

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO ABATIMENTO DE CO A BAIXAS E MÉDIAS TEMPERATURAS PARA A APLICAÇÃO EM UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL AUTÔNOMA

*Tatiane Caroline Ferrari*¹
*Raphael Menechini Neto*²
*Mara Heloísa Olsen Scaliante*³
*Luiz Mario de Matos Jorge*⁴

Resumo: A busca por fontes de energia que não sejam prejudiciais ao meio ambiente está se tornando cada dia mais urgente. Um exemplo são as células a combustível do tipo PEM (membrana eletrolítica polimérica), que utilizam hidrogênio como combustível. No entanto, na reforma de hidrocarbonetos para produzir um bom rendimento de hidrogênio ocorre formação de CO que é um veneno para o catalisador da célula em concentrações acima de 50 mg L⁻¹. Contudo, o CO pode ser removido por meio de um reator de leito fixo que promova a reação de *water-gas shift* (WGSR), convertendo o CO e a água em H₂ e CO₂. Neste contexto, desenvolveu-se um modelo pseudo-homogêneo associado a equações cinéticas obtidas na literatura que pode reproduzir os resultados experimentais de um reator de leito fixo operando em baixas temperaturas para a WGSR. Com a cinética que forneceu o melhor ajuste, novas simulações foram feitas para a obtenção da temperatura e da razão CO/vapor d'água ótimas, que forneceram valores de 300°C e 0,25 respectivamente. No final, com as condições otimizadas mostrou-se o tempo de contato e o comprimento do leito necessário para diminuir a concentração de CO de 4000 para 50 mg L⁻¹ que foram de 4 s e 1 m respectivamente.

Palavras-chave: WGSR, Célula a combustível, Hidrogênio.

Abstract: The search for energy sources that are not harmful to the environment is becoming more urgent every day. An example are the PEM fuel cells (polymer electrolyte membrane), which use hydrogen as fuel. However, reforming of hydrocarbons to produce a good yield of hydrogen also forms CO, which is a poison for the cells catalysts at concentrations above 50 mg L⁻¹. Nevertheless, the CO may be removed through a water-gas shift reaction (WGSR) in a fixed bed reactor. This reaction converts the CO and water into H₂ and CO₂. In this context, we developed a pseudo-homogeneous model associated with kinetic equations obtained in the literature to reproduce the experimental results of a fixed bed reactor operating at low temperatures for the WGSR. With the kinetics that provided the best fit, new simulations were made to obtain the best temperature and the CO/steam ratio, that resulted in values of 300 °C and 0.25 respectively. Finally the optimized conditions showed that the contact time and the length of the bed necessary to reduce the CO concentration from 4000 to 50 mg L⁻¹ were 4 s and 1 m, respectively.

Keywords: WGSR, Fuel cell, Hydrogen.

¹ Universidade Estadual de Maringá. E-mail: taticferrari@gmail.com

² Universidade Estadual de Maringá. E-mail: menechini@yahoo.com.br

³ Universidade Estadual de Maringá. E-mail: mara@deq.uem.br

⁴ Universidade Estadual de Maringá. E-mail: lmmj@deq.uem.br

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, como petróleo e carvão, além de submeterem os países à instabilidade de preços e gerarem resíduos que comprometem as condições ambientais, um dia estarão esgotados. Deste modo, torna-se atrativa a busca de rotas alternativas para geração de energia (Sun *et al.*, 2004). As células a combustível têm sido consideradas como sistemas eficazes de geração de energia nos últimos anos por não emitirem qualquer gás poluente (Qihai *et al.*, 2014).

As células do tipo membrana eletrolítica polimérica (PEM) são vistas como a candidata mais promissora como fonte de energia de pequenos geradores. Este tipo de célula é alimentada por misturas de gases ricos em hidrogênio normalmente gerados por reforma catalítica de hidrocarbonetos, álcoois, metano ou outros.

O metanol tem sido largamente estudado como fonte de hidrogênio e se mostrou uma alternativa atrativa, já que possui uma elevada concentração de hidrogênio (quatro átomos de hidrogênio para cada átomo de carbono) e sua reforma ocorre a temperaturas relativamente baixas (200-350°C), quando comparado com outras reações de reforma (Menechini Neto *et al.*, 2014).

