

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Uso de reactores de membrana na reacção de 'Water-Gas Shift' para aplicação em células de combustível

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Bruno Daniel Silva Pereira



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador: Luís Miguel Palma Madeira

Co-Orientador: Adélio Miguel Magalhães Mendes

Setembro de 2008

Agradecimentos

Durante a realização da tese foram várias as pessoas que me ajudaram a atingir com sucesso os objectivos da mesma.

Queria agradecer, em primeiro lugar, ao aluno de Doutoramento Diogo Mendes, que me apoiou diariamente ao longo da tese, sendo incansável na disponibilidade e ajuda ao longo de todo o tempo em que esta decorreu. A sua participação activa foi fundamental para o sucesso da mesma e sem ela todo este projecto não seria possível.

Agradeço também ao meu orientador, o Professor Miguel Madeira, pela simpatia, orientação, disponibilidade e apoio que sempre me prestou, tendo a sua colaboração sido muito importante para atingir os objectivos propostos.

Gostaria também de agradecer ao Professor Adélio Mendes, pela ajuda e disponibilidade prestada, tendo a sua visão sido importante na resolução dos diversos problemas que foram surgindo.

Agradeço a todos os meus colegas que conviveram comigo diariamente no laboratório, nomeadamente ao meu colega Daniel Ferreira, pela simpatia e ajuda que me prestou ao longo da tese, contribuindo também para o seu sucesso.

Agradeço ao grupo Espanhol de Valência do Instituto de Tecnologia Química (UPV-CSIC), nomeadamente ao Prof. Hermenegildo Garcia, pela cedência da amostra do catalisador de Au/CeO₂.

Gostaria de agradecer ao Eng. Silvano Tosti, do centro de investigação ENEA-Frascati (Roma, Itália), pelo apoio concedido na preparação das membranas de Pd-Ag.

Por fim, agradeço à minha família e amigos pelo apoio que sempre me prestaram ao longo da minha vida académica, tendo sido fundamentais para ultrapassar as diversas dificuldades ocorridas.

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).

Índice

Notação e Glossário	VII
1. Objectivos	1
2. Introdução	2
2.1 Processamento de Hidrogénio para Células de Combustível	2
2.2 Reacção de <i>Water-Gas Shift</i> (WGS)	3
2.3 Catalisadores usados na reacção de WGS	4
2.4 Cinética: modelos e mecanismos da reacção de WGS (LTS)	7
2.5 Reactores de membrana	8
3. Metodologia Experimental	10
3.1 Procedimento experimental - ensaios catalíticos	10
3.2 Caracterização e teste dos catalisadores para a reacção de WGS	11
3.2.1 Redução do catalisador de CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	12
3.2.2 Redução do catalisador de Au/CeO ₂	13
3.3 Avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador	13
3.4 Avaliação da resistência à transferência de massa no filme	13
3.5 Determinação da cinética da reacção de WGS para o catalisador de cobre	14
3.6 Reactor de membrana de Pd-Ag - caracterização e testes catalíticos	15
4. Resultados Experimentais e Discussão	17
4.1 Actividade e estabilidade de dois tipos de catalisadores para a reacção de WGS	17
4.2 Avaliação de resistências internas e externas à transferência de massa e calor	19
4.2.1 Avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador	19
4.2.2 Avaliação da resistência à transferência de calor na partícula de catalisador	21
4.2.3 Avaliação da resistência à transferência de massa no filme	22
4.2.4 Avaliação da resistência à transferência de calor no filme	25

4.3 Estudo cinético da reacção de <i>Water-Gas Shift</i> para o catalisador à base de cobre	25
4.4 Reactor de membrana: testes de permeabilidade ao hidrogénio	31
4.4.1 Reactor de membrana de Pd-Ag: ensaios com a reacção de WGS	34
5. Conclusões	38
6. Referências	40
ANEXO	43
Secção 1 - Curvas de calibração	44
Secção 2 - Estudo cinético da reacção de <i>Water-Gas Shift</i>	45
Secção 3 - Avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador	47
Secção 4 - Avaliação da resistência à transferência de calor na partícula de catalisador	50
Secção 5 - Avaliação da resistência à transferência de massa no filme	55
Secção 6 - Avaliação da resistência à transferência de calor no filme	56
Secção 7 - Pressões parciais dos vários componentes usados nos modelos cinéticos LH1, LH2 e R	58

Notação e Glossário

a		área equivalente.
A		parâmetro usado no cálculo da capacidade calorífica molar (equação 55).
A_i	Pa^{-1}	factor pré-exponencial da constante de adsorção da lei de van't Hoff para o componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
A_m	m^2	área da superfície de permeação da membrana.
$A_{o,LH1}$	$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot Pa^{-2}$	factor pré-exponencial de Arrhenius do modelo cinético LH1.
$A_{o,LH2}$	$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot Pa^{-1}$	factor pré-exponencial de Arrhenius do modelo cinético LH2.
$A_{o,R}$	$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot Pa^{-1}$	factor pré-exponencial de Arrhenius do modelo cinético R.
A_s	m^2	área de secção transversal do reactor de leito fixo.
AAD		desvio médio absoluto.
$Area_i$	$V \cdot min^{-1}$	área do pico do componente i obtido no cromatograma, ($i = N_2, CO$ e CO_2).
B		parâmetro usado no cálculo da capacidade calorífica molar (equação 55).
B'	$cm^3 \cdot mol^{-1}$	coeficiente virial da mistura gasosa
C		parâmetro usado no cálculo da capacidade calorífica molar (equação 55).
C_{CO}	$mol \cdot m^{-3}$	concentração de CO no leito de catalisador.
$C_{CO,s}$	$mol \cdot m^{-3}$	concentração de CO à superfície do catalisador.
$C_{wp,ipd}$		critério de Weisz-Prater.
C_p^w	$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$	capacidade calorífica mássica da mistura gasosa.
C_p^m	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	capacidade calorífica molar da mistura gasosa.
C_{pi}^m	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	capacidade calorífica molar do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
D		parâmetro usado no cálculo da capacidade calorífica molar (equação 55).
D_{AB}	$m^2 \cdot s^{-1}$	difusividade binária para um par de componentes.

D_{com}	$m^2 \cdot s^{-1}$	difusividade combinada.
D_{ef}	$m^2 \cdot s^{-1}$	difusividade efectiva.
d_m	m	espessura da membrana.
d_p	m	diâmetro da partícula de catalisador.
d	m	diâmetro interno do reactor de leito fixo.
F°	$m^3 \cdot s^{-1}$	caudal volumétrico total da alimentação.
F_i°	$mL \cdot min^{-1}$	caudal volumétrico do componente i na alimentação, ($i = CO, CO_2, H_2O, H_2, N_2$).
E_a	$J \cdot mol^{-1}$	energia de activação.
h	$J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$	coeficiente de transferência de calor no fluido.
J_D, J_H		factor de transferência de calor.
$\Delta T_{max, partícula}$	K	variação máxima de temperatura na partícula de catalisador.
$\Delta T_{max, filme}$	K	variação máxima de temperatura no filme.
ΔH_o	$J \cdot mol^{-1}$	entalpia da reacção à temperatura padrão.
ΔH_r	$J \cdot mol^{-1}$	entalpia da reacção de WGS.
k_{LH1}	$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot Pa^{-2}$	constante cinética do modelo LH1.
k_{LH2}	$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot Pa^{-1}$	constante cinética do modelo LH2.
k_R	$mol \cdot s^{-1} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot Pa^{-1}$	constante cinética do modelo R.
k_c	$m \cdot s^{-1}$	coeficiente de transferência de massa.
K_i	Pa^{-1}	constante de adsorção do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
K_e		constante de equilíbrio.
L	m	comprimento do leito de catalisador.
m		número de pontos experimentais.
M_i	$g \cdot mol^{-1}$	massa molar do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
MSC		critério de validação dos modelos cinéticos.
n		parâmetro da lei de Sievert's (equação 18).
N_{Pr}		número de Prantl.
N_{Re}		número de Reynolds.
N_{Sc}		número de Schmidt.
P	atm	pressão total no leito do reactor.
p		número de parâmetros.
$p_{CO,s}$	Pa	pressão de CO à superfície do catalisador.

