração atômica, e transporte de vapor (para altas temperaturas). De forma

geral, a migração dos cristalitos sobre a superfície do suporte do catalisador causa a colisão e a coalescência da fase ativa. A migração atômica representa o desprendimento dos átomos metálicos dos cristalitos, seguido pelo respectivo transporte sobre o suporte do catalisador, e, por fim, a captura por cristalitos maiores (FORZATTI; LIETTI, 1999).

Diversos fatores podem influenciar na sinterização, como a temperatura, atmosfera, tipo de metal, dispersão do metal, promotores/impurezas, e área superfície, textura, e porosidade do suporte. Os principais fatores impactantes e suas respectivas consequências estão agrupados na Tabela 11.

Tabela 11 - Fatores que impactam na sinterização de catalisadores.

Fator impactante	Consequência
Temperatura	A taxa de sinterização é exponencialmente dependente da temperatura
Atmosfera	As taxas de sinterização são maiores para metais nobres em O ₂ do que em H ₂ , e maiores para H ₂ quando em relação ao N ₂
Tipo de metal	Ordem decrescente de estabilidade em H ₂ é Ru > Ir ≈ Rh > Pt. Termoestabilidade em O ₂ é uma função de (1) volatilidade do óxido metálico e (2) força da interação óxido metálico-suporte
Suporte	Interações metal-suporte são fracas, com algumas exceções. A termoestabilidade de um metal decresce com a seguinte ordem de suportes: Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > carbono
Promotores	Alguns aditivos diminuem a mobilidade atômica (C, O, CaO), outros aumentam a mobilidade atômica (Pb e Bi). Óxidos de Ba, Ca, ou Sr reduzem a taxa de sinterização

Fonte: Adaptado de Argyle e Bratholomew., 2015

A temperatura é um parâmetro que influencia diretamente na sinterização. Em baixas temperaturas, há a tendência de a migração atômica ser beneficiada, já que a maior difusividade dos átomos e o menor tamanho dos *clusters* facilitam o processo. Em altas temperaturas, a energia térmica é capaz de mover os cristalitos maiores, dificultando a migração atômica e dos cristalitos menores. Uma forma de estimar a mobilidade dos átomos e dos cristalitos, logo, de evitar a sinterização, é através do cálculo das temperaturas de Hüttig e Tamman (Equações 39 e 40, respectivamente), que se baseiam diretamente na temperatura de fusão. Ao atingir a temperatura de Hüttig, os átomos dispersos passam a ter mobilidade. Ao alcançar a temperatura de Tamman, os cristalitos também exibem mobilidade. Por fim, na temperatura de fusão a mobilidade é tão intensa que é observado comportamento de estado líquido. No entanto, a temperatura de fusão nem sempre é bem definida. Alguns óxidos metálicos iniciam a decomposição antes da temperatura de Hüttig e Tamman (MOULIJN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2001).

$$T_{Hüttig} = 0,3T_{melting} \quad (39)$$

$$T_{Tamman} = 0,5T_{melting} \quad (40)$$

Os processos de sinterização, geralmente, apresentam uma cinética lenta e são irreversíveis ou difíceis de serem revertidos. Portanto, a sinterização é um fenômeno que é evitado, em vez de ser tratado.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a conversão de CO e produção de H₂ da reação de *water-gas shift* de alta temperatura utilizando catalisador comercial de ferro-cromo.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

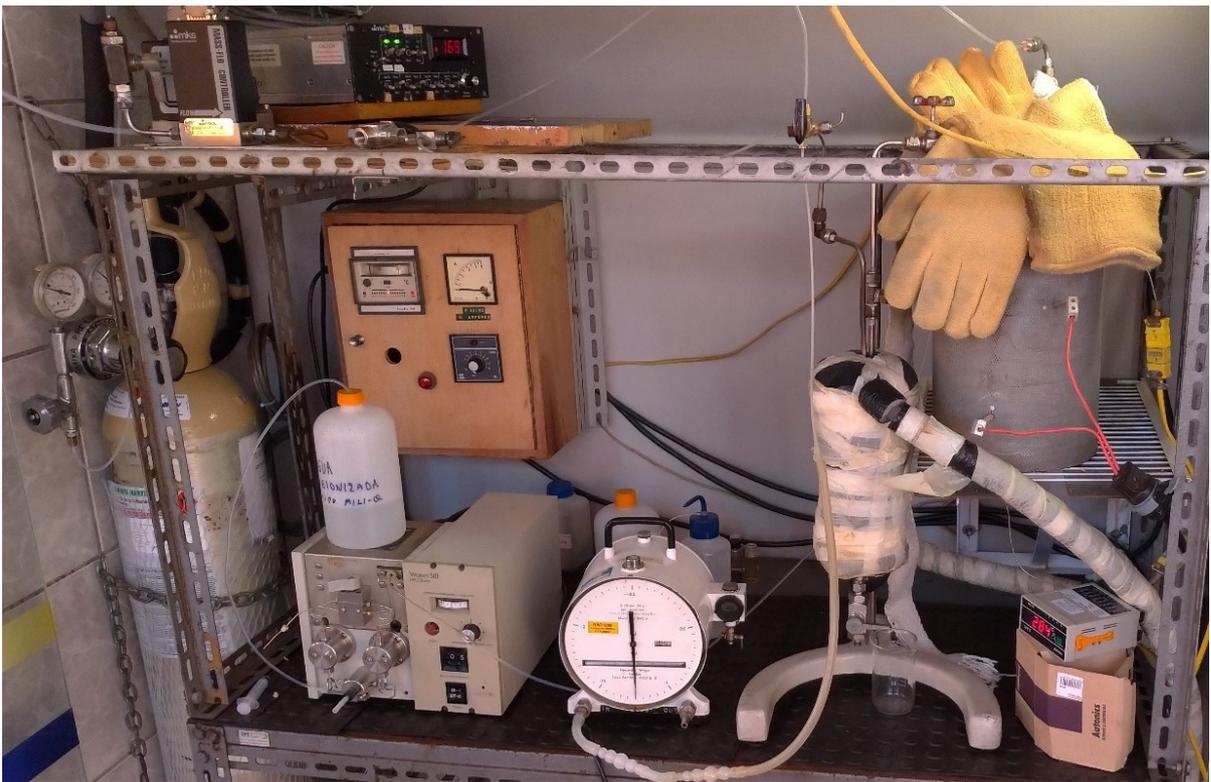
- Observar a influência da composição do gás de alimentação da reação na conversão de CO;
- Avaliação da variação da velocidade espacial, relação vapor/CO e tempo de reação na conversão de CO;
- Estimativa da perda de estabilidade do catalisador ao longo do tempo de reação;
- Realizar ensaios com diferentes tamanhos de catalisador.

4. METODOLOGIA

4.1. PROCESSO PARA AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DA REAÇÃO

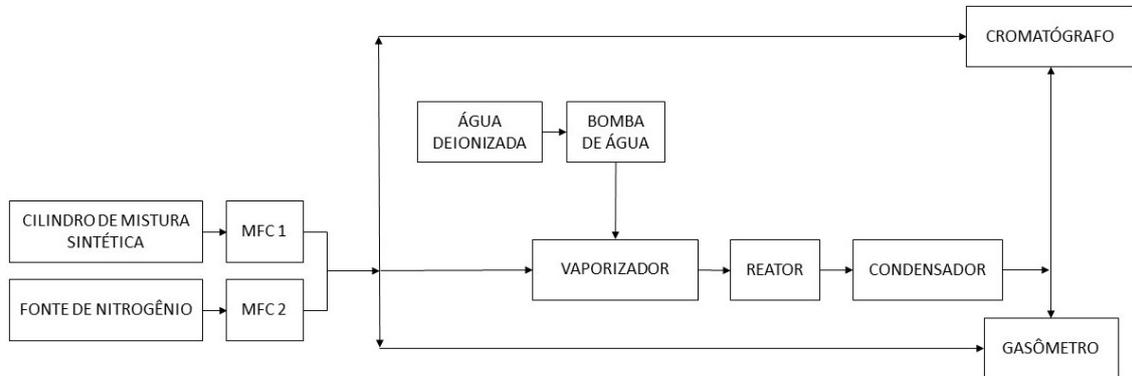
O processo utilizado para realizar os testes cinéticos dos catalisadores de *shift* (Figura 5) foi disponibilizado pelo laboratório de partículas do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do estado de São Paulo (IPT). A Figura 6 representa o diagrama de blocos do processo utilizado.

Figura 5 - Representação do processo utilizado para os ensaios de shift.



Fonte: Autor

Figura 6 - Diagrama de blocos do processo.



Fonte: Autor

4.1.1. Controladores de vazão e condicionamento do gás de alimentação

O controle da vazão de gás sintético e de nitrogênio foi realizado utilizando os dois controladores de fluxo MKS. O controlador de gás sintético possui uma faixa de trabalho de 0 a 1000 sccm, e o de gás nitrogênio apresenta um faixa de trabalho de 0 a 500 sccm.

Além dos controladores de fluxo, também foi utilizado um painel para ajustar a vazão de gás desejada. Foi realizada uma curva de calibração para ajustar o valor indicado pelo painel à vazão volumétrica do gás desejada. Para isso, utilizou-se um gasômetro.

Uma bomba HPLC Waters 501 foi utilizada para bombear água deionizada, que é misturada com a mistura sintética de gás no pré-aquecedor, mantido sob 200 °C, antes de entrar no reator.

4.1.2. Descrição do reator

Na Figura 7 estão representados: (A) O pré-aquecedor em U com diâmetro interno de 1/5 pol (12,7 mm) e comprimento de 600 mm recheado com esferas de quartzo de 0,4 mm de diâmetro; (B) o reator, que será mais detalhado a seguir, na mesma seção; (C) condensador/separador construído em aço inox com volume de 132 mL.

Figura 7 - Representação do pré-aquecedor, reator e condensador.



Legenda: A (cor vermelha) representa o pré-aquecedor; B (cor azul) representa o reator; C (cor verde) representa o condensador/separador.

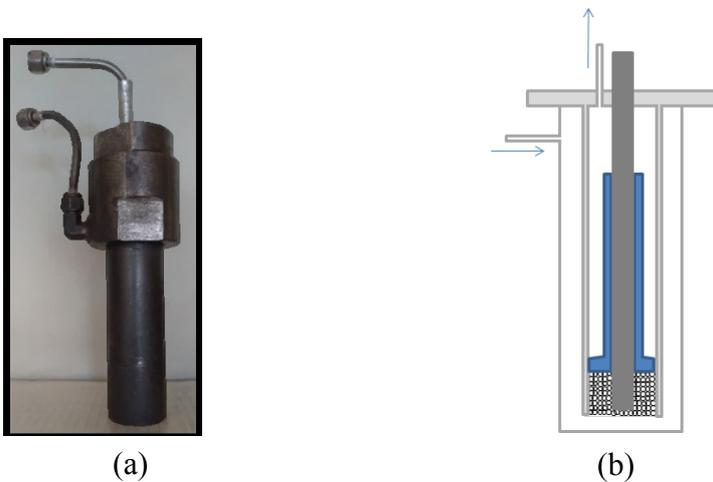
Fonte: Autor

A Figura 8 apresenta o reator utilizado para realizar os testes catalíticos, que possui 145 mm de comprimento, 15,36 mm de diâmetro interno e no centro há uma haste para inserção do termopar com 4,95 mm de diâmetro. O catalisador é posicionado na parte interna do reator e um suporte é alocado sobre o leito para evitar o excesso de fluidização.

Os gases entram pela camisa do reator, e percorrem o leito no sentido vertical ascendente, saindo, então, pela saída no topo do reator, seguindo para o condensador. A geometria do reator permite que os produtos troquem calor com os reagentes no topo do reator.

A temperatura do reator é controlada utilizando dois termopares, o primeiro inserido no interior do reator, e o segundo é posicionado no forno de aquecimento do reator. Para realizar o aquecimento do reator emprega-se um gás inerte, no caso, o nitrogênio.

Figura 8 – Reator utilizado para os ensaios.



Legenda: (a) representa uma imagem do reator utilizado; (b) representa um esquema da entrada/saída dos gases.

Fonte: Autor

4.1.3. Tratamento dos gases da saída do reator

Os gases da saída do reator foram resfriados por um banho ultratermostático microprocessado com circulador Quimis e analisados em um cromatógrafo gasoso HP 5890 series II (Figura 9) equipado com detector TCD, operando com um conjunto Agilent J&W Select Permanent Gasses Columns, que consiste em duas colunas cromatográficas em paralelo. A primeira é a coluna PoraBOND Q, para analisar solventes voláteis e hidrocarbonetos. A segunda é a coluna CP-Molsieve 5Å, que apresenta alta eficiência na separação de gases permanentes (AGILENT, 2022). Foi utilizado gás hélio como gás de arraste, com uma vazão de 30 mL/min. A temperatura inicial de análise da coluna foi de

40 °C, mantendo-se por dois minutos, seguido por uma rampa de aquecimento de 20 °C/min até a temperatura de 200 °C. A temperatura do detector foi mantida constante em 220 °C.

Figura 9 - Cromatógrafo gasoso utilizado para analisar a composição do gás após reação.



Fonte: Autor

4.2. MISTURAS DE GASES SINTÉTICOS

Para realizar os ensaios de *shift*, foram estudadas, em artigos científicos, diferentes composições para gases obtidos após uma etapa de reforma a vapor, que é o processo prévio à reação de *water-gas shift*. Além disso, foram levadas em consideração as composições de gases sintéticos utilizados por diferentes autores em diversos artigos científicos sobre o assunto, que podem ser encontrados no Apêndice A.

Com isso, foram adquiridas três misturas de gases sintéticos com composições distintas. As frações de cada um dos componentes foram escolhidas com o propósito de estudar a influência de alguns destes na conversão da reação de *shift*. Como descrito na seção 2.3.4, sobre a influência da composição da mistura gasosa na reação de deslocamento, os teores de monóxido de carbono e de metano podem impactar diretamente na síntese de produtos não desejados, ou até, na desativação do catalisador.

A Tabela 12 apresenta a composição das três misturas que foram utilizadas para a realização do estudo.

Tabela 12 - Composições das misturas de gases sintéticos.

	H₂ (%)	CO (%)	CO₂ (%)	CH₄ (%)
Mistura 1 (M1)	39,99	40,01	20,01	0,000
Mistura 2 (M2)	39,97	26,52	28,49	5,021
Mistura 3 (M3)	26,46	39,99	28,55	5,003

Fonte: Autor

4.3. CATALISADOR UTILIZADO PARA A REAÇÃO

O catalisador de alta temperatura utilizado para o desenvolvimento do presente trabalho foi uma amostra disponibilizada pela Clariant (Figura 10). Segundo informações disponíveis no próprio site da empresa (Clariant), o catalisador *Shift Max 120* é um catalisador desenvolvido a base de Fe₂O₃/Cr₂O₃/CuO, para atuar na reação *shift* para altas temperaturas (HTS), combinando alta atividade com estabilidade térmica. O catalisador apresenta formato de pellets com tamanho de 6 x 6mm. Para os ensaios o catalisador foi fragmentado e peneirado, sendo utilizada a fração retida entre as peneiras ABNT 18 (1,00 mm) e ABNT 30 (0,59 mm).

Por se tratar de uma amostra de um produto que já é comercializado, foi acordada com a empresa que não seria realizada nenhuma análise com o objetivo de caracterizar o catalisador antes e após a reação.

Figura 10 - Amostra do catalisador HTS fornecido pela Clariant.



Fonte: Autor

Para os ensaios, o leito do reator foi carregado com uma massa de, aproximadamente, 1,0 g de catalisador, e, aproximadamente, 5,95 g de carbetto de silício, ambos com o mesmo tamanho de partícula (entre 0,59 e 1,00 mm), para evitar a criação de zonas de calor no leito.

Antes de iniciar a reação, uma etapa prévia de ativação do catalisador foi necessária, pois o mesmo encontrava-se na forma inativa (hematita – Fe_2O_3). Para isso, reduziu-se o catalisador através da reação com o gás sintético e vapor de água a 300 °C por um período de uma hora, assim como visto na seção 2.3.1.

4.4. PARÂMETROS UTILIZADOS NOS ENSAIOS

Os ensaios foram realizados com o propósito de avaliar a influência de quatro parâmetros principais da reação de *water-gas shift* na conversão de CO, que são a relação molar vapor de água/CO, velocidade espacial (GHSV), estabilidade do catalisador em função do tempo de reação, e tamanho de partícula do catalisador. Devido à impossibilidade de permanecer com o processo de forma contínua além do período comercial do IPT, os testes de tempo de reação foram realizados de forma intermitente, utilizando o mesmo material de leito durante um período total de quatro dias. A Tabela 13 agrupa os parâmetros que foram utilizados em cada um dos ensaios realizados. O catalisador nomeado “maior” corresponde ao catalisador comercial quebrado ao meio para ser possível de adicionar no interior do reator.

Tabela 13 - Parâmetros utilizados em cada um dos ensaios.

Ensaio	Massa de catalisador (g)	Tamanho do catalisador (mm)	Massa de carbeto (g)	Volume do leito (mL)	Mistura gasosa	S/CO	GHSV (h-1)
1	1,00	>0,59; <1,00	5,87	5,2	M1	3,03	6395,9
2	1,01	>0,59; <1,00	5,91	5,0	M1	3,96	5921,5
3	1,00	>0,59; <1,00	5,80	5,0	M1	5,89	10314,2
4	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,0	M1	4,01	11795,0
5	1,00	>0,59; <1,00	5,92	5,0	M1	4,12	5832,1
6	1,00	>0,59; <1,00	5,92	5,0	M1	4,14	5814,1
7	1,00	>0,59; <1,00	5,92	5,0	M1	4,14	5814,1
8	1,00	>0,59; <1,00	5,92	5,0	M1	4,19	5792,5
9	1,00	>0,59; <1,00	5,96	5,2	M2	2,98	7936,3
10	1,00	>0,59; <1,00	5,94	5,2	M2	3,96	6827,4
11	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,1	M2	5,96	5809,5
12	1,00	>0,59; <1,00	5,96	5,0	M2	6,09	11772,2
13	1,00	>0,59; <1,00	5,97	5,1	M2	6,00	17408,5
14	1,01	>0,59; <1,00	5,97	5,1	M2	6,00	5796,6
15	1,01	>0,59; <1,00	5,97	5,1	M2	5,95	5813,0
16	1,01	>0,59; <1,00	5,97	5,1	M2	6,11	5763,5
17	1,01	>0,59; <1,00	5,97	5,1	M2	5,99	5795,4
18	1,00	>0,59; <1,00	6,04	5,1	M3	2,99	6546,5
19	1,00	>0,59; <1,00	5,98	5,2	M3	3,92	5829,5
20	1,00	>0,59; <1,00	5,99	5,2	M3	6,00	4932,8
21	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,1	M3	6,00	10060,4
22	1,00	>0,59; <1,00	5,99	5,0	M3	6,01	15389,1
23	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,2	M3	5,99	4938,8
24	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,2	M3	5,96	4940,1
25	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,2	M3	6,00	4929,4
26	1,00	>0,59; <1,00	5,95	5,2	M3	6,01	4927,5
27	0,99	maior	6,00	4,8	M1	4,01	6140,5
28	0,50	>0,59; <1,00	2,90	4,8	M1	6,02	10239,1
29	1,01	<0,59	5,97	4,8	M1	3,96	11828,4
30	1,01	>0,59; <1,00	0,00	1,3	M1	3,96	22732,1

Fonte: Autor

4.5. COMPOSIÇÃO DO GÁS PRODUZIDO E CONVERSÃO DA REAÇÃO

Foi avaliada a variação da conversão de monóxido (X_{CO}) de carbono em função da temperatura da reação. Para isso, os ensaios foram feitos iniciando com a temperatura de 350 °C, seguido então pelas temperaturas de 390 e 430 °C, utilizando o mesmo leito para as três temperaturas. Além disso, em cada temperatura foram realizadas ao menos duas injeções no cromatógrafo a fim de minimizar possíveis divergências nos resultados.