Os desafios na produção e utilização do hidrogênio como combustível resultam na necessidade de obtenção de correntes puras de hidrogênio, as quais em todos os processos de produção vêm acompanhadas de quantidades de monóxido de carbono, que é um veneno para as células a combustível do tipo PEM em concentrações superiores a 50 mg L⁻¹. Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada à reação de *water-gas shift* (WGSR) que é uma importante reação usada em processos químicos industriais para a produção de correntes de hidrogênio puras (Jeong *et al.*, 2014; Subramanian *et al.*, 2012; Rodriguez *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2009).

Essa reação é crucial para a retirada do CO contaminante do gás reformado,

provendo assim correntes mais puras de hidrogênio para as células a combustível (Zhang *et al.*, 2014; Tao e Ma, 2013; Xie *et al.*, 2013; Babita *et al.*, 2011).

A WGSR é mostrada pela Equação 1 a seguir.



onde o $\Delta_R^\circ H$ é igual a -41 kJ/mol. Logo, podemos perceber que a WGSR é moderadamente exotérmica e limitada pelo equilíbrio e, por conseguinte, os níveis desejados de CO só podem ser conseguidos a baixas temperaturas. Como resultado, os catalisadores para a WGSR com aplicações em células a combustível devem ser suficientemente ativos na gama de temperaturas entre 200-280°C, termicamente estáveis e resistentes ao envenenamento sob condições do reformador. Além disso, eles devem ser caracterizados por uma elevada seletividade para uma vasta gama de razão H₂O/CO sem reações colaterais, particularmente a metanação, que consome hidrogênio valioso (Panagiotopoulou e Kondarides, 2007). Por outro lado, do ponto de vista da cinética, os gases reagentes não são suficientemente ativos para atingir o equilíbrio químico, a baixa temperatura (Shishido *et al.*, 2006).

Na prática, WGSR é tipicamente levada em duas etapas: a fase de alta temperatura (*High Temperature Shift - HTS* operando entre 300-450°C), e utilizando catalisadores à base de óxido de ferro, e a fase de baixa temperatura (*Low Temperature Shift - LTS* entre 160-270°C) utilizando catalisadores à base de cobre (Gokhale *et al.*, 2008), que é mais sensível à sinterização térmica e não deve ser operado a temperaturas mais elevadas. Catalisadores de óxido misto binário CuO/ZnO e ternário CuO/ZnO/Al₂O₃ têm sido amplamente empregados comercialmente desde o início da década de 1960 na WGSR a baixa temperatura. Nestes sistemas de catalisadores comerciais, óxido de zinco é geralmente utilizado como estabilizador estrutural e promotor. O óxido de alumínio, embora inativo para a WGSR, é adicionado para

melhorar a dispersão de catalisador (Li *et al.*, 2000). Recentemente foram desenvolvidos catalisadores a base de cobre para a WGSR que podem ser operados em temperaturas em torno de 300°C (média temperatura). Porém o cobre é mais sensível à sinterização e não deve ser operado a temperaturas mais elevadas. Dado o objetivo do presente trabalho, vamos nos concentrar a discussão posterior sobre a WGSR de baixa e média temperatura.

O desenvolvimento de modelos matemáticos que possam reproduzir os resultados experimentais é de grande relevância para o projeto de um reator, testando uma grande gama de condições experimentais, em pouco tempo e com poucos recursos. Para a WGSR, é um passo fundamental para a concepção de uma célula a combustível autônoma, já que possibilita o estudo de diferentes condições de operação que minimizem a produção de CO (Manrique *et al.*, 2012) para uma concentração inferior a 50 mg L⁻¹.

Uma parte importante do desenvolvimento de um modelo matemático é a sua validação através de dados obtidos experimentalmente. Assim, é possível projetar um sistema capaz de abater o monóxido de carbono até uma condição aceitável para alimentar uma célula combustível.

Como diferentes mecanismos para a WGSR já foram propostos, consequentemente inúmeras equações da taxa também foram apresentadas para a representação de dados experimentais. Essas expressões podem ter sucesso se aptas aos dados experimentais específicos. Por exemplo, a taxa de expressão de um WGSR industrial operando a alta temperatura e pressão pode ser diferente de um pequeno reator para abatimento de CO integrado a um reformador de metanol para uma célula de combustível (Choi e Stenger, 2003).