Pe	$mol\,mm^{-2}\cdot s\cdot kPa^{-0.5}$	permeabilidade da membrana ao hidrogénio.
Pe_0	$mol\,mm^{-2}\cdot s\cdot kPa^{-0.5}$	factor pré-exponencial da constante de permeabilidade ao hidrogénio.
$P_{H_2,perm}$	Pa	pressão de hidrogénio no permeado.
$P_{H_2,ret}$	Pa	pressão de hidrogénio no retido.
p_i	Pa	pressão parcial do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
R	$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$	constante dos gases perfeitos.
r_c	m	raio da partícula de catalisador.
$r_{exp}, -r_{CO,obs}$	$mol\cdot s^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$	velocidade experimental (para o consumo de CO).
r_{modelo}, r_i	$mol\cdot s^{-1}\cdot g_{cat}^{-1}$	velocidade dada pelo modelo cinético i , ($i = LH1, LH2, R$).
T	K	temperatura absoluta.
T_0	K	temperatura padrão.
$T_{c,i}$	K	temperatura crítica do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
v	$m\cdot s^{-1}$	velocidade superficial da mistura gasosa na alimentação.
W	g	massa de catalisador.
W/F_{CO}°	$g_{cat}\cdot h\cdot mol^{-1}$	tempo de contacto.
X, X_{CO}		conversão experimental de monóxido de carbono.
\hat{X}_{CO}		conversão calculada de monóxido de carbono.
y_{CO}		fracção molar de CO à saída do reactor.
y_i°		fracção molar do componente i na alimentação, ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
Z		factor de compressibilidade.

Letras gregas

ε		porosidade do leito.
n_i		coeficiente estequiométrico do componente i na alimentação, ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
λ	$J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$	condutividade térmica da mistura gasosa.

λ_i	$J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$	condutividade térmica do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
λ_{ef}	$J \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$	condutividade térmica efectiva da mistura gasosa.
μ	$Pa \cdot s$	viscosidade da mistura gasosa.
μ_i	$Pa \cdot s$	viscosidade do componente i , ($i = CO, CO_2, H_2O$ e H_2).
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	massa volúmica da mistura gasosa.
ρ_c	$kg \cdot m^{-3}$	massa volúmica do catalisador de $CuO/ZnO/Al_2O_3$.
τ		factor de tortuosidade.
Ψ		parâmetro usado no cálculo do coeficiente de transferência de calor e do número de Reynolds (equações 45 e 58).

1. Objectivos

Este trabalho teve como finalidade alcançar os seguintes objectivos:

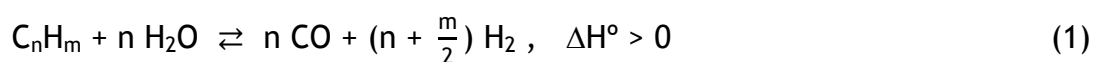
- Efectuar ensaios catalíticos em reactor de leito fixo com o catalisador de Au/CeO₂, sintetizado pelo grupo Espanhol de Valência do Instituto de Tecnologia Química (UPV-CSIC), para se avaliar a sua actividade e estabilidade a diferentes temperaturas na reacção de *Water-Gas Shift* (WGS).
- Comparar o desempenho do catalisador de Au/CeO₂ com o comercial de melhor desempenho de entre um grupo previamente estudado no LEPAE: CuO/ZnO/Al₂O₃ (denominação comercial).
- Determinar a cinética da reacção de WGS, com o catalisador que se apresentou como mais promissor, de entre os dois acima mencionados. Foram feitos testes preliminares no sentido de assegurar quer a ausência de resistências internas (na partícula de catalisador), quer a ausência de resistências externas (no filme que envolve a partícula de catalisador).
- Avaliar o desempenho do reactor de membrana metálica de Pd-Ag, altamente selectiva ao hidrogénio, na reacção de WGS, com o catalisador mais promissor, de entre os dois acima mencionados.

2. Introdução

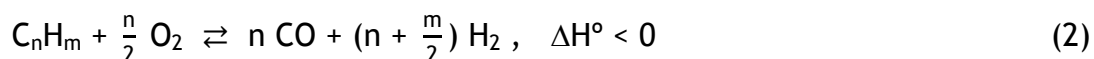
2.1 Processamento de Hidrogénio para Células de Combustível

As células de combustível são uma tecnologia inovadora, que surgiu como alternativa aos motores de combustão interna, no sentido de diminuir a poluição atmosférica. Este tipo de células produz quantidades pequenas ou nulas de poluentes primários (CO_2 , NO_x e hidrocarbonetos), sendo simultaneamente cerca de duas vezes mais eficientes que os motores de combustão interna [1]. As células de combustível alimentadas a hidrogénio, apesar das suas inúmeras vantagens, possuem limitações no que diz respeito à segurança, distribuição e armazenamento do combustível usado. Como consequência, um sistema que permita produzir hidrogénio de forma rápida e eficiente, quer numa estação de serviço, quer a bordo de um veículo, surge como uma alternativa mais favorável ao uso desta tecnologia. A síntese de hidrogénio a partir de gás natural é uma via favorável para as estações de serviço, enquanto a sua produção a bordo, i.e. em veículos, a partir de combustíveis líquidos - LPG ou gasolina - constitui uma boa solução [2].

Industrialmente, a produção de hidrogénio é maioritariamente feita através de dois processos: reformação por vapor e/ou oxidação parcial. O processo de reformação por vapor pode ser realizado a partir de vários compostos (metano, metanol, etanol, etc.), sendo ilustrado genericamente através da seguinte reacção química [2]:



O hidrogénio pode também ser obtido através da oxidação parcial [2]:



Ambos os processos produzem hidrogénio para além de outros componentes, nomeadamente monóxido de carbono. Porém, este último composto origina a desactivação dos eléctrodos de platina das células de combustível, daí que a sua remoção seja obrigatória para o bom desempenho da célula.

Num sistema convencional de processamento de hidrogénio, a composição típica em CO à saída da unidade de reformação a vapor ou de

oxidação parcial é cerca de 3-10% (v/v) [2] (dependendo das condições operatórias, nomeadamente, da temperatura, da pressão e da composição de alimentação). Posteriormente, o teor em CO será reduzido na etapa de *Water-Gas Shift* (WGS), a qual pode ser traduzida pela seguinte equação:



À saída desta unidade, a composição típica de CO é cerca de 0,5 % (v/v) [1]. Finalmente, o último passo no processamento de hidrogénio e na remoção de CO consiste na oxidação preferencial do CO - PrOx. Nesta etapa procede-se à oxidação com oxigénio do CO a CO₂, existente na corrente de reformado, antes do hidrogénio ser conduzido à célula de combustível. Desta forma, pretende-se minimizar a concentração de CO até níveis aceitáveis (preferencialmente para valores menores que 100 ppm), de forma a que a corrente rica em hidrogénio possa ser utilizada nas células de combustível [1]. Uma vez obtida a composição pretendida, esta é alimentada à célula, onde através de reacções electroquímicas se obtém, essencialmente, corrente eléctrica.

2.2 Reacção de *Water-Gas Shift* (WGS)

A reacção de *Water-Gas Shift*, equação (3), é uma etapa de um processo industrial antigo no qual a H₂O, na forma de vapor, reage com CO produzindo H₂ e CO₂. A principal aplicação a nível industrial da reacção de WGS tem sido a produção de hidrogénio na síntese de amónia [3]. Porém, é de realçar também o interesse noutros processos industriais (nomeadamente em refinarias), como é o caso do hidrotreatamento das fracções líquidas do petróleo, armazenamento e redistribuição de hidrogénio [3].

A reacção de WGS é moderadamente exotérmica ($\Delta H_o = -41,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), sendo controlada pelo equilíbrio químico [3]. Devido à sua moderada exotermicidade, a reacção de WGS é termodinamicamente desfavorável a temperaturas elevadas (a constante de equilíbrio da reacção é cerca de 80 vezes maior quando a temperatura desce de 600 °C para 200 °C)

[3]. De facto, a constante de equilíbrio da reacção é traduzida pela seguinte expressão [4]:

$$K_e = \exp \left[\frac{4567}{T(K)} - 4,33 \right] \quad (4)$$

No entanto, a reacção apresenta cinética favorável a temperaturas elevadas, como consequência do aumento das constantes cinéticas (lei de Arrhenius). De forma a ultrapassar a limitação termodinâmica, mantendo a velocidade de reacção elevada, a reacção de WGS é normalmente conduzida em reactores adiabáticos com arrefecimento entre etapas, de forma a obter-se uma maior conversão global. A primeira etapa é a *High Temperature Shift* (HTS), conduzida a temperaturas entre 350 °C e 600 °C, e a segunda etapa é a *Low Temperature Shift* (LTS), entre 150 °C e 300 °C. Distintos catalisadores são utilizados nas duas etapas, como se explicará na secção seguinte.

2.3 Catalisadores usados na reacção de WGS

Catalisadores à base de ferro e à base de cobre são tipicamente usados nas etapas de HTS e LTS, respectivamente. Industrialmente, o catalisador convencional de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ é utilizado na primeira etapa (HTS), caracterizada pelas elevadas temperaturas empregues. Na etapa posterior, a de baixas temperaturas, o catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ é tipicamente usado, apresentando em estado estacionário um bom desempenho sob condições mais amenas [2].