Com os cromatogramas foi possível estabelecer uma relação entre a área dos picos e a composição da mistura gasosa. Para isso, utilizou-se como padrão para calibração as próprias misturas sintéticas adquiridas para o projeto. Com as composições do gás obtido através da reação foram calculadas as vazões molares e as respectivas conversões de monóxido de carbono (Equação 41) para cada uma das condições avaliadas.

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,in} - F_{CO,out}}{F_{CO,in}} \quad (41)$$

4.6. EQUAÇÕES DA TERMODINÂMICA DA REAÇÃO

Compreender a termodinâmica da reação e a conversão de equilíbrio em função de determinada temperatura, são parâmetros fundamentais para avaliar a eficiência da cinética de reação dos catalisadores. Para isso, foram realizados cálculos termodinâmicos com o propósito de avaliar como a conversão de equilíbrio varia com a temperatura, e qual é o impacto da variação da razão de S/CO sobre este equilíbrio.

A constante de equilíbrio, como função da temperatura, é calculada a partir do calor de reação padrão e da variação da energia de Gibbs padrão da reação em uma temperatura de referência (normalmente 298,15 K), Equação 42. Considerando um sistema unifásico,

fechado, com temperatura e pressão constantes, a definição da constante de equilíbrio (K) é dada por (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007, p. 366):

$$\ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (42)$$

No entanto, com as hipóteses adotadas, tem-se a Equação 43 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007, p. 369):

$$-\ln K = \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (43)$$

As resoluções da primeira e da segunda integrais do lado direito da Equação 43 podem ser resolvidas através das Equações 44 e 45, respetivamente (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007, p. 370).

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau-1}{\tau} \right) \quad (44)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau+1}{2} \right) \right] (\tau - 1) \quad (45)$$

Onde:

$$\tau = \frac{T}{T_0}$$

Para reações em fase gasosa com baixas pressões ou altas temperaturas, a mistura gasosa no equilíbrio se comporta essencialmente como um gás ideal. Com isso, a constante de equilíbrio é dada pela Equação 46 (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007, p. 373).

$$\prod_i (y_i)^{v_i} = \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\nu} K \quad (46)$$

Como para a reação de *water-gas shift* a diferença dos valores estequiométricos entre produtos e reagentes (ν) é nula, a expressão anterior resulta na Equação 47.

$$\frac{y_{H_2} y_{CO_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} = K \quad (47)$$

Desta forma, é possível determinar qual é a conversão de equilíbrio da reação para determinada temperatura utilizando o método *solver* do Excel para minimizar o erro entre a expressão 42 e 47.

4.7. ESTIMATIVA DA VELOCIDADE DE REAÇÃO EXPERIMENTAL

Para determinar a velocidade da reação baseado nos dados obtidos experimentalmente foi adotada a hipótese de reator diferencial. O reator diferencial consiste em um tubo contendo uma quantidade muito pequena de catalisador na forma de uma lâmina fina ou disco. Neste tipo de reator, a conversão dos reagentes ao longo do leito é extremamente pequena, assim como a variação da temperatura e concentração dos reagentes. Desta forma, a velocidade de reação é considerada uniforme no interior do leito. A equação de balanço molar em estado estacionário para um reator diferencial é dada pela Equação 48 (FOGLER, 2009, p. 224).

$$-r_{exp} = \frac{F_{i,in} - F_{i,out}}{\Delta W} \quad (48)$$

Para o caso da reação de *water-gas shift*, em que todos os coeficientes estequiométricos são iguais a unidade, a velocidade de consumo de monóxido de carbono deve ser a mesma da velocidade de formação de dióxido de carbono. Caso haja uma diferença entre essas duas velocidades (consumo de CO e produção de CO₂) pode ser que esteja sendo realizada uma ou mais reações paralelas não desejadas, assim como exposto na seção 2.3.

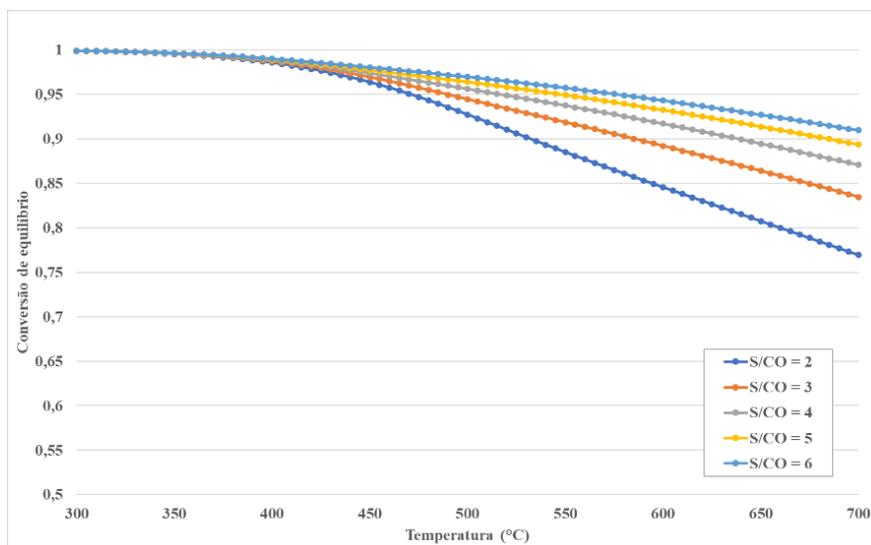
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. RESULTADOS DA TERMODINÂMICA DA REAÇÃO

Para realizar os cálculos da conversão de equilíbrio variando a relação molar S/CO dos reagentes da reação de *shift* foi utilizado o método descrito na seção 4.6.

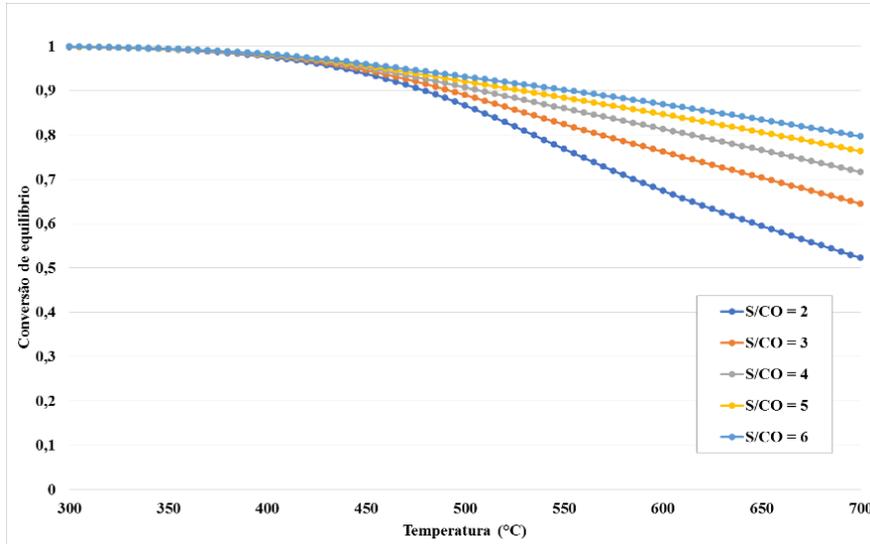
As Figuras 11 a 13 apresentam os resultados obtidos da conversão de equilíbrio em função da temperatura, variando as relações S/CO e a mistura de gás sintético. Notou-se que com o aumento da temperatura a conversão de equilíbrio diminuiu, o que já era esperado, pois trata-se de uma reação exotérmica. Além disso, para um mesmo valor de temperatura, o aumento da relação molar de S/CO presente na alimentação da reação resulta em uma maior conversão de equilíbrio de CO. Com isso, além de o aumento da razão S/CO reduzir a cinética das reações secundárias, e conseqüentemente reduzir a produção de compostos indesejados, como carbono e metano, também impactam diretamente no aumento da conversão de equilíbrio da reação.

Figura 11 - Conversão de equilíbrio variando a relação S/CO para a mistura 1 de gás sintético.



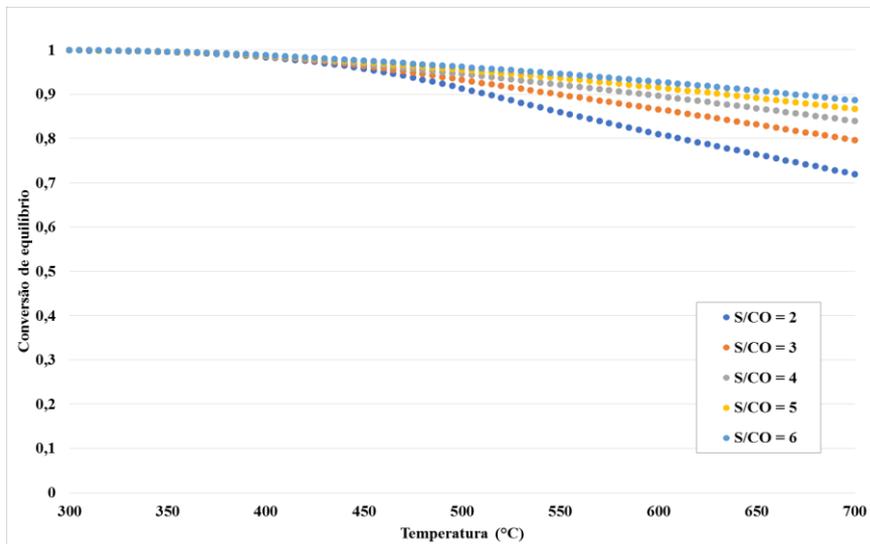
Fonte: Autor

Figura 12- Conversão de equilíbrio variando a relação S/CO para a mistura 2 de gás sintético.



Fonte: Autor

Figura 13 - Conversão de equilíbrio variando a relação S/CO para a mistura 3 de gás sintético.

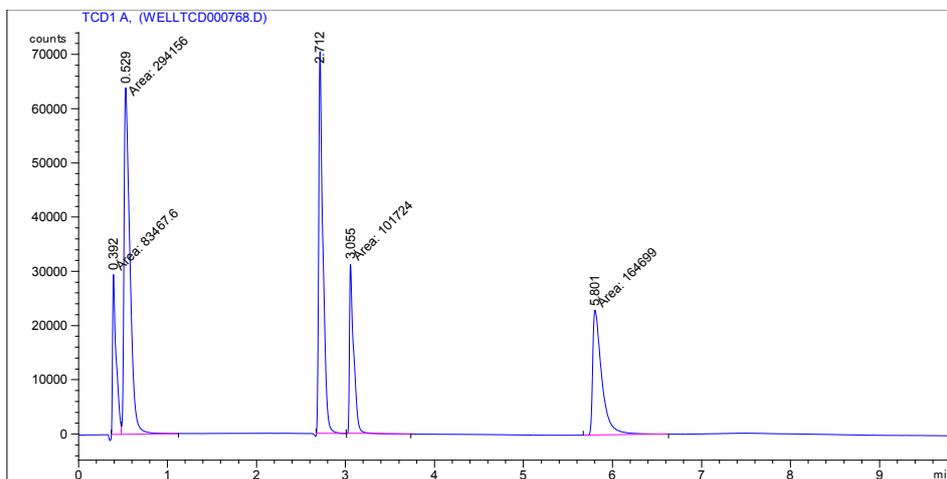


Fonte: Autor

5.2. CROMATOGRAMAS DOS GASES

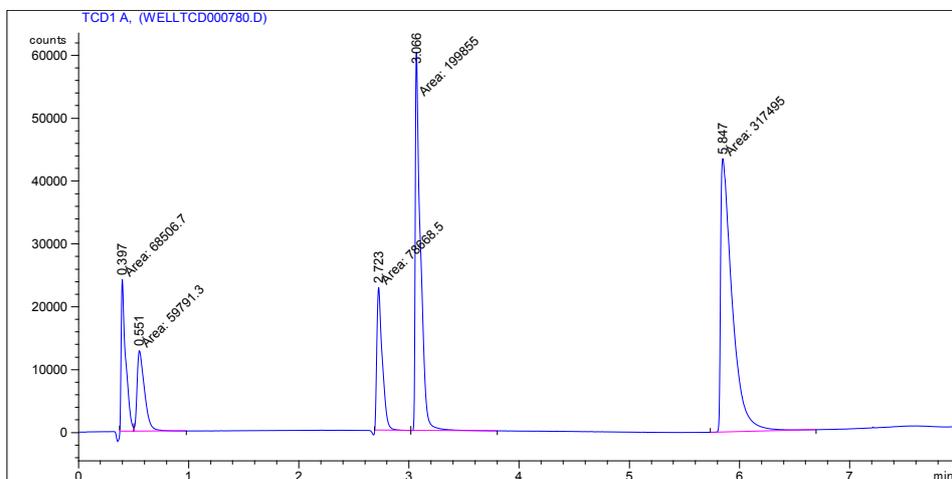
Para analisar a composição do gás antes e após a reação foi utilizado o método analítico da cromatografia gasosa, detalhado na seção 4.1.3. Alguns exemplos dos resultados obtidos neste processo estão ilustrados nas Figuras 14 a 17. Na Tabela 14 estão os tempos de residência de cada componente analisado (N_2 , CO , CH_4 e CO_2).

Figura 14 - Cromatograma da mistura 1 antes da reação.



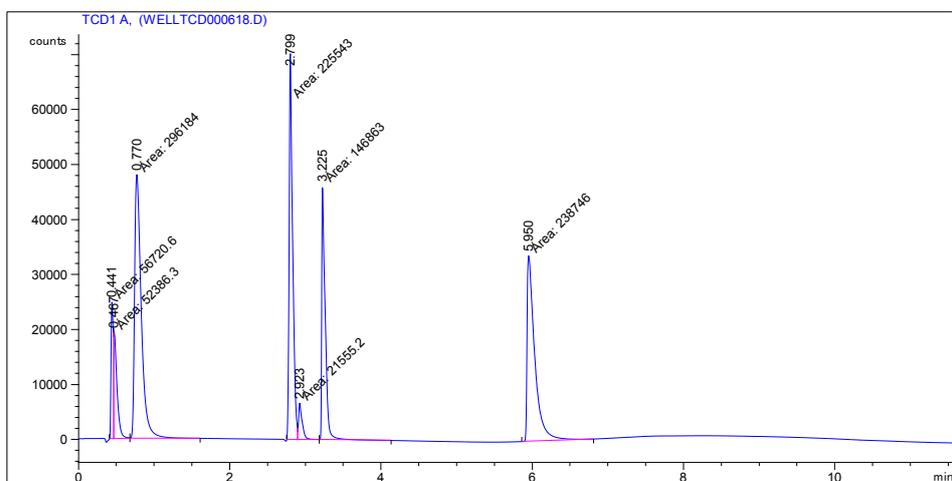
Fonte: Autor

Figura 15 - Cromatograma da mistura 1 após a reação a 430 °C.



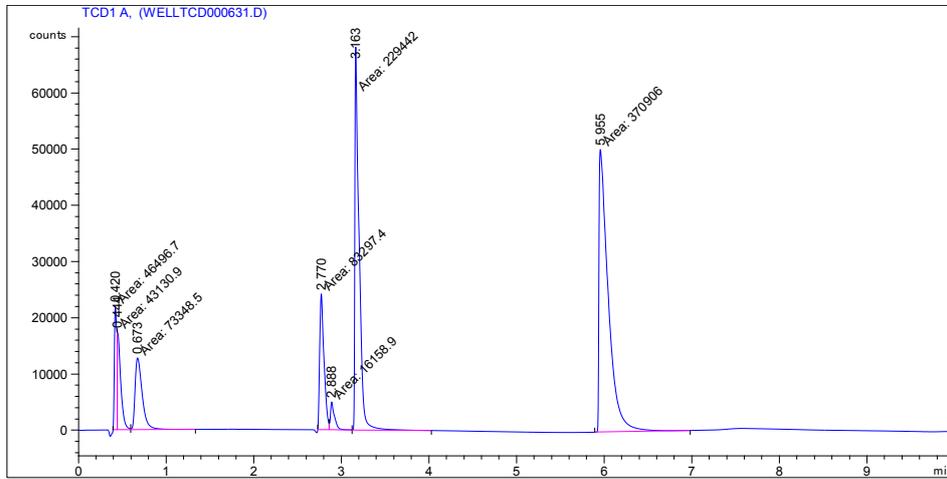
Fonte: Autor

Figura 16 - Cromatograma da mistura 3 antes da reação.



Fonte: Autor

Figura 17 - Cromatograma da mistura 3 após a reação a 430 °C.



Fonte: Autor

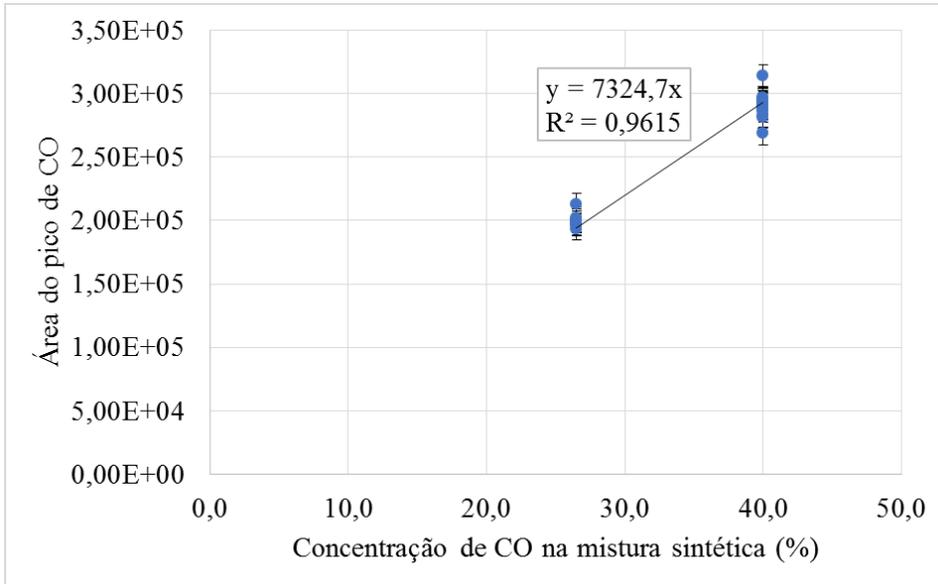
Tabela 14 - Tempos de residência dos componentes analisados.

Componente	N ₂	CH ₄	N ₂ e CO	CO	CH ₄	CO ₂	CO ₂
Tempo de retenção (min)	0,420	0,444	0,673	2,770	2,888	3,163	5,955

Fonte: Autor

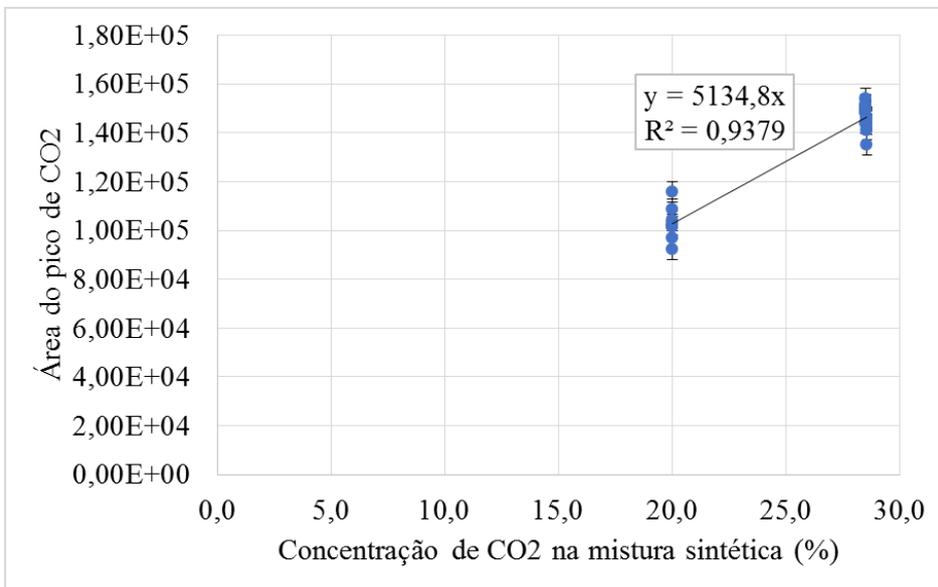
Com as áreas dos picos de monóxido e dióxido de carbono foi possível estabelecer uma relação entre as áreas obtidas e as concentrações dos respectivos componentes na mistura sintética, que foi utilizada como padrão para determinação das concentrações após a reação.