Neste contexto, o objetivo desse trabalho foi desenvolver um modelo matemático de um reator isotérmico de WGSR LTS, fazendo uso de três diferentes equações cinéticas previamente determinadas, e convalidá-lo frente a

dados experimentais presentes na literatura, visando minimizar ou eliminar o monóxido de carbono. O modelo matemático proposto foi resolvido numericamente no MATLAB[®] e as comparações das suas previsões em diversas condições experimentais indicam que tanto o modelo desenvolvido como a metodologia empregada para a sua solução numérica foram adequados. Adicionalmente é feita uma análise preliminar sobre o projeto de reatores de abatimento de CO para aplicação em células autônomas a combustível.

2. MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo matemático desenvolvido utiliza uma abordagem pseudo-homogênea, unidimensional, sem dispersão axial e é constituído por quatro equações diferenciais ordinárias (Equações 2 a 5), obtidas a partir de balanços de massa por componente (CO, H₂O, H₂, CO₂), num elemento diferencial de volume do reator. A metanação não será considerada, pois de acordo com Li *et al.* (2000) não foi observada atividade metanação em catalisadores a base de Cu.

$$\frac{dF_{CO}}{dZ} = -r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (2)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dZ} = -r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (3)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dZ} = r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (4)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dZ} = r_{WGSR} \cdot A_c \cdot \rho_b \quad (5)$$

Em que r_{WGSR} é a equação que representa a velocidade da reação *water-gas shift* (WGSR), A_c a área da seção transversal, F a fração molar (que está especificada para cada componente da reação), Z o comprimento do reator e ρ_b é a massa específica do leito catalítico. A reação reversa não será considerada pois, de acordo com Herwijnen e Jong (1980), a WGSR reversa em catalisadores de Cu/ZnO a baixas temperaturas é 40 vezes mais lenta se comparada com a WGSR direta.

Sabe-se que a cinética da reação varia de acordo com algumas propriedades. Logo, a seleção adequada destas, para que sejam ajustadas na modelagem matemática é da extrema importância já que a equação cinética depende fortemente da combinação destes parâmetros. Tipicamente, para a WGSR, uma seleção criteriosa deve ser feita no que diz respeito ao tipo e a massa de catalisador, o tamanho do leito, temperatura de reação e a razão de CO/vapor d'água.

Quanto ao tipo de catalisador e temperatura de reação, todas as cinéticas analisadas foram desenvolvidas para catalisadores metálicos (compostos, preferencialmente, por Cu/Zn/Al₂O₃) para reações a baixas temperaturas (150, 200 e 250°C). As mesmas cinéticas também foram testadas para 300°C (temperatura aplicada em catalisadores metálicos de médias temperaturas).

Uma informação importante acerca da reação química reversível de *shift* é determinar se a mesma avança significativamente a ponto de atingir seu equilíbrio ou se, por tratar-se de uma reação exotérmica, observar se a elevação da temperatura de reação reduz a conversão favorecendo a reação inversa. Já se a reação *shift* for cineticamente limitada, o aumento da temperatura sempre promoverá um aumento da taxa de reação e conseqüentemente, sua conversão.

Devido à importância industrial da WGSR e do amplo mercado para o uso de células a combustível em aplicações energéticas num futuro próximo, muitos pesquisadores, como Song (2002) e Fuentes *et al.* (2011) tem investigado essa reação ao longo dos anos. Com isso muitos mecanismos e, conseqüentemente, equações de velocidade foram propostos. Para encontrar uma expressão para a velocidade de reação mais precisa para descrever o comportamento da WGSR a baixa temperatura sobre catalisadores industriais comuns (a base de cobre) para aplicação em células a combustível, três modelos cinéticos foram selecionados para ajustar os dados experimentais encontrados na literatura. São elas:

a) Elementar

$$r_{WGSR} = k_1 P_{CO} P_{H_2O} - k_2 P_{CO_2} P_{H_2} \quad (6)$$

Em que: k_1 é a constante de velocidade direta da reação *shift*, k_2 é a constante de velocidade inversa da reação *shift* e P_{CO} , P_{CO_2} , P_{H_2O} , P_{H_2} são as pressões parciais do monóxido e dióxido de carbono, água e hidrogênio, respectivamente.

b) Newsome (1980)

$$r_{WGSR} = \frac{k P_{H_2O} P_{CO} \left(1 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{CO} P_{H_2O}} \right)}{A P_{H_2O} + P_{CO_2}} \quad (7)$$

Em que: k é a constante de velocidade da reação *shift*, K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação *shift* e A é determinada por uma equação fornecida pelo autor.

c) Criscuoli *et al.* (2000)

$$r_{WGSR} = \frac{k K_{CO} K_{H_2O} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq}} \right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2} \times \frac{\rho_{cat}}{60} \quad (8)$$

Em que: ρ_{cat} é a massa específica do catalisador e K_{CO} , K_{H_2O} e K_{CO_2} são determinados por equações fornecidas pelo autor.