A actividade dos catalisadores convencionais de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a baixas temperaturas continua a ser alvo de novos estudos [3]. Como desvantagens, deve referir-se que estes catalisadores se desactivam rapidamente quando expostos a alguns ciclos de condensação de um gás de síntese, além de serem pirofóricos, quando sujeitos a ambientes oxidantes. Esta piroforicidade origina uma perda de actividade do catalisador. Além disso, devido ao contacto com o ar, existe o risco de atingirem elevadas temperaturas, o que pode originar a sinterização do catalisador [3]. O tempo de vida útil dos catalisadores de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, na reacção de WGS, é tipicamente determinado pela desactivação provocada pela sinterização a

temperaturas superiores a 300 °C, além da perda de actividade que pode ocorrer devido ao envenenamento com enxofre [3,5]. Industrialmente, os catalisadores comerciais de CuO/ZnO/Al₂O₃ são activados antes da operação, através de um processo de redução lento e controlado, o que constitui uma das desvantagens da operação com este tipo de catalisadores. Além disso, durante qualquer interrupção da operação, estes devem ser purgados com gás inerte para se evitar a condensação e a re-oxidação; caso contrário o desempenho do catalisador é ou pode ser significativamente limitado [3].

Os requisitos dos catalisadores usados na reacção de WGS, para produção de hidrogénio de elevada pureza com vista à aplicação em células de combustível, são bastante diferentes daqueles que se destinam às aplicações industriais tradicionais. Relativamente às aplicações móveis, estes catalisadores devem competir com os padrões estabelecidos pelos motores de combustão interna, como a operacionalidade, o tamanho, o peso e o custo. Para as aplicações estacionárias, estes atributos são mais flexíveis, admitindo-se volumes maiores e custos superiores [3]. No entanto, a tecnologia desenvolvida ao nível dos reactores e dos catalisadores usados nas aplicações móveis pode ser integrada nas aplicações estacionárias, tornando o processo economicamente mais viável [3]. Estes tipos de catalisadores usados na reacção de WGS são “projectados” para operarem em condições estáveis, durante muitos meses ou anos sem interrupção, sendo esperado que os catalisadores sejam expostos a ciclos *redox* e de condensação de vapor. No entanto, existem cuidados que devem ser tomados para evitar tal exposição, pois esta prejudica o desempenho deste tipo de catalisadores.

Os catalisadores suportados à base de metais preciosos têm potencial para substituir os catalisadores convencionais. Contudo, a actividade tem que apresentar um aumento significativo de forma a superar os elevados custos associados a este tipo de catalisadores (cerca de 10 vezes para serem competitivos com o custo base, embora alguns estudos mostrem que actividade deva ser melhorada em mais de 100 vezes no sentido de satisfazer os requisitos do processamento de combustível) [6,7]. Em contraste com os convencionais, os catalisadores de metais preciosos suportados têm-se revelado bastante activos para a reacção de WGS, sobretudo a baixas

temperaturas [6]. Assim, apesar do elevado custo, tais materiais podem ser vantajosos relativamente aos catalisadores convencionais ($\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$), desde que a durabilidade e a resistência *redox* sejam asseguradas.

Entre outros, são de realçar os catalisadores à base de ouro, os quais apresentam grande potencial para aplicação em células de combustível, associado ao preço relativamente baixo deste tipo de catalisadores quando comparados com outros metais, como a platina [7]. As potenciais aplicações dos catalisadores de ouro requerem no entanto vários requisitos, nomeadamente métodos fiáveis de fabrico, bem como um conhecimento aprofundado sobre os vários parâmetros relacionados com o seu desempenho, incluindo a estabilidade catalítica, a actividade, e a durabilidade sob determinadas condições operatórias. Estes catalisadores são particularmente activos a baixas temperaturas, mas a sua estabilidade a temperaturas mais elevadas necessita ainda de ser melhorada [7].

A interacção entre o ouro e o suporte é essencial na actividade para a reacção de WGS [6]. Em particular, os catalisadores de Au/CeO_2 são potencialmente interessantes para a reacção de WGS, pois o suporte de óxido de cério tem capacidade para armazenar oxigénio [7]. No caso dos catalisadores de Au/CeO_2 , a desactivação pode ficar a dever-se a alguns factores, tais como: formação de carbonatos (intermediários no mecanismo reaccional), enfraquecimento da interacção Au/CeO_2 e presença do dióxido de carbono na reacção (satura a superfície) [6]. Contrariamente aos catalisadores convencionais, os catalisadores à base de metais preciosos não são pirofóricos, nem requerem um procedimento especial de activação (períodos de activação mais curtos), o que constitui uma vantagem nas aplicações relativas ao processamento de combustíveis) [3,5].

2.4 Cinética: modelos e mecanismos da reacção de WGS (LTS)

Com base nos mecanismos regenerativo e associativo, vários modelos cinéticos (e respectivas expressões de velocidades da reacção) podem ser encontrados na literatura para a reacção de WGS [8]. O mecanismo regenerativo (ou redox) considera a dissociação da água à superfície do catalisador para produção de hidrogénio e uma superfície oxidada (formação de um grupo hidroxilo). Esta superfície será posteriormente reduzida através do monóxido de carbono [4]. Relativamente ao mecanismo associativo, este baseia-se na interacção do monóxido de carbono adsorvido e da água, havendo formação de um intermediário, que se quebra, originando depois a formação de produtos [4].

Os modelos cinéticos considerados nesta dissertação foram o de Langmuir-Hinshelwood (posteriormente designado de LH1 e LH2) e o Redox. Através da etapa controlante do mecanismo da reacção associado a cada modelo, é obtida a respectiva lei de velocidade. De acordo com a literatura, as expressões de velocidade dos modelos são as abaixo indicadas [8].

A etapa controlante do modelo LH1 é a seguinte reacção à superfície:



A correspondente expressão da velocidade de reacção para este modelo virá então:

$$-r_{\text{CO}} = \frac{k (P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / K_e)}{(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2})^2} \quad (6)$$

onde $-r_{\text{CO}}$ é a velocidade de consumo de CO da reacção, k é a constante cinética da reacção, p_i são as pressões parciais dos vários componentes ($i = \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2$ e CO_2), K_i as respectivas constantes de adsorção e K_e é a constante de equilíbrio da reacção (ver equação 4).

O modelo cinético LH2 é semelhante ao anterior, assumindo que a etapa controlante da velocidade de reacção é a seguinte reacção à superfície:



A velocidade dada pelo modelo LH2 é traduzida pela seguinte expressão:

$$-r_{CO} = \frac{k (P_{CO} P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / K_e)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2}^{0,5} P_{H_2}^{0,5} + K_{CO_2} P_{CO_2} P_{H_2}^{0,5})^2} \quad (8)$$

O mecanismo redox R tem como etapa controlante a redução do cobre oxidado, traduzida pela seguinte equação:



A expressão correspondente deste modelo é a seguinte:

$$-r_{CO} = \frac{k (P_{H_2O} - P_{CO_2} P_{H_2} / P_{CO} K_e)}{(1 + K_{CO} P_{CO_2} / P_{CO})} \quad (10)$$

2.5 Reactores de membrana

Uma das mais recentes aplicações da reacção de WGS é, como se referiu, no sistema de reformação das células de combustível, usada para diminuir o teor de CO com produção adicional de hidrogénio, no sentido de aumentar a eficiência deste tipo de células. Nos reactores tradicionais de leito fixo, a conversão da reacção de WGS é frequentemente limitada pela difusão dos reagentes nos poros do catalisador (ou no suporte deste), mas mais importante que isso, são as imposições termodinâmicas, dado tratar-se de uma reacção reversível [3]. A conversão de CO pode no entanto ser aumentada pela remoção selectiva de um ou mais produtos, H₂ e/ou CO₂, do meio reaccional. Isto pode ser conseguido num reactor de membrana selectiva, onde o processo de separação é acoplado com reacção a catalítica. O uso de diferentes tipos de reactores de membrana na reacção de WGS permite obter conversões de CO superiores às do equilíbrio termodinâmico ou próximas de 100% [9]. Este tipo de reactores apresenta várias vantagens, algumas delas bastante significativas, relativamente aos reactores tradicionais de leito fixo, sendo de realçar o menor volume, o facto de serem mais compactos, a maior eficiência (reacção e funções de separação integradas), o facto de serem potencialmente mais económicos, além de possuírem custos de operação mais reduzidos [10]. As membranas de paládio - selectivas ao hidrogénio - e suas ligas, bem como alguns materiais inorgânicos (e.g. sílica),

são bastantes interessantes pois permitem separar hidrogénio com elevada pureza [9,10].

As membranas de Pd-Ag apresentam uma elevada selectividade ao H_2 , para além de uma razoável permeabilidade, apresentando, simultaneamente, uma boa estabilidade física e mecânica para longos tempos de operação [9,10]. No sentido de avaliar a fiabilidade das membranas, estas são sujeitas a longos testes de permeabilidade (sob condições controladas de temperatura e diferença de pressão entre as superfícies da membrana, isto é, entre o retido e o permeado). De acordo com a literatura, estão associados a estes testes de permeabilidade ciclos de hidrogenação e ciclos térmicos [10]. Estes testes originam uma alteração estrutural na superfície da membrana (devido à interacção metal-hidrogénio e aos ciclos térmicos), e, conseqüentemente, há um aumento da permeabilidade ao hidrogénio [10].