Figura 18 – Relação entre área do pico e concentração para o monóxido de carbono.



Fonte: Autor

Figura 19 – Relação entre área do pico e concentração para o dióxido de carbono.



Fonte: Autor

5.3. CÁLCULOS DAS COMPOSIÇÕES E CONVERSÃO DA REAÇÃO

A Tabela 15 apresenta os resultados para a composição de entrada da mistura, ou seja, antes de ocorrer a reação. As Tabelas 16, 17 e 18 apresentam os resultados das composições das misturas após a reação para as temperaturas de 350, 390 e 430 °C, respectivamente.

Tabela 15 - Composição da mistura de gases antes da reação.

Ensaio	CO	N₂	CO₂	CH₄	H₂
1	35,84	10,43	17,92	0,00	35,82
2	35,96	10,12	17,98	0,00	35,94
3	36,04	9,93	18,02	0,00	36,02
4	35,92	10,23	17,96	0,00	35,90
5	36,00	10,02	18,01	0,00	35,98
6	36,08	9,83	18,04	0,00	36,06
7	36,08	9,83	18,04	0,00	36,06
8	36,00	10,03	18,00	0,00	35,98
9	23,89	9,91	25,67	4,52	36,01
10	23,93	9,78	25,70	4,53	36,06
11	23,86	10,03	25,63	4,52	35,96
12	23,79	10,30	25,55	4,50	35,85
13	23,80	10,26	25,57	4,51	35,87
14	23,86	10,03	25,63	4,52	35,96
15	23,87	10,01	25,64	4,52	35,97
16	23,77	10,36	25,54	4,50	35,83
17	23,93	9,78	25,70	4,53	36,06
18	36,00	9,97	25,70	5,00	23,82
19	35,95	10,09	25,67	4,50	23,79
20	36,00	9,97	25,70	4,50	23,82
21	35,98	10,04	25,68	4,50	23,80
22	35,96	10,07	25,68	4,50	23,80
23	35,88	10,27	25,62	4,49	23,74
24	36,07	9,81	25,75	4,51	23,86
25	36,07	9,81	25,75	4,51	23,86
26	36,03	9,90	25,72	4,51	23,84
27	36,00	10,02	18,01	0,00	35,98
28	36,14	9,68	18,07	0,00	36,12
29	36,14	9,68	18,07	0,00	36,12
30	36,14	9,66	18,08	0,00	36,13

Fonte: Autor

Tabela 16 - Composição após a reação para temperatura de 350 °C.

Nº	CO		N ₂		CO ₂		CH ₄		H ₂	
	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)
1	20,45	0,93	9,96	0,13	28,42	0,22	0,00	0,00	41,17	0,83
2	22,72	0,42	9,10	0,10	25,56	0,23	0,00	0,00	42,63	0,30
3	24,69	0,64	9,62	0,10	26,34	0,53	0,00	0,00	39,34	0,40
4	24,81	0,64	6,97	0,09	29,07	3,30	0,00	0,00	35,14	4,02
5	25,21	0,08	9,95	0,11	25,64	3,69	0,00	0,00	39,20	3,65
6	26,53	0,27	9,63	0,02	24,26	0,18	0,00	0,00	39,58	0,07
7	26,31	0,15	9,64	0,15	22,52	1,43	0,00	0,00	40,61	1,22
8	27,84	0,05	10,07	0,02	23,17	0,10	0,00	0,00	38,93	0,03
9	20,04	0,05	9,96	0,01	28,17	0,24	4,37	0,04	37,46	0,35
10	18,46	0,27	9,14	0,11	29,75	2,18	3,88	0,19	38,78	2,28
11	18,42	0,40	10,38	0,02	29,45	1,67	4,29	0,10	37,46	1,43
12	20,68	0,09	10,31	0,11	27,35	0,29	4,33	0,05	37,34	0,36
13	20,49	0,05	10,31	0,07	27,99	0,54	4,48	0,01	36,74	0,51
14	17,53	0,40	8,52	0,07	30,50	0,47	4,26	0,08	39,19	1,02
15	17,76	0,16	9,83	0,02	30,36	1,16	4,34	0,10	37,70	1,11
16	18,51	0,31	10,33	0,08	29,04	0,06	3,80	0,04	38,31	0,31
17	18,58	0,08	9,48	0,13	28,47	0,42	3,81	0,02	39,66	0,23
18	27,35	0,56	10,15	0,04	31,20	0,30	3,65	0,06	27,65	0,36
19	24,53	0,68	9,10	0,05	31,52	0,05	3,29	0,07	31,56	0,84
20	25,48	0,24	9,78	0,06	32,28	0,09	3,42	0,01	29,03	0,28
21	30,60	0,36	9,68	0,14	28,63	0,26	3,93	0,05	27,16	0,82
22	30,03	0,15	9,57	0,10	28,68	0,05	22,09	0,18	9,64	0,28
23	27,92	0,16	8,78	0,17	29,96	0,45	3,61	0,01	29,73	0,10
24	26,49	0,40	9,31	0,10	30,48	0,52	3,52	0,04	30,19	0,15
25	27,89	0,16	9,05	0,03	29,37	0,45	3,66	0,03	30,04	0,36
26	28,69	0,28	9,91	0,10	30,34	0,31	3,86	0,01	27,20	0,25
27	26,58	0,12	9,58	0,02	23,22	0,23	0,00	0,00	40,62	0,38
28	25,68	0,01	9,07	0,04	23,90	0,38	0,00	0,00	41,36	0,42
29	25,33	0,25	8,93	0,02	23,82	0,02	0,00	0,00	41,93	0,25
30	24,83	0,35	9,29	0,08	25,76	0,15	0,00	0,00	40,13	0,58

Fonte: Autor

Tabela 17 - Composição após a reação para a temperatura de 390 °C.

Nº	CO		N ₂		CO ₂		CH ₄		H ₂	
	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)
1	12,04	0,70	6,69	0,06	34,59	0,32	0,00	0,00	46,68	0,45
2	12,23	0,47	8,43	0,11	31,83	0,07	0,00	0,00	47,51	0,50
3	13,09	0,14	8,61	0,07	33,17	0,05	0,00	0,00	45,14	0,16
4	17,46	0,36	6,42	0,01	33,97	0,29	0,00	0,00	42,15	0,08
5	15,63	0,21	9,13	0,03	32,30	0,64	0,00	0,00	42,94	0,82
6	16,66	0,12	9,13	0,02	30,55	0,11	0,00	0,00	43,67	0,02
7	17,21	0,05	9,12	0,03	27,79	0,26	0,00	0,00	45,87	0,24
8	18,85	0,17	9,51	0,04	29,04	0,33	0,00	0,00	42,60	0,50
9	15,29	0,51	9,95	0,12	30,72	0,31	3,99	0,04	40,04	0,36
10	12,02	0,36	8,61	0,09	33,09	0,75	3,43	0,09	42,85	0,42
11	11,12	0,10	10,12	0,01	33,38	0,16	3,89	0,04	41,48	0,13
12	15,28	0,16	9,80	0,08	32,07	0,99	4,14	0,09	38,71	0,84
13	15,31	0,03	9,96	0,03	30,17	0,25	4,06	0,01	40,50	0,26
14	9,35	0,12	8,24	0,11	35,28	0,49	3,82	0,03	43,31	0,31
15	10,11	0,06	9,36	0,01	33,59	0,52	3,86	0,02	43,08	0,49
16	11,63	0,15	9,88	0,02	33,31	0,32	2,83	0,03	42,36	0,11
17	11,93	0,20	9,10	0,07	32,46	0,72	2,83	0,00	43,69	0,59
18	18,52	0,51	9,59	0,13	36,74	0,09	2,73	0,06	32,42	0,70
19	14,06	0,04	8,44	0,10	37,62	0,43	2,17	0,00	37,71	0,37
20	13,53	0,16	8,97	0,02	38,30	0,18	2,19	0,03	37,02	0,02
21	22,49	0,03	9,23	0,08	33,60	0,21	3,10	0,01	31,58	0,09
22	21,21	0,12	8,88	0,14	33,52	0,22	16,73	0,09	19,66	0,56
23	17,39	0,00	8,18	0,00	35,46	0,00	2,43	0,00	36,53	0,00
24	15,00	0,07	8,79	0,04	36,64	0,36	2,31	0,01	37,27	0,34
25	17,77	0,09	8,02	0,10	35,00	0,38	2,61	0,01	36,60	0,40
26	19,06	0,44	9,42	0,08	36,60	0,47	2,88	0,07	32,04	0,10
27	20,95	0,01	9,50	0,02	26,85	0,21	0,00	0,00	42,69	0,20
28	15,64	0,02	8,58	0,02	30,60	0,10	0,00	0,00	45,18	0,14
29	13,64	0,06	8,25	0,15	31,34	0,52	0,00	0,00	46,76	0,74
30	16,64	0,60	8,71	0,04	30,56	0,55	0,00	0,00	44,09	0,25

Fonte: Autor

Tabela 18 - Composição após a reação para a temperatura de 430 °C.

N°	CO		N ₂		CO ₂		CH ₄		H ₂	
	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)	Teor (%)	Desvio (%)
1	8,63	1,08	6,06	0,48	36,85	0,40	0,00	0,00	48,46	0,20
2	7,74	0,48	8,39	0,14	35,29	0,62	0,00	0,00	48,59	0,44
3	6,96	0,24	8,15	0,08	36,94	0,21	0,00	0,00	47,95	0,37
4	12,01	0,61	6,15	0,07	37,52	0,79	0,00	0,00	44,31	0,10
5	13,53	0,28	8,84	0,04	33,40	0,16	0,00	0,00	44,24	0,40
6	12,63	0,15	8,88	0,01	33,09	0,77	0,00	0,00	45,41	0,63
7	12,19	0,01	8,84	0,03	31,36	0,05	0,00	0,00	47,61	0,03
8	13,46	0,40	8,92	0,16	32,01	0,62	0,00	0,00	45,61	0,64
9	11,73	0,35	10,35	0,01	35,06	0,68	4,07	0,03	38,79	0,35
10	9,13	0,50	7,79	0,02	34,34	0,02	3,30	0,07	45,44	0,57
11	6,64	0,16	9,75	0,09	37,05	1,33	3,79	0,09	42,78	1,35
12	10,88	0,15	9,61	0,00	33,33	0,25	3,85	0,02	42,33	0,12
13	10,48	0,00	9,38	0,10	33,05	0,29	3,94	0,05	43,15	0,45
14	6,18	0,07	7,67	0,13	36,76	0,27	3,66	0,05	45,73	0,53
15	6,31	0,16	9,27	0,01	37,31	1,90	3,86	0,01	43,25	1,75
16	7,38	0,01	9,58	0,02	36,27	0,09	2,24	0,01	44,66	0,08
17	7,74	0,00	8,77	0,00	34,79	0,00	2,23	0,00	46,47	0,00
18	16,59	0,44	9,23	0,06	38,43	0,96	2,56	0,01	33,19	0,45
19	9,89	0,29	8,21	0,05	40,14	0,17	1,75	0,04	40,02	0,41
20	6,62	0,13	8,13	0,20	42,39	0,08	1,45	0,02	41,40	0,29
21	14,27	0,28	8,75	0,07	38,39	0,15	2,25	0,03	36,34	0,09
22	14,64	0,06	8,53	0,15	37,58	0,07	12,82	0,08	26,43	0,06
23	9,11	0,09	7,92	0,11	40,42	0,33	1,58	0,01	40,97	0,43
24	8,71	0,18	8,14	0,12	40,27	0,44	1,65	0,02	41,23	0,53
25	10,91	0,01	7,96	0,22	38,58	0,54	1,98	0,01	40,57	0,76
26	10,69	0,47	8,79	0,16	41,61	0,54	2,03	0,05	36,89	0,23
27	17,49	0,30	9,53	0,23	28,59	0,34	0,00	0,00	44,38	0,87
28	9,43	0,04	8,29	0,10	34,34	0,40	0,00	0,00	47,93	0,46
29	8,61	0,15	7,82	0,01	33,84	0,20	0,00	0,00	49,74	0,07
30	8,22	0,34	8,22	0,14	35,59	0,34	0,00	0,00	47,97	0,82

Fonte: Autor

Com as composições do gás após a reação foi possível calcular a conversão de CO, através da Equação 41. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 19.

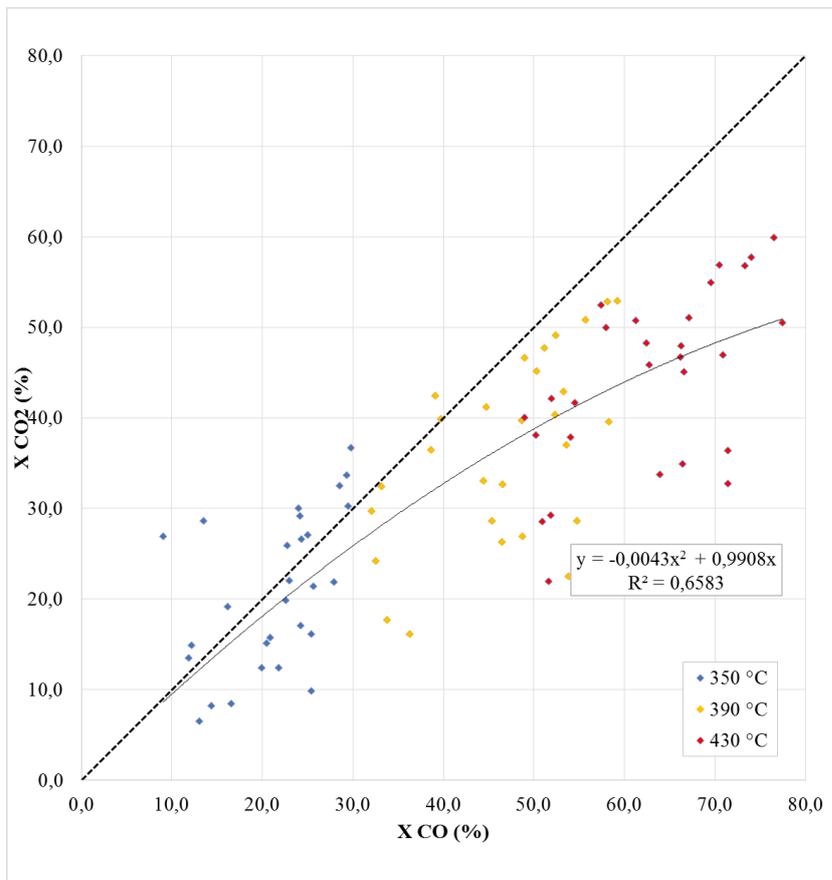
Tabela 19 - Conversão de CO e razões de H₂/CO na saída da reação para as temperaturas estudadas.

Ensaio	<i>X_{CO}</i> (%)			<i>H₂/CO</i>		
	350 °C	390 °C	430 °C	350 °C	390 °C	430 °C
1	40,26	47,59	58,52	2,01	3,88	5,61
2	29,77	59,17	74,02	1,88	3,89	6,28
3	29,34	58,14	76,49	1,59	3,45	6,89
4	-1,39	22,65	44,41	1,42	2,41	3,69
5	29,50	52,40	57,40	1,55	2,75	3,27
6	24,97	50,29	61,25	1,49	2,62	3,60
7	25,63	48,61	62,42	1,54	2,66	3,91
8	22,95	44,76	57,95	1,40	2,26	3,39
9	16,52	36,28	51,59	1,87	2,62	3,24
10	17,40	42,94	52,05	2,10	3,57	4,98
11	25,42	53,81	71,38	2,03	3,73	6,44
12	13,07	32,50	50,94	1,81	2,53	3,89
13	14,33	33,73	51,84	1,79	2,64	4,12
14	13,48	52,28	66,14	2,23	4,63	7,40
15	24,23	54,73	71,44	2,12	4,26	6,86
16	21,83	48,68	66,40	2,07	3,64	6,05
17	19,89	46,45	63,90	2,13	3,66	6,00
18	25,37	46,54	50,24	1,01	1,75	2,00
19	24,32	53,27	66,21	1,29	2,68	4,05
20	27,88	58,24	77,47	1,14	2,74	6,26
21	11,82	32,03	54,52	0,89	1,40	2,55
22	12,19	33,16	51,96	0,32	0,93	1,81
23	9,02	39,13	67,09	1,06	2,10	4,50
24	22,61	53,59	70,89	1,14	2,48	4,73
25	16,14	39,74	62,70	1,08	2,06	3,72
26	20,48	44,44	66,59	0,95	1,68	3,45
27	22,75	38,60	48,93	1,53	2,04	2,54
28	24,13	51,13	69,53	1,61	2,89	5,08
29	23,96	55,71	70,51	1,66	3,43	5,78
30	28,54	48,95	73,28	1,62	2,65	5,84

Fonte: Autor

Com os valores de conversão de CO e CO₂ foi possível observar o impacto da temperatura da reação, assim como apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Comparação entre as conversões de monóxido e dióxido de carbono em função da temperatura da reação.



Fonte: Autor

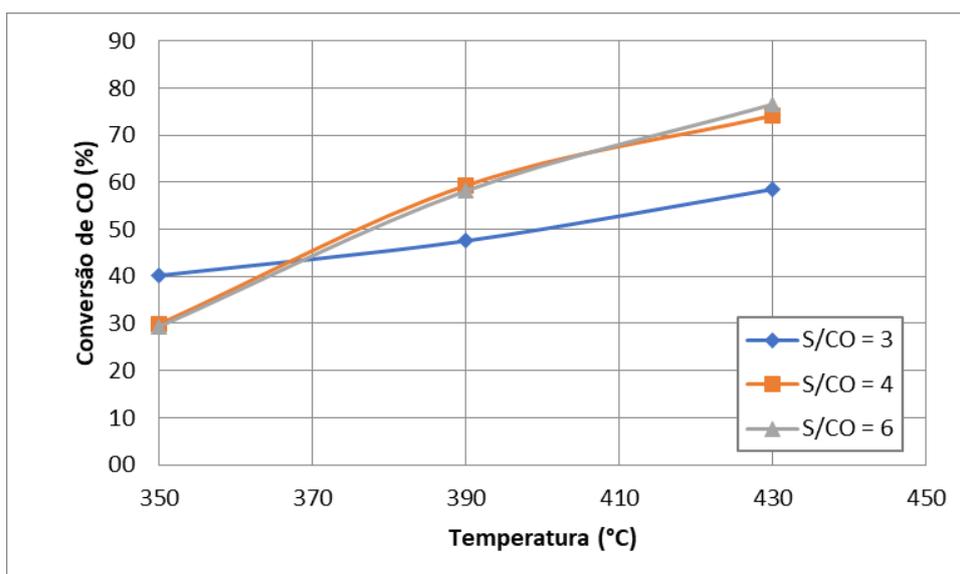
Foi observado que para a temperatura de 350 °C ambas as conversões apresentaram valores mais próximos. No entanto, com o aumento da temperatura, a conversão de monóxido de carbono passou a ser superior à conversão de dióxido de carbono. A diferença entre os valores de conversão de CO e de CO₂ indica que, possivelmente, alguma outra reação paralela está interferindo na seletividade da reação de *shift*, principalmente com o aumento da temperatura da reação.