Para a determinação da equação cinética que melhor se ajusta aos dados experimentais, partiu-se das condições operacionais fornecidas por Guo *et al.* (2009), onde: o comprimento do reator e o diâmetro interno são 25 cm e 5 mm; a massa de catalisador utilizada foi de 0,2 g (60-80 mesh); a atividade dependente de temperatura foi avaliada no intervalo de temperatura de 150-300°C com uma velocidade espacial horária de gás (GHSV) de 30.000 h⁻¹; a razão CO/H₂O utilizada foi de 1/3.

O modelo matemático representado pelas equações acima (balanço de massa + velocidade da reação) foi resolvido numericamente com o auxílio da sub-rotina ODE45 disponível no software MATLAB. Como resultado, para cada simulação, com diferentes temperaturas e razões CO/H₂O obtemos a quantidade de

mols na saída do reator para cada componente da reação. Com esses dados é fácil obter a conversão de CO e a seletividade, definidas pelas equações (9) e (10) apresentadas a seguir:

$$X = \frac{F_{CO_0} - F_{CO}}{F_{CO_0}} \quad (9)$$

$$S_{H_2/CO} = \left(\frac{F_{H_2}}{F_{CO}} \right) \quad (10)$$

onde X é a conversão, F_{CO_0} é a vazão molar de entrada de CO, F_{CO} é a vazão molar de saída do CO, F_{H_2} é a vazão de saída de hidrogênio e $S_{H_2/CO}$ é a seletividade.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 abaixo é possível verificarmos os resultados obtidos pelo modelo proposto para as três diferentes cinéticas escolhidas, frente aos dados cinéticos obtidos de Guo *et al.* (2009).

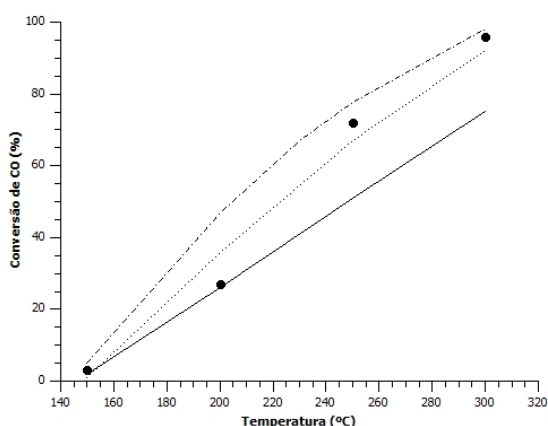


Figura 1. Previsão do modelo proposto, para a cinética elementar (---), para a proposta por Newsome (1980) (—) e para a proposta por Criscuoli *et al.* (2000) (.....) frente aos dados experimentais obtidos de Guo *et al.* (2009) (●).

Os resultados acima apresentados condizem com os obtidos por Manrique *et al.* (2012), que utilizou diversos modelos, inclusive um pseudo-homogêneo unidimensional, para a WGSR e comparou com resultados experimentais, obtendo curvas com comportamento semelhante. Mediante análise da Figura 1 é possível afirmar que

o modelo descrito pela equação (8), proposto por Criscuoli *et al.* (2000) é o que melhor representa os dados experimentais obtidos por Guo *et al.* (2009), assim, esta cinética estará associada ao modelo proposto nas simulações a seguir.

Segundo Choi e Stenger (2003) para manter constante a quantidade de CO que entra na célula a combustível, o controle da temperatura e a taxa de adição de água para a WGSR são de extrema importância para manter estável a operação da célula. Grandes variações na concentração de CO que entram na célula de combustível, resultam em flutuações na corrente e na voltagem desta. Grandes variações na água que sai do reator de abatimento de CO fará o controle de umidade necessário para a operação adequada de uma célula do tipo PEM mais difícil.