As membranas devem ser de espessura fina, de forma a se obterem caudais de H_2 mais elevados no permeado (além de ser mais vantajoso economicamente). Estes caudais são proporcionais ao gradiente de pressão entre as superfícies da membrana (diferença de pressão parcial de H_2 entre o retido e o permeado) [10]. Um dos processos mais eficientes na síntese destas membranas é através da soldadura por difusão a alta temperatura dos átomos de prata presentes em folhas de espessura fina de Pd-Ag.

A permeação do hidrogénio através do paládio é bastante afectada pela presença de impurezas à superfície da membrana, que conseqüentemente afectam o tempo até se atingir o estado estacionário, bem como a velocidade de permeação de H_2 [10]. A preparação em larga escala de membranas finas, sem defeitos e resistentes, constitui no entanto uma das maiores resistências à aplicação deste tipo de materiais.

3. Metodologia experimental

3.1 Procedimento experimental - ensaios catalíticos

Os caudais de gases (CO , CO_2 , H_2 e N_2) alimentados ao reactor foram controlados, individualmente, através de controladores de caudal mássico (Figura 1). O teor em vapor de água é, por sua vez, controlado por um sistema Controlador-Evaporador-Misturador (CEM, Bronkorst). Neste sistema, a água líquida é conduzida ao CEM onde sofre uma rápida vaporização e se mistura com os restantes gases secos. Posteriormente, a corrente resultante é alimentada ao sistema reaccional que se encontra alojado numa estufa eléctrica (Memmert, Tipo UNE200) com um programa de controlo de temperatura. A temperatura de operação é registada através de um termopar situado no centro do leito de catalisador para o reactor de leito fixo, enquanto que no caso do reactor de membrana está situado à superfície da membrana. Em ambos os casos, à saída do sistema catalítico existe um condensador que tem a função de remover a água da corrente a analisar. Saliente-se que os tubos que conduzem a mistura reaccional são previamente aquecidos até à temperatura de 130°C , e mantidos a esta temperatura (através do uso de uma resistência térmica) no sentido de evitar a condensação da água nos mesmos. Posteriormente, os gases que constituem a corrente de saída (seca) do reactor são analisados através de um cromatógrafo gasoso (Dani 1000). A análise do CO , CO_2 e N_2 é realizada através de uma coluna cromatográfica (Supelco Carboxen 1010 Plot) e de um detector de condutividade térmica. O gás de transporte usado na coluna cromatográfica foi o He. O H_2 não fez parte desta análise cromatográfica, pois é difícil através do cromatógrafo determinar a sua composição na corrente de saída. Esta dificuldade deve-se ao facto das condutividades do H_2 e do He (gás de transporte) serem próximas. Através das áreas dos picos do CO , CO_2 e N_2 observadas no cromatograma, e recorrendo às respectivas curvas de calibração desses gases (em anexo - secção 1), é possível determinar as suas concentrações na corrente de saída do reactor, e consequentemente determinar a composição relativamente ao H_2 por balanço material.

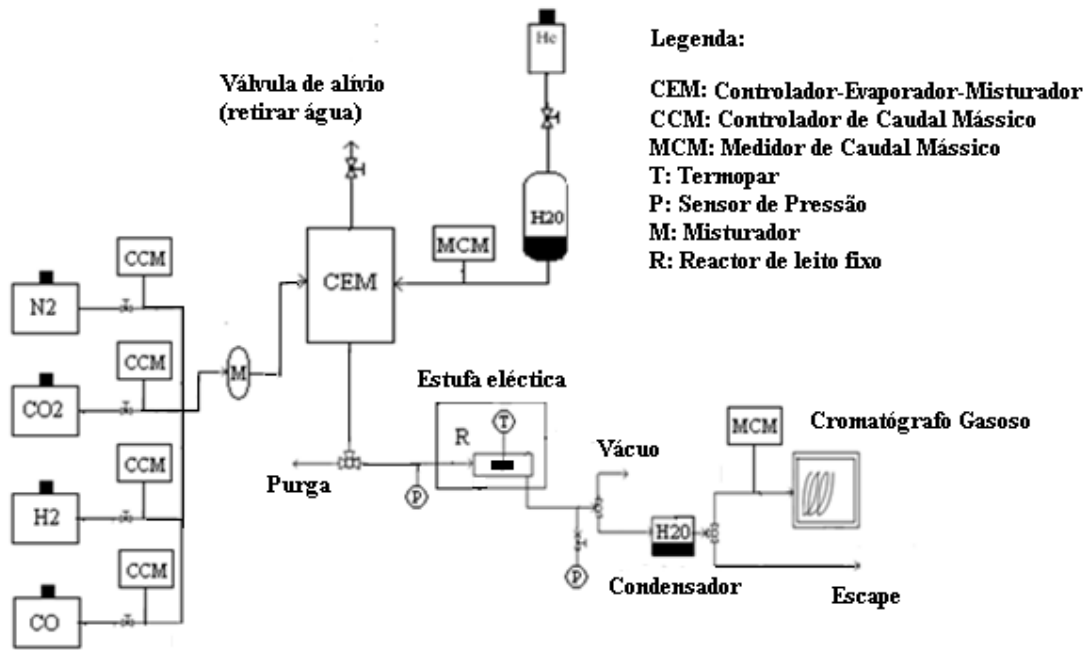


Figura 1- Diagrama da instalação experimental com micro-reactor de leito fixo.

3.2 Caracterização e teste dos catalisadores para a reacção de WGS

Os dois catalisadores estudados neste trabalho foram o catalisador comercial de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, obtido através da empresa REB Research and Consulting (situada na cidade de Ferndale, EUA), e o catalisador de Au/CeO_2 (1,5% p/p de Au), sintetizado pelo grupo Espanhol de Valência do Instituto de Tecnologia Química (UPV-CSIC).

Os ensaios catalíticos para avaliação da actividade/estabilidade destes dois tipos de catalisadores foram realizados num micro-reactor de leito fixo, com um diâmetro interno de 6 mm, para uma gama de temperaturas de 150 °C - 300 °C. Estes ensaios foram realizados em condições isotérmicas e isobáricas (pressão atmosférica). A massa usada para cada ensaio foi de 150 mg de catalisador, sendo a composição de alimentação ao reactor a seguinte: 4,70% CO + 34,78 % H₂O + 28,70% H₂ + 10,16% CO₂ e 21,66% N₂ (% volúmica), a qual é representativa de uma corrente de reformação.

A actividade dos catalisadores de Au/CeO₂ e de CuO/ZnO/Al₂O₃, na reacção de WGS, é influenciada pela redução a que são submetidos, principalmente no caso deste último. O protocolo de redução foi escolhido de forma a que permita a redução completa do óxido de metal, sem que ocorra sinterização [11,12]. Nas secções seguintes, é detalhadamente descrito o procedimento adoptado, o qual é efectuado antes de se testar a actividade de cada material.

As propriedades físicas (quantidade de metal, área BET e tamanho médio das partículas do metal) dos dois catalisadores foram estimadas através de diferentes técnicas: a área BET foi obtida a partir da adsorção de N₂ a 77 K, enquanto o tamanho médio das partículas metálicas foi estimado através da microscopia electrónica de transmissão de elevada resolução (HRTEM). Na Tabela 1 apresentam-se os resultados obtidos, sendo de realçar as dimensões nanométricas das partículas metálicas em ambos os sistemas catalíticos.

Tabela 1. Propriedades físicas dos catalisadores estudados

Catalisador	Quantidade de metal activo (% p/p)	Área superficial do catalisador S _{BET} (m ² /g)	Tamanho médio das partículas do metal (nm)
CuO/ZnO/Al ₂ O ₃	50*	9,0	6,9
Au/CeO ₂	1,5	180	4,4

* Dado fornecido pelo fabricante.

3.2.1 Redução do catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃

O processo de redução do catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃ iniciou-se com um aquecimento deste, na presença de N₂ (a um caudal de 30 mL_N·min⁻¹), desde a temperatura ambiente até 80 °C. Seguiu-se a introdução de uma mistura redutora (5 % (v/v) de H₂/N₂, a um caudal volumétrico total de 30 mL_N·min⁻¹). A velocidade de aquecimento foi de 5 °C·min⁻¹, desde 80 °C até 230 °C, sendo mantido a esta temperatura durante 4h. Após a redução, o

catalisador é arrefecido ou aquecido até à temperatura da reacção e faz-se passar N_2 antes de se introduzir a mistura reaccional.

3.2.2 Redução do catalisador de Au/CeO₂

O catalisador de Au/CeO₂ foi submetido a um processo de redução semelhante ao realizado para o catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃. Este processo é iniciado com um aquecimento do catalisador até 200°C, com o mesmo caudal de N_2 do catalisador anterior (30 mL_N·min⁻¹), sendo mantido a esta temperatura durante 30 minutos. Após este período, a redução é efectuada com uma mistura de 10% H₂/N₂ (% em volume), a um caudal total de 30 mL_N·min⁻¹ durante 45 minutos, e posteriormente submetida a um caudal de N_2 durante 30 minutos à mesma temperatura. Tal como acontece no catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃, no final do processo de redução o catalisador é aquecido ou arrefecido até à temperatura da reacção, passando-se N_2 antes da introdução da alimentação.