5.4. INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR S/CO

Com os resultados de conversão de CO para cada ensaio, é possível estudar a influência da relação molar de vapor de água/CO, além de como essa relação se comporta para cada uma das misturas sintéticas utilizadas.

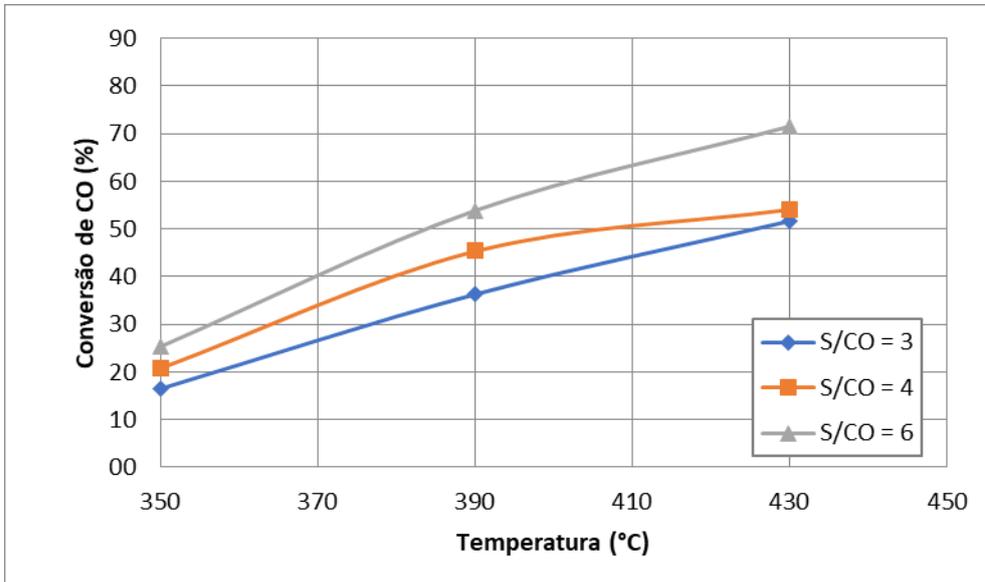
Nas Figuras 21, 22 e 23 estão apresentados os resultados comparativos da conversão de CO em função da temperatura para cada uma das relações S/CO para cada mistura sintética.

Figura 21 - Conversão de CO em função da temperatura para a primeira mistura sintética.



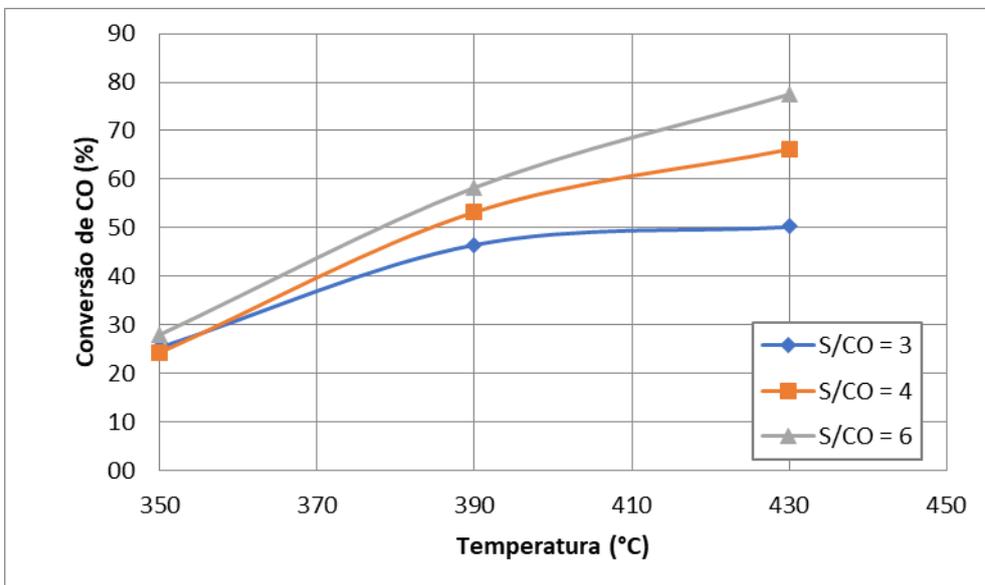
Fonte: Autor

Figura 22 - Conversão de CO em função da temperatura para a segunda mistura sintética.



Fonte: Autor

Figura 23 - Conversão de CO em função da temperatura para a terceira mistura sintética.



Fonte: Autor

Os resultados expostos na Figura 21 permitem observar que para a relação molar S/CO de 4 e 6 os valores obtidos de conversão de CO foram muito próximos para todas as

temperaturas. Quando utilizada a relação molar S/CO de 3, os valores de conversão de CO para as temperaturas de 390 e 430 °C, foram inferiores aos mesmo obtidos para as demais relações de S/CO.

Na Figura 22 ficou nítida a influência da relação molar S/CO na conversão de CO. Quanto maior o valor de S/CO maior foi o aumento da conversão, atingindo o valor máximo de 71,38% para a S/CO igual a 6 a 430 °C.

Na Figura 23 o mesmo comportamento da Figura 22. Houve um aumento da conversão de CO de acordo com o aumento da relação molar S/CO. No entanto, no caso da terceira mistura sintética, a conversão máxima atingida foi de 77,47% com S/CO igual a 6 e temperatura de 430 °C.

Comparando os resultados para as três misturas, notou-se que as conversões foram próximas para a primeira e a terceira mistura. No entanto, a segunda mistura apresentou conversões levemente inferiores, o que pode ser uma consequência do menor teor de monóxido de carbono presente na composição inicial dessa mistura (26,52%), quando comparada com a primeira e terceira misturas sintéticas (40,01 e 39,99, respectivamente).

Shin, Kang e Hwang (2020) realizaram ensaios empregando diferentes relações de S/CO com um catalisador comercial de Fe/Cr para alta temperatura. Os resultados obtidos pelos autores para a relação molar de 3 foi uma conversão de CO de, aproximadamente, 74%, e para uma relação molar de 6 a conversão de CO foi de, aproximadamente, 84%. Para isso os autores realizaram a reação sob 400 °C e uma velocidade espacial de 5.000 h⁻¹.

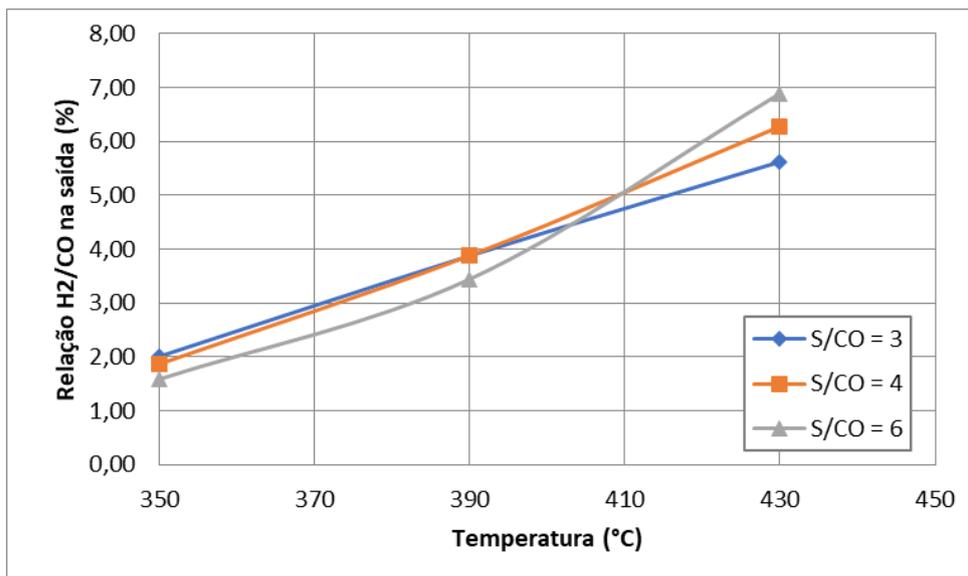
Outros autores, como Maroño, Sánchez e Ruiz (2010), obtiveram uma conversão de CO de 93% para a temperatura de 380 °C com velocidade espacial de 2.885 h⁻¹ e relação molar S/CO de 6,7.

Chu et al. (2015) realizaram a reação de *water-gas shift* de alta temperatura utilizando um catalisador de ferro-cromo comercial, avaliando a influência da razão molar S/CO na conversão de CO. Uma das misturas gasosas utilizadas pelos autores, com composição de 25 vol.% CO, 5 vol.% CH₄, 30 vol.% CO₂, 30 vol.% H₂, 10 vol.% N₂, semelhante à mistura 2

utilizada no presente trabalho. Para essa composição, os autores obtiveram uma conversão de CO de 65% para uma condição de S/CO de 3 e velocidade espacial de 2.000 h^{-1} .

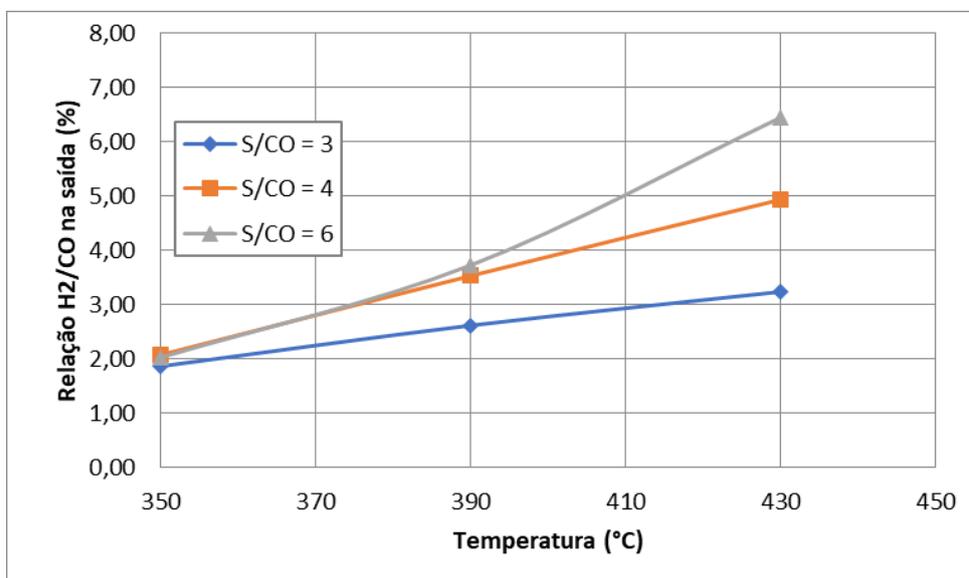
Outro parâmetro interessante para ser analisado é a relação H_2/CO na saída do reator, pois se trata de um parâmetro importante para algumas aplicações, como no caso da síntese de Fischer-Tropsch. Nas Figuras 24, 25 e 26 é possível observar a relação H_2/CO na saída do reator quando variada a relação molar S/CO da alimentação.

Figura 24 - Relação H_2/CO na saída do reator em função da relação S/CO para a primeira mistura sintética.



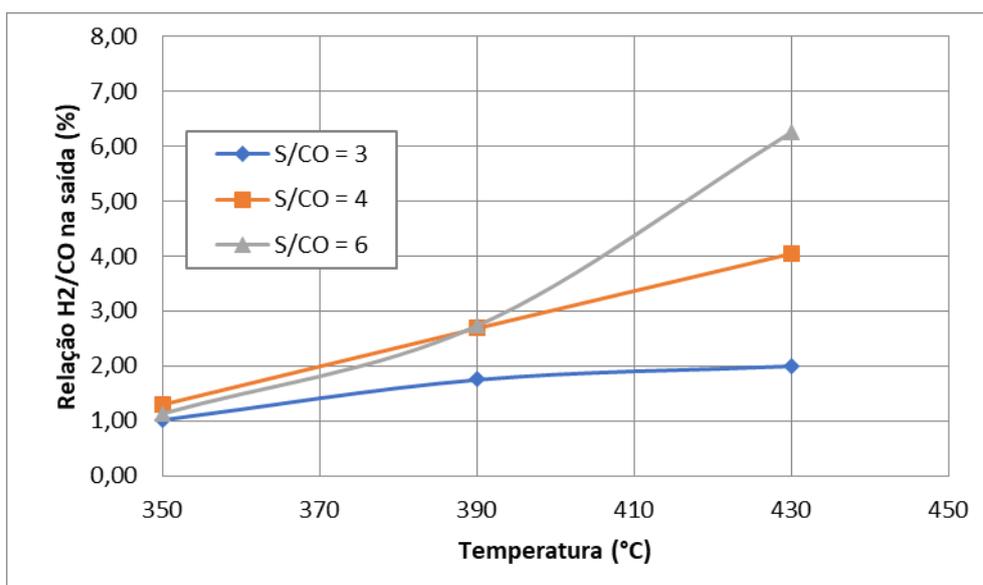
Fonte: Autor

Figura 25 - Relação H_2/CO na saída do reator em função da relação S/CO para a segunda mistura sintética.



Fonte: Autor

Figura 26 - Relação H_2/CO na saída do reator em função da relação S/CO para a terceira mistura sintética.



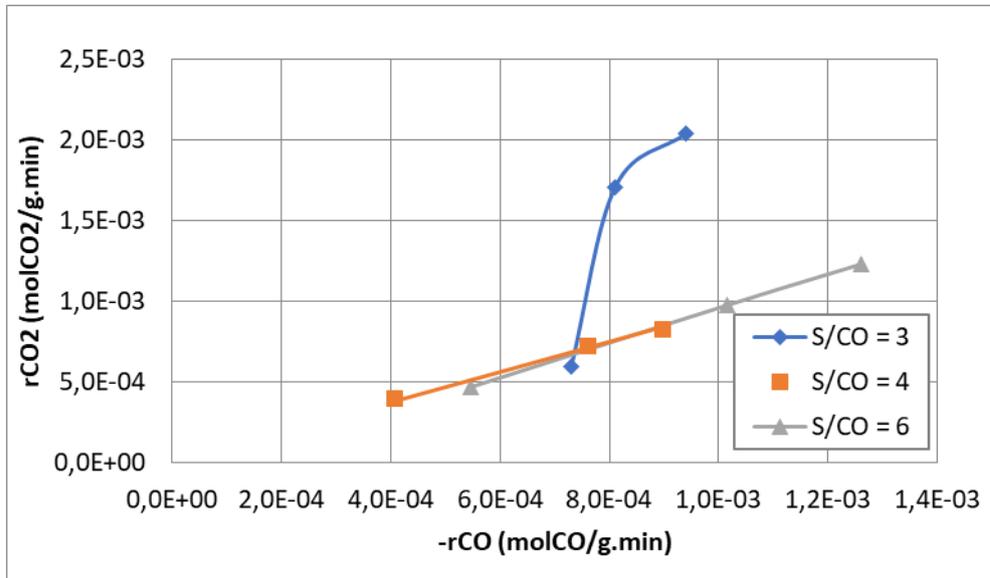
Fonte: Autor

Na Figura 24, para a mistura 1, a relação molar S/CO de 3 e 4 apresentaram resultados muito próximos de H_2/CO na saída do reator para as temperaturas de 350 e 390 °C. Para a temperatura de 430 °C houve uma maior relação de H_2/CO quando utilizado S/CO de 4 comparada com S/CO de 3. A relação molar S/CO de 6 apresentou os menores valores de H_2/CO para as temperaturas de 350 e 390 °C, no entanto, para a temperatura de 430 °C o resultado obtido de H_2/CO foi o maior de todas as relações de S/CO empregadas.

Para as Figuras 25 e 26 os gráficos apresentaram comportamentos muito semelhantes, com a obtenção de maiores valores de H_2/CO para maiores relações de S/CO. As relações de 4 e 6 mostraram resultados semelhantes até a temperatura de 390 °C, no entanto, para a temperatura de 430 °C a relação S/CO de 6 apresentou os maiores valores de H_2/CO , para ambas as misturas. A mistura 3 foi a que apresentou os menores valores de H_2/CO comparados às demais misturas utilizadas, uma possível explicação para isso é a composição inicial da mistura 3, que apresentava a menor fração de hidrogênio entre as três misturas.

Nas Figuras 27, 28 e 29 estão confrontados os valores das velocidades de consumo de CO e produção de CO_2 para cada uma das misturas sintéticas em cada uma das relações molares S/CO. As retas obtidas foram forçadas a passar pela origem, pois não há reação caso não haja monóxido de carbono. Como descrito na seção 4.7, a velocidade de formação de CO_2 será igual à velocidade de consumo de CO caso não haja nenhuma reação paralela indesejada.

Figura 27 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a primeira mistura sintética em diferentes relações molares de S/CO.



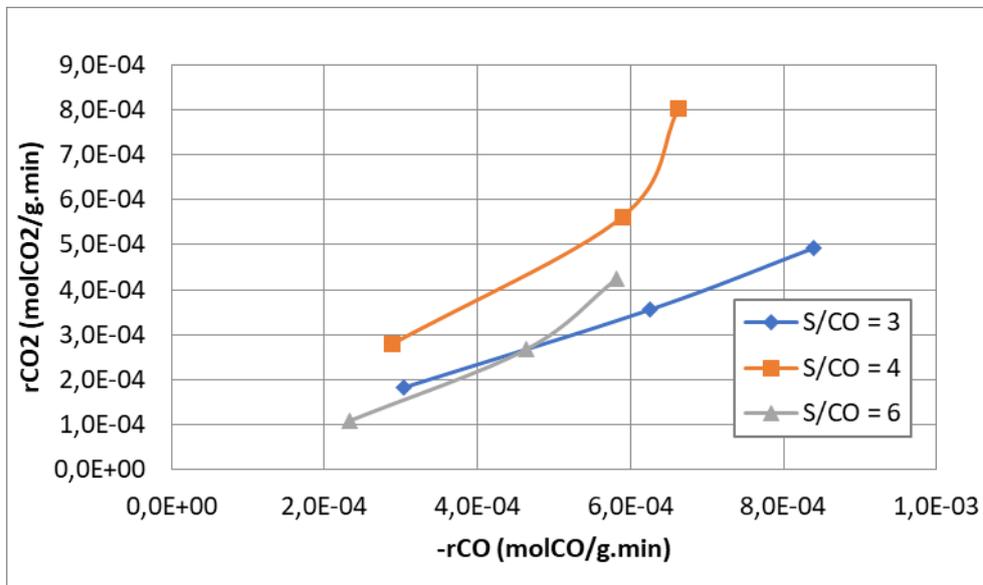
Fonte: Autor

Tabela 20 – Equações da reta referentes à Figura 27.

S/CO	Equação da reta	R ²
4	$y = 0,9397x$	0,9997
6	$y = 0,962x$	0,9988

Fonte: Autor

Figura 28 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a segunda mistura sintética em diferentes relações molares de S/CO.



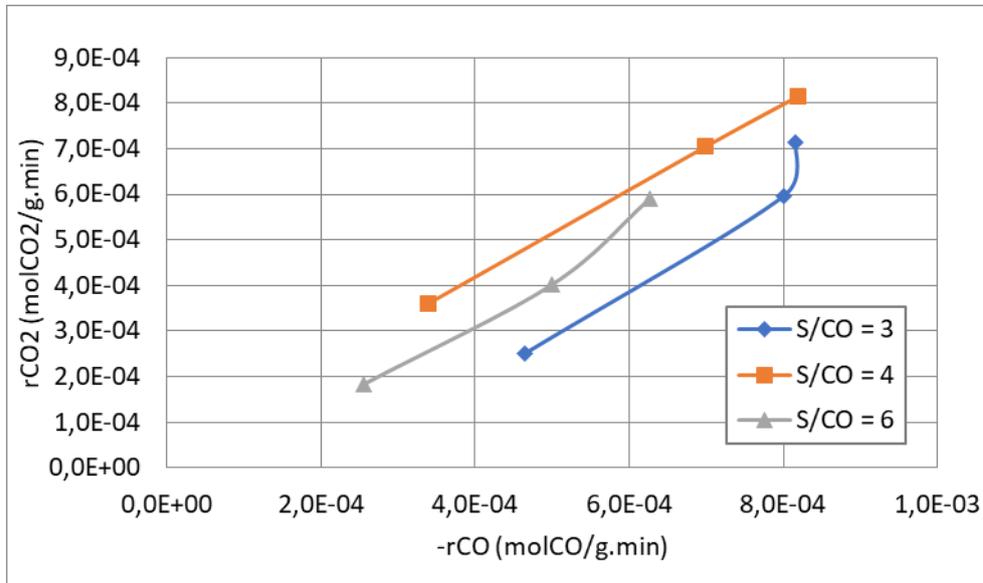
Fonte: Autor

Tabela 21 – Equações da reta referentes à Figura 28.

