



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**



Rua Vinte, 1600 Bairro Tupã CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

**ANA MARIA GOBBIS FRANCO**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A PARTIR DA REAÇÃO DE  
DESLOCAMENTO GÁS ÁGUA  
GREEN HYDROGEN PRODUCTION FROM THE WATER GAS SHIFT REACTION –  
WGSR.**

**ITUIUTABA**

**2021**

**ANA MARIA GOBBIS FRANCO**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A PARTIR DA REAÇÃO DE  
DESLOCAMENTO GÁS ÁGUA  
GREEN HYDROGEN PRODUCTION FROM THE WATER GAS SHIFT REACTION –  
WGSR.**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à  
Comissão Avaliadora como parte das exigências do  
Curso de Graduação em Química: Bacharelado do  
Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da  
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Dr. André Luiz Bogado.

**Ituiutaba**

**2021**

**ANA MARIA GOBBIS FRANCO**

**PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE A PARTIR DA REAÇÃO DE  
DESLOCAMENTO GÁS ÁGUA  
GREEN HYDROGEN PRODUCTION FROM THE WATER GAS SHIFT REACTION –  
WGSR.**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

**DATA DA APROVAÇÃO**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista

---

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

---

Prof. Dr. André Luiz Bogado

## **DEDICATÓRIA**

Esse Trabalho de Conclusão de Curso é dedicado aos meus pais, Maria de Fátima da Silva e Marcus Vinícios Franco Nunes, a minha irmã Mariana Gobbis Franco e aos meus familiares, em especial a minha mãe.

Obrigada por todo apoio, aprendizados e por estarem sempre presentes em todos os momentos.

## **AGRADECIMENTOS.**

Primeiramente tenho que agradecer a Deus por ter tido a possibilidade de finalizar o meu Trabalho de conclusão de Curso, pois sem ele nada disso seria possível.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Luiz Bogado pela calma, apoio, assistência, confiança e por ter aceitado me auxiliar no TCC. E, desse modo, conseguir fazer parte de um dos momentos mais importante da minha vida. Obrigada por me ajudar nessa difícil tarefa.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista e Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli por concordarem em fazer parte da banca.

A todos os professores que fizeram parte da minha trajetória na Universidade Federal de Uberlândia, especialmente os docentes do Curso de Química sejam eles do Bacharelado ou da Licenciatura, pelos conhecimentos transmitidos que me auxiliaram na minha formação, pela paciência e carinho. Minha eterna admiração.

Também devo minha eterna gratidão a todos servidores, terceirizados, estagiários que fizeram parte da minha caminhada na UFU, em especial o setor da Pró-Reitoria de Graduação (PROGRAD), Campus Pontal. Onde realizei estágio por 2 anos consecutivos. Obrigada por todo carinho e aprendizado. Grata por ter feito parte dessa equipe.

E por fim e não menos importante aos meus amigos e colegas que a Universidade me proporcionou em conhecer, João, Evelyn, Thaís, Ellen, em particular a Mirela, Larissa e Maycon pelo apoio, companheirismo, por estarem sempre presentes tantos e momentos felizes bem como em momentos de dificuldades nesses últimos 5 anos. Serei eternamente grata por tudo muito obrigada.

## RESUMO

Na atualidade, com a busca por energias limpas, renováveis e eficientes o hidrogênio é um forte candidato a substituir os combustíveis fósseis e para tal a Reação de Deslocamento Gás Água (WGSR), descoberta no ano de 1780, exibe grande importância na indústria para produção de hidrogênio puro. O dióxido de carbono e o hidrogênio designados como produtos para essa reação, possuem um enorme número de aplicabilidade industriais. A WGSR é dividida em duas categorias com ocorrência em altas e baixas temperaturas sendo denominadas de HTS e LTS, respectivamente. Pela sua alta barreira na energia de ativação é necessária a utilização de catalisadores, independente da categoria, podendo esses serem heterogêneos ou homogêneos. Posto isso, estudos tem sido realizado com a reação de WGSR, afim de instituir novos catalisadores que demonstrem resistência, atividade, custo e estabilidade superiores aos catalisadores típicos manuseados na indústria. Na literatura são exibidos mecanismos para dissertar sobre cada categoria e que usualmente são os mais aceitos, o mecanismo redox para HST e para LTS utiliza-se dois mecanismos o redox e o associativo. Na catálise homogênea, emprega-se metais de transições aplicados em sistemas mononucleares tanto em soluções básicas como ácidas bem como sistemas bimetálicos. Portanto, essa revisão bibliográfica tem como propósito um maior entendimento com relação a produção de hidrogênio por intermédio da reação de deslocamento de gás água.

Palavras chave: Reação de deslocamento gás água (WGSR); Catalisadores; Altas temperaturas (HTS); Baixas temperaturas (LTS).

## **ABSTRACT**

Currently, with the search for clean, renewable and efficient energy, hydrogen is a strong candidate to replace fossil fuels, and for this purpose the Water Gas Shift Reaction (WGSR), discovered in the year 1780, exhibits great importance in the industry for production of pure hydrogen. Carbon dioxide and hydrogen, designated as products for this reaction, have a huge number of industrial applicability. The WGSR is divided into two classes that occur at high and low temperatures and are called HTS and LTS, respectively. Due to its high barrier in the activation energy, it is necessary to use catalysts, whatever each class is, which can be heterogeneous or homogeneous. Therefore, studies have been carrying out for the WGSR reaction, in order to institute new catalysts that demonstrate strength, activity, cost and stability superior to typical catalysts handled in the industry. In the literature, mechanisms to discuss each class are shown and which are usually the most accepted, the redox mechanism for HST and for LTS uses two mechanisms, the redox and the associative. In homogeneous catalysis, it is used transition metals applied in mononuclear systems in both basic and acidic solutions as well as bimetallic systems. Therefore, this bibliographical review aims at a greater understanding regarding the production of hydrogen through the Water Gas Shift Reaction.

**Keywords:** Water Gas Shift Reaction (WGSR); Catalysts; High Temperatures (HTS); Low Temperatures (LTS).

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1** – Conversão de equilíbrio (razão de alimentação de  $\text{CO}:\text{H}_2\text{O} = 1:1$  e constante de reação de deslocamento gás água..... 16
- Figura 2** – Efeito da temperatura na constante de equilíbrio ..... 19
- Figura 3** – Digrama das aplicações Fischer-Tropsch em CTL. POX, oxidação parcial .....36
- Figura 4** – Processamento de combustível gasosos, líquidos e sólidos para produção de gás de síntese e hidrogênio para diferentes células de combustível..... 37

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Constantes de equilíbrio e conversões de CO de WGSR .....	16
<b>Tabela 2</b> – Constantes de equilíbrios em várias temperaturas .....	19
<b>Tabela 3</b> – Mecanismo Redox .....	27
<b>Tabela 4</b> – Mecanismo Associativo com intermediários Carboxil e Formato .....	28
<b>Tabela 5</b> – Mecanismo com COH .....	28

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1</b> – Mecanismo regenerativo (Tipo Rideal-Eley) .....	25
<b>Esquema 2</b> – Mecanismo associativo (Tipo Langmuir-Hinshelwood) .....	26
<b>Esquema 3</b> – Mecanismo redox de superfície proposto em catalisador à base de óxido de ferro durante HT-WGS .....	26
<b>Esquema 4</b> – Ciclo catalítico geral do WGSR em condições básicas.....	30
<b>Esquema 5</b> – Ciclo catalítico do WGSR sob condições ácidas usando $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	32
<b>Esquema 6</b> – Mecanismo bimetálico WGSR catalisado para $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ (M= Mo, W) .....	33

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFCs - Células a combustível alcalinas  
ATR - Reforma autotérmica  
CTL - Carvão para líquidos  
DC - Corrente contínua  
 $\Delta G$  - Variação da energia livre de Gibbs ( $kJ.mol^{-1}$ )  
 $\Delta H^\circ$  - Entalpia de reação ( $kJ.mol^{-1}$ )  
 $\Delta S^\circ$  - Entropia total no estado padrão  
DME - Éter dimetílico  
Fator R - Fator Redutor  
Gás sin - Gás reagente  
HTS - High Temperature Shift  
LPG - Gás propano liquefeito  
LTS - Low Temperature Shift  
MCFs - Células a combustível de carbonato fundido  
nm - Nanômetro  
NO<sub>x</sub> - Óxidos de nitrogênio  
PACs - Células a combustível de ácido fosfórico  
PEMFCs - Células a combustível de membrana de troca de prótons  
pH - Potencial Hidrogeniônico  
ppb - Partes por Bilhão  
ppm - Partes por Milhão  
POX - Oxidação parcial  
PrOX - Oxidação preferencial  
PSA - Adsorções de Oscilação de Pressão  
rWGS – Reação Reversa de Deslocamento de Gás Água  
SOFCs - Células a combustível de óxido sólido  
SO<sub>x</sub> - Óxidos de enxofre  
SR - Reforma de vapor  
TMC - Carbonetos de Metal de Transição  
WGSR - Water Gas Shift Reaction

## LISTA DE SÍMBOLOS

k – Quilo  $10^3$

J – Joule

Mol – Quantidade de matéria

K – Temperatura em Kelvin

°C – Temperatura em Grau de Celsius

K<sub>p</sub> - A constante de equilíbrio

R - Constante universal dos gases ( $8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )

P<sub>atm</sub> - Pressão atmosférica

$\nu$  - Coeficiente estequiométrico

N - número de espécies

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	14
1. 1 Conhecendo a reação WGSR .....	14
1. 2 Termodinâmica da reação WGSR .....	15
1. 2.1 Constante de Equilíbrio da reação de WGSR .....	17
2 OBJETIVOS .....	20
3 CATALISADORES DA REAÇÃO WGSR .....	20
3. 1 Catalisadores HTS .....	20
3. 2 Catalisadores para LTS .....	22
4 MECANISMO DE REAÇÃO PARA WGSR .....	24
4. 1 Mecanismo para HTS .....	24
4.2 Mecanismo para LTS .....	27
5 CATÁLISE HOMOGÊNEA PARA A REAÇÃO DE WGSR .....	29
5.1 Sistemas Mononucleares .....	29
5.2 Sistemas Mononucleares em Solução ácida .....	31
5.3 Sistemas Bimetalicos Homonucleares .....	32
6 HIDROGÊNIO .....	34
6.1 O Combustível do Futuro .....	34
6.2 Produção de Hidrogênio .....	35
6.3 A Aplicabilidade do Hidrogênio .....	36
7 A APLICAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO .....	40
8 NOVOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE WGSR .....	42
8.1 Catalisadores para HTS e LTS .....	42
8.2 Catalisadores de Metais Nobres .....	44

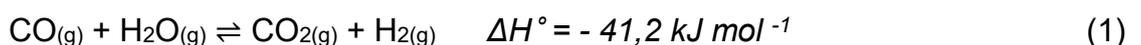
8.3 Catalisadores de Metais Preciosos .....	45
9 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	46
10 CONCLUSÃO .....	47
REFERÊNCIAS .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

### 1.1 CONHECENDO A REAÇÃO WGSR

Atualmente muitos países do mundo tem uma aflição em comum, que são emissões de gases, esses que são emitidos pelos seres humanos no meio ambiente, e que são os maiores impulsionadores do chamado efeito estufa, tendo como um efeito colateral o aquecimento global e como resultado alterações climáticas. Em virtude disso, a water gas shift reaction (WGSR) se refere a uma reação industrialmente de muita relevância para a fabricação de hidrogênio (H<sub>2</sub>) puro. Trata-se de uma reação habitualmente conhecida também como reação de deslocamento de gás água (CHEN, et al., 2012; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020; FUENTES, et al., 2011; JIN, et al., 2021).

Através do vapor da WGSR o monóxido de carbono (CO) é transformado em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), com o objetivo principal de produzir o hidrogênio (H<sub>2</sub>). A razão para geração de hidrogênio é a água (H<sub>2</sub>O), uma vez que, o O<sub>2</sub> (oxigênio) existente na água transporta-se para o monóxido de carbono resultado no dióxido de carbono. Desse modo, a WGSR pode ser uma alternativa viável para atenuar as emissões de dióxido de carbono no planeta terra. A reação de deslocamento de gás água está descrita na equação (1) (CHEN, et al., 2012; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020; GUNAWARDANA et al., 2009).



A Equação 1, refere-se a uma reação reversível, de cunho razoavelmente exotérmico, com a entalpia padrão de reação ( $\Delta H^\circ$ ) na temperatura de 298 K igual a  $- 41,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  e levemente lenta, com uma energia livre de Gibbs padrão de reação ( $\Delta G$ ) correspondente a  $- 28,6 \text{ kJmol}^{-1}$  (GUNAWARDANA, et al., 2009; YIN, et al., 2019).

A reação de deslocamento gás água corresponde a uma reação observada no ano de 1780 pelo físico italiano Felice Fontana. Entretanto, primeiramente patenteador por Mond e Langer no ano de 1888 (BARAJ, et al., 2021; LEE, et al., 2013).

Por causa da barreira de energia da reação o uso de catalisadores é indispensável para a produção de H<sub>2</sub>, e por essa razão, diminuir a energia de ativação da reação (CHEN, et al., 2012; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

De acordo, com a temperatura e os catalisadores a reação de deslocamento de gás água pode ser dividida em dois diferentes tipos. A HTS (High Temperature Shift) é uma reação de deslocamento em alta temperatura (350-500°C) e, a LTS (Low Temperature Shift) diz respeito a uma reação de deslocamento em baixa temperatura (150-250°C) (CHEN, et al., 2012; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020; FUENTES, et al., 2011).

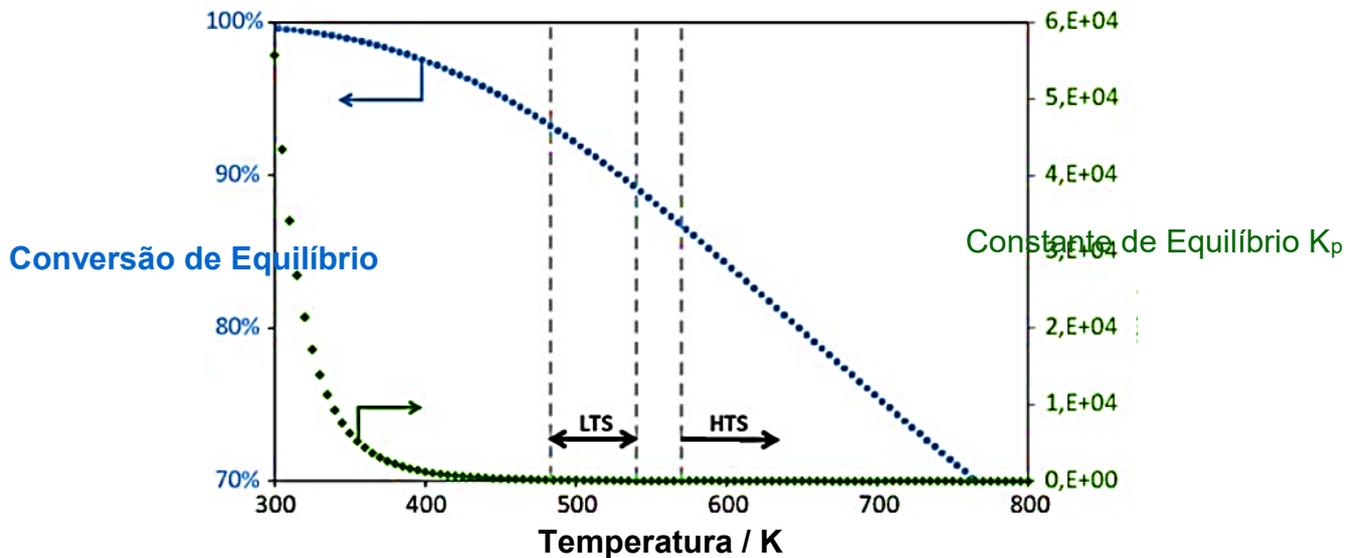
Na primeira reação são empregados catalisadores de Fe-Cr (ferro-cromo) que atuam em pressões superiores a 20 bar, sendo capaz de superar 30 bar. Nessa etapa, a concentração de monóxido de carbono decresce de 10 a 13% para cerca de 2 a 3%, o dióxido de carbono fabricado é retirado por meio de lavagem e uma grande quantidade de vapor é incorporado. Em compensação, a segunda reação é baseada por catalisadores de Cu-Zn (cobre-zinco) que operam em pressões que alternam entre 10 e 30 bar, nessa fase, a concentração de monóxido de carbono diminui para 0,2-0,4% (CHEIN e YU, 2017; CHEN, et al., 2012; LIU, et al., 2010).

## **1.2 TERMODINÂMICA DA REAÇÃO WGSR**

Por ser exotérmica a WGSR, e pelo princípio de Le Chatelier tem-se uma reação que é termodinamicamente não favorável em altas temperaturas, por consequência, sendo favorecida a baixas temperaturas. Desse modo, o vapor e o CO são convertidos em H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (CHEIN e YU, 2017; CHEN, et al., 2012; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020; NOOR, et al., 2020; YIN, et al., 2019).

Além da natureza exotérmica, a reversibilidade da reação de deslocamento de gás água, também faz com que as conversões de equilíbrio sejam mais elevadas para LTS. As conversões de equilíbrio estão descritas na Figura (1) (NEWSOME, 1980, p.275-318 apud WERNER, et al., 2010, p.71; WERNER, et al., 2010).

**Figura 1** – Conversão de equilíbrio (razão de alimentação de CO:H<sub>2</sub>O = 1:1 e constante de reação de deslocamento gás água).



Fonte: Adaptado de NEWSOME, 1980, p.275-318 apud WERNER, et al., 2010, p.71.

As conversões para o monóxido de carbono em determinadas temperaturas (K) e suas respectivas constantes de equilíbrio estão descritas na Tabela 1 (BABITA, et al., 2011).

**Tabela 1** – Constantes de equilíbrio e conversões de CO de WGSR.

Temperatura (K)	Constante de equilíbrio $K_p$	Conversão de equilíbrio de CO (%)
453	322,3	99,81
523	83,3	99,3
623	20,4	97,2
723	7,40	93,4
823	3,42	87,7

Fonte: Adaptado de BABITA, et al., 2011. p.6673.

Já a cinética química, pela Lei de Arrhenius favorece a formação de produto e torna melhor a taxa da reação em altas temperaturas, tornando-se restrita a baixas temperaturas, visto que, os gases que são reagentes de WGSR não portam atividade o bastante para que sejam capazes de alcançar o equilíbrio químico (CHEN, et al., 2012; CHEIN e YU, 2017; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020; HOSSAIN e AHMED, 2013; YIN, et al., 2019).

O equilíbrio de um sistema poderá se mover ao aumentar a temperatura no sentido endotérmico, visto que, nesse sentido o calor oferecido é absorvido, assim, há absorção de energia no formato de calor em decorrência da elevação da temperatura. Em contraste, se houver a redução da temperatura o equilíbrio da reação irá se mover no sentido exotérmico, posto que, nesse sentido há a restituição do calor que é removido, logo, existe a emissão de energia na forma de calor em consequência da diminuição da temperatura (ATKINS e PAULA, 2008).

Isso pode ser explicado através do químico francês Henri Le Chatelier conhecido pelo Princípio Le Chatelier o qual afirma que: “Quando um sistema em equilíbrio sofre uma perturbação nas suas condições, responde de modo a minimizar o efeito da perturbação”. Por conseguinte, em reações que sejam exotérmicas o aumento de temperatura beneficia os reagentes já em reações endotérmicas os produtos são privilegiados (ATKINS e PAULA, 2008).

### 1.2.1 CONSTANTE DE EQUÍLIBRIO DA REAÇÃO WGSR

A constante de equilíbrio ( $K_p$ ) para reação de deslocamento de gás água na fase gasosa está descrita na equação (1). Em que a pressão parcial dos reagentes e dos produtos é simbolizada por  $P_i$  (BARAJ, et al., 2021; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

$$K_p = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \quad (1)$$

Por meio das características termodinâmicas, é possível derivar a constante de equilíbrio, sendo descrita conforme equação (2) (BARAJ, et al., 2021).

$$\ln(K_p) = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \cdot \ln T + 5,44 \times 10^{-4} \cdot T - 1,225 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (2)$$

Termodinamicamente em função da temperatura a  $K_p$  é descrita conforme equação (3) (CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

$$K_p = e \left( \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \right) (P_{atm})^{\sum_{j=1}^N (v_j'' - v_j')} \quad (3)$$

Os símbolos da Equação 3 equivalem a mudança de entalpia total no estado padrão ( $\Delta H^\circ$ ), a constante universal dos gases ( $R= 8,31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ), temperatura (T) em Kelvin (K), pressão atmosférica ( $P_{\text{atm}}$ ), coeficiente estequiométrico ( $\nu_j$ ), número de espécies (N) e a mudança de entropia total no estado padrão ( $\Delta S^\circ$ ) (CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

No equilíbrio da reação de deslocamento de gás água a pressão não causa impacto algum. Alguns exemplos de constantes em função da temperatura apresentados com pressões entre 10 e 50 bar estão descritos na equação (4), (5), (6) em torno de 250°C, 440°C, 750-1050°C, respectivamente (BARAJ, et al., 2021; LIU, et al., 2010).

$$K_p = e^{\frac{4604}{T}} - 4,3701 \quad (4)$$

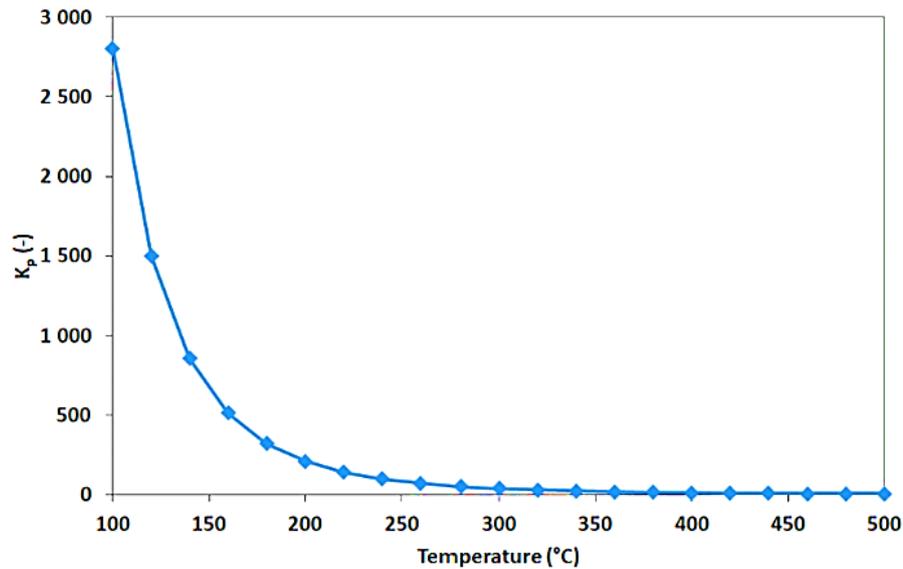
$$K_p = e^{\frac{4546}{T}} - 4,2939 \quad (5)$$

$$K_p = e^{\frac{3971}{T}} - 3,670 \quad (6)$$

Discorre-se que o modelo que é de mais fácil compreensão  $K_p$  está descrito na equação (7), sendo uma forma de antever a constante de equilíbrio diretamente, em que a temperatura se encontra em K (MOE, J. M, 1962, p.33-36 apud BARAJ, et al., 2021, p.119817; MOE, J. M, 1962 apud CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020, p.114078).

$$K_p = e^{\frac{4577,8}{T}} - 4,33 \quad (7)$$

Através da Equação 7 a Figura (2) efetivamente expressa que ocorre uma redução do  $K_p$  com a elevação da temperatura (BARAJ, et al., 2021).

**Figura 2** – Efeito da temperatura na constante de equilíbrio.

Fonte: Retirado de BARAJ, et al., 2021. p.119817.

As constantes de equilíbrio para determinadas temperaturas estão descritas na Tabela 2 (CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

**Tabela 2** – Constantes de equilíbrios em várias temperaturas.

Temperatura em (°C)	K <sub>p</sub>
200	210,83
250	83,956
300	38,883
350	20,303
400	11,723
450	7,3369
500	4,9035
550	3,4586

Fonte: Adaptado de TWIGG, 1989 apud CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020, p.114078.

Na Tabela 2 percebe-se que os valores das constantes decrescem com o acréscimo da temperatura (BARAJ, et al., 2021; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

Com a elevação da temperatura, observa-se uma alta na energia livre de Gibbs, desse modo, quando a mesma passa a ser positiva é um aspecto que sinaliza

que a reação de deslocamento de gás água em HTS é termodinamicamente desvantajosa, a cerca de 825°C (BARAJ, et al., 2021).

A termodinâmica da reação direta em LTS é beneficiada, demandando uma quantidade inferior de vapor para o monóxido de carbono, sendo o pequeno vapor empregado e sua eficácia um aspecto almejado (BARAJ, et al., 2021; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020).

## 2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal fazer uma revisão bibliográfica de artigos científicos e livros de graduação sobre a reação de deslocamento de gás água (*water gas shift reaction*, WGSR) bem como o uso de catalisadores metálicos, heterogêneos, homogêneos e suas relevâncias na busca para se produzir o Hidrogênio verde.

## 3 CATALISADORES DA REAÇÃO WGSR

### 3.1 CATALISADORES PARA HTS

A primeira patente do catalisador de óxido de Fe-Cr foi evidenciada em 1914 por Bosch e Wild, o catalisador é constituído de 10% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (óxido de cromo III) e 90% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (óxido de ferro III), o próprio em condições adequadas dispõe de uma vida útil de 1 e 3 anos (LEE, et al., 2013; LIU, et al., 2010; ZHU e WACHS, 2018).

Comercialmente, são encontrados na forma de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), dando origem a fase ativa que é a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), quando reduzido in situ. Possuem inúmeras características importantes que propicia certo privilégio bem como: baixo preço, elevada atividade, são resistentes ao processo de envenenamento e também estável termicamente. Os últimos catalisadores de HTS abarca também o cobre (Cu), o que ajuda a avantajá-lo o funcionamento, ampliando a atividade catalítica, pois o Cu opera como promotor eletrônico. O que atenua a energia de ativação e expande a seletividade, impedindo a metanação (FUENTES, et al., 2011; LEE, et al., 2013; SILVA, et al., 2013).

Usualmente o Fe-Cr é sintetizado por meio de uma coprecipitação catalisada entre sulfato de cromo III [ $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ] e sulfato de ferro III [ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ], onde é empregado o carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Os resquícios de íons de sulfato

$[(SO_4)^{2-}]$  necessitam ser lavados para fugir da fabricação de sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ) no decorrer da ativação, ou seja, pré-redução e da reação. Em razão que, essa reação causa o envenenamento do catalisador de baixa temperatura (LEE, et al., 2013).

Com a calcinação é formado uma liga de  $Fe_2O_3 - Cr_2O_3$  onde o óxido de cromo III é eventualmente agregado a  $\alpha-Fe_2O_3$ . O catalisador que foi calcinado tem de ser pré-reduzido em uma temperatura entre  $315-460^\circ C$ , sendo consumido um gás reagente (gás sin), assim dizendo, o  $Fe_2O_3$  é convertido em sua fase ativa a magnetita (óxido férrico). Diante de uma atmosfera monitorada com  $H_2$  e  $CO$ , a redução é executada para a produção de um espinélio de  $Fe^{II}Fe^{III}_{2-x}Cr_xO_4$ . O fator de redução (fator R) do gás reagente é regulado para que fique em torno de 1,0 inserindo vapor extra. Fato que impede a superredução em ferro (Fe) metálico ou óxido de ferro II ( $FeO$ ) (LEE, et al., 2013; LIU, et al., 2010).

O fator R é descrito como sendo o teor dos gases redutores monóxido de carbono ( $CO$ ) e hidrogênio ( $H_2$ ) em associação aos gases não redutores dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ). Convenientemente utilizado para aferir o caráter redutor de gases reagentes dos constituintes catalíticos na reação de deslocamento gás água. Quando o valor de R, encontra-se menor que 1,2 o gás não gera redução demasiada, em compensação, quando o fator de R apresenta-se com um valor superior a 1,6 a redução acontece. O fator redutor está descrito na equação (8) (LEE, et al., 2011; LEE, et al., 2013).

$$R = \frac{P_{CO+P_{H_2}}}{P_{CO_2+P_{H_2O}}} \quad (8)$$

Em geral, para as reações em altas temperaturas que envolve os catalisadores de  $Cr_2O_3$ , o Cr presente é o cromo trivalente ( $Cr^{3+}$ ). A formação do cromo hexavalente ( $Cr^{6+}$ ) pode ocorrer, por exemplo, durante a produção do catalisador quando os íons sofrem oxidação, passando de  $Cr^{3+}$  para  $Cr^{6+}$ . Isso acontece, pois, certos íons de cromo trivalente não foram precipitados quando em temperaturas elevadas sucede a calcinação do catalisador com uma base mineral de  $Na^+$  (íon sódio) (LEE, et al., 2013).

O uso do catalisador Fe-Cr gera uma importante apreensão, que diz respeito em relação a toxicidade do cromo hexavalente, pois a natureza carcinogênica causa danos à saúde humana e ao meio ambiente, esse fato é tocante pela forma de

descarte e manejo do mesmo. De modo geral, nesses catalisadores o cromo hexavalente representa aproximadamente de 1-2%. Em divergência, o cromo trivalente é importante para os seres humanos como um nutriente, portando uma toxicidade pequena (LEE, et al., 2011; LEE, et al., 2013; SILVA, et al., 2013; ZHU e WACHS, 2018).

Todavia, para a reação em altas temperaturas o cromo é indispensável, em razão do óxido de cromo exercer a função de estabilizador e, assim, impedir a sinterização de espécies ativas como a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Desse modo, impossibilita que no decorrer do procedimento o catalisador tenha uma diminuição da área superficial específica (LEE, et al., 2011; SILVA, et al., 2013).

Em virtude disso, há diversos estudos com o intuito de estudar catalisadores que não englobe o Cr ou até mesmo dopantes que sejam capazes de substituir o cromo, tal como novos catalisadores para os dois estágios de mudança de temperatura LTS e HTS (FUENTES, et al., 2011; SILVA, et al., 2013; ZHU e WACHS, 2018).

A atividade do catalisador HTS é diminuída à medida que sua temperatura é decrescida para abaixo de  $350^\circ\text{C}$  (FUENTES, et al., 2011; FUENTES, et al., 2014).

### **3.2 CATALISADORES PARA LTS**

O catalisador comercialmente usado para a reação de baixas temperaturas é o óxido de  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$  sua composição característica é de 15-33% ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 34-53% ( $\text{ZnO}$ ) e 32-33% ( $\text{CuO}$ ). Com uma vida útil de duração de 1 a 2 anos em condições apropriadas de supervisão dos venenos (GUNAWARDANA, et al., 2009; LIU, et al., 2010).

Possui inúmeras desvantagens dentre elas pode-se salientar: natureza pirofórica, isto é, sensível ao ar, diante disso, anteriormente a exposição com  $\text{O}_2$  o catalisador tem que ser passivado com  $\text{H}_2\text{O}$  líquida, e está sujeito ao envenenamento pelo enxofre (S), cloro (Cl) em concentrações superiores a 0,1 ppm (Partes por milhão), o que pode acarretar na desativação do catalisador e sinterização térmica que fomenta a perda de área superficial específica e a desativação do catalisador (BARAJ, et al., 2021; GUNAWARDANA, et al., 2009; FUENTES, et al., 2014; FUENTES, et al., 2011; LIU, et al., 2010).

Por meio de uma coprecipitação em um reator não contínuo agitado com um pH por volta de 7 e uma temperatura de 60°C, os catalisadores de LTS podem ser fabricados, através de soluções de nitratos (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) cobre (Cu), zinco (Zn) e alumínio (Al) com Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (carbonato de sódio). Após a formação dos precipitados, os mesmos são filtrados e a uma temperatura de 60°C são lavados com água destilada até que o íon de sódio seja inexistente, não sendo mais identificado. No período noturno são secos a uma temperatura de 90-100°C e por último são decompostos por 8 horas no ar a uma temperatura de 400-700°C (GINÉS, et al.,1995, p.283-296 apud RATNASAMY e WAGNER, 2009, p.354).

A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e o óxido de zinco (ZnO) que estão presente no catalisador operam como promotores texturais, em consequência de postergar a sinterização (FUENTES, et al., 2014).

O enxofre é um potente envenenador de cobre e pode desativar o catalisador uma vez que a faixa de temperatura que o catalisador atua beneficia a adsorção de venenos, episódio que pode ser explicado graças a termodinâmica. O S causa a obstrução dos poros e sítios ativos quando se aglomera na superfície, adultera a capacidade de separar e adsorver os reagentes pela sua forte ligação química. A reação de sulfetação para o cobre está descrita na reação (2) (BARAJ, et al., 2021; RATNASAMY e WAGNER, 2009).



O ZnO que está presente no catalisador possui muita relevância, pois conserva baixas as concentrações gasosas de S, além de absorver o mesmo e o desviar do Cu, em virtude da sua afinidade com o S o próprio auxilia na proteção parcial dos sítios ativos. O cristalito de óxido de zinco adsorve de modo mais eficaz quando porta a menor dimensão permissível. A reação de sulfetação para o óxido de zinco é muito exotérmica, e está descrita na reação (3) (BARAJ, et al., 2021; LIU, et al., 2010; RATNASAMY e WAGNER, 2009).



A desativação para o catalisador de baixa temperatura também é verificada por intermédio de compostos de cloro no catalisador de Cu-ZnO. O cloro viabiliza o

envenenamento do catalisador, além do mais, fomenta a sinterização, o desenvolvimento de grãos de metais e suportes e a perda de sítios ativos (BARAJ, et al., 2021; LIU, et al., 2010; RATNASAMY e WAGNER, 2009).

Por exemplo, mediante ao HCl forma-se o CuCl e ZnCl<sub>2</sub>. Em tal caso, o limite de HCl tem que ser inferior ao H<sub>2</sub>S em consequência de o óxido de zinco não proporcionar qualquer assistência com relação a proteção. A formação de cloretos viabiliza o deslocamento e a sinterização do Cu e do ZnO na superfície do catalisador. A reação de formação do cloreto de cobre e do cloreto de zinco está descrita nas reações (4) e (5) (BARAJ, et al., 2021; RATNASAMY e WAGNER, 2009).



Um exemplo de catalisador apontado como sendo tolerante ao S é o catalisador à base de cobalto (Co) e molibdênio (Mo) (BARAJ, et al., 2021).

Em conformidade com os catalisadores HTS, o catalisador de LTS também diminui à proporção que ultrapassa a temperatura de 250°C pela sinterização do cobre (FUENTES, et al., 2011).

## 4 MECANISMO DE REAÇÃO PARA WGSR

### 4.1 MECANISMO PARA HTS

Na literatura existem modelos que são apresentados para discorrer sobre o mecanismo de reação de WGSR (NOOR, et al., 2020).

Para os catalisadores usados na HTS à base Fe-Cr o mecanismo redox conhecido também como regenerativo é comumente o mais utilizado, no entanto, há duas maneiras distintas de retratar os mecanismos para o catalisador sendo: i) Regenerativo e ii) Associativo (LEE, et al., 2013; ZHU e WACHS, 2018).

O primeiro mecanismo é o mais reconhecido, visto que, ocorre redução alternada e reoxidação do catalisador. O mecanismo redox pode ser comprovado no sítio octaédrico da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pela transferência de elétrons entre Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> onde a água oxida o Fe<sup>2+</sup> para Fe<sup>3+</sup> e o monóxido de carbono reduz o Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup>. As reações estão descritas nas reações (6) e (7). No presente trabalho ao se apresentar o \* será

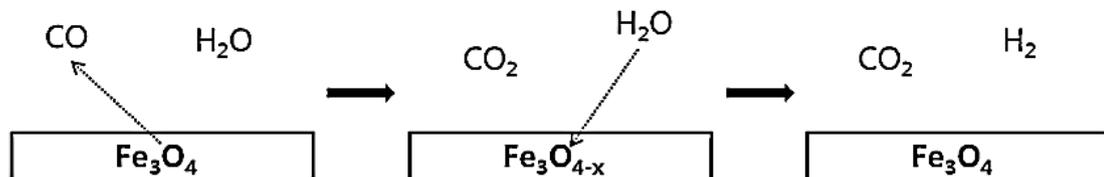
assinalado um local na superfície, já o  $X^*$  evidenciará uma espécie  $X$  adsorvida (LEE, et al., 2013; GUO, et al., 2015; ZHU e WACHS, 2018).



No mecanismo redox o oxigênio adsorvido oriundo da água provoca a oxidação e o monóxido de carbono acarreta na redução da superfície reativa do catalisador. Em vista disso, a superfície do catalisador é oxidada pela água gerando o hidrogênio, já na redução ocorre a conversão de monóxido de carbono em dióxido de carbono (NOOR, et al., 2020).

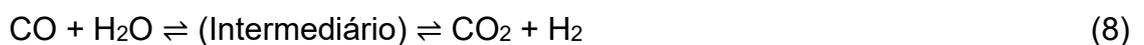
O mecanismo regenerativo pode ser representado pelo Esquema (1) (LEE, et al., 2013).

**Esquema 1 – Mecanismo regenerativo (Tipo Rideal-Eley).**



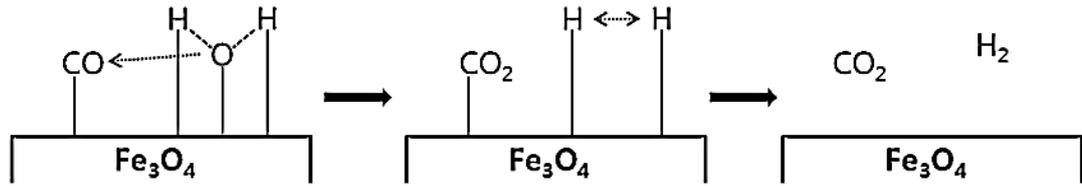
Fonte: Retirado de LEE, et al., 2013. p.4.

No segundo mecanismo, o associativo, a reação entre o monóxido de carbono e água ocorre a geração de um intermediário de reação, posteriormente existe a decomposição para gerar o hidrogênio e o dióxido de carbono. O formato ( $\text{HCOO}^*$ ) habitualmente é o intermediário de reação de superfície que é sugerido. No entanto, o mecanismo associativo é alvo de julgamentos uma vez que seus intermediários não são verificados na reação de HTS somente para LTS. A reação está descrita na reação (8) (ZHU e WACHS, 2018).



O mecanismo associativo pode ser representado pelo Esquema (2) (LEE, et al., 2013).

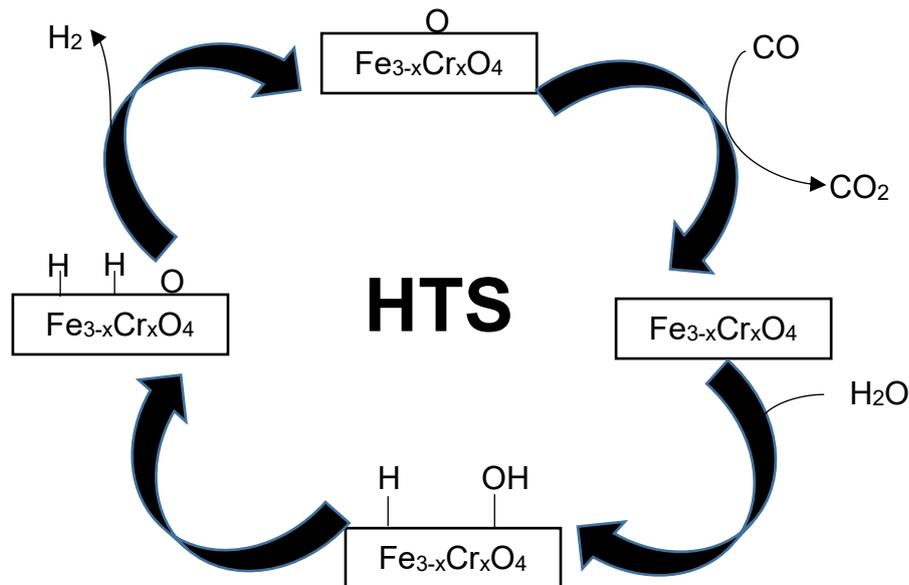
**Esquema 2** – Mecanismo associativo (Tipo Langmuir-Hinshelwood).



Fonte: Retirado de LEE, et al., 2013. p.4.

O mecanismo redox para o catalisador de uma reação de alta temperatura pode ser evidenciado pelo esquema apresentado no Esquema (3) (ZHU e WACHS, 2018).

**Esquema 3** – Mecanismo redox de superfície proposto em catalisador à base de óxido de ferro durante HT-WGS.



Fonte: Adaptado de ZHU e WACHS, 2016, p. 2827-2830 apud ZHU e WACHS, 2018, p.3.

As reações do mecanismo redox estão mostradas na Tabela 3 (NOOR, et al., 2020).

**Tabela 3 – Mecanismo Redox.**

<b>Mecanismo redox</b>
$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$
$\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^*$
$\text{CO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + *$
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$
$2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$

Fonte: Adaptado de NOOR, et al., 2020. p.118430.

#### **4.2. MECANISMO PARA LTS**

Para os catalisadores usados na LTS tanto o mecanismo redox como o associativo são frequentemente utilizados. Nos catalisadores as estruturas da superfície são capazes de sofrer modificações de pesquisa para pesquisa, dependendo do ambiente experimental, proporcionando reações básicas distintas quando verificadas (LIU, et al., 2010; NOOR, et al., 2020).

O mecanismo associativo é fundamentado na produção de intermediários sendo eles a carboxila ( $\text{COOH}$ ) e o formato ( $\text{HCOO}^-$ ) e no momento que são decompostos é gerado o dióxido de carbono. As reações do mecanismo associativo para os intermediários carboxil e formato estão mostradas na Tabela 4 (FAJÍN, et al., 2009; NOOR, et al., 2020).

**Tabela 4** – Mecanismo Associativo com intermediários Carboxil e Formato.

<b>Mecanismo Carboxil</b>	<b>Mecanismo de Formato</b>
$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$	$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$	$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$	$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$
$\text{CO}^* + \text{OH}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + *$	$\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^*$
$\text{COOH}^* + * \rightleftharpoons \text{H}^* + \text{CO}_2^*$	$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{HCO}^* + *$
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$	$\text{HCO}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{HCOO}^* + *$
$2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$	$\text{HCOO}^* + * \rightleftharpoons \text{CO}_2^* + \text{H}^*$
	$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$
	$2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$

Fonte: Adaptado de NOOR, et al., 2020. p.118430.

O  $\text{HCOO}^-$  comporta-se como um espectador e é originado do dióxido de carbono quando o  $\text{H}_2$  é incorporado ao mesmo, ou seja, por meio da hidrogenação. As reações do mecanismo associativo para o mecanismo com COH estão descritas na Tabela 5 (GOKHALE, et al., 2008, p.1402 apud FAJÍN, et al., 2009, p.133; NOOR, et al., 2020).

**Tabela 5** – Mecanismo com COH.

<b>Mecanismo com COH</b>
$\text{CO} + * \rightleftharpoons \text{CO}^*$
$\text{H}_2\text{O} + * \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}^*$
$\text{H}_2\text{O}^* + * \rightleftharpoons \text{OH}^* + \text{H}^*$
$\text{OH}^* + * \rightleftharpoons \text{O}^* + \text{H}^*$
$\text{CO}^* + \text{H}^* \rightleftharpoons \text{COH}^* + *$
$\text{COH}^* + \text{O}^* \rightleftharpoons \text{COOH}^* + *$
$\text{COOH}^* + * \rightleftharpoons \text{H}^* + \text{CO}_2^*$
$\text{CO}_2^* \rightleftharpoons \text{CO}_2 + *$
$2\text{H}^* \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2^*$

Fonte: Adaptado de NOOR, et al., 2020. p.118430.

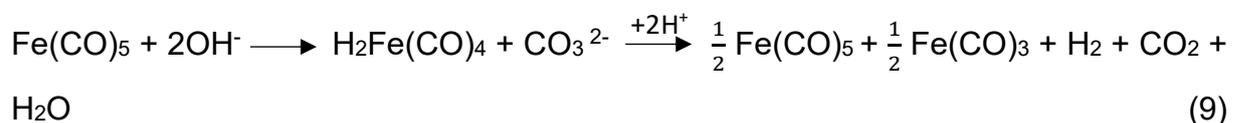
É importante salientar que os mecanismos seja ele o redox ou o associativo partilham das três primeiras etapas elementares que são às adsorções do monóxido de carbono e da água e adiante a dissociação da água adsorvida em OH e H adsorvido como é mostrado nas Tabelas 3, 4 e 5. Ainda assim, independente da direção do mecanismo existem variações em relação ao meio usado para ativar o monóxido de carbono, isto é, pelo O\*, OH\* ou mesmo pelo H\* (FAJÍN, et al., 2009; NOOR, et al., 2020).

## 5 CATÁLISE HOMOGÊNEA PARA A REAÇÃO DE WGSR

### 5.1 SISTEMAS MONONUCLEARES

Na reação deslocamento gás água os catalisadores homogêneos de metais de transição, exemplificativamente, rutênio, ósmio e o ferro têm ganhado força em análises para serem operados como catalisadores, principalmente o Fe(CO)<sub>5</sub>. Em geral, uma qualidade extremamente importante é que desfrutam de eminente atividade em reduzidas temperaturas (GUO, et al., 2016; LOGEMANN, et al., 2021).

Os complexos de carbonila de metal foram mencionados no ano de 1932, na época verificou-se que em contato com bases aquosas, observava-se a criação de hidretos de carbonila de metal e quando nessa ocasião acidificados, os mesmos liberavam dióxido de carbono e hidrogênio. A reação está descrita na reação (9). Logo, na década de 1970 identificaram similaridades entre as fases da reação de deslocamento de gás água e essa reação (AMBROSI e DENMARK, 2016; HIEBER e LEUTERT, 1932, p.145-164 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12166).



Perante o exposto, carbonilas de metais passaram a ser estudadas com o propósito de serem empegadas como catalisadores homogêneos da reação de deslocamento de gás água para LTS (AMBROSI e DENMARK, 2016).

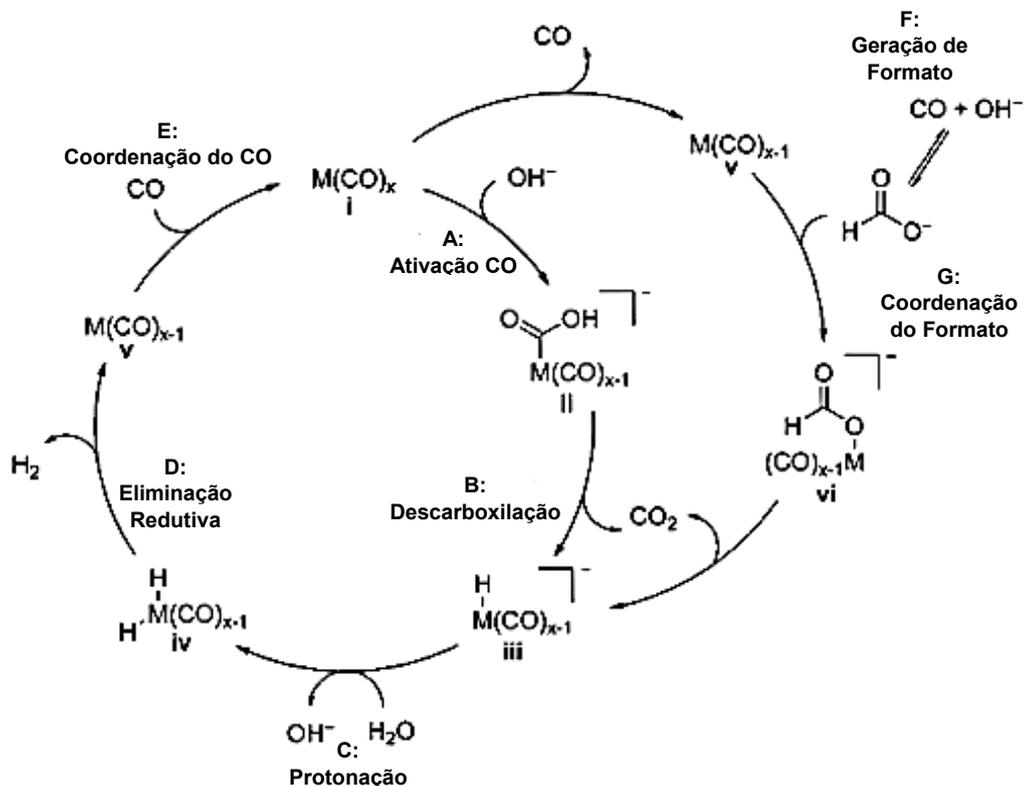
Em temperaturas, tal como, 100°C os complexos de carbonilas de elementos de transição, juntamente com bases inorgânicas são ativos, bem como em bases orgânicas (FORD, et al., 1977, p.252-253 apud AMBROSI e DENMARK, 2016,

p.12166-12167; PETTIT, et al., 1977, p.8323-8325 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12166-12167).