3.3 Avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador

A reacção de WGS foi conduzida num reactor de leito fixo às temperaturas de 150 °C e 300 °C, com o seguinte tempo de contacto: $W_{cat.}/F^{\circ}$ (g_{cat.}·h·mol⁻¹) = 1,2. Este estudo foi efectuada para várias gamas de tamanho das partículas de catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃ compreendidas ente 180-500 μm, com o objectivo de se avaliar a possível presença de resistências internas à transferência de massa.

3.4 Avaliação da resistência à transferência de massa no filme

Após a redução do catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃, e para se avaliar a presença de resistências externas à transferência de massa, usaram-se caudais volumétricos de alimentação na gama de 20-160 mL_N·min⁻¹, a um tempo de contacto $W_{cat.}/F^{\circ}$ (g_{cat.}·h·mol⁻¹) = 0,4, à temperatura de 300 °C.

3.5 Determinação da cinética da reacção de WGS para o catalisador de cobre

A determinação da velocidade da reacção de WGS foi realizada num reactor convencional de leito fixo, com o catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (previamente seleccionado com base em ensaios catalíticos), para vários tempos de contacto (gama entre 2,1-12,8 $\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$) e uma gama de temperatura entre 180-300 °C (à pressão atmosférica).

De realçar que o estudo da cinética da reacção foi efectuado na ausência de resistências à transferência de massa e de calor (na partícula de catalisador e no filme envolvente, como se mostrará posteriormente). Isto deve-se ao facto de se tornar mais complexo determinar a cinética de uma dada reacção na presença de resistências, quer na partícula de catalisador, quer no filme que a envolve [13,14]. A velocidade superficial seleccionada neste estudo foi de $0,094 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (correspondente ao caudal volumétrico de alimentação de $160 \text{ mL}_N\cdot\text{min}^{-1}$, ou seja, ao mais elevado dos usados na avaliação das resistências à transferência de massa no filme). O caudal volumétrico de alimentação ao reactor usado na determinação da velocidade da reacção foi de $270 \text{ mL}_N\cdot\text{min}^{-1}$, mantendo-se a velocidade superficial seleccionada que garante a ausência de resistências à transferência de massa no filme ($0,094 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). O facto de se ter utilizado um caudal volumétrico superior ao do estudo da avaliação da resistência externa de transferência de massa, deve-se ao facto de o diâmetro interno do reactor usado também ter sido superior. A gama de tamanho das partículas de catalisador seleccionada foi de 250-355 μm (previamente determinada através da avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador). A cinética da reacção de WGS foi determinada em condições de escoamento pistão e de isothermicidade no leito [14]. Para tal, usaram-se esferas de vidro (na mesma gama de tamanho das partículas de catalisador) para diluir o leito catalítico, assegurando-se desta forma condições isotérmicas. O uso das esferas de vidro permitiu simultaneamente aumentar o tamanho do leito, no sentido de se tentar assegurar as condições de escoamento próximo do tipo pistão, reduzindo-se por conseguinte as contribuições devidas a efeitos dispersivos.

Tal foi assegurado da seguinte forma: a razão entre o comprimento do leito de catalisador e o diâmetro da partícula de catalisador usada foi maior que 50 ($L/d_p = 133$), enquanto a razão entre o diâmetro interno do reactor e o diâmetro das partículas de catalisador foi superior a 10 ($d/d_p = 21,9$) [14].

3.6 Reactor de membrana de Pd-Ag - caracterização e testes catalíticos

A caracterização da membrana tubular de Pd-Ag (com espessura de 50 μm , diâmetro interno de 10 mm e comprimento de 50 mm) foi efectuada através de testes de permeabilidade ao hidrogénio, sob condições controladas de temperatura e de diferença de pressão entre as superfícies da membrana (diferença de pressão parcial de H_2 entre o retido e o permeado), observando-se a estabilidade mecânica da membrana. É conhecida a necessidade de activação de membranas metálicas desta natureza. Para o efeito, e com o objectivo de se atingir mais rapidamente o estado estacionário, a membrana foi submetida a uma corrente de hidrogénio ($P \sim 1,5$ bar) até se obter um fluxo de permeado constante (e mantida nestas condições de pressurização durante os períodos de não operação).

A determinação da permeabilidade ao hidrogénio na membrana de Pd-Ag foi feita através do método volumétrico. Neste método, manteve-se o permeado à pressão de hidrogénio de 1 bar, fazendo-se variar a pressão de alimentação (hidrogénio puro) acima de 1 bar. Posteriormente determinou-se o caudal de hidrogénio permeado para cada diferença de pressão entre as superfícies da membrana (obtido com base na corrente de saída do reactor de membrana, isto é, do retido). Estes testes de permeabilidade foram efectuados às temperaturas de 200 °C, 230 °C, 250 °C e 300 °C pois a avaliação do efeito da temperatura na permeabilidade ao hidrogénio é um dos objectivos inerentes à caracterização da membrana.

Posteriormente, após os testes de permeabilidade, foram realizados ensaios catalíticos com a reacção de WGS, usando o catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, fazendo-se variar o gradiente de pressão entre o retido e o permeado, e analisando-se o efeito na conversão de CO (calculada com base

na corrente de retido, pois o permeado é unicamente constituído por hidrogénio). Por fim, procedeu-se à comparação do desempenho do reactor de membrana face ao reactor convencional de leito fixo.

Na figura 2 é possível observar o módulo de membrana de Pd-Ag utilizado nos testes de permeabilidade e nos ensaios catalíticos com a reacção de WGS.

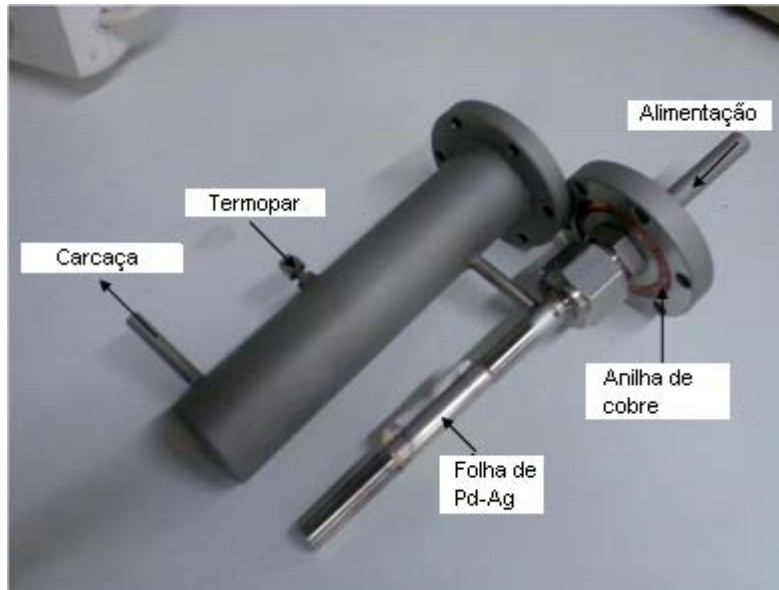


Figura 2 - Módulo de membrana de Pd-Ag.

No diagrama da figura 3, está ilustrado de forma genérica a configuração do módulo de membrana de Pd-Ag.

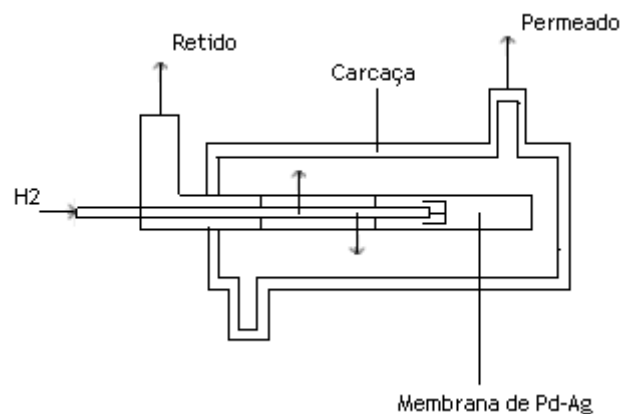


Figura 3 - Configuração tipo "Finger-like" do módulo de membrana de Pd-Ag.

4. Resultados Experimentais e Discussão

A actividade dos catalisadores de Au/TiO₂, CuO/Al₂O₃, AuCeO₂ e CuO/ZnO/Al₂O₃ na reacção de WGS (para uma gama de temperaturas entre 150 °C-300 °C), foi objecto de estudo prévio [15]. Anteriormente à inicialização deste trabalho, foram realizados diversos ensaios catalíticos para a reacção de WGS, na gama de temperaturas acima indicada. Estudou-se ainda o efeito da presença dos produtos de reacção (CO₂ e H₂) e da sua concentração na alimentação ao reactor na conversão de CO, para cada um dos catalisadores referidos [16]. O efeito do tempo de operação na actividade do catalisador de AuCeO₂, com diferentes teores de Au (1,5% p/p e 2,5% p/p), foi também alvo de estudo [15]. Os resultados experimentais destes trabalhos demonstraram que os catalisadores mais promissores foram o de CuO/ZnO/Al₂O₃ e o de Au/CeO₂ (1,5% p/p de Au). Como consequência, foram seleccionados estes dois tipos de catalisadores, cuja estabilidade será avaliada neste trabalho.