S/CO	Equação da reta	R ²
3	$y = 0,5815x$	0,9997
4	$y = 1,0829x$	0,9863
6	$y = 0,654x$	0,9800

Fonte: Autor

Figura 29 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a terceira mistura sintética em diferentes relações molares de S/CO.



Fonte: Autor

Tabela 22 – Equações da reta referentes à Figura 29.

S/CO	Equação da reta	R ²
3	$y = 0,7726x$	0,9797
4	$y = 1,0054x$	0,9996
6	$y = 0,8727x$	0,9915

Fonte: Autor

Na Figura 27, para as relações molares S/CO de 4 e 6 os resultados apresentaram comportamentos análogos, com inclinações próximas a unidade e com melhores ajustes, indicando que há uma menor interferência de reações paralelas na reação de *shift*. Para a relação molar S/CO de 3 não foi observada linearidade.

Na Figura 28, tanto a relação molar S/CO de 3 como a de 6 apresentaram coeficientes angulares abaixo da unidade, indicando que existem reações indesejadas que favorecendo o

consumo de CO, mas não a formação de CO₂. Para o caso da relação molar de S/CO de 4, o coeficiente angular da reta indica que há pouca influência de reações paralelas, no entanto, com o aumento da temperatura de 390 para 430 °C houve uma mudança acentuada na inclinação da reta, revelando que alguma reação passa a ocorrer nessa faixa de temperatura, beneficiando a formação de CO₂.

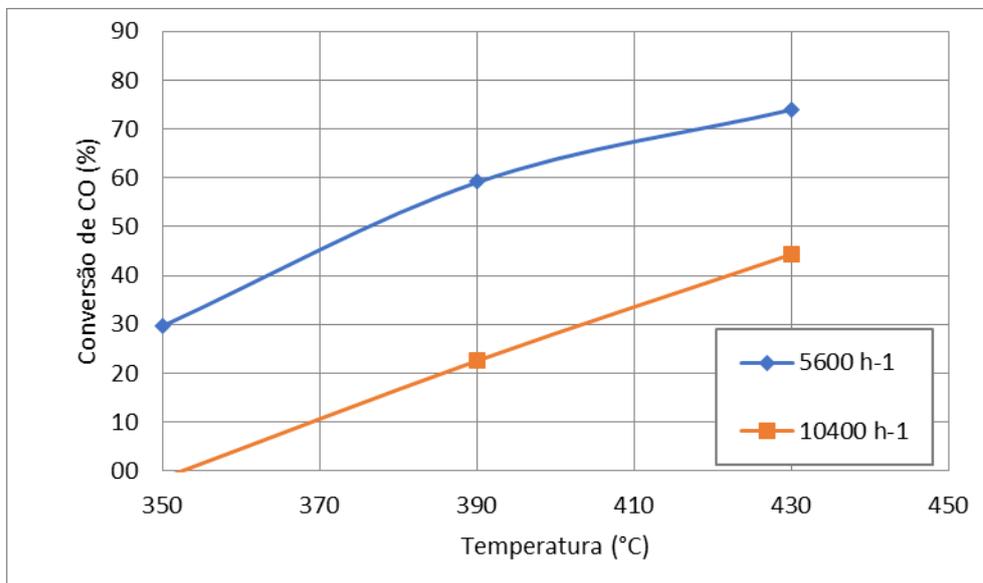
Na Figura 29, as relações molares S/CO de 3 e 6 apresentaram novamente coeficientes angulares inferiores à unidade, enquanto que a relação molar S/CO de 4 apresentou um coeficiente muito próximo à unidade. Além disso, foi observado para a relação molar S/CO de 3 um aumento da velocidade de formação de CO₂ em função da de consumo de CO quando a temperatura da reação foi elevada de 390 para 430 °C.

5.5. INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL

De acordo com a revisão da literatura sobre a reação de *water-gas shift*, a velocidade espacial, ou *gas hourly space velocity* (GHSV), também é um fator que impacta diretamente na conversão da reação, pois afeta o tempo de contato da molécula com o sítio ativo do catalisador.

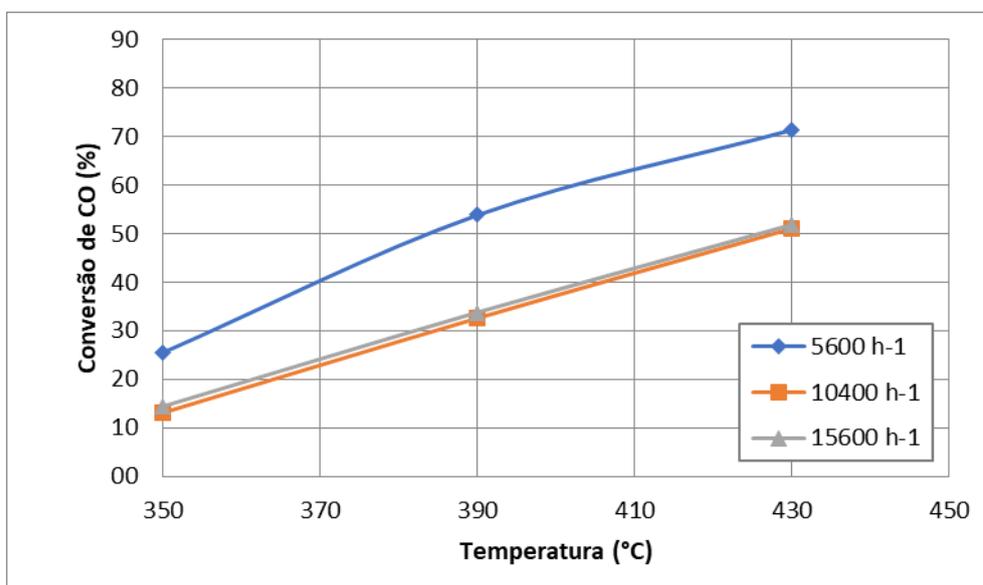
Nas Figuras 30, 31 e 32 estão apresentados os dados de conversão de CO em função da temperatura, variando a velocidade espacial, para cada uma das três misturas sintéticas estudadas.

Figura 30 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO para a primeira mistura.



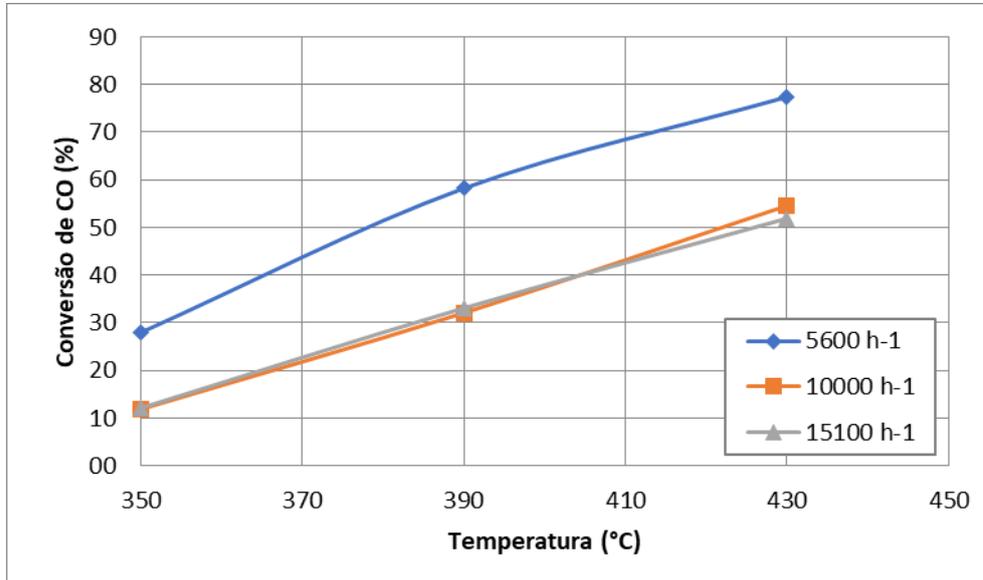
Fonte: Autor

Figura 31 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO para a segunda mistura.



Fonte: Autor

Figura 32 - Influência da velocidade espacial na conversão de CO para a terceira mistura.



Fonte: Autor

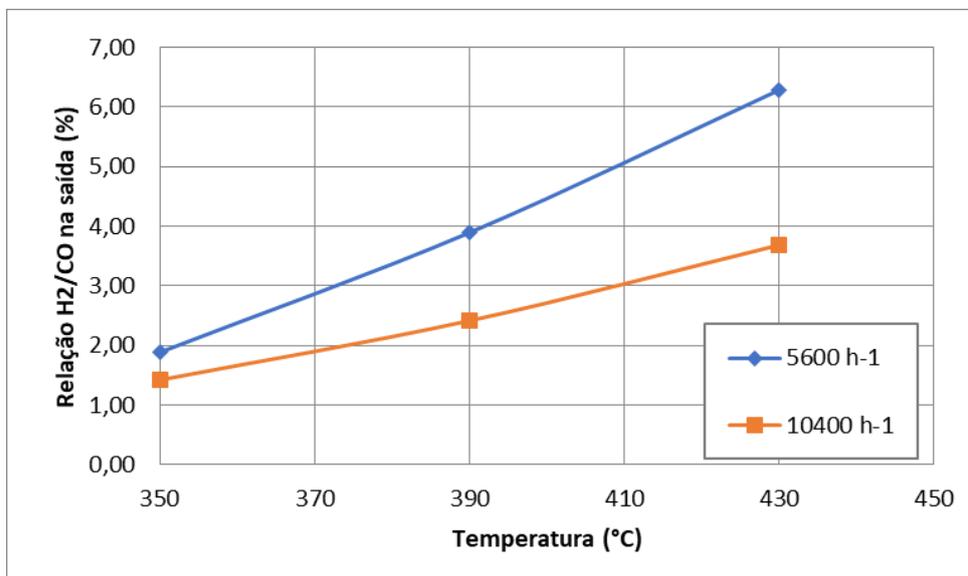
Para todos os casos apresentados nas Figuras 30 a 32, a conversão de CO foi maior quando a velocidade espacial era menor, na faixa de 5600 h^{-1} . Para os valores mais altos de velocidade espacial, os resultados de conversão de CO foram muito próximos, indicando que não há influência da velocidade espacial na conversão quando o valor é superior a 10.000 h^{-1} .

As misturas 1 e 3 apresentaram os maiores valores máximos de conversão, aproximadamente 76,49 e 77,47%, respectivamente, devido à composição inicial do gás com maior teor de CO.

Maroño, Sánchez e Ruiz (2010), realizaram ensaios com três velocidades espaciais diferentes e obtiveram conclusões que o aumento da velocidade espacial resulta em menores valores de conversão de CO. O mesmo foi observado nos trabalhos de Shin, Kang, Hwang (2020), Chianese et al. (2015), e Chu et al. (2015).

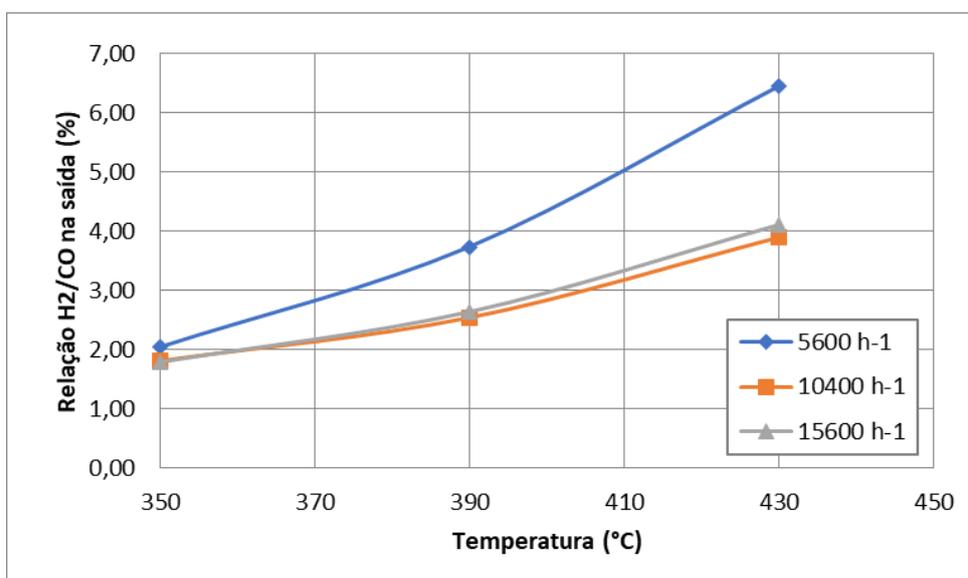
Nas Figuras 33, 34 e 35 é possível observar a variação da relação H_2/CO na saída do reator em função da variação da velocidade espacial utilizada.

Figura 33 - Influência da velocidade espacial na relação H₂/CO na saída do reator para a primeira mistura.



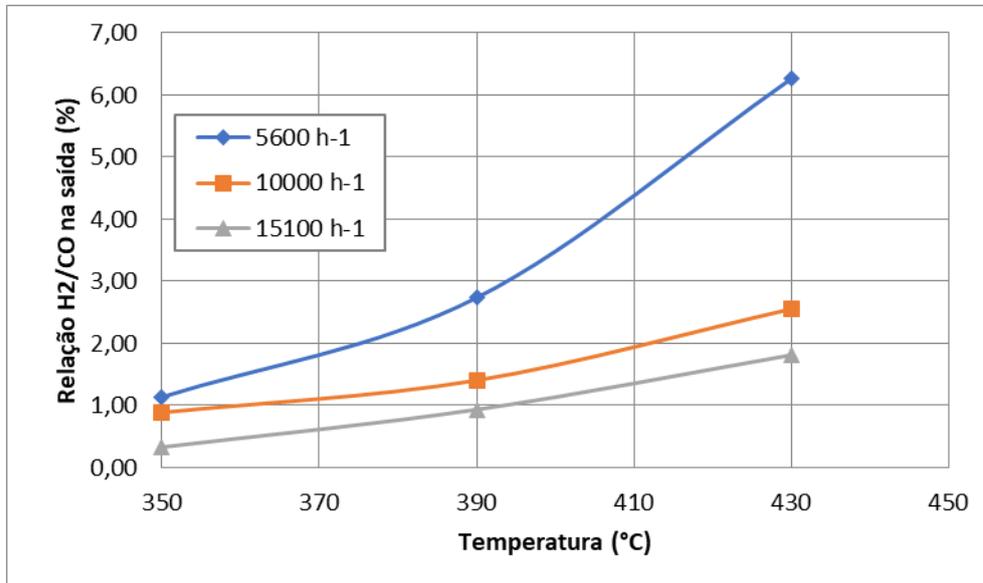
Fonte: Autor

Figura 34 - Influência da velocidade espacial na relação H₂/CO na saída do reator para a segunda mistura.



Fonte: Autor

Figura 35 - Influência da velocidade espacial na relação H_2/CO na saída do reator para a terceira mistura.



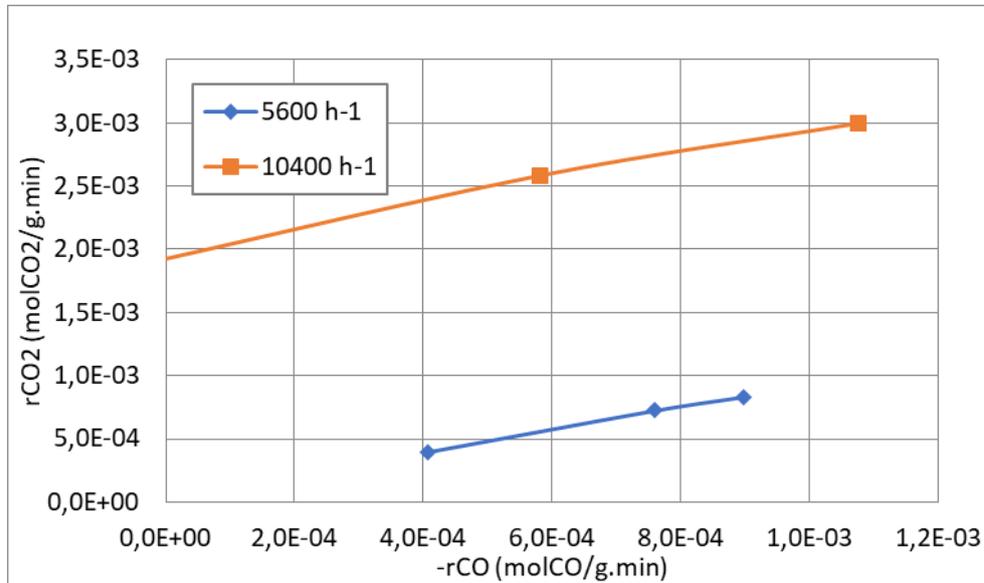
Fonte: Autor

Assim como observado para a conversão de CO , os resultados para a razão de H_2/CO apresentaram maiores valores para as baixas velocidades espaciais ($5.600\ h^{-1}$ aproximadamente). Já para as velocidades espaciais superiores a $10.000\ h^{-1}$ os resultados foram muito próximos.

Todas as três misturas sintéticas utilizadas apresentaram valores muito próximos de H_2/CO na saída do reator quando utilizada a velocidade espacial de $5.600\ h^{-1}$. Para os maiores valores de velocidade espacial, a segunda mistura foi a que obteve os maiores resultados de H_2/CO , enquanto a terceira mistura obteve os piores resultados, mas ainda assim atingindo uma relação de H_2/CO igual ou superior a 2.

Nas Figuras 36, 37 e 38 estão confrontados os valores das velocidades de consumo de CO e produção de CO_2 para cada uma das misturas sintéticas em cada uma das velocidades espaciais. As retas obtidas foram forçadas a passar pela origem, assim realizado na seção 5.4.

Figura 36 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a primeira mistura sintética em diferentes velocidades espaciais.



Fonte: Autor

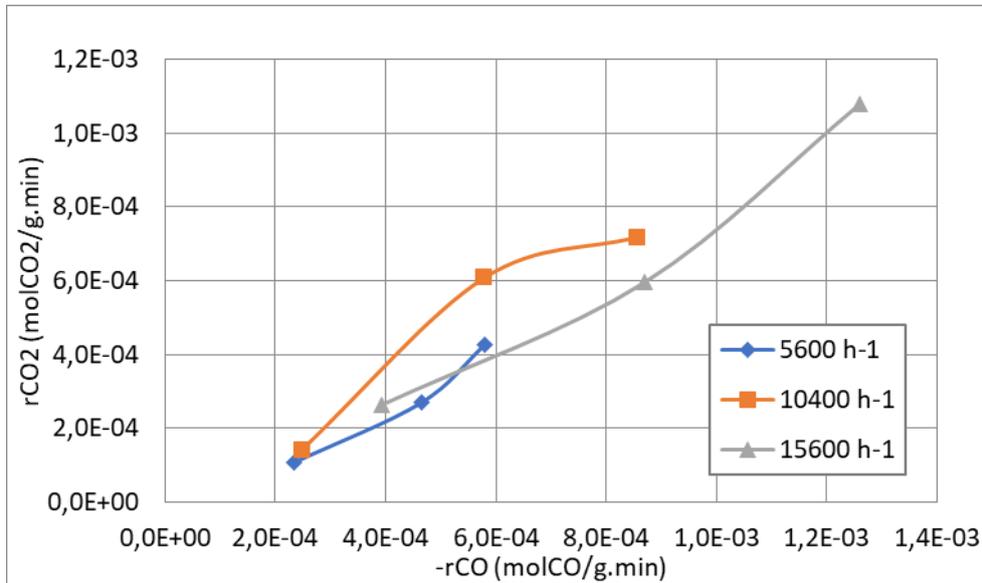
Tabela 23 – Equações da reta referentes à Figura 36.

GHSV (h ⁻¹)	Equação da reta	R ²
5.600	$y = 0,9397x$	0,9997
10.400	$y = 1,0057x + 0,0019$	0,9931

Fonte: Autor

Na Figura 36 é possível observar que, para a velocidade espacial de 10.400 h⁻¹, não foi possível estabelecer o ajuste da reta interceptando a origem, pois prejudicaria o ajuste dos dados. Com a elevada velocidade espacial, a velocidade de formação de CO₂ apresenta um aumento muito inferior quando comparado com o aumento sofrido pela velocidade de consumo de CO, indicando que somente uma pequena parte do gás está sofrendo a reação de *shift*. O oposto foi observado para a velocidade espacial de 5.600 h⁻¹ em que foi possível estabelecer a intersecção com a origem, obtendo um coeficiente angular próximo a unidade, o que indica que existe um equilíbrio entre o consumo de CO e formação de CO₂.

Figura 37 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a segunda mistura sintética em diferentes velocidades espaciais.



Fonte: Autor

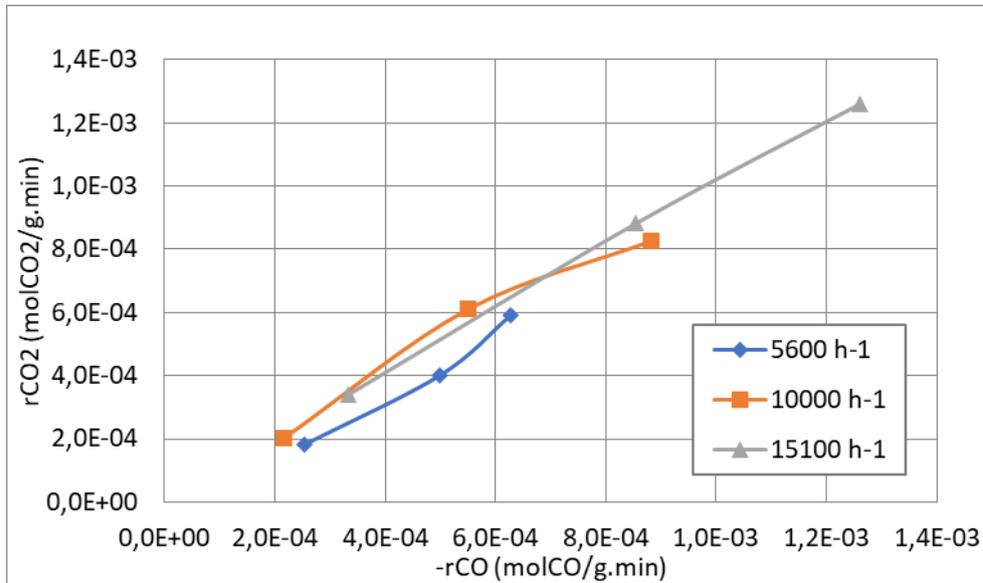
Tabela 24 – Equações da reta referentes à Figura 37.

GHSV (h ⁻¹)	Equação da reta	R ²
5.600	$y = 0,654x$	0,9800
10.400	$y = 0,8899x$	0,9816
15.600	$y = 0,7936x$	0,9888

Fonte: Autor

Na Figura 37, pode-se concluir que o aumento a velocidade espacial ocasionou um aumento da velocidade da reação, no entanto, este aumento não significou um aumento na conversão de CO. Os coeficientes angulares foram todos abaixo da unidade, indicando que parte do CO consumido não estava sendo convertido em CO₂, ou seja, há a presença de alguma reação paralela.

Figura 38 – Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a terceira mistura sintética em diferentes velocidades espaciais.



Fonte: Autor

Tabela 25 – Equações da reta referentes à Figura 38.

GHSV (h ⁻¹)	Equação da reta	R ²
5.600	y = 0,8727x	0,9915
10.000	y = 0,9821x	0,9939
15.100	y = 1,0105x	0,9998

Fonte: Autor

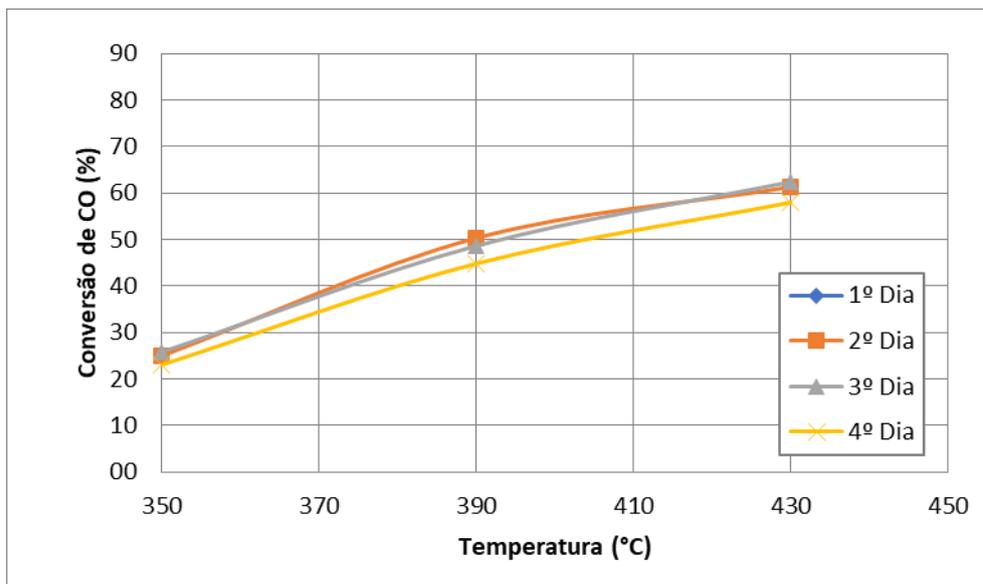
Para a terceira mistura sintética (Figura 38) obteve-se um resultado muito semelhante ao da segunda mistura sintética (Figura 37). O aumento da velocidade espacial ocasionou o aumento das velocidades da reação, no entanto, a conversão de CO apresentou redução com o aumento da velocidade espacial. Para as velocidades espaciais de 10.000 e 15.100 h⁻¹ os coeficientes angulares dos gráficos permaneceram próximos à unidade, com pouca influência de reações paralelas à reação de *shift*.

5.6. AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR

Com o propósito de avaliar se há ou não perda de atividade do catalisador ao longo do tempo de reação, diversos ensaios foram realizados em um período total de quatro dias, para cada uma das misturas gasosas, assim como descrito na seção 4.4.

Nas Figuras 39, 40 e 41 estão apresentados os resultados de conversão em função da temperatura ao longo de quatro dias de ensaio, para cada uma das misturas sintéticas.

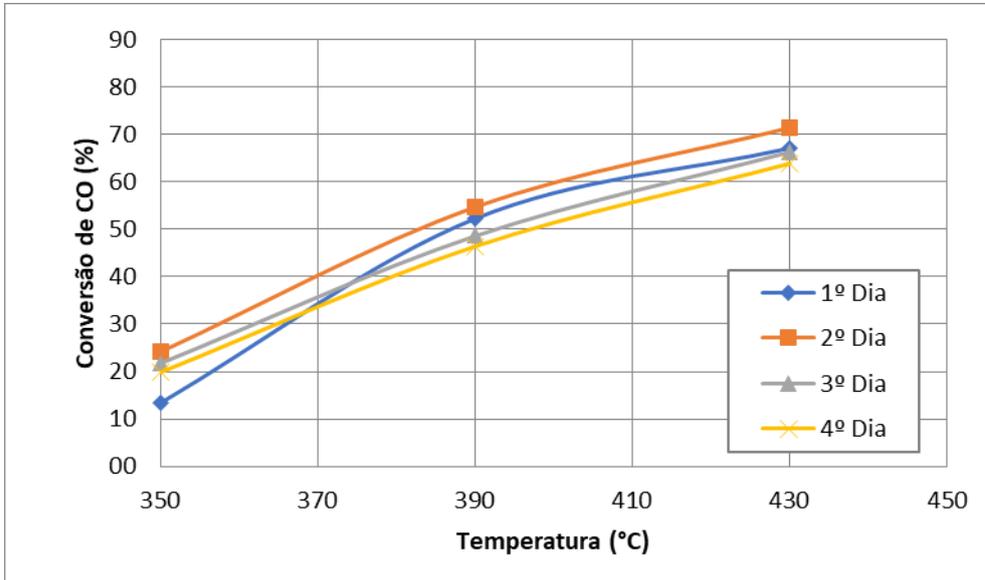
Figura 39 - Influência do tempo de reação na conversão de CO para a primeira mistura.



Fonte: Autor

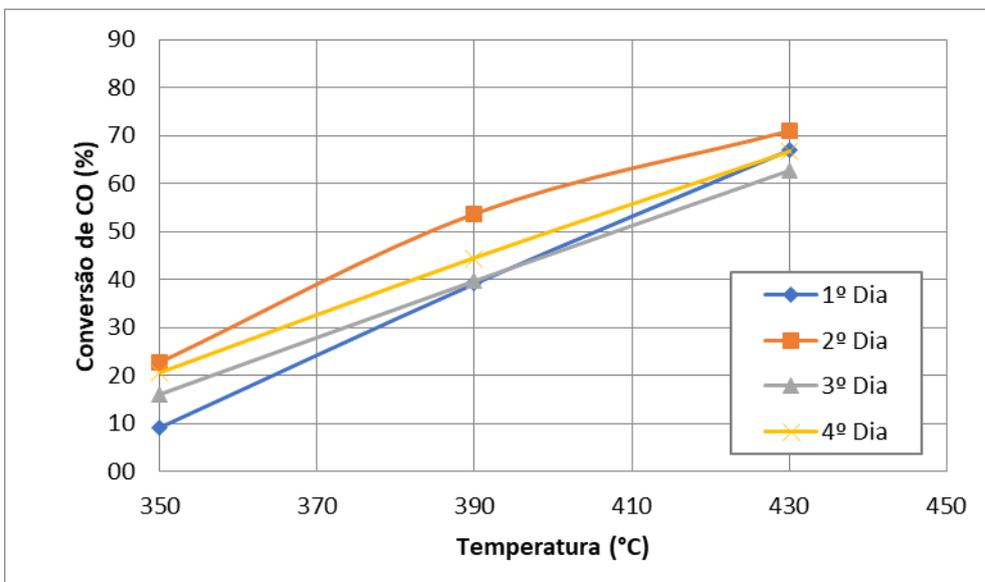
Para a primeira mistura de gás sintético foi observado que para os três primeiros dias de ensaio o catalisador apresentou sempre valores de conversão de CO muito próximos, para todas as temperaturas avaliadas. Já para o quarto dia de ensaio houve uma leve redução dos valores de conversão de CO para todas as temperaturas, indicando que o catalisador apresentou uma boa estabilidade durante os três primeiros dias de ensaio.

Figura 40 - Influência do tempo de reação na conversão de CO para a segunda mistura.



Fonte: Autor

Figura 41 - Influência do tempo de reação na conversão de CO para a terceira mistura.



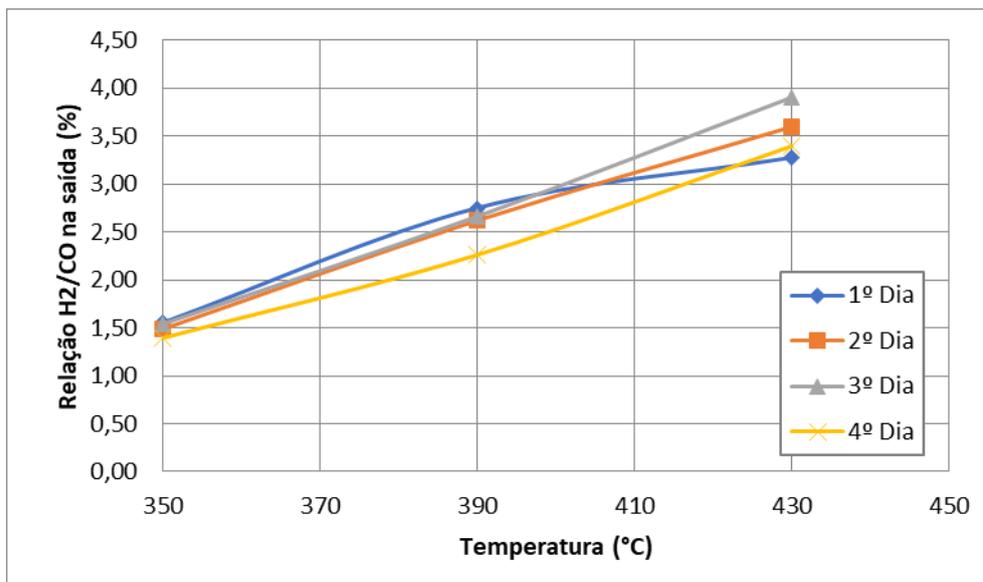
Fonte: Autor

Nas Figuras 39 a 41, notou-se que a reutilização do leito ao longo de quatro dias ocasionou uma queda gradual nos valores de conversão de CO. A segunda e a terceira misturas apresentaram comportamentos muito semelhantes, além de valores de conversão muito próximos, indicando que as diferenças nas composições iniciais das misturas de gases sintéticos não resultaram em nenhuma alteração nos resultados observados.

Nas Figuras 42, 43 e 44 é analisada a influência do tempo de reação na relação H_2/CO na saída do reator. Para todas as misturas sintéticas utilizadas, observou-se que há uma tendência em reduzir a relação H_2/CO obtida após a reação ao utilizar o mesmo leito de catalisador por dias consecutivos.

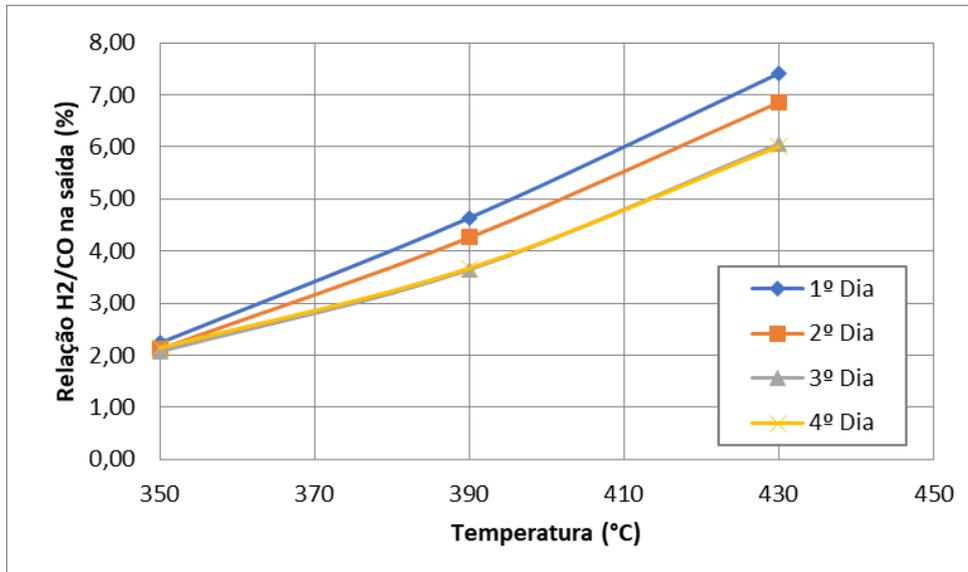
A segunda mistura foi a que apresentou os maiores valores de H_2/CO após a reação pois é a mistura com a maior relação H_2/CO na alimentação da reação (aproximadamente 1,51) quando comparada com a mistura 1 (aproximadamente 1,00) e com a mistura 3 (aproximadamente 0,66).

Figura 42 - Influência do tempo de reação na relação H_2/CO na saída do reator para a primeira mistura.



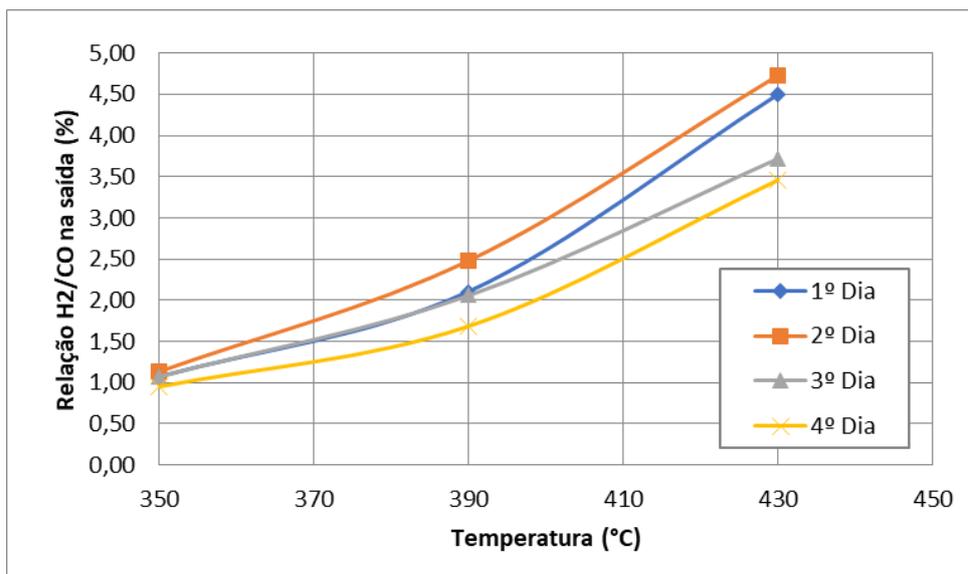
Fonte: Autor

Figura 43 - Influência do tempo de reação na relação H₂/CO na saída do reator para a segunda mistura.



Fonte: Autor

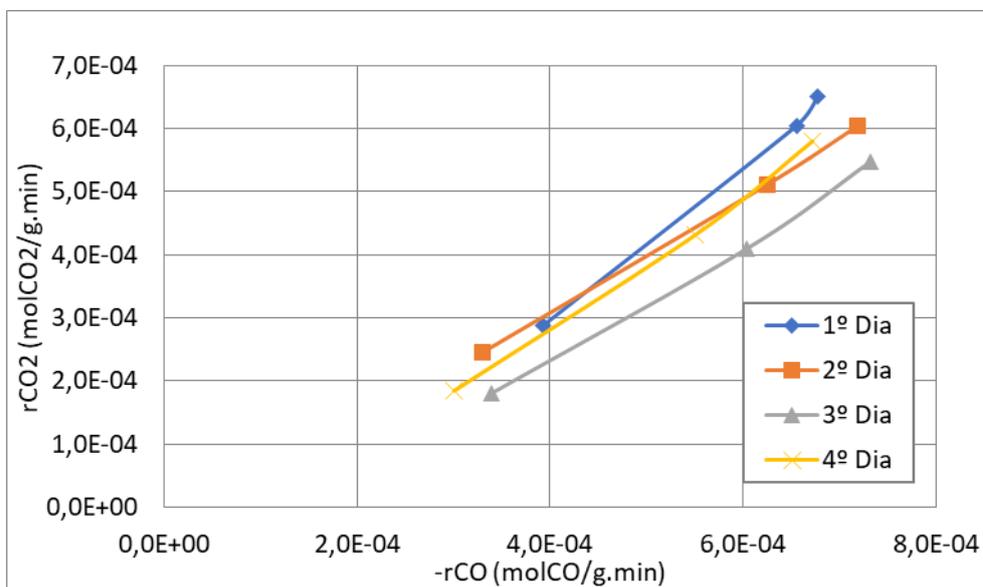
Figura 44 - Influência do tempo de reação na relação H₂/CO na saída do reator para a terceira mistura.