Da mesma forma, exibiu-se que a reação de deslocamento de gás água seria capaz de se realizar em meio ácido (EISENBERG, et al., 1977, p.2791-2792 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12167; ZUDIN et al., 1977, p.524 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12167).

De modo geral, o mecanismo para os complexos de metal-carbonil para uma reação de deslocamento de gás água mais reconhecido é composto por cinco fases. O complexo de metal-carbonil é reproduzido em (i). As fases retratadas são: A) A produção do complexo hidroxycarbonil mediante a ativação nucleofílica pelo monóxido de carbono coordenado em (ii), B) Geração de um hidreto metálico através da descarboxilação em (iii), seguido em C) Por uma protonação, D) No complexo di-hidreto é realizada a eliminação redutiva do hidrogênio em (iv), e finalmente E) Em (v), ocorre a união do monóxido de carbono ao intermediário instaurado. O mecanismo para sistemas metal-carbonil está descrito no Esquema (4) (AMBROSI e DENMARK, 2016).

**Esquema 4** – Ciclo catalítico geral do WGSR em condições básicas.



Fonte: Adaptado de AMBROSI e DENMARK, 2016. p.12167.

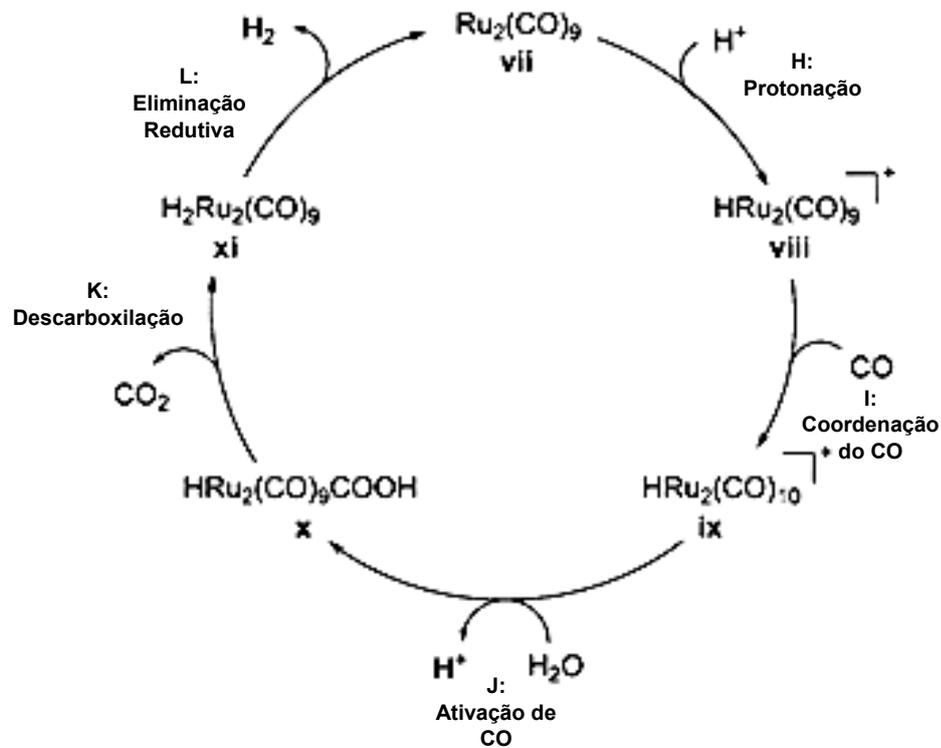
O Esquema (4) acima apresentado descreve também o complexo de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a fase A onde ocorre a ativação por monóxido de carbono é o que proporciona a restrição de turnover, no que concerne aos complexos de carbonila para o ósmio (Os), irídio (Ir), rutênio (Ru) e ródio (Rh), os mecanismos são bem mais complexos, em virtude de um agregado de metal que é produzido (AMBROSI e DENMARK, 2016; KING et al., 1980, p.1028-1032 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12167; SUNDERLIN e SQUIRES, 1993, p.337-343, apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12167).

No tocante ao grupo 6 que integra o molibdênio (Mo), cromo (Cr) e o tungstênio (W) um mecanismo distinto foi proposto em F) Ocorre a formação de um formato aniônico por intermédio do monóxido de carbono livre, e assim, em G) O mesmo se arranja com o metal e a descarboxilação sucede a contar do complexo de formato-metal em (vi) (AMBROSI e DENMARK, 2016).

## **5.2 SISTEMAS MONONUCLEARES EM SOLUÇÃO ÁCIDA**

Na reação de deslocamento de gás água, verifica-se a existência de catalisadores que são ativos em uma solução alcalina como, por exemplo,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e o  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , assim como, em soluções ácidas, tal como, o  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , que é ativo com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). O mecanismo para o complexo de  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  em solução ácida está descrita no Esquema (5) (AMBROSI e DENMARK, 2016; FORD, et al., 1981, p.95-105 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12168; YARROW, et al., 1983, p.239-256 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12168).

**Esquema 5** – Ciclo catalítico do WGSR sob condições ácidas usando  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}/\text{H}_2\text{SO}_4$ .



Fonte: Adaptado de FORD, et al., 1981, p.95-105 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12168; YARROW, et al., 1983, p.239-256 apud AMBROSI e DENMARK, 2016, p.12168.

Em soluções que são ácidas na fase H) Verifica-se a protonação no centro metálico, na fase J) O monóxido de carbono precisa ser ativo para que aconteça o ataque nucleofílico, por meio do auxílio da água, portando, realiza-se a ativação quando a fase (H) dá-se anteriormente ao ataque nucleofílico do monóxido de carbono (AMBROSI e DENMARK, 2016).

### 5.3 SISTEMAS BIMÉTALICOS HOMONUCLEARES

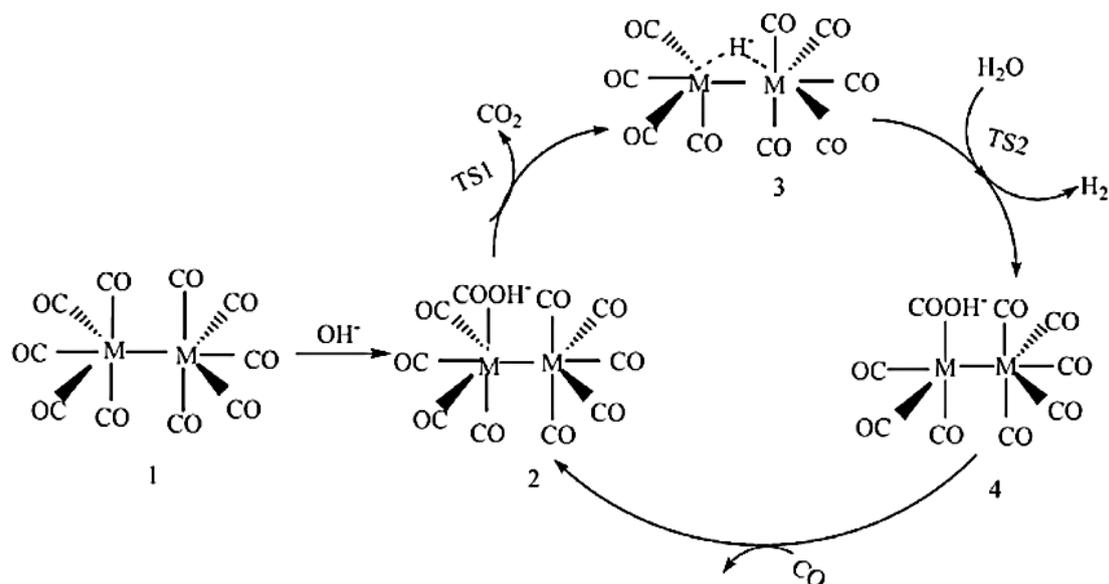
Assim como, os complexos mononucleares na catálise homogênea também são adotados os sistemas bimetalicos, sendo operado por um complexo binuclear  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ , isto significa, que o M corresponde ao molibdênio e ao tungstênio. Dos

exemplos anteriormente mencionados, o complexo de  $W_2(CO)_{10}$  é o mais eficaz (GUO, et al., 2016).

Planejados para reação de deslocamento de gás água, os complexos bimetalicos utilizados são mais ativos quando relacionados aos mononucleares e, respaldam-se no princípio que novas reações são capazes de aparecer com a atuação ou a colaboração de dois metais e, conseqüentemente, desfrutar de uma seletividade superior e ampliar a taxa de reação (GUO, et al., 2016).

No mecanismo bimetalico ocorre o ataque nucleofílico do hidróxido no complexo binuclear  $M_2(CO)_{10}$  (1), no qual é fabricado o ácido carboxílico, com a formação do intermediário  $M_2(CO)_9COOH^-$  (2). Posteriormente, verifica-se a descarboxililação do (2) para a geração de um complexo de hidreto (3). Ao acrescentar a água em (3) forma-se o hidrogênio e  $M_2(CO)_8COOH^-$  em (4). E por fim, com a recoordenação do monóxido de carbono em (4) é possível a reprodução de (2). O mecanismo para sistemas bimetalicos está descrito no Esquema (6) (GUO, et al., 2016).

**Esquema 6** – Mecanismo bimetalico WGS catalisado para  $M_2(CO)_{10}$  (M= Mo, W).



Fonte: Retirado de GUO, et al., 2016. p.2443.

Em síntese, os catalisadores consumidos na indústria para a reação de deslocamento de gás água para ambas as temperaturas, seja alta ou baixa, são mais eficientes, dado que, mesmo com os progressos na área de catalisadores

homogêneos, os citados não apresentam similitude em relação a performance e a robustez dos catalisadores heterogêneos (AMBROSI e DENMARK, 2016).

## **6 HIDROGÊNIO**

### **6.1 O COMBUSTÍVEL DO FUTURO**

No século XX os combustíveis oriundos do petróleo eram fontes indispensáveis de energia empregados nos meios de condução. Fato ainda persistente nos anos iniciais do século XXI. No século atual ainda existe um agravante que é o acréscimo do consumo atrelado ao alargamento populacional. O que acarreta uma ampliação das concentrações de dióxido de carbono na natureza (BALAT e KIRTAY, 2010; DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018).

Nos dias de hoje é inegável que a emissão de gases do efeito estufa pode causar no planeta terra severos danos como o aquecimento global e graças a essa conscientização e da possível extinção das reservas de petróleo, verificou-se a procura por novos combustíveis que sejam seguros e ao mesmo não causem tantos prejuízos ao meio ambiente. À vista disso, houve uma procura por energias intituladas limpas, renováveis e competentes, em razão que o petróleo é uma fonte finita, ou seja, não renovável (BALAT e KIRTAY, 2010; DAGDOUGUI, et al., 2012; DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018; GRACIANI e SANZ, 2015; MENG, et al., 2020).

Dentre as inúmeras fontes de energia limpa o potencial substituto dos combustíveis fósseis é o hidrogênio. Uma vez que pode simultaneamente resolver a questão da poluição atmosférica, ou seja, diminuindo os lançamentos de gases do efeito estufa, escassez de energia e diminuir a dependência do petróleo (ABUŞOĞLU, et al., 2017; BARAJ, et al., 2021; DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018; MENG, et al., 2020).

A água é a fonte em que o hidrogênio é encontrado em maior quantidade (LIU, et al., 2010).

A fabricação de H<sub>2</sub> originário de fontes de energias que se renovam recebe a denominação de Hidrogênio Verde, o mesmo gera uma energia limpa, ou seja, livre de carbono (RABIEE, et al., 2021).

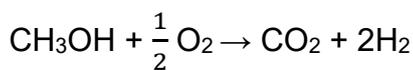
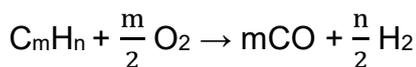
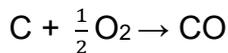
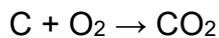
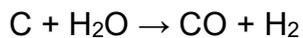
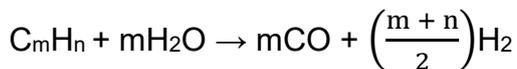
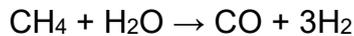
Designado também como combustível do futuro, comporta-se como um transportador de energia promissor. As características que o constitui um agradável suplente dos combustíveis fósseis são: alta densidade de energia, fonte renovável,

sustentável em consequência de sua combustão não provocar emissões poluentes como os gases causadores do efeito estufa, por exemplo, o dióxido de carbono e ser extremamente eficiente (DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018; FUENTES, et al., 2014; LIU, et al., 2010; PÉREZ, et al., 2016; SHIN, et al., 2021; YIN, et al., 2019).

## 6.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Na atualidade, o H<sub>2</sub> pode ser gerado por diversos meios e fontes de energias não renováveis, como petróleo, gás natural, carvão e nuclear. Por intermédio de processos de reforma a vapor de hidrocarbonetos como: gás natural, gás de petróleo, nafta, gasolina, carvão, decomposição catalítica do gás natural, gaseificação do carvão e oxidação parcial de óleo pesado. A fonte primordial de H<sub>2</sub> é o gás natural (ABUŞOĞLU, et al., 2017; BALAT e KIRTAY, 2010; CHIANESE, et al., 2015; DAGDOUGUI, et al., 2012; KARAGÖZ, et al., 2020; LEE, et al., 2013).

As reações de reforma a vapor, gaseificação do carbono e oxidação parcial estão descritas nas reações (10), (11) e (12), respectivamente (LIU, et al., 2010).



Onde o  $\text{CH}_4$  simboliza o gás natural,  $\text{C}_m\text{H}_n$  os combustíveis de hidrocarbonetos líquidos e  $\text{CH}_3\text{OH}$  o metanol (LIU, et al., 2010).

A produção de hidrogênio pode ainda ser a partir de fontes de energia renováveis como: biomassa, eólica, hídrica, solar, biogás, geotérmica e a energia dos oceanos. Mediante a processos de eletrólise da  $\text{H}_2\text{O}$ , fotoquímicos, fotoeletroquímicos, biológicos e ciclos termoquímicos (ABUŞOĞLU, et al., 2017; BALAT e KIRTAY, 2010; NOOR, et al., 2020).

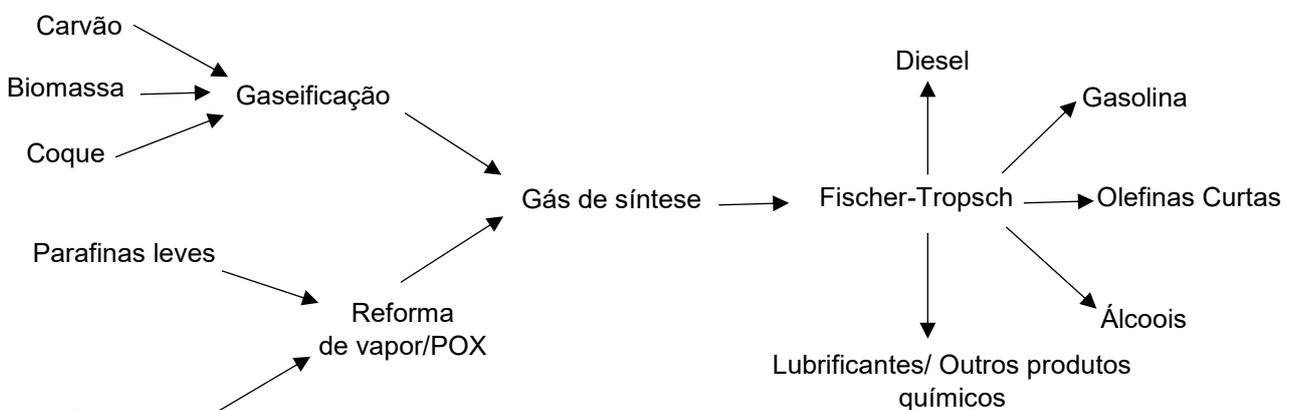
Na contemporaneidade o desperdício de energia promovido pela supressão de conversão é um fato que se relaciona a não sustentabilidade de sistema de energia, sendo estimulado por barreiras termodinâmicas (LIU, et al., 2010).

### 6.3 A APLICABILIDADE DO HIDROGÊNIO

Verifica-se que  $\text{H}_2$  possui abundantes campos de funcionalidade, tal como, a indústria alimentícia e a química. Grande parte do hidrogênio fabricado é gasto na síntese de amônia, metanol e no processo Fischer-Tropsch. Além disso, progressivas aplicações de  $\text{H}_2$  em células combustíveis (BARAJ, et al., 2021; LEE, et al., 2013; LIU, et al., 2010; KARAGÖZ, et al., 2020).

O processo de Fischer-Tropsch pode ser usado para a geração de hidrocarbonetos líquidos como estão descritos na Figura 3. Na Figura 3, as siglas apresentadas possuem os seguintes significados: CTL (carvão para líquidos) e POX (oxidação parcial) (LEE, et al., 2013; LIU, et al., 2010).

**Figura 3** – Diagrama das aplicações Fischer-Tropsch em CTL. POX, oxidação parcial.



Fonte: Adaptado de LIU, et al., 2010. p.498.



Fonte: Adaptado de SONG, C. S, 2002, p.17 apud LIU, et al., 2010, p.9.

Habitualmente na indústria a reforma a vapor é o artifício mais comum para fabricação de hidrogênio. O gás de síntese é o efluente do reator, ou seja, gás de saída usualmente composto de uma mistura de CO, H<sub>2</sub>, hidrocarbonetos, CO<sub>2</sub> e vapor que não reagiram (FUENTES, et al., 2014; NOOR, et al., 2020; SILVA, et al., 2013).

A constituição representativa do gás de síntese é: monóxido de carbono (18%), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (6%), hidrogênio (H<sub>2</sub>) (74%) e metano (CH<sub>4</sub>) (2%) (NOOR, et al., 2020).

O monóxido de carbono existente no gás pode suscitar a degradação de catalisadores e, assim, impossibilitar o seu desempenho em operações futuras. Por exemplo, o monóxido de carbono é um veneno para o eletrodo de Platina (Pt) aplicados em células a combustível. Posto isto, previamente antes de adentrar no sistema de células a combustível o CO deve ser retirado do fluxo de gás de síntese (FAJÍN, et al., 2009).

Por outro lado, o enxofre também é um exemplo de envenenador do catalisador anódico em células de combustíveis e, como resultado, o próprio precisa ser restringido a um valor abaixo de 1 ppm, ou de modo preferencial, fique com uma quantidade inferior que 60 ppb (partes por bilhão) (LIU, et al., 2010).

As células a combustível são substancialmente melhores que motores a combustão, além da energia consumida poder ser renovável, pode-se proporcionar um modo de condução que é sustentável. Sendo capaz de mitigar drasticamente os lançamentos de fuligem, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dióxido de carbono e óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) (AZZAM, et al., 2007; DAGDOUGUI, et al., 2012; DOLL e WIETSCHEL, 2008, p.4069-4078 apud DAGDOUGUI, et al., 2012, p.5361).

Normalmente, as células a combustível funcionam com um número menor de utensílios móveis e sem a queima de combustíveis. Por intermédio de um procedimento químico de oxidação de H<sub>2</sub> e consequente geração de H<sub>2</sub>O. A reação química em uma célula a combustível está descrita na reação (13) (LIU, et al., 2010).



O processo inclui alterações na energia livre de Gibbs e na entalpia. Por conseguinte, a transformação em energia elétrica sucede através da modificação da energia livre de formação de Gibbs (LIU, et al., 2010).

O hidrogênio é um combustível perfeito para as células a combustível de membrana de prótons. As células possuem qualidades admiráveis para serem empregadas em automóveis que são nomeadas de: densidade de potência elevada, vigor mecânico, tempo de vida da pilha grande, baixa temperatura de manipulação dentre outras (LENITE, et al., 2011).

Um elemento importante para se ter substituição dos combustíveis fósseis pelo hidrogênio, e conseqüente, evolução da energia à base de H<sub>2</sub> é o desenvolvimento de infraestruturas que facilitem o armazenamento e o transporte de H<sub>2</sub>, o próprio ainda dispõe de certas limitações se comparado aos combustíveis líquidos. Além é claro, de investigações sobre geração, desagregação, fontes, segurança, detectores e uso de hidrogênio (BALAT e KIRTAY, 2010; BARAJ, et al., 2021; DAGDOUGUI, et al., 2012; LIU, et al., 2010).

Encontram-se ainda dúvidas relativas a procura e oferta, as prováveis influências na natureza e na economia e em relação ao transporte entre os continentes por navios-tanques ou oleodutos (BARAJ, et al., 2021; DAGDOUGUI, et al., 2012).

Atualmente a adsorção de oscilação de pressão (PSA) é um método empregado para segregar o hidrogênio, uma vez que, o mesmo está concomitante com diferentes gases que são produtos de diversos procedimentos que ocorrem na indústria como, a título de exemplo, o dióxido de carbono o que acaba se tornando um inconveniente. Dessa maneira, existe o desenvolvimento de inúmeras membranas que auxiliem de forma mais satisfatória a desagregação tanto do hidrogênio como de outros gases (LIU, et al., 2010).

A reação de WGS descrita na Equação 1 é uma reação imprescindível industrialmente, em razão de sua aplicação na purificação do hidrogênio no gás de síntese. Uma vez que, essa reação permite que o CO seja retirado, ou seja, o resultado é o crescimento da produção de H<sub>2</sub> (FUENTES, et al., 2011; GUO, et al., 2016; SILVA, et al., 2013).

A reação de deslocamento de gás água, além é claro, de ser utilizada para purificar o H<sub>2</sub>, detém outros campos de atuações na indústria, tal como, na reforma a vapor de metanol e na síntese de metanol (FAJÍN, et al., 2009).

A fabricação de metanol ocorre por meio da conversão catalítica do gás de síntese, sendo beneficiada termodinamicamente em elevadas pressões e em pressões baixas. A síntese do metanol está descrita nas reações (14) e (15) (LIU, et al., 2010).



Na reação (14) para a geração de metanol, utiliza-se uma pequena quantia de  $\text{H}_2$ , porém com porções elevadas de calor, já em comparação com a reação (15) é produzido vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , gasta-se menos calor, contudo uma maior fração de  $\text{H}_2$  é empregada (LIU, et al., 2010).

## 7 A APLICAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

Estudos estão sendo realizados relacionados a reutilização do dióxido de carbono e sua aplicação em produtos químicos e combustíveis, além é claro, de novos métodos de aprisionar o mesmo. O  $\text{CO}_2$  detém de importantes características como o fato de não ser inflamável, renovável, barato e não tóxico o que o torna uma fonte de carbono fascinante (BONDARENKO, et al., 2019; LIU, et al., 2010).

O dióxido de carbono produto da reação de deslocamento de gás água é uma substância que apresenta uma aplicabilidade muito pertinente industrialmente, tendo como exemplos: conversão fotocatalítica de dióxido de carbono, síntese de epóxidos, carbonatos cíclicos de dióxido de carbono e na produção de monóxido de carbono na reação reversa de WGSR (MENG, et al., 2020).

A atenuação da quantidade de dióxido de carbono, por meio da transformação em combustíveis, tal como, monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) tem como intuito solucionar o desequilíbrio energético (LU, et al., 2019).

Objetivando a geração de combustíveis que sejam renováveis a redução fotocatalítica, por intermédio, do mecanismo de fotossíntese artificial é um dos procedimentos mais propícios em desenvolvimento (LU, et al., 2019).

Pesquisas sendo efetuadas com fotocalisadores com a finalidade de realizar a fotorredução do dióxido de carbono. A título de exemplo, o dióxido de titânio é apontado como um excelente postulante pelo seu valor. Apesar de não ser tóxico e

ser estável, um inconveniente diz respeito em relação a pequena transformação do CO<sub>2</sub> em produtos de carbono (LU, et al., 2019).

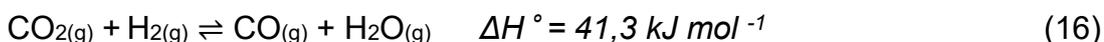
A reação com epóxidos apresenta uma notável relevância na indústria como exemplos, na fabricação de carbonatos de difenila, glicerol, etileno, dimetila e propileno, além de policarbonatos (BONDARENKO, et al., 2019).

Já os carbonatos cíclicos apontam numerosas funcionalidades, citando como exemplos, solventes polares apróticos, mediadores sintéticos e em eletrólitos de baterias de íon-lítio, para mais, encontra-se em prováveis farmacêuticos e em compostos que são naturais (BONDARENKO, et al., 2019).

A reação reversa de deslocamento de gás água (rWGS) concerne a um dos métodos mais pertinentes para o uso de dióxido de carbono e, seguidamente, o propósito é a eclética utilidade do monóxido de carbono, um dos produtos da reação. Nesse processo, há a existência de pesquisas para três classes de catalisadores heterogêneos sendo eles: catalisadores de carbonetos de metal de transição (TMC), tal como, TiC e o Mo<sub>2</sub>C, catalisadores metálicos, como a platina e o cobre e por último os catalisadores de óxido de metal, exemplificando, o ZnO e o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (HE, et al., 2019).

O primeiro catalisador mencionado apresenta baixo preço, porém a seletividade é pequena, o Mo<sub>2</sub>C foge à regra. Já os catalisadores de metais trabalham em temperaturas inferiores a 600°C, em virtude do acréscimo de metais nobres que proporciona a adsorção de reagentes, através dos elétrons do orbital d que não são totalmente ocupados. Apesar disso, o gasto dos metais preciosos e a pouca seletividade são um empecilho. E por fim, os catalisadores de óxidos são extremamente seletivos, no entanto, em temperaturas superiores a 600°C dispõe de uma conversão muito pequena originada pela diminuição de sítios ativos. Logo, o maior obstáculo é um catalisador que porte uma elevada: estabilidade térmica, eficácia e que seja seletivo (HE, et al., 2019).

Trata-se de uma reação industrialmente intermediária, empregada na síntese de metanol, sendo base para reações de hidrogenação. A reação reversa de WGSR está descrita na equação (16) (HE, et al., 2019).



Assim, pode-se inferir que a reação de deslocamento de gás água é capaz de fornecer um combustível de energia limpa e paralelamente decrescer a emissão de poluentes (MENG, et al., 2020).

## **8 NOVOS CATALISADORES NA REAÇÃO DE WGSR**

### **8.1 CATALISADORES PARA HTS E LTS**

Catalisadores de Fe-Cu dopados com alumínio tem apontado atividade equivalente ao Fe-Cr-Cu. Já o alumínio como suplente do cromo detém atividade, estrutura similar e termoestabilidade se comparado ao catalisador clássico usado na indústria (ARAÚJO e RANGEL, 2000, p.201-207 apud DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018, p.104; ZHU, et al., 2018, p.205-212 apud BARAJ, et al., 2021, p.119817).

Outro notável substituto é o níquel (Ni) muito ativo para reação de WGSR em altas temperaturas. Contudo, o níquel motiva uma apreensão no que diz respeito a sua forte atividade por metanação. No entanto, ao incorporar o céσιο (Cs) como promotor a mesma é anulada, ostentando uma surpreendente atividade para retirar o monóxido de carbono. Semelhantemente, o zinco ao ser incorporado ao catalisador Fe-Ni também anula a metanação e aperfeiçoa a atividade do catalisador (BARAJ, et al., 2021; LEE, et al., 2011, p.37-40 apud BARAJ, et al., 2021, p.119817; NOOR, et al., 2020).

Os promotores alcalinos sódio (Na), céσιο (Cs), potássio (K) e lítio (Li) ao serem pesquisados em altas temperaturas exprimiram que o sódio retém uma maior atividade bem como atenua a metanação no catalisador de NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MESHKANI e REZAEI, 2015, p.9955-9964 apud DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018 p.107).

Os catalisadores à base de níquel (Ni) quando suportados por lantânio (La), dispõem de uma atividade aprazível, ademais, a área da superfície específica e a atividade expande-se por porções baixas de Al (SANTOS, et al., 2007, p.493-498 apud BARAJ, et al., 2021, p.119817).

Na temperatura de 350-400°C a grande atividade do catalisador Co-Mn (Cobalto-Manganês) é relacionada ao catalisador Fe-Cr usualmente manipulado na indústria para elevadas temperaturas. Em concentrações de 240 ppm de impurezas

de S o catalisador de Co-Mn atua sem desativação (BARAJ, et al., 2021; Hutchings e colaboradores, 1992, p.408 apud LIU, et al., 2010, p.322).

No começo dos anos de 1970 os catalisadores de Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tornaram-se acessíveis no mercado comercial, sendo eficientes em LTS e temperaturas intermediárias (200-450°C). Possuindo 12,5% de trióxido de molibdênio (MoO<sub>3</sub>) e 3,5% de óxido de cobalto II (CoO) em alumina, o citado apresenta uma vida útil de 2 anos. A Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como suporte proporciona estabilidade hidrotérmica (LIU, et al., 2010).

O desenvolvimento de catalisadores à base de cobalto-molibdênio resistentes ao S foi suscitado pela presença do envenenador catalítico no gás de alimentação. O sulfeto de Co-Mo é sua configuração ativa e para sua conservação é indispensável uma pequena quantidade de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>O. Sistemas que contém o S são transformados em sulfetos de hidrogênio, e adiante, podem ser retirados juntamente com o dióxido de carbono (BARAJ, et al., 2021; LIU, et al., 2010).

O carbeto de molibdênio (Mo<sub>2</sub>C) é um catalisador que porta nas propriedades catalíticas características similares aos metais nobres e em temperaturas entre 220°C e 295°C o mesmo é mais ativo que o catalisador tipicamente utilizado na indústria para LTS, além de que, não possui indício de metanação (LIU, et al., 2010; PATT et al., 2000, p.193 apud LIU, et al., 2010, p.321).

Com a análise de possíveis consequências na atividade e na estrutura do Cu/MeO/ZnO pela adição de metais alcalinos-terrosos como bário (Ba), magnésio (Mg), estrôncio, (Sr) e cálcio (Ca), o óxido de magnésio (MgO) revelou-se com maior estabilidade térmica e com melhor atividade. Uma energia de ativação inferior e a ampliação da atividade do catalisador é em decorrência de pequenas concentrações de magnésio (BARAJ, et al., 2021).

Catalisadores à base de Cu-Fe-Mn apresentam elevada taxa de reação e alterosa atividade de conversão de monóxido de carbono. O manganês (Mn) presente amplia a redutibilidade do catalisador (BARAJ, et al., 2021).

O catalisador CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é correlacionado ao catalisador geralmente manuseado na indústria para LTS o Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela sua atividade, taxa de reação superior, porém, é mais vulnerável a desativação do catalisador estimulado pela aglomeração do cobre (BARAJ, et al., 2021).

## 8.2 CATALISADORES DE METAIS NOBRES

A classe de metais que exibem resistência em relação à oxidação e à corrosão são definidos como metais nobres. Os catalisadores de metais nobres tendo como exemplos: platina (Pt), ouro (Au), paládio (Pd), ródio (Rd) e rutênio (Ru) são apropriadamente operados, em razão da sua cinética avantajada e da não deterioração no ar (BARAJ, et al., 2021; CHEN, W.-H. e CHEN, C.-I., 2020; DINH, et al., 2022).

Os suportes empregados são o  $ZrO_2$  (dióxido de zircônio),  $CeO_2$  (óxido de cério IV),  $TiO_2$  (dióxido de titânio),  $Fe_2O_3$  (hematita) e óxidos que dispõem na sua composição distintos elementos, melhor dizendo, mistos são relativamente óxidos redutíveis. O metal proporciona a ativação do CO, em contrapartida a  $H_2O$  é ativada pelo suporte, assim dizendo, são bifuncionais para a reação de deslocamento de gás água (BARAJ, et al., 2021).

Catalisadores à base a platina, rutênio e o ródio são preferencialmente mais ativos em temperaturas de 250-400°C, diferentemente do Au que são catalisadores mais ativos em baixas temperaturas (BARAJ, et al., 2021).

Estudos com utilização de ferro como um agente promotor do paládio, ródio, platina e ródio sustentado por  $CeO_2$  dispõem de indícios que sua ação é própria somente sobre o paládio com uma formação de liga entre Pd-Fe. O ferro como promotor do catalisador de Pd/ $CeO_2$  ascendeu a taxa de reação, de modo que proporcionou uma atividade semelhante ao catalisador de LTS (WANG e GORTE, 2003, p.157 apud LIU, et al., 2010, p.324).

Em decorrência da alta atividade e o fato de suscitar a oxidação do monóxido de carbono em LTS, catalisadores à base de ouro são opções agradáveis (PÉREZ, et al., 2016).

Os catalisadores Au/ $TiO_2$ , Au/ $ZrO_2$  e Au/ $Fe_2O_3$  detêm de uma atividade superior ao catalisador de Cu-Zn em LTS, sendo motivado pela potente interação do metal, ou seja, o Au e do suporte, pela dimensão dos grânulos de cristalito em que é pertinente em torno de 3 a 5 nm (nanômetro) e pela forma regular do metal quando disposto ao longo do suporte. Além disso, a atividade dos catalisadores é impactada pelo modo de preparo (ANDREEVA e colegas de trabalho, 2002, p.82 apud LIU, et al., 2010, p.324-325).

A preferência pelo suporte de  $\text{TiO}_2$  é em virtude do baixo preço, não possuir toxicidade e ser estável quimicamente. Na temperatura de  $130^\circ\text{C}$  o catalisador de  $\text{Au/TiO}_2$  é capaz de converter metade do monóxido de carbono (ANDREEVA e colegas de trabalho, 2002, p.82 apud LIU, et al., 2010, p.324; PÉREZ, et al., 2016).

Os demais suportes possuem a vantagem do alto estado de oxidação do Au como, por exemplo, o  $\text{CeO}_2$ . O catalisador de  $\text{Au/CeO}_2$  é bastante estável e a alta interação do Au com o suporte decorre graças a grandiosa redutibilidade do suporte com as nanopartículas de ouro (LIU, et al., 2010; PÉREZ, et al., 2016).

Nanopartículas de ouro, no entanto, desfrutam de características humildes de dispersões e são sujeitos a aglomeração, circunstância que acarreta prejuízos na seletividade e atividade, desse modo, frustra o emprego do catalisador em indústrias (MENG, et al., 2020).

Metais nobres e os óxidos redutíveis são proficientes catalisadores graças a estabilidade e a grande atividade. Por esse motivo, a maior dificuldade a respeito dos catalisadores de metais nobres é precisar qual nobre metal é o mais ativo. Dado que sua atividade é ligada a constituição do gás de alimentação e ao suporte (BARAJ, et al., 2021).

### **8.3 CATALISADORES DE METAIS PRECIOSOS**

Por causa do ponto de vista econômico os metais nobres também são denominados de metais preciosos, visto que, detém um grande valor. Em relação aos catalisadores de metais preciosos como, exemplificando, o ouro e os metais do grupo da platina suas atividades são consideráveis em um intervalo de temperatura muito grande, todavia, seu gasto é um empecilho quando manuseados em grandes escalas ou mesmo para fabricação em vasta quantidade (DINH, et al., 2022; LIU, et al., 2010).

Catalisadores de metais do grupo da platina (Pt) possuem peculiaridades agradáveis como: elevada atividade em um grande intervalo de temperatura, notável estabilidade em HTS e o fato de não serem sensíveis ao ar, melhor dizendo, natureza não pirofórica. Um exemplo é o catalisador de  $\text{Pt/CeO}_2$  que em temperaturas superiores a  $270^\circ\text{C}$  são mais ativos que o catalisador de LTS tradicional (LIU, et al., 2010).

Apesar dos catalisadores de metais preciosos obterem aspectos importantes como uma animadora atividade em LTS e não pirofóricos, conservam um inconveniente são passíveis ao envenenamento por S (LIU, et al., 2010).

O Pt/ ZrO<sub>2</sub> é um exemplo de catalisador que em temperaturas intermediárias, quando comparado com o catalisador convencional de HTS, torna-se mais ativo. Além do que, o próprio é favoravelmente ativo em circunstâncias que circundam o enxofre (LIU, et al., 2010).

O reduzido preço é uma particularidade benéfica dos catalisadores de metais não preciosos que contém suportes, porém, sua atividade em baixas temperaturas não é muito oportuna quando confrontado em elevadas temperaturas (LIU, et al., 2010).

Ainda assim, os catalisadores que atualmente são consumidos expõem uma melhor efetividade em aplicabilidades industriais no quesito de custo e atividade (BARAJ, et al., 2021).

## 9 PERSPECTIVAS FUTURAS

A atual atenção que a reação de deslocamento de gás água vem recebendo é fomentada pela obtenção de H<sub>2</sub> de elevada pureza. Logo, incontáveis estudos estão sendo executados com o intuito de instituir novos catalisadores que denotem uma melhor resistência, atividade, custo e estabilidade (BARAJ, et al., 2021).

Quanto ao catalisador HTS mantém-se um empenho na busca por catalisadores livres de cromo, além disso, a robustez do catalisador Fe-Cr em temperaturas baixas promove uma atividade pequena o que se torna uma desvantagem. Já em relação ao catalisador LTS a busca é por catalisadores que aprimorem a questão da sinterização térmica, envenenamento, estabilidade e a atividade (BARAJ, et al., 2021; DAMMA e SMIRNIOTIS, 2018; LIU, et al., 2010).

A busca por novos catalisadores também está relacionada a sua aplicabilidade na formação de hidrogênio em pequena escala e na redução da quantidade de catalisadores consumidos na reação de deslocamento de gás água, a fim de que os mesmos possam ser empregados em células a combustível, visto que, esses catalisadores possuem problemas relacionados a sensibilidade quando em contato com o ar e a estabilidade (LIU, et al., 2010).

## **10 CONCLUSÕES**

Em virtude dos argumentos retratados no decorrer do presente trabalho, entende-se que a reação de deslocamento de gás água dispõe extrema relevância na indústria para a geração de hidrogênio puro, pela oferta de um combustível de energia limpa e que simultaneamente pode reduzir a emissão de gases poluentes que são os responsáveis pelo efeito estufa como, por exemplo, o dióxido de carbono.

## REFERÊNCIAS

- ABUŞOĞLU, A.; ÖZAHİ, E.; KUTLAR, A. İ.; DEMİR, S. **Exergy analyses of green hydrogen production methods from biogas-based electricity and sewage sludge**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.42, p.10986-10996, 2017.
- AMBROSI, A.; DENMARK, S. E. **Harnessing the Power of the Water-Gas Shift Reaction for Organic Synthesis**. *Angewandte Chemie International Edition*, v.55, p.12164-12189, 2016.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- AZZAM, K. G.; BABICH, I. V.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. **Bifunctional catalysts for single-stage water-gas shift reaction in fuel cell applications.: Part 1. Effect of the support on the reaction sequence**. *Journal of Catalysis*, v.251, p.153-162, 2007.
- BABITA, K.; SRIDHAR, S.; RAGHAVAN, K. V. **Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGSR- Review of their status, challenges and opportunities**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p.6671-6688, 2011.
- BALAT, H.; KIRTAY, E. **Hydrogen from biomass – Present scenario and future prospects**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p.7416-7426, 2010.
- BARAJ, E.; CIAHOTNÝ, K.; HLINČÍK, T. **The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism**. *Fuel*, v.288, p.119817, 2021.
- BONDARENKO, G. N.; DVURECHENSKAYA, E. G.; GANINA, O. G.; ALONSO, F.; BELETSKAYA, I. P. **Solvent-free synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides catalyzed by reusable alumina-supported zinc dichloride**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v.254, p.380-390, 2019.
- CHEIN, R.-Y.; YU, C.-T. **Thermodynamic equilibrium analysis of water-gas shift reaction using syngases-effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S contents**. *Energy*, v.141, p.1004-1018, 2017.
- CHEN, W.-H.; CHEN, C.-Y. **Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review**. *Applied Energy*, v.258, p.114078, 2020.
- CHEN, W.-H.; CHENG, T.-C.; HUNG, C.-I.; LIN, B.-J. **Chemical reactions and kinetics of a low-temperature water gas shift reaction heated by microwaves**. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.37, p.276-289, 2012.
- 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.
- DAGDOUGUI, H.; OUAMMI, A.; SACILE, R. **Modelling and control of hydrogen and energy flows in a network of green hydrogen refuelling stations powered**

**by mixed renewable energy systems.** International Journal of Hydrogen Energy, v.37, p.5360-5371, 2012.

DAMMA, D.; SMIRNIOTIS, P. G. **Recent advances in iron-based high-temperature water-gas shift catalysis for hydrogen production.** Current Opinion in Chemical Engineering, v.21, p.103-110, 2018.

DINH, T.; DOBO, Z.; KOVACS, H. **Phytomining of noble metals – A review.** Chemosphere, v.286, p.131805, 2022.

FAJÍN, J. L. C.; CORDEIRO, M. N. D. S.; ILLAS, F.; GOMES, J. R. B. **Influence of step sites in the molecular mechanism of the water gas shift reaction catalyzed by copper.** Journal of Catalysis, v.268, p.131-141, 2009.

FUENTES, E. M.; AIRES, F. J. C. S.; PRAKASH, S.; JÚNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. D. C. **The effect of metal content on nickel-based catalysts obtained from hydrotalcites for WGSR in one step.** International Journal of Hydrogen Energy, v.39, p.815-828, 2014.

FUENTES, E. M.; JÚNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. C. **A comparison between copper and nickel-based catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGSR.** Catalysis Today, v.171, p.290-296, 2011.

GRACIANI, J.; SANZ, J. F. **Designing a new generation of catalysts: Water gas shift reaction example.** Catalysis Today, v.240, p.214-219, 2015.

GUNAWARDANA, P. V. D. S.; LEE, H. C.; KIM, D. H. **Performance of copper-ceria catalysts for water gas shift reaction in medium temperature range.** International Journal of Hydrogen Energy, v.34, p.1336-1341, 2009.

GUO, L.; CAO, Z.; LIU, N.; AN, X.; LI, A.; LI, W.; ZHENG, X. **Mechanisms of the water-gas shift reaction catalyzed by carbonyl complexes  $M(CO)_6$  ( $M = Mo, W$ ).** International Journal of Hydrogen Energy v.41, p.2432-2446, 2016.

GUO, L.; LI, A.; AN, X.; CAO, Z.; LIU, N. **Catalytic activity of  $TM@Cu_{12}$  core-shell nanoclusters for water gas shift reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v.40, p.8330-8340, 2015.

HE, Y.; YANG, K. R.; YU, Z.; FISHMAN, Z. S.; ACHOLA, L. A.; TOBIN, Z. M.; HEINLEIN, J. A.; HU, S.; SUIB, S. L.; BATISTA, V. S.; PFEFFERLE, L. D. **Catalytic manganese oxide nanostructures for the reverse water gas shift reaction.** Nanoscale, v.11, p.16677-16688, 2019.

HOSSAIN, M. M.; AHMED, S. **Cu-based mixed metal oxide catalysts for WGSR: Reduction kinetics and catalytic activity.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, v.91, p.1450-1458, 2013.

JIN, S.; PARK, Y.; BANG, G.; VO, N. D.; LEE, C.-H. **Revisiting magnesium oxide to boost hydrogen production via water-gas shift reaction: Mechanistic study**

**to economic evaluation.** Applied Catalysis B: Environmental, v.284, p.119701, 2021.

KARAGÖZ, S.; TSOTSIS, T. T.; MANOUSIOUTHAKIS, V. I. **Multi-scale model based design of membrane reactor/separator processes for intensified hydrogen production through the water gas shift reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v.45, p.7339-7353, 2020.

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

LEE, J.Y.; LEE, D.-W.; HONG, Y.-K.; LEE, K.-Y. **The CO removal performances of Cr-free Fe/Ni catalysts for high temperature WGSR under LNG reformat condition without additional steam.** International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p.8173-8180, 2011.

LENITE, B. A.; GALLETTI, C.; SPECCHIA, S. **Studies on Au catalysts for water gas shift reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v.36, p.7750-7758, 2011.

LIU, K.; SONG, C.; SUBRAMANI, V. **Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.** Nova Jersey: Wiley, 2010.

LOGEMANN, M.; WOLF, P.; LOIPERSBÖCK, J.; SCHRADE, A.; WESSLING, M.; HAUMANN, M. **Ultra-low temperature water–gas shift reaction catalyzed by homogeneous Ru-complexes in a membrane reactor – membrane development and proof of concept.** Catalysis Science & Technology, v.11, p.1558-1570, 2021.

LU, J.; LI, D.; CHAI, Y.; LI, L.; LI, M.; ZHANG, Y.; LIANG, J. **Rational design and preparation of nanoheterostructures based on zinc titanate for solar-driven photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to valuable fuels.** Applied Catalysis B: Environmental, v.256, p.117800, 2019.

MENG, Y.; CHEN, Y.; ZHOU, X.; PAN, G.; XIA, S. **Experimental and theoretical investigations into the activity and mechanism of the water–gas shift reaction catalyzed by Au nanoparticles supported on Zn–Al/Cr/Fe layered double hydroxides.** International Journal of Hydrogen Energy, v.45, p.464-476, 2020.

NOOR, T.; QI, I. CHEN, D. **Hydrogen dependence of the reaction mechanism and kinetics of water gas shift reaction on Ni catalyst: Experimental and DFT study.** Applied Catalysis B: Environmental, v.264, p.118430, 2020.

PÉREZ, P.; SORIA, M. A.; CARABINEIRO, S. A. C.; MALDONADO-HÓDAR, F. J.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. **Application of Au/TiO<sub>2</sub> catalysts in the low-temperature water–gas shift reaction.** International Journal of Hydrogen Energy, v.41, p.4670-4681, 2016.

RABIEE, A.; KEANE, A.; SOROUDI, A. **Technical barriers for harnessing the green hydrogen: A power system perspective.** *Renewable Energy*, v.163, p.1580-1587, 2021.

RATNASAMY, C.; WAGNER, J. P. **Water gas shift catalysis.** *Catalysis Reviews*, v.51, p.325-440, 2009.

SHIN, J.; KANG, M. S.; HWANG, J. **Effects of bio-syngas CO<sub>2</sub> concentration on water-gas shift and side reactions with Fe-Cr based catalyst.** *International Journal of Energy Research*, v.45, p.1857-1866, 2021.

SILVA, C. L. S.; MARCHETTI, S. G.; JÚNIOR, A. C. F.; SILVA, T. F.; ASSAF, J. M.; RANGEL, M. C. **Effect of gadolinium on the catalytic properties of iron oxides for WGSR.** *Catalysis Today*, v.213, p.127-134, 2013.

SONG, C. **Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells. Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21 st century.** *Catalysis Today*, v.77, p.17-49, 2002.

WERNER, S.; SZESNI, N.; BITTERMANN, A.; SCHNEIDER, M. J.; HÄRTER, P.; HAUMANN, M.; WASSERSCHIED, P. **Screening of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) catalysts for the very low temperature water-gas-shift reaction.** *Applied Catalysis A:General*, v.377, p.70-75, 2010.

YIN, H.; SHANG, J.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. **Generation and extraction of hydrogen from low-temperature water-gas-shift reaction by a ZIF-8-based membrane reactor.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.280, p.347-356, 2019.

ZHU, M.; WACHS, I. E. **A perspective on chromium-free iron oxide-based catalysts for high temperature water-gas shift reaction.** *Catalysis Today*, v.311, p.2-7, 2018.