4.1 Actividade e estabilidade de dois tipos de catalisadores para a reacção de WGS

Efectuaram-se vários ensaios catalíticos num reactor de leito fixo com o catalisador de Au/CeO₂ (1,5% p/p de Au), para avaliar a sua actividade e estabilidade a diferentes temperaturas na reacção de WGS. O desempenho e as propriedades deste catalisador foram objecto de comparação com o catalisador comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃ (previamente estudado, e normalmente considerado como um catalisador de referência).

O efeito do tempo de operação na actividade de cada tipo de catalisador, a diferentes temperaturas, pode ser avaliado através da figura 4.

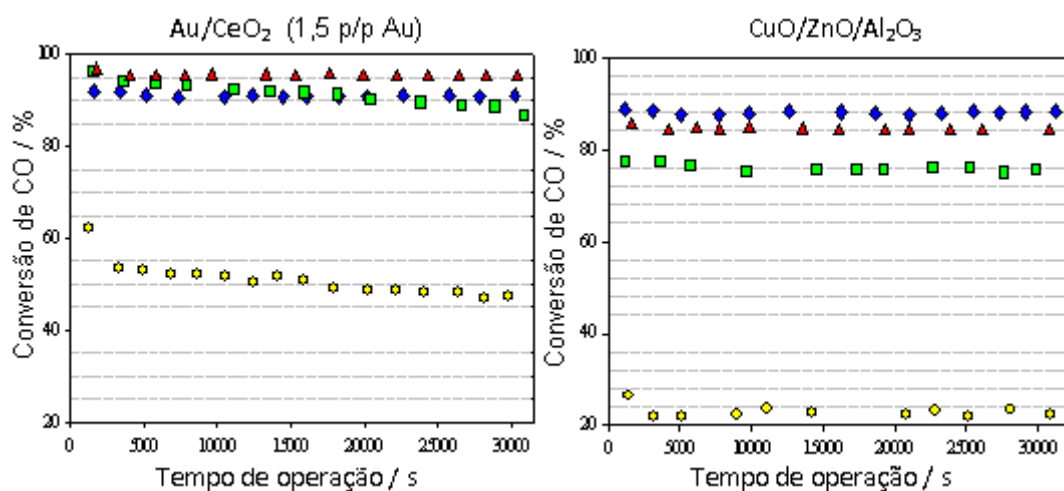


Figura 4 - Efeito do tempo de operação na actividade dos catalisadores de Au/CeO₂ (1,5% p/p de Au) e CuO/ZnO/Al₂O₃ na reacção de WGS, a diferentes temperaturas. Composição da alimentação (% volúmica): 4,70% CO + 34,78% H₂O + 28,70% H₂ + 10,16% CO₂ e 21,66% N₂. Temperatura: (♦) 300 °C, (▲) 250 °C, (■) 200 °C, (●) 150 °C.

A figura 4 mostra que, para o catalisador à base de cobre, a conversão inicial aumenta quando se aumenta a temperatura. O mesmo não acontece com o catalisador de ouro, pois neste caso a conversão inicial a 200-250 °C é já muito próxima da de equilíbrio (a conversão de equilíbrio a 200 °C e 250 °C é de 98,34% e de 95,88%, respectivamente). Devido ao carácter exotérmico da reacção de WGS, que é limitada pelo equilíbrio, a temperaturas superiores a conversão é menor, o que se observa experimentalmente.

Por análise da figura 4, verifica-se também que o catalisador de Au/CeO₂ apresenta uma actividade superior à do catalisador comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃, independentemente da temperatura em estudo (150 °C, 200 °C, 250 °C ou 300 °C). Contudo, o catalisador de Au/CeO₂ é menos estável ao longo do tempo de operação estudado (30000 s ~ 8 h), sendo a sua desactivação influenciada pela temperatura, nomeadamente às temperaturas mais baixas, onde se verifica uma maior diminuição da conversão de CO. A temperaturas superiores a 250 °C não foi observada qualquer desactivação.

Analisando, simultaneamente, o efeito da actividade vs. estabilidade de ambos os catalisadores na reacção de WGS (para a mesma composição de alimentação), verifica-se que a escolha do catalisador mais apropriado

depende da gama de temperatura de operação. A temperaturas mais elevadas, entre 250 °C a 300 °C, o catalisador de Au/CeO₂ seria uma melhor escolha, pois apresenta uma actividade superior ao catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃, para além de se mostrar igualmente estável. Porém, para temperaturas inferiores, entre 150 °C e 200 °C, o catalisador de CuO/ ZnO/Al₂O₃ mostra ser o mais adequado, devido à desactivação observada para o catalisador de Au/CeO₂ (apesar deste apresentar uma actividade superior ao catalisador comercial). Contudo, experiências de mais longa duração poderiam ser vantajosas, no sentido de obter-se uma melhor escolha sobre o catalisador mais apropriado.

4.2 Avaliação de resistências internas e externas à transferência de massa e calor

No sentido de se determinar a cinética da reacção de WGS, efectuaram-se vários testes preliminares, em reactor de leito fixo, para assegurar-se quer a ausência de resistências internas (na partícula de catalisador), quer a ausência de resistências externas (no filme envolvente). O catalisador utilizado nestes testes foi o catalisador comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃, devido ao melhor compromisso actividade vs. estabilidade anteriormente mencionado, sendo a temperatura do leito do reactor mantida constante - regime isotérmico - (as resistências à transferência de calor na partícula e no filme são desprezáveis, como se verá posteriormente).

4.2.1 Avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador

Para assegurar-se a ausência de resistência à transferência de massa interna, estudou-se o efeito do tamanho de partícula na actividade do catalisador comercial de CuO/ZnO/Al₂O₃, a 150 °C e 300 °C (para um tempo de contacto de $W_{cat.}/F^o = 1,2 \text{ g}_{cat} \cdot \text{h} \cdot \text{cm}^{-3}$), como ilustrado na figura 5.

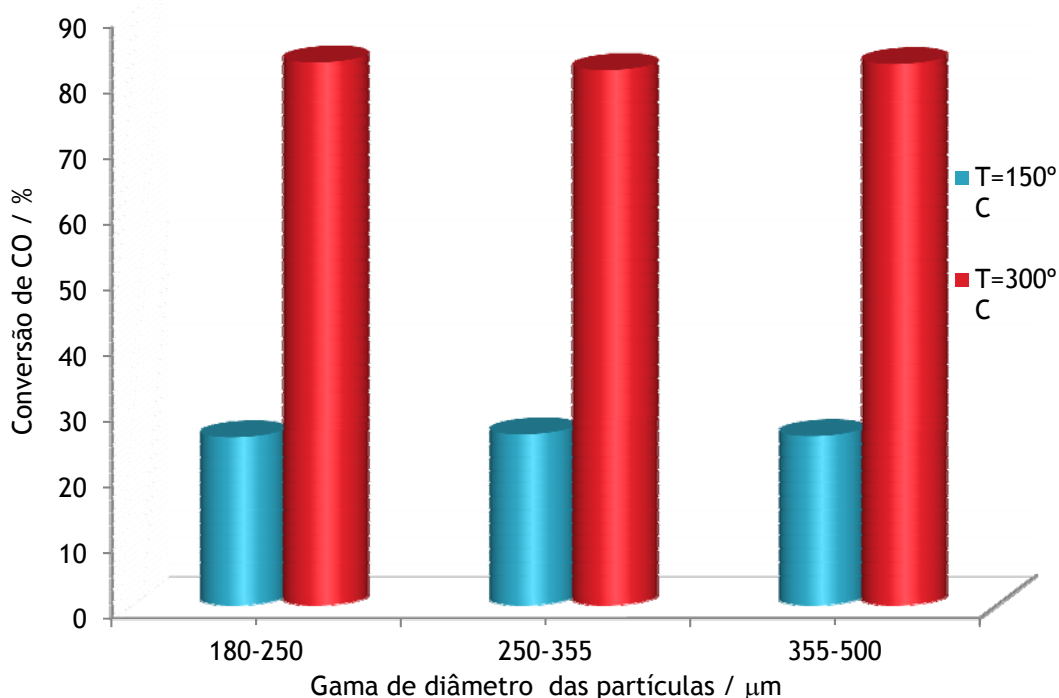


Figura 5 - Efeito do tamanho de partícula na actividade do catalisador comercial de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $W_{cat.}/F^o$ ($\text{g}_{cat}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$) = 1,2. Composição da alimentação (% volúmica): 4,70 %CO + 34,78 % H_2O + 28,70 % H_2 + 10,16% CO_2 e 21,66% N_2 .

Para as várias gamas de diâmetro das partículas em estudo (180-250 μm , 250-355 μm , e 355-500 μm), foram realizados ensaios catalíticos a duas temperaturas diferentes: 150 °C e 300 °C. Para qualquer destas temperaturas, e como pode ser observado através da figura 5, verificou-se que a conversão de CO é praticamente constante, independentemente da gama de tamanho das partículas em causa, pelo que a resistência interna à transferência de massa pode ser considerada desprezável, isto é, não existem limitações difusionais intraparticulares. A gama de tamanho seleccionada para o estudo posterior da cinética da reacção de WGS foi a de 250-355 μm . A razão pela qual se escolheu esta gama de tamanho intermédia deve-se, também, ao facto de se evitarem problemas relacionados com a queda de pressão no leito (o que ocorre para tamanho de partículas demasiado pequenas).

A resistência à transferência de massa na partícula de catalisador (difusão nos poros) pode também ser avaliada através do critério de Weisz-Prater [4], dado pela seguinte expressão:

$$C_{wp,ipd} = \frac{-r_{CO,obs} \rho_c r_c^2}{D_{ef} C_{CO,s}} \quad (11)$$

onde $C_{wp,ipd}$ é o “parâmetro” de Weisz-Prater para a difusão nos poros, $-r_{CO,obs}$ é a velocidade experimental (para o consumo de CO), ρ_c é a massa volúmica do catalisador (CuO/ZnO/Al₂O₃), r_c é o raio do catalisador, D_{ef} é a difusividade efectiva e $C_{CO,s}$ é a concentração de CO à superfície do catalisador.

O maior valor de $C_{wp,ipd}$ obtido, de entre os diferentes ensaios catalíticos realizados, foi de $1,3 \times 10^{-2}$. Este valor é muito menor que 1, pelo que, de acordo com a literatura, a resistência à transferência de massa na partícula pode ser considerada desprezável [4]. A forma de cálculo para obtenção do critério $C_{wp,ipd}$ está indicada na secção 3 do anexo.

4.2.2 Avaliação da resistência à transferência de calor na partícula de catalisador

É possível verificar que a resistência à transferência de calor na partícula é desprezável através da análise de Prater [4], dada pela seguinte expressão:

$$\Delta T_{max,particula} = \frac{D_{ef} (C_{CO,s} - C_{CO,c}) (\Delta H_r)}{\lambda_{ef}} \quad (12)$$

onde $\Delta T_{max,particula}$ é a variação máxima de temperatura na partícula de catalisador, D_{ef} é a difusividade efectiva, $C_{CO,s}$ é a concentração de CO à superfície do catalisador, $C_{CO,c}$ é a concentração de CO no centro do catalisador (considerou-se igual a zero, pois nestas condições o gradiente de temperatura é máximo, ou seja, quando o reagente se esgota), ΔH_r é o calor da reacção de WGS e λ_{ef} é a condutividade térmica efectiva da mistura gasosa.

De entre os diferentes ensaios, o maior valor de $\Delta T_{max,particula}$ obtido foi de $2,1 \times 10^{-2}$ K. Este valor é demasiado pequeno, pelo que se considera que a partícula de catalisador tem uma temperatura uniforme (resistência à transferência de calor desprezável) [4]. Quanto menor for o valor de $\Delta T_{max,particula}$ menor será a resistência à transferência de calor na partícula. O cálculo para a obtenção do valor de $\Delta T_{max,particula}$ está indicado no anexo - secção 4.

4.2.3 Avaliação da resistência à transferência de massa no filme

No sentido de avaliar a presença de resistência à transferência de massa no filme (envolvente à partícula de catalisador), variou-se o caudal volumétrico total de alimentação ao reactor (em condições normais de pressão e temperatura), mantendo-se constante o tempo de contacto. Posteriormente, verificou-se a influência do caudal de alimentação na actividade do catalisador (em termos de conversão de CO). A gama utilizada para o caudal volumétrico total de alimentação ao reactor foi de 100-160 mL_N·min⁻¹, para um diâmetro de partículas entre 250-355 µm. Os respectivos ensaios catalíticos foram realizados a 300 °C, para o seguinte tempo de contacto: $W_{cat.}/F^o$ (g_{cat}·h·cm⁻³) = 0,4. O efeito do caudal alimentado ao reactor, na actividade do catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃, pode ser observado na figura 6.

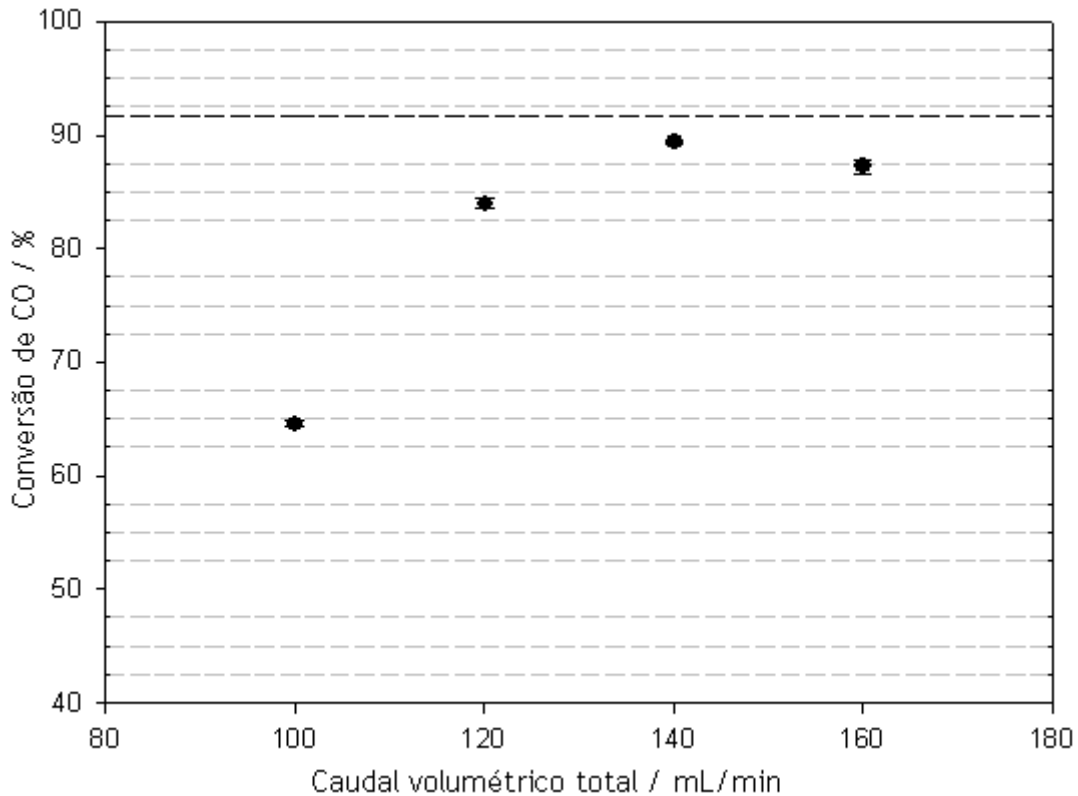


Figura 6 - Efeito do caudal volumétrico total de alimentação ao reactor na actividade do catalisador comercial de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A gama de diâmetro das partículas de catalisador usadas foi $250\text{-}355\ \mu\text{m}$, para um tempo de contacto $W_{cat.}/F^\circ\ (\text{g}_{cat}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}) = 0,4$. Composição da alimentação (% volúmica): $4,70\% \text{CO} + 34,78\% \text{H}_2\text{O} + 28,70\% \text{H}_2 + 10,16\% \text{CO}_2$ e $21,66\% \text{N}_2$. A linha a tracejado corresponde à conversão de equilíbrio.

A razão pela qual se realizaram os ensaios unicamente à temperatura de $300\ \text{°C}$ deve-se ao seguinte facto: à medida que a temperatura vai decrescendo, a velocidade da reacção química diminui mais rapidamente do que a velocidade de transferência de massa, e, conseqüentemente, a resistência à transferência de massa também diminui. Se às temperaturas mais elevadas ($300\ \text{°C}$) a resistência à transferência de massa externa (no filme) for desprezável (condição de regime químico - velocidade da reacção química é o passo limitante da reacção, pois esta é muito inferior à velocidade de transferência de massa), a temperaturas mais baixas a velocidade da reacção química continuará a ser o passo limitante da reacção. Os resultados obtidos (figura 6) mostram que para caudais volumétricos superiores a $140\ \text{mL}_\text{N}\cdot\text{min}^{-1}$ não existe uma significativa mudança nas

conversões de CO, dentro dos erros experimentais, pelo que as limitações à transferência de massa externas (no filme) são desprezáveis.

A velocidade superficial seleccionada para o estudo cinético foi então a mesma que a aqui empregue, ou seja, de $0,094 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, assegurando-se desta forma a ausência de resistência à transferência de massa no filme (se para esta velocidade superficial houvesse resistência à transferência de massa externa, teria que se aumentar a velocidade superficial até que a conversão fosse constante, eliminando-se desta forma a eventual resistência). De realçar que foram efectuados vários ensaios a tempos de contacto superiores, nos quais a conversão de CO estava muito próxima da conversão de equilíbrio termodinâmico, pelo que se diminuiu gradualmente o tempo de contacto (menor massa de catalisador), de forma a diminuir a conversão e consequentemente poder estudar o efeito do caudal volumétrico na actividade do catalisador.

Outra das formas possíveis para avaliar a presença de resistência à transferência de massa externa, é através da seguinte expressão [4]:

$$\frac{\text{velocidade observada}}{\text{velocidade se resistência no filme for controlante}} = \frac{-r_{CO,obs}}{C_{CO,b} k_c} \frac{d_p}{6} \rho_c \quad (13)$$

onde $-r_{CO,obs}$ é a velocidade experimental (para o consumo de CO), d_p é o diâmetro da partícula de catalisador, $C_{CO,b}$ é a concentração de CO no seio da fase gasosa, k_c é o coeficiente de transferência de massa e ρ_c é a massa volúmica do catalisador.

O maior valor obtido para a razão entre a velocidade observada (experimental) e a velocidade se a resistência no filme for controlante foi de $7,2 \times 10^{-3}$. Este resultado significa que a velocidade observada é muito menor do que a velocidade de transferência de massa externa (para resistência no filme controlante), pelo que a resistência no filme não irá afectar a velocidade da reacção química medida experimentalmente (resistência no filme desprezável) [4]. De realçar, que à medida que a razão entre a velocidade observada e a velocidade de transferência no filme aumenta, maior será a resistência à transferência de massa externa. Na secção 5 do

anexo está indicado a forma de cálculo da razão de velocidades dada pela equação 13.

4.2.4 Avaliação da resistência à transferência de calor no filme

A resistência à transferência de calor no filme pode ser avaliada através da seguinte expressão [4]:

$$\Delta T_{max, filme} = \frac{L (-r_{CO,obs}) (\Delta H_r)}{h} \rho_c \quad (14)$$

onde $\Delta T_{max, filme}$ é a variação máxima de temperatura no filme, $-r_{CO,obs}$ é a velocidade experimental (para o consumo de CO), ΔH_r é o calor da reacção de WGS, h é o coeficiente de transferência de calor e ρ_c é a massa volúmica do catalisador.

De entre todos os ensaios catalíticos efectuados, o maior valor encontrado de $\Delta T_{max, filme}$ foi de $1,2 \times 10^{-3}$ K. Este valor indica uma variação quase nula de temperatura no filme, pelo que a resistência à transferência de calor externa é desprezável [4]. Saliente-se, que quanto maior for a variação máxima de temperatura no filme ($\Delta T_{max, filme}$), maior será a resistência à transferência de calor externa. O cálculo para a obtenção de $\Delta T_{max, filme}$ está indicado no anexo - secção 6.

4.3 Estudo cinético da reacção de *Water-Gas Shift* para o catalisador à base de cobre

Após os testes preliminares para se assegurar a ausência das resistências internas e externas à transferência de massa e calor, iniciou-se o estudo da cinética da reacção de WGS, em reactor de leito fixo. O catalisador usado foi o de CuO/ZnO/Al₂O₃ (pelas razões já referidas), para uma velocidade superficial de 0,094 m·s⁻¹, tendo-se variado o tempo de contacto (para o efeito variou-se a massa de catalisador, mantendo constante o caudal total de alimentação ao reactor: 270 mL_N·min⁻¹). A gama de temperaturas de estudo foi entre 180-300 °C (à pressão atmosférica).

O efeito do tempo de contacto na conversão de CO a várias temperaturas pode ser observado na figura 7.

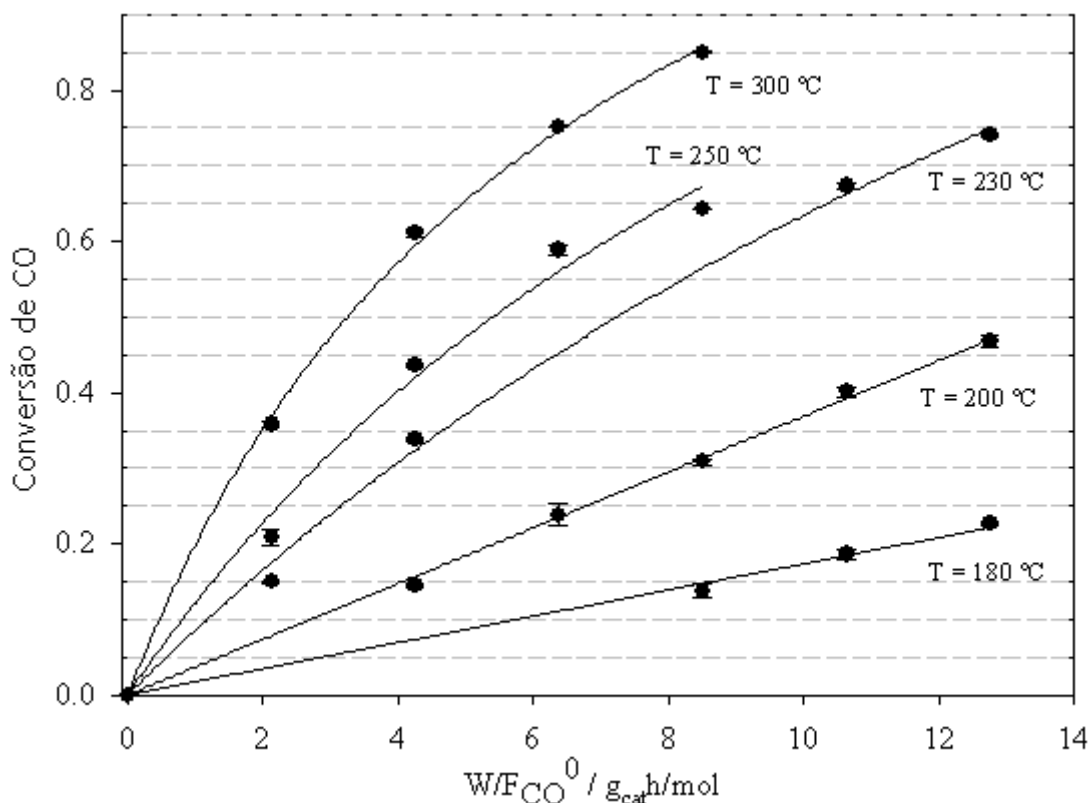


Figura 7 - Efeito do tempo de contacto na conversão de monóxido de carbono para as temperaturas de 180 °C, 200 °C, 230 °C, 250 °C e 300 °C. Composição da alimentação (% volúmica): 4,70% CO + 34,78% H₂O + 28,70% H₂ + 10,16% CO₂ e 21,66% N₂; Velocidade superficial = 0,094 m s⁻¹.

A expressão que relaciona a conversão de CO com o tempo de contacto para cada temperatura (figura 7), foi determinada por regressão não linear (as respectivas expressões constam do anexo - secção 2). A correspondente velocidade experimental da reacção, para cada temperatura, foi então obtida através da derivada da respectiva expressão (ver secção 2 do anexo), o que reflecte a aplicação do método diferencial [14]:

$$\frac{dX}{d(W/F_{CO^0})} = -r_{CO} \quad (15)$$

onde X é a conversão experimental de CO, W/F_{CO^0} é o tempo de contacto e $-r_{CO,obs}$ é a velocidade experimental (para o consumo de CO).

As velocidades experimentais, obtidas a cada temperatura, foram depois comparadas com as velocidades dadas pelas equações dos modelos LH1, LH2 e R presentes na literatura (equações (6), (8) e (10) respectivamente). Pretendia-se com isto encontrar o modelo que melhor se ajusta aos resultados experimentais, de entre os mais frequentemente utilizados por diversos autores para a reacção de WGS com catalisadores deste tipo [8]. De referir, que no sentido de se estimarem os parâmetros e validar os referidos modelos cinéticos, foi utilizado a ferramenta Solver disponível no MS Excel, sendo a validação do modelo medida através do desvio médio absoluto (a função objectivo que se pretende minimizar no Solver) entre a velocidade experimental e a velocidade do respectivo modelo [4], dada pela expressão seguinte:

$$AAD (\%) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left[\frac{(r_{exp,i} - r_{modelo,i})}{r_{exp,i}} \right] \times 100 \quad (16)$$

onde m é o número de pontos experimentais, $r_{exp,i}$ é a velocidade experimental para um dado ponto experimental i e $r_{modelo,i}$ é a velocidade do respectivo modelo para o mesmo ponto.

Os resultados obtidos após a optimização conduziram aos seguintes gráficos de paridade (figuras 8-10), que representam a velocidade do respectivo modelo em função da velocidade experimental:

