

Resumo

As células de combustível alimentadas a hidrogénio surgiram como alternativa aos motores de combustão interna, com a finalidade de reduzir a poluição atmosférica. A corrente de hidrogénio a elas alimentada, obtida durante o processo de reformação por vapor e/ou oxidação parcial, necessita de ser purificada, sendo submetida a uma etapa de *Water-Gas Shift*, na qual se reduz o teor em monóxido de carbono. No sentido de se atingirem níveis de CO na corrente rica em hidrogénio, de tal forma que esta possa ser utilizada nas células de combustível (valores inferiores a 100 ppm) sem que ocorra envenenamento das mesmas, recorre-se ao uso de reactores de membrana na reacção de *Water-Gas Shift* (obtendo-se assim conversões de CO superiores à do equilíbrio ou próximas de 100%). Este processo catalítico está na base da realização desta tese.

Após se comparar o desempenho do catalisador sintetizado de Au/CeO₂ com o comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃, foi efectuado um estudo cinético da reacção de *Water-Gas Shift* com este último, por ter sido o catalisador que se revelou mais promissor. Por fim, analisou-se o desempenho do reactor de membrana metálica de Pd-Ag, altamente selectiva ao hidrogénio, na reacção de WGS, com o catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃.

O catalisador escolhido para o estudo cinético foi o de CuO/ZnO/Al₂O₃, pois apresentou uma maior estabilidade a baixas temperaturas comparativamente ao catalisador de Au/CeO₂. Após o estudo cinético, verificou-se que de entre os modelos mais frequentemente divulgados na literatura, os modelos de Langmuir-Hinselwood ajustam melhor os resultados experimentais do que o modelo Redox (a energia de activação e o factor pré-exponencial de Arrhenius obtidos pelo melhor modelo foram de $5,40 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $7,48 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, respectivamente). Através do uso do reactor de membrana de Pd-Ag na reacção de *Water-Gas Shift*, conseguiu-se reduzir em cerca de 45% a concentração de CO face ao reactor de leito fixo, além de se obter uma concentração de CO inferior à do equilíbrio. A concentração de CO obtida foi de 2872 ppm, correspondente a uma conversão de 93,9% (por conseguinte, superior à conversão de equilíbrio).

Abstract

Fuel cells powered by hydrogen have emerged as alternatives to internal combustion engines, with the aim of reducing air pollution. The hydrogen stream that is fed to those fuel cells and is produced during the process of steam reforming and/or partial oxidation needs to be purified, thus undergoing a phase of the Water-Gas Shift reaction, which reduces the level of carbon monoxide. In order to achieve low CO levels in the hydrogen-rich stream, so that it can be used in fuel cells (less than 100 ppm) without poisoning them, membrane reactors are employed in the Water-Gas Shift reaction (the CO conversions obtained are thus higher than the thermodynamic equilibrium ones or close to 100%). This catalytic process is on the basis of the current thesis.

After comparing the performance of the synthesized Au/CeO₂ catalyst with that of the commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ one, a kinetic study of the Water-Gas Shift reaction was done, being the latter the employed catalyst because it proved to be more promising. Finally, the performance of a membrane reactor, using a metallic Pd-Ag membrane, highly selective towards hydrogen, was used in the WGS reaction. The catalyst employed was once again the CuO/ZnO/Al₂O₃ one.

The catalyst selected for the kinetic study was the CuO/ZnO/Al₂O₃, because it revealed a higher stability at low temperatures compared with the Au/CeO₂ sample. After the kinetic study, it was found that among the most commonly reported kinetic models, the Langmuir-Hinselwood ones fit better the experimental results as compared to the redox kinetic model (the activation energy and Arrhenius pre-exponential factor obtained by the best model were $5.40 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $7.48 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$, respectively). Through the use of the Pd-Ag membrane reactor in the Water-Gas Shift reaction, it was possible to reduce by ca. 45% the CO concentration as compared to the fixed bed reactor, in addition to obtaining a concentration smaller than the thermodynamic equilibrium one. The CO concentration obtained was 2872 ppm, corresponding to a conversion of 93.9% (this result is consequently higher than the thermodynamic equilibrium conversion).