Fonte: Autor

Nas Figuras 45, 46 e 47 estão confrontados os valores das velocidades de consumo de CO e produção de CO₂ para cada uma das misturas sintéticas ao longo dos quatro dias de ensaio em que o material do leito foi reutilizado.

Figura 45 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a primeira mistura sintética ao longo dos dias de reação.



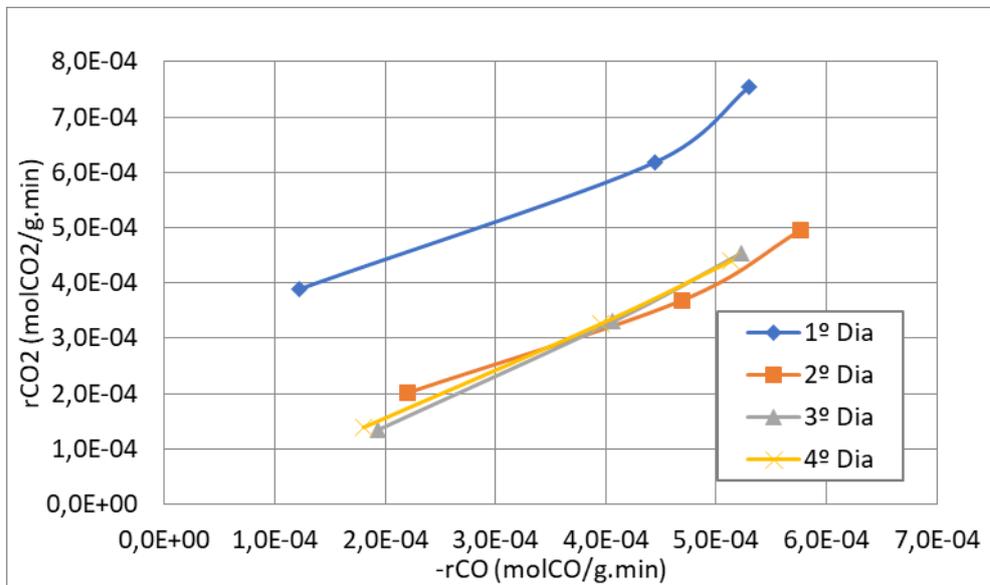
Fonte: Autor

Tabela 26 – Equações da reta referentes à Figura 45.

Dia	Equação da reta	R ²
1	$y = 0,9118x$	0,9931
2	$y = 0,822x$	0,9988
3	$y = 0,6978x$	0,9908
4	$y = 0,8084x$	0,9912

Fonte: Autor

Figura 46 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a segunda mistura sintética ao longo dos dias de reação.



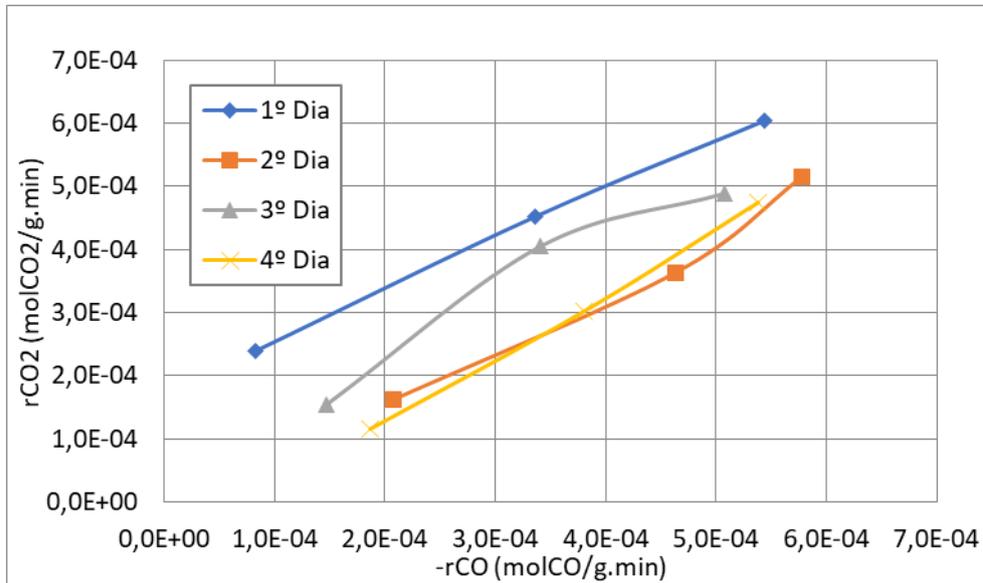
Fonte: Autor

Tabela 27 – Equações da reta referentes à Figura 46.

Dia	Equação da reta	R ²
1	$y = 1,463x$	0,9582
2	$y = 0,8376x$	0,9976
3	$y = 0,8362x$	0,9966
4	$y = 0,8395x$	0,9991

Fonte: Autor

Figura 47 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a terceira mistura sintética ao longo dos dias de reação.



Fonte: Autor

Tabela 28 – Equações da reta referentes à Figura 47.

Dia	Equação da reta	R ²
1	$y = 1,2051x$	0,9607
2	$y = 0,8438x$	0,9960
3	$y = 1,0354x$	0,9904
4	$y = 0,8346x$	0,9925

Fonte: Autor

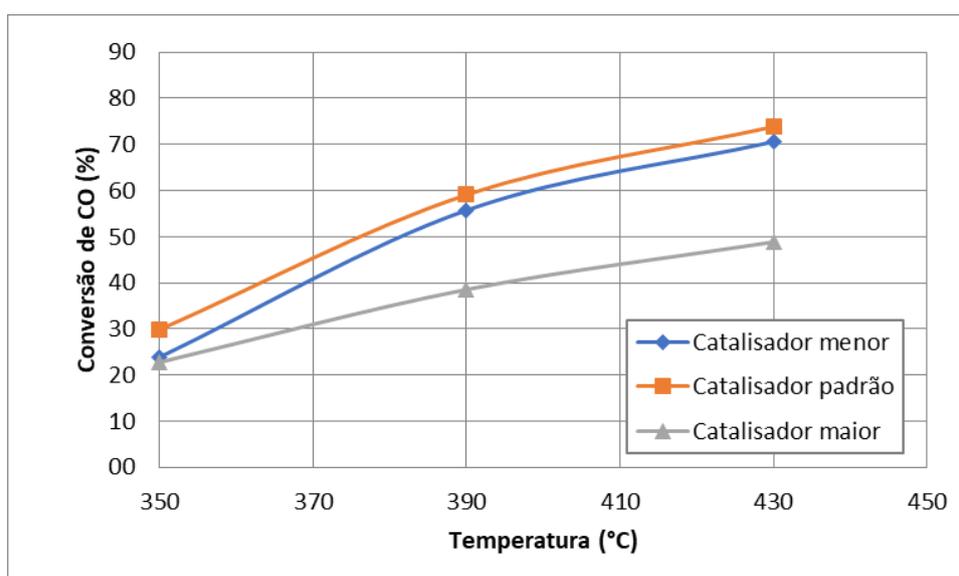
Para todas as misturas sintéticas utilizados foi observado que ao longo dos dias de ensaio houve uma redução das velocidades de reação. Para a primeira mistura, todos os coeficientes angulares apresentaram valores abaixo da unidade, com redução ao longo dos dias de ensaio. Para a segunda e terceira mistura, os coeficientes angulares dos primeiros dias de ensaio foram superiores à unidade, havendo uma redução para os demais dias.

5.7. INFLUÊNCIA DO TAMANHO DO CATALISADOR

Foram realizados dois ensaios de shift com a primeira mistura de gás sintético, empregando tamanhos diferentes de catalisador com o propósito de avaliar como que o tamanho da partícula do catalisador impacta na velocidade de reação. Para isso foram utilizadas amostras com tamanho de catalisador inferior a 0,59 (material retido entre as peneiras ABNT18 e ABNT30) e com um tamanho mais próximo ao que é obtido comercialmente, que corresponde à metade do tamanho da partícula do catalisador que foi cedido, aproximadamente 3x6 mm.

Nas Figuras 48 e 49 estão apresentados os resultados de conversão de CO e relação H_2/CO , respectivamente, obtidos para os três tamanhos de catalisador utilizados. O catalisador nomeado “maior” representa o catalisador de 3x6 mm. O catalisador nomeado “menor” representa o catalisador com tamanho inferior a 0,59 mm. Por fim, o catalisador nomeado “padrão” é o catalisador com mesmo tamanho de partícula utilizado na maioria dos ensaios, que é entre 0,59 e 1,00 mm.

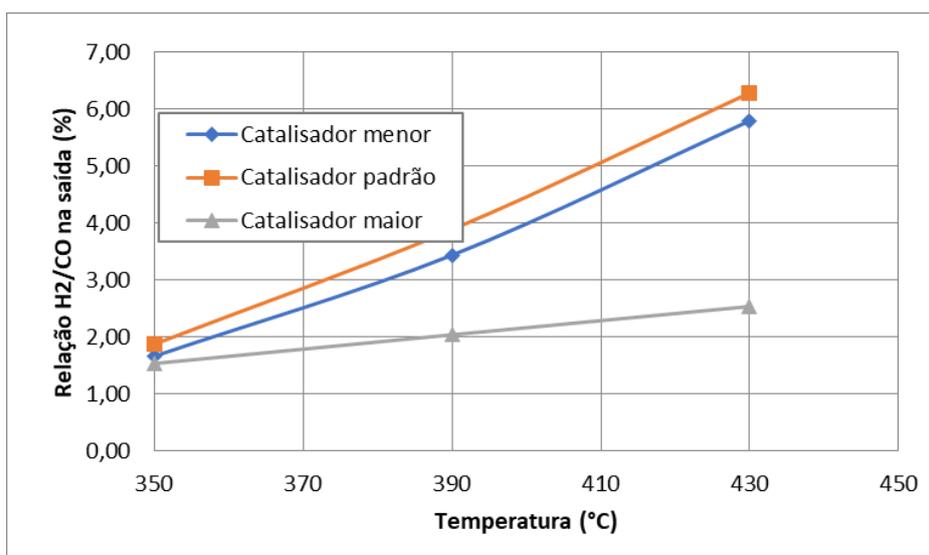
Figura 48 – Conversão de CO em função do tamanho de catalisador.



Fonte: Autor

Na Figura 48 foi possível observar que o catalisador com o tamanho próximo ao original, apresentou valores muito inferiores de conversão de CO quando comparados com os catalisadores que foram quebrados e peneirados. Isso ocorre devido ao aumento da área de superfície do catalisador exposta ao gás reagente. No entanto, com o catalisador de tamanho inferior a 0,59 mm houve uma redução da conversão de CO quando comparado com o mesmo catalisador com o tamanho entre 0,59 e 1,00 mm, o que pode ser efeito do maior empacotamento das partículas do catalisador, aumentando a densidade do leito e dificultando os fenômenos difusivos na superfície da partícula do catalisador.

Figura 49 – Relação H₂/CO na saída do reator em função do tamanho de catalisador.

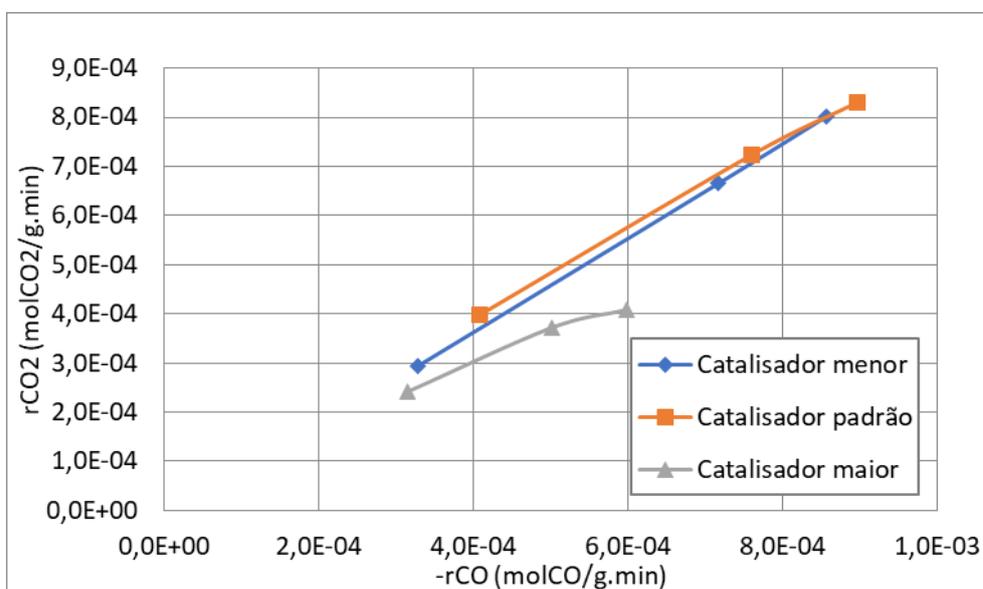


Fonte: Autor

Semelhante ao que foi observado para a conversão de CO, a relação de H₂/CO obtida na saída da reação foi maior para o catalisador com tamanho entre 0,59 e 1,00 mm, seguido pelo catalisador com tamanho inferior a 0,59 mm, e por fim, o catalisador com tamanho próximo ao comercializado, com um resultado muito inferior comparado com os demais tamanhos.

Na Figura 50 estão confrontados os valores das velocidades de consumo de CO e produção de CO₂ para cada um dos tamanhos de catalisador.

Figura 50 - Comparação entre a velocidade de consumo de CO e velocidade de formação de CO₂ para a terceira mistura sintética ao longo dos dias de reação.



Fonte: Autor

Tabela 29 – Equações da reta referentes à Figura 50.

Tamanho	Equação da reta	R ²
Menor	$y = 0,9298x$	0,9999
Padrão	$y = 0,9397x$	0,9997
Maior	$y = 0,7165x$	0,9977

Fonte: Autor

Com relação às velocidades de reação, os catalisadores com tamanhos entre 0,59 e 1,00 mm e inferiores a 0,59 mm apresentaram coeficientes angulares semelhantes e próximos à unidade, indicando que apenas uma pequena fração do CO consumido não forma CO₂. Enquanto que para o catalisador com o maior tamanho apresentou um coeficiente angular muito inferior, indicando que reação de *shift* de fato não foi favorecida.

6. CONCLUSÃO

Os ensaios experimentais realizados permitiram analisar a conversão de CO, relação de H₂/CO na saída do reator e velocidade de consumo de CO e formação de CO₂ variando parâmetros da reação de *shift*, como a relação molar S/CO, a velocidade espacial, o tempo de reação utilizando o mesmo leito catalíticos, e o tamanho do catalisador.

Para os ensaios variando a relação molar de S/CO foi observado que a conversão de CO apresentou um aumento significativo de acordo com o aumento da relação dos reagentes, atingindo uma conversão de CO de 77,47% para o caso em que foi utilizada a terceira mistura sintética, com uma relação S/CO de 6 e temperatura de 430 °C. Já para a relação de H₂/CO obtida após a reação, os resultados apresentaram um comportamento análogo ao que foi observado para a conversão de CO, com um aumento do teor de hidrogênio após a reação conforme o aumento da relação molar de S/CO, obtendo uma relação de H₂/CO de 6,89 para a primeira mistura sintética com relação molar S/CO de 6 e temperatura de 430 °C. Para as velocidades de consumo de CO e formação de CO₂, a relação S/CO de 4 apresentou os melhores coeficientes angulares, indicando que existe um menor impacto de reações paralelas à reação de *shift*.

Com a variação da velocidade espacial os resultados apontaram que para um aumento da *GHSV* a conversão de CO e a relação de H₂/CO na saída do reator tendem a diminuir devido ao menor tempo de contato da molécula com o sítio ativo do catalisador. Para as velocidades espaciais iguais ou superiores a 10.000 h⁻¹ tanto a conversão de CO como a relação de H₂/CO após a reação foram muito próximos, indicando que vazões altas deixam de influenciar na reação. Apesar de o aumento da velocidade espacial reduzir a relação de H₂/CO, todos os ensaios obtiveram uma relação igual ou superior a 2. Com relação à velocidade de consumo de CO de formação de CO₂, o aumento da velocidade espacial impactou diretamente no aumento das velocidades da reação.

Os ensaios realizados utilizando o mesmo leito de catalisador por quatro dias consecutivos permitiram concluir que há uma pequena redução nos valores de conversão de CO e da razão H₂/CO ao longo dos dias de experimento. Com relação às velocidades de

consumo de CO e formação de CO₂ os resultados indicaram que houve uma redução do coeficiente angular ao longo dos dias, indicando que houve uma pequena perda de eficiência do leito de catalisador.

Para os ensaios variando o tamanho do catalisador foi possível concluir que a redução do tamanho do catalisador aumentou a conversão de CO, a relação H₂/CO na saída da reação e, também, apresentou coeficientes angulares para as velocidades de consumo de CO e formação de CO₂ próximo à unidade, indicando que o uso de catalisadores com menores tamanhos beneficiaram a ocorrência da reação de *shift*. O tamanho ótimo de catalisador encontrado para obter os melhores resultados para a reação foi o tamanho entre 0,53 e 1,00 mm, que atingiu uma conversão de CO de 74,02%, enquanto que o catalisador inferior a 0,53 mm apresentou uma conversão de CO de 70,51%, e o catalisador com tamanho similar ao comercial 48,93%.

REFERÊNCIAS

AGILENT. Select Permanent Gasses Columns. Disponível em:

<https://www.agilent.com/en/product/gc-columns/application-specific-gc-columns/select-permanent-gasses-columns#:~:text=Permanent%20Gasses%20Columns,.Select%20Permanent%20Gasses%20Columns,and%20quantification%20of%20argon%20Foxygen.> Acesso em: 24 jun. 2022.

ANDACHE, M.; REZAEI, M.; MOGHADAM, M. K. A nanocrystalline MgO support for Ni catalysts for steam reforming of CH₄. **Chinese Journal of Catalysis**. v. 34, p. 1443-1448, 2013.

ANP. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2021#Se%C3%A7%C3%A3o%203>. Acesso em: 13 dez. 2021.

ARGYLE, M. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. **Catalysts**. v. 5, p. 145-269, 2015.

AUSFELDER, F.; BAZZANELLA, A. Hydrogen in the chemical industry. *In*: STOLTEN, D.; EMONTS, B. **Hydrogen Science and Engineering**: Materials, process, systems and technology. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 19-39.

BAO, Z.; DING, W.; LI, Q. Effect of Fe/Cu ratio on the activity of Fe-Al-Cu catalysts for water gas shift reaction under hydrogen-rich atmosphere. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 37, p. 951-955, 2012.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**. v. 212, p. 17-60, 2001.

BOSKOVIC, G.; BAERNS, M. Catalyst Deactivation. *In*: BAERNS, M. **Basic Principles in Applied Catalysis**. 1. ed. Berlin: Springer, 2004, p. 479-499.

BOTES, F. G. Water-gas-shift kinetics in the iron-based low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 328, p. 237-242, 2007.

BOTHE, D. Green, blue hydrogen – Potentials and security of supply. *In: DVGW CONGRESS PERSPECTIVES FOR H2 MODULE*, 1., 2020. Frontier Economics Ltd. Disponível em: <https://www.frontier-economics.com/media/4258/prs-bothe-green-blue-hydrogen-potential-and-security-of-supply-en-stc.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2022.

BUTT, J. B. Catalyst Deactivation and Regeneration. *In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. CATALYSIS – Science and Technology*. 1. ed. Berlim: Springer, 1984. p. 2-63.

CALLAGHAN, C.; FISHTIK, I.; DATTA, R.; CARPENTER, M.; CHMIELEWSKI, M.; LUGO, A. An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper. **Surface Science**. v. 541, p. 21-30, 2003.

CHEN, C.; TSENG, H.; CHEN, W. Hydrogen production and carbon dioxide enrichment from ethanol steam reforming followed by water gas shift reaction. **Journal of Cleaner Production**. v. 162, p. 1430-1441, 2017.

CHEN, J.; ZHANG, J.; MI, J. ET AL. Hydrogen production by water-gas shift reaction over Co-promoted MoS₂/Al₂O₃ catalyst: The intrinsic activities of Co-promoted and unprompted sites. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, p. 7405-7410, 2018.

CHEIN, R. Y.; LIN, Y. H.; CHEN, Y. C.; CHYOU, Y. P.; CHUNG, J. N. Study on water-gas shift reaction performance using Pt-based catalysts at high temperatures. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 18854-18862, 2014.

CHIANESE, S.; LOIPERSBÖCK, J.; MALITS, M.; RAUCH, R.; HOFBAUER, H.; MOLINO, A.; MUSMARRA, D. Hydrogen from the high temperature water gas shift reaction with an industrial Fe/Cr catalyst using biomass gasification tar rich synthesis gas. **Fuel Processing Technology**. v. 132, p. 39-48, 2015.

CHOI, Y.; STENGER, H. G. Kinetics, simulation and optimization of methanol steam reformer for fuel cell application. **Journal of Power Sources**. v. 142, p. 81-91, 2015.

CHU, H.; LI, Q.; MENG, A.; ZHANG, Y. Investigation of hydrogen production from model bio-syngas with high CO₂ content by water-gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 4092-4100, 2015.

CLARIANT. Disponível em:

<https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2019/02/15/09/24/ShiftMax-120>. Acesso em 13 dez. 2021.

DUFOUR, J.; MARTOS, C.; RUIZ, A.; AYUELA, F. J. Effect of the precursor on the activity of high temperature water gas shift catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 7647-7653, 2013.

DUFOUR, J.; MARTOS, C.; RUIZ, A.; MAROÑO, M.; SÁNCHEZ, J. M. Synthesis of copper promoted high temperature water-gas shift catalysts by oxidation-precipitation. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 17600-17607, 2014.

FISHTIK, I.; DATTA, R.; A UBI-QEP microkinetic model for the water-gas shift reaction on Cu(111). **Surface Science**. v. 512, p. 229-254, 2002.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**. v. 52, p. 165-181, 1999.

GABROVSKA, M.; IVANOV, I.; NIKOLOVA, D.; KOVACHEVA, D.; TABAKOVA, T. Hydrogen production via water-gas shift reaction over gold supported on Ni-based layered double hydroxides. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 46, p. 458-473, 2021.

GOKHALE, A. A.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper. **Journal of the American Chemical Society**. v. 130, n. 4, p. 1402-1414, 2008.

GRABOW, L. C.; GOKHALE, A. A.; EVANS, S. T.; DUMESIC, J. A.; MAVRIKAKIS, M. Mechanism of the Water Gas Shift Reaction on Pt: First Principles, Experiments, and Microkinetic Modeling. **The Journal of Physical Chemistry**. v. 112, n. 12, p. 4608-4617, 2008.

GRENOBLE, D. C.; ESTADT, M. M.; OLLIS, D. F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction: 1. The kinetic over supported metal catalysts. **Journal of Catalysis**. v. 67, p. 90-102, 1981.

HAKKARAINEN, R.; SALMI, T.; KEISKI, R. L.; Comparison of the dynamics of the high-temperature water-gas shift reaction on oxide catalysts. **Catalysis Today**. v. 20, p. 395-408, 1994.

HALABI, M. H.; CROON, M. H.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P. D.; SCHOUTEN, J. C. Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium. **Applied Catalysis A: General**. v. 389, p. 68-79, 2010.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-browser/?country=WORLD&fuel=Energy%20supply&indicator=TESbySource>. Acesso em: 05 mai. 2022.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. 2021. Biofuel production in 2019 compared to consumption in 2030 under the Sustainable Development Scenario, IEA, Paris <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/biofuel-production-in-2019-compared-to-consumption-in-2030-under-the-sustainable-development-scenario>. Acesso em: 13 dez. 2021.

JHA, A.; JEONG, D.; JANG, W.; LEE, Y.; ROH, H. Hydrogen production from water-gas shift reaction over Ni-Cu-CeO₂ oxide catalyst: The effect of preparation methods. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 9209-9216, 2015.

JEONG, D.; JANG, W.; SHIM, J. ET AL. Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. **Renewable Energy**. v. 65, p. 102-107, 2014.

JEONG, C.; BYEON, H.; JANG, W.; ET AL. The optimization of Nb loading amount over Cu-Nb-CeO₂ catalysts for hydrogen production via the low-temperature water gas shift reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 45, p. 9648-9657, 2020.

KEISKI, R.; SALMI, T.; NIEMISTO, P.; AINASSAARI, J.; POHJOLA, V. J. Stationary and transient kinetic of the high temperature water-gas shift reaction. **Applied Catalysis A: General**. v. 137, p. 349-370, 1996.

KUMAR, P.; AKPAN, E.; IBRAHIM, H.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R. Kinetics and Reactor Modeling of a High Temperature Water-Gas Shift Reaction (WGSR) for Hydrogen Production in a Packed Bed Tubular Reactor (PBTR). **American Chemical Society**. v. 47, p. 4086-4097, 2008.

LANG, C.; SECORDEL, X.; ZIMMERMANN, Y.; KIENNEMANN, A.; COURSON, C. High-temperature Water-Gas Shift catalysts for hydrogen enrichment of a gas produced by biomass steam gasification. **Comptes Rendus Chimie**. v. 18. p. 315-323, 2015.

LANG, C.; SECORDEL, X.; KIENNEMANN, A.; COURSON, A. Water gas shift catalysts for hydrogen production from biomass steam gasification. **Fuel Processing Technology**. v. 156, p. 246-252, 2017.

LEE, D. W.; LEE, M. S.; LEE, J. Y.; KIM, S.; EOM, H.; MOON, D. J.; LEE, K. Y. The review of Cr-free Fe-based catalysts for high-temperature water-gas shift reaction. **Catalysis Today**, v. 210, p. 2-9, 2013.

MAO, J. H.; NI, Z. M.; PAN, G. X.; XU, Q. Mechanism of the Copper-Catalyzed Water Gas Shift Reaction. **Acta Physico-Chimica Sinica**. v. 24, p. 2059-2064, 2008.

MAROÑO, M.; SÁNCHEZ, J. M.; RUIZ, E. Hydrogen-rich gas production from oxygen pressurized gasification of biomass using a Fe-Cr Water Gas Shift catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 35, p. 37-45, 2010.

MENON, P, G. Coke on catalyst-harmful, harmless, invisible and beneficial types. **Journal of Molecular Catalysis**. v. 59, p. 207-220, 1990.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. High-temperature water-gas shift reaction over nanostructured Cr-free $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CuO-MO}$ (M: Ba, Ca, Mg and Sr) catalysts for hydrogen production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 30, p. 353-358, 2015.

MESHKANI, F.; REZAEI, M. Hydrogen production by high temperature water gas shift reaction over highly active and stable chromium free Fe-Al-Ni catalysts. **Internation Journal of Hydrogen Energy**. v. 40, p. 10867-10875, 2015.

MOULIJN, J. A.; DIEPEN, A. E. van; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A: General**. v. 212, p. 3-16, 2001.

MUJEEBU, M. A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review. **Applied Energy**. v. 173, p. 210-224, 2016.

NAÇÕES UNIDAS. 2015. Disponível em: <https://unfccc.int/sites/default/files/resource/docs/2015/cop21/eng/l09r01.pdf>. Acesso em: 05 mai. 2022.

NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY. Disponível em: <https://netl.doe.gov/research/Coal/energy-systems/gasification/gasifipedia/intro-to-gasification>. Acesso em : 05 mai. 2022.

NING, J.; ZHOU, Y.; CHEN, A.; LI, Y.; MIAO, S.; SHEN, W. Dispersion of copper on ceria for the low-temperature water-gas shift reaction. **Catalysis Today**. v. 357, p. 460-467, 2020.

OVESEN, C. V.; CLAUSEN, B. S.; HAMMERSHOI, B. S.; STEFFENSEN, G.; ASKGAARD, T.; CHOROKENDORFF, I.; NORSKOV, J. K.; RASMUSSEN, P. B.; STOLTZE, P.; TAYLOR, P. A Microkinetic Analysis of the Water-Gas Shift Reaction under Industrial Conditions. **Journal of Catalysis**. v. 158, p. 170-180, 1996.

OVESEN, C. V.; STOLTZE, P.; NORSKOV, J. K.; CAMPBELL, C. T. A Kinetic Model of the Water Gas Shift Reaction. **Journal of Catalysis**. v. 134, p. 445-468, 1992.

PAL, D. B.; CHAND, R.; UPADHAYA, S. N.; MISHRA, P. K. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 93, n. June, p. 549-565, 2018.

PATRA, T. K.; SHETH, P. N. Biomass gasification coupled with producer gas cleaning, bottling and HTS catalyst treatment for H₂-rich gas production. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44, p. 11602-11616, 2019.

PÉREZ, P., et al., Application of Au/TiO₂ catalysts in the low-temperature water-gas shift reaction, **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 41, p. 4670-4681, 2016.

POPA, T.; XU, G.; BARTON, T. F.; ARGYLE, M. D. High temperature water gas shift catalysts with alumina. **Applied Catalysis A: General**. v. 379, p. 15-23, 2010.

RHODES, C.; HUTCHINGS, G. J.; WARD, A. M. Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. **Catalysis Today**. v. 23, p. 43-58, 1995.

RHODES, C.; WILLIAMS, B. P.; KING, F.; HUTCHINGS, G. J. Promotion of Fe₃O₄/Cr₂O₃ high temperature water gas shift catalyst. **Catalysis Communications**. v. 3, p. 381-384, 2002.

SAEIDI, S.; FAZLOLLAHI, F.; NAJARI, S.; IRANSHARI, D.; KLEMES, J. J.; BAXTER, L.L. Hydrogen production: Perspectives, separation with special emphasis on kinetic of WGS reaction: A state-of-the-art review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 49, p. 1-25, 2017.

SALMI, T.; HAKKARAINEN, R. Kinetic Study of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over a Cu-ZnO Catalyst. **Applied Catalysis**. v. 49, p. 285-306, 1989.

SANTOS, R. G.; ALENCAR, A. C. Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 379, p. 15-23, 2019.

SASAKI, T.; SUZUKI, T.; IIZUKA, H.; TAKAOKA, M. Reaction mechanism analysis for molybdenum-based water-gas shift catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 532, p. 105-110, 2017.

SAW, E. T.; OEMAR, U.; TAN, X. R.; BORGNA, A.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Bimetallic Ni-Cu catalyst supported on CeO₂ for high-temperature water-gas shift reaction: Methane suppression via enhanced CO adsorption. **Journal of Catalysis**. v. 314, p. 32-46, 2014.

SCHJØLBERG, I.; HULTEBERG, C.; LIEFTINK, D. Small-scale reforming for on-site hydrogen supply. *In*: STOLTEN, D.; EMONTS, B. **Hydrogen Science and Engineering: Materials, process, systems and technology**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2016. p. 217-236.

SHIN, J.; KANG, M. S.; HWANG, J. Effects of bio-syngas CO₂ concentration on water-gas shift and side reactions with Fe-Cr based catalyst. **International Journal of Energy Research**. v. 45, p. 1857-1866, 2021.

SMITH, B.; LOGANATHAN, M.; SHANTHA, M. S. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**. v. 8, 2010.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary Screening – **Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. National Renewable Energy Laboratory. 2003.

TANG, Q. L.; CHEN, Z. X.; HE, X. A theoretical study of the water gas shift reaction mechanism on Cu(111) model system. **Surface Science**. v. 603, p. 2138-2144, 2009.

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**. 2. ed. Wolfe Publishing Ltd., 1989.

XUE, E.; O'KEEFFE, M.; ROSS, J. R. H. Water-gas shift conversion using a feed with low steam to carbon monoxide ratio and containing sulphur. **Catalysis Today**. v. 30, p. 107-118, 1996.

WANG, C., et al., The water-gas shift reaction for hydrogen production from coke oven gas over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst, **Catalysis Today**. v. 263, p. 46-51, 2015.

WANG, G. JIANG, L.; ZHOU, Y.; CAI, Z.; PAN, Y.; ZHAO, X.; LI, Y.; SUN, Y.; ZHONG, B.; PANG, X.; HUANG, W.; XIE, K. Investigation of the Kinetic Properties for the Forward and Reverse WGS Reaction by Energetic Analysis. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**. v. 634, p. 23-30, 2003.

WAUGH, K. C. Prediction of global reaction kinetics by solution of the Arrhenius parameterized component elementary reaction: microkinetic analysis. **Catalysis Today**. v. 53, p. 161-176, 1999.

YU, J.; TIAN, F.-J.; MCKENZIE, L. J.; LI, C.-Z. Char-supported nano iron catalyst for water-gas shift reaction hydrogen production from coal/biomass gasification. **Process Safety and Environmental Protection**. v. 84 (2), p. 125-130, 2006.

ZHU, M.; WACHS, I. E. Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water-Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review. **ACS Catalysis**. v. 6, p. 722-732, 2016.

APÊNDICE A – INFORMAÇÕES DE PROCESSOS DE SHIFT DA LITERATURA

Para a aquisição da unidade de bancada para o estudo da cinética de catalisadores de shift e dos filtros de limpeza do gás de síntese, foi elaborado um estudo da revisão bibliográfica dos processos e equipamentos utilizados por outros pesquisadores, através da busca por periódicos e artigos científicos disponíveis no Portal CAPES.

Com as informações disponíveis, foi possível elaborar um processo que atenda as demandas necessárias pelo projeto. A negociação com os fornecedores dos equipamentos está em andamento, e planeja-se dar início aos trabalhos assim que for permitido o acesso à instituição.

Tabela 30 - Revisão da bibliografia sobre os processos e equipamentos utilizados para shift.

(continua)

Diâmetro interno	Comprimento	Material	Catalisador	Massa de catalisador (g)	Composição do gás	Fonte
1/2 in	12 in	vidro	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	1 g	62-72 % H ₂ ; 0,5-5,0 % O ₂ ; 2-17 % N ₂ ; 0,5-3 % CO; 20-24 % CO ₂	Choi et al., 2005.
-	-	quartzo	Fe-Cr/Cu-Zn/Co-Cr/Pt-ZrO ₂	0,2 g	15 % CO, 20 % H ₂ O, 5 % CO ₂ , 5 % H ₂ , N ₂	Xue et al., 1996.
9 mm	220 mm	-	Fe-Cr	1,3-5	40 % H ₂ ; 44 % CO; 15 % CO ₂ ; 1 % CH ₄	Maroño et al., 2010.
15,8 mm	500 mm	Aço inóx	Ni/Mo/TiO ₂	-	20,4 % H ₂ ; 26,2 % N ₂ ; 1,2 % CH ₄ ; 48,0 % CO; 4,1 % CO ₂ ; 500 vol-ppm de H ₂ S	Sasaki et al., 2017.

Tabela 9 – Revisão da bibliografia sobre os processos e equipamentos utilizados para shift.

(continuação)

Diâmetro interno	Comprimento	Material	Catalisador	Massa de catalisador (g)	Composição do gás	Fonte
12,7 mm	70 mm	metal Inconel 625	Ni-Cu/CeO ₂ -ZrO ₂	-	Fluxo molar na entrada: CO = 0,199 mol/L; H ₂ O = 0,53 mol/L. Fração molar na entrada: CO = 0,27; H ₂ O = 0,72. Peso molecular médio do gás = 19,5	Kumar et al., 2008.
8 mm	500 mm	quartzo	Fe-Al-Ni	0,3 g (0,1 de catalisador+ 0,2 g de alumina)	30 % CO, 60 % H ₂ , 10 % CO ₂ , vapor de água na razão desejada	Meshkani et al., 2015.
25 mm (reator); 23 mm (leito)	1200 mm (reator); 100 mm (leito)	quartzo	FeCr/CuZn	10 mL	30 % H ₂ ; 25 % CO; 5 % CH ₄ ; 0-30 % CO ₂ ; balanço de N ₂	Chu et al., 2015.
-	-	-	Co-MoS ₂ /Al ₂ O ₃	-	26 % CO, 54 % H ₂ , 20 % CO ₂ ; S/G = 1	Chen et al., 2018.
4 mm	-	quartzo	CeO ₂ , ZrO ₂ , MgO/Al ₂ O ₃	48 mg	6,5 % CO, 7,1 % CO ₂ , 0,7 % CH ₄ , 42,4 % H ₂ , 28,7 % H ₂ O, 14,5 % N ₂ .	Jeong et al., 2014.
1 mm	10 mm	quartzo	Fe-Al-Cu	-	25,2 % CO, 72,2 % H ₂ , 1,7 % CO ₂ ,	Bao et al., 2012.

0,9 % CH₄

Tabela 9 – Revisão da bibliografia sobre os processos e equipamentos utilizados para shift.

(continuação)

Diâmetro interno	Comprimento	Material	Catalisador	Massa de catalisador (g)	Composição do gás	Fonte
4 mm	42 mm (leito)	quartzo	Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ , Pt-Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,5	100 % CO	Chein et al., 2014.
-		Aço inóx	Ni-Cu/CeO ₂	0,05	5 % CO; 25 % H ₂ O; restante He	Saw et al., 2014.
4 mm	-	quartzo	Ni-Cu-CeO ₂	0,035	38,0 % CO; 21,33 % CO ₂ ; 2,30 % CH ₄ ; 29,30 % H ₂ ; 9,07 % N ₂	Jha et al., 2015.
4 mm	-	quartzo	Cu-Nb-CeO ₂	0,048	6,5 vol% Co; 7,1 vol% Co ₂ ; 0,7 vol% CH ₄ ; 42,4 vol% H ₂ ; 28,7 vol% H ₂ O; 14,5 vol% N ₂	Jeong et al., 2020.
-	-	quartzo	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	-	45,0-75,0 vol% H ₂ ; 19,0 vol% CO ₂ ; 6,0 vol% CO; 0,0-30,0 vol% N ₂	Wang et al., 2015.
10 mm	60mm	Aço inóx	Au-based	0,2	4,76 % CO; 10,06 % CO ₂ ; 28,46 % H ₂ ; 35,38	Pérez et al., 2016.

						% H ₂ O; 21,34 % N ₂
39,8 mm	360 mm	-	Fe-Cr-based	450		Chen et al., 2017.

Tabela 9 – Revisão da bibliografia sobre os processos e equipamentos utilizados para shift.

(conclusão)

Diâmetro interno	Comprimento	Material	Catalisador	Massa de catalisador (g)	Composição do gás	Fonte
30 mm	-	quartzo	char-supported - catalysts	0,7-1,0	2% CO, 10% Vapor, hélio	Yu et al., 2006.
4 mm	195 mm	quartzo	Ce-Zr/Rh	-	-	Halabi et al., 2010.
7 mm	-	quartzo	-	0,2	-	Andache et al., 2013.
3 mm	-	aço inox	Fe-Cr + aditivos (B, Pb, Cu, Ag, Ba, Hg)	0,1	50 vol% H ₂ ; 12,5 vol% CO; 37,5 vol% N ₂	Rhodes et al., 2002.
6 mm	-	quartzo	CuO/CeO ₂	0,1	1 vol% CO; 3 vol% H ₂ O; He	Ning et al., 2020.
0,5 cm³ (volume do leito)	-	-	NiAl; Au/NiAl; NiMgAl; Au/NiMgAl	-	3,76 vol% CO; 25,01 vol% H ₂ O; 71,23 vol% Ar	Gabrovska et al., 2021.

Fonte: Autor