Para os catalisadores do tipo metálico, quando a proporção de CO/vapor d'água é maior que 1/4, o desempenho do WGSR é sensível à variação da razão. Alternativamente, se a razão for inferior a 1/4, a variação da razão tem apenas uma pequena influência sobre o desempenho (Chen *et al.*, 2008). Logo, as razões molares (CO/H₂O) utilizadas para a otimização serão 0,25, 0,5, 0,75 e 1.

Uma vez que o hidrogênio é um produto da reação do CO em presença de H₂O, a WGSR também produz H₂ adicional, para aplicações subsequentes (Maciel *et al.*, 2013), como células a combustível. Logo, seria interessante que, além da diminuição de CO para evitar o envenenamento do catalisador da célula, pudéssemos aumentar o rendimento de hidrogênio. Por esse motivo, a seletividade global do H₂ em relação ao CO se mostra um importante fator para a modelagem da WGSR visando a aplicação em células a combustível.

Os valores da seletividade do H₂ em relação ao CO obtidos com base na simulação do modelo proposto associado à equação cinética que melhor representou os dados experimentais (equação 8), para variadas temperaturas (150, 200, 250 e 300°C) e diferentes

proporções de CO/H₂O já pré-determinadas (0,25, 0,5, 0,75 e 1) encontram-se na Figura 2.

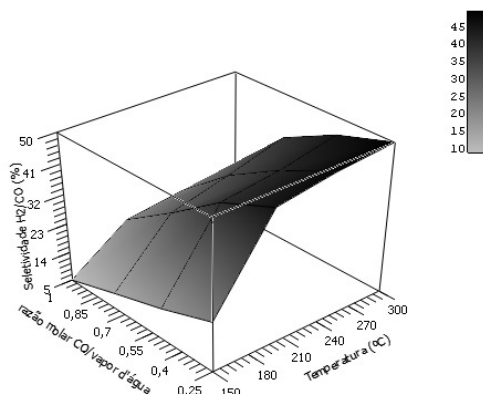


Figura 2. Simulação da seletividade para a temperatura variando entre 150 e 300°C, para uma razão molar CO/vapor d'água entre 0,25 e 1.

Analisando as informações fornecidas pela Figura 2 percebe-se que, o melhor resultado para a seletividade (aproximadamente 50%) foi obtido para a maior temperatura utilizada (300°C) em conjunto com a menor razão molar CO/H₂O considerada (que foi 0,25).

De acordo com Menechini Neto *et al.* (2014) um reator de reforma a vapor de metanol operando a uma temperatura elevada implica na utilização de pequenas quantidades de catalisador e, conseqüentemente, um reator de tamanho reduzido para alcançar conversões elevadas de metanol (cerca de 100%). No entanto, existe uma necessidade de etapas adicionais para a purificação da corrente de hidrogênio para compensar uma grande quantidade de CO na corrente de efluente, que gira em torno de 4000 mg L⁻¹. Admitindo a vazão (15 mols s⁻¹) e composição de CO equivalente a da corrente efluente do reator de reforma a vapor de metanol estudado por Menechini Neto *et al.* (2014) realizou-se a simulação para as condições ótimas estabelecidas pelas Figuras 3 e 4, para assim determinar-se o tempo de contato necessário para que a concentração final de CO decaia de 4000 para 50 mg L⁻¹. O tempo de contato é definido na equação 9:

$$\tau = \frac{W}{F} \quad (9)$$

onde W é a massa do catalisador em kg e F a taxa de alimentação do leito catalítico em kg s⁻¹.

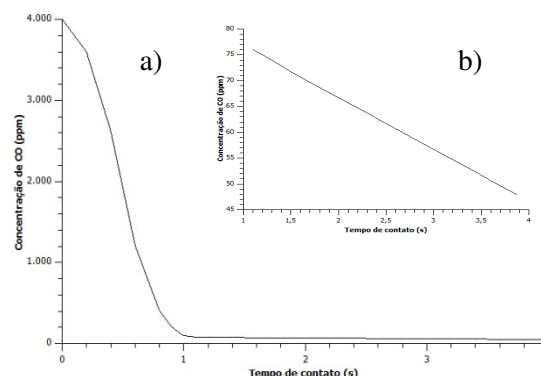


Figura 3. Simulação do comportamento da concentração de CO (—) em função do tempo de contato com o catalisador: a) em escala normal e b) em escala ampliada.

De acordo com as informações apresentadas pelas Figuras 3 e 4, o tempo de contato necessário para reduzir a concentração de CO de 4000 para 50 mg L⁻¹, concentração necessária para que o eletrodo de platina da célula a combustível não sofra envenenamento e conseqüente desativação, é de aproximadamente 4 s. Este valor é equivalente a um reator de comprimento aproximado de 1 m. Este não é um valor de comprimento inviável para a construção de um reator para uma célula a combustível. Porém, o custo de operação seria elevado devido à grande carga de catalisador necessária. As condições experimentais e o fato de ter sido utilizado um modelo de baixa temperatura para cálculos em temperaturas médias podem estar relacionados com o resultado obtido para o tamanho do reator.

Com isso, percebemos que a modelagem para a WGSR é uma área de estudo de extrema importância para o desenvolvimento de células combustíveis, principalmente ao que diz a respeito ao desenvolvimento de um catalisador único para essa reação. Com o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma nova simulação para a seletividade mostrou que a melhor condição de trabalho (para

umentar a quantidade de H₂ formado e a quantidade de CO consumido) ocorreu na temperatura de 300°C para uma razão molar de CO/H₂O de 1 para 4. Com esse resultado foi possível prever o tempo de contato de 4 s para que uma quantidade real de CO formado durante a reforma a vapor do metanol, estabelecida por Menechini Neto, et al. (2014), pudesse ser removida, mantendo-se as condições ótimas estabelecidas.

É importante ressaltar que, embora a cinética descrita por Criscuoli *et al.* (2000) representou bem os dados experimentais, ela foi desenvolvida para ser aplicada a catalisadores utilizados em baixas temperaturas. Logo, um estudo experimental do catalisador de médias temperaturas deverá ser realizado a fim de que essa cinética possa ser creditada como adequada as condições em que aqui foi considerada uma boa representante.

4. CONCLUSÕES

Algumas expressões cinéticas foram apresentadas neste trabalho para a aplicação em um modelo pseudo-homogêneo sem dispersão axial que foi capaz de prever adequadamente o comportamento da WGSR sobre catalisadores comerciais compostos por Cu/ZnO/Al₂O₃, utilizados industrialmente em baixas e médias temperaturas, em um reator de leito fixo.

Foi observado em todas as simulações um perfil de conversão de CO muito parecido, porém a cinética representada pela equação (8) foi a que melhor representou os dados experimentais obtidos em literatura. Também se verificou que a conversão de CO aumentou continuamente com o aumento da temperatura.

Com o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais, uma nova simulação para a seletividade mostrou a melhor condição de trabalho. Com esse resultado foi possível prever o tempo de contato necessário para reduzir uma quantidade de CO obtida experimentalmente (dado de literatura) para 50 mg L⁻¹ (condição em que não ocorre o envenenamento do catalisador

da célula a combustível). Porém a cinética que melhor representou os dados foi desenvolvida para aplicação em baixas temperaturas e acabou sendo utilizada para médias temperaturas, o que deve ser considerado e analisado para aplicações em condições experimentais.

Os resultados deste estudo mostram-se importantes para a concepção global, otimização e controle dos reformadores de combustíveis visando uma aplicação comercial viável, possível graças a geração de correntes de alimentação de hidrogênio livre de CO para células a combustível.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

REFERÊNCIAS

- BABITA, K., SRIDHAR, S., RAGHAVAN, K. V. 2011. Membrane reactors for fuel cell quality hydrogen through WGSR-review of their status, challenges and opportunities. *International Journal Hydrogen Energy*, 36, 6671-6688.
- CHEN, W. H., HSIEH, T. C., JIANG, T. L. 2008. An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction. *Energy Conversion and Management*, 49, 2801-2808.
- CHOI, Y., STENGER, H. G. 2003. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. *Journal of Power Sources*, 124, 432-439.
- CRISCUOLI, A., BASILE, A., DRIOLI, E. 2000. An analysis of the performance of membrane reactors for the water gas shift reaction using gas feed mixtures. *Catalysis Today*, 56, 53- 64.
- FUENTES, E. M., FARO JÚNIOR, A. da C., SILVA, T. de F., ASSAF, J. M., RANGEL, M. do C. A comparison between copper and nickel-based

catalysts obtained from hydrotalcite-like precursors for WGS. 2011. *Catalysis Today*, 171, 290-296.

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

GUO, P., CHEN, L., YANG, Q., QIAO, M., HUI, L., LI, H., XU, H., FAN, K. Cu/ZnO/Al₂O₃ water-gas shift catalysts for practical fuel cell applications: the performance in shut-down/start-up operation. 2009. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 2361 -2368.

HERWIJNEM, T. V., JONG, W. A. Kinetics and Mechanism of the CO shift on Cu/ZnO. 1980. *Journal of Catalysis*, 63, 83-93.

JEONG, D. W., JANG, W. J., SHIM, J. O., HAN, W. B., ROH, H. S., JUNG, U. H., YOON, W. L. 2014. Low-temperature water-gas shift reaction over supported Cu catalysts. *Renewable Energy*, 65, 102-107.

LI, Y., FU, Q., FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M. Low-temperature water-gas shift reaction over Cu- and Ni-loaded cerium oxide catalysts. 2000. *Applied Catalysis B: Environmental*, 27, 179-191.

LIMA, D. F. B., ZANELLA, F. A., LENZI, M. K. E. NDIAYE, P. M. 2012. Modeling and Simulation of Water Gas Shift Reactor: An Industrial Case. Petrochemical. InTech. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/petrochemicals/modeling-and-simulation-of-water-gas-shift-reactors-an-industrial-case>

MACIEL, C. G., SILVA, T. de F., ASSAF, E. M., ASSAF, J. M. 2013. Hydrogen production and purification from the water-gas shift reaction on CuO/CeO₂ - TiO₂ catalysts. *Applied Energy*, 12, 52-59.

MANRIQUE, Y. A., MIGUEL, C. V., MENDES, D., MENDES, A., MADEIRA, L. M. 2012. Modeling and Simulation of a Packed-bed Reactor for Carrying out the Water-Gas Shift Reaction. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10, 1542-6580.

MENECHINI NETO, R., SANTOS, O. A. A. dos, JORGE, L. M. de M. 2014. Modeling and simulation of an isothermal reactor for methanol steam reforming. *Acta Scientiarum*, 36, p. 295-301.

NEWSOME, D. S. 1980. The water gas shift reaction. *Catalysis Reviews-science and Engineering*, 21, 275 - 318.

NOOR, T., GIL, M. W., CHEN, D. 2014. Production of fuel-cell grade hydrogen by sorption enhanced water-gas shift reaction using Pd/Ni-Co catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150-151, 585-595.

PANAGIOTOPOULOU, P., KONDARIDES, D. I. 2007. A comparative study of the water-gas shift activity of Pt catalysts supported on single (MO_x) and composite (MO_x/Al₂O₃, MO_x/TiO₂) metal oxide carriers. *Catalysis Today*, 127, 319-329.

QIHAI, L., XINFANG, D., ZILI, L. 2014. Performance of Ni/Nano-ZrO₂ Catalysts for CO Preferential Methanation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 22, 131-135.

RODRIGUEZ, J. A., LIU, P., WANG, X., WEN, W., HANSON, J., HRBEK, J., PÉREZ, M., EVANS, J. 2009. Water-gas shift activity of Cu surfaces and Cu nanoparticles supported on metal oxides. *Catalysis Today*, 143, 45-50.

SHISHIDO, T., YAMAMOTO, M., LI, D. L., TIAN, U., MORIOKA, H., HONDA, M. 2006. Water-gas shift reaction over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts prepared by homogeneous precipitation.

Applied Catalysis A: General, 303, 62-71.

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

SUBRAMANIAN, V., POTDAR, H. S., JEONG, D. W., SHIM, J. O., JANG, W. J., ROH, H. S., JUNG, U. H., YOON, W. L. 2012. Synthesis of a novel nano-sized Pt/ZnO catalyst for water gas shift reaction in medium temperature application. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 142, 1075-1081.

SUN, J., QIU, X., WU, F., ZHU, W., WANG, W., HAO, S. 2004. Hydrogen from steam reforming of ethanol in low and middle temperature range for fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 1075-1081.

TAO F., MA Z. 2013. Water-gas shift on gold catalysts: catalyst systems and fundamental studies. *Phys Chem Chem Phys*, 15:15260-15270.

XIE, D., ZHAO, J., WANG, Z., ZHANG, Y. 2013. Syngas production from oxidative methane reforming and CO cleaning with water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10826-10832.

ZHANG, Y., CHEN, C., LIN, X., LI, D., CHEN, X., ZHAN, Y., ZHENG, Q. 2014. CuO/ZrO₂ catalysts for water-gas shift reaction: Nature of catalytically active copper species. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 3746-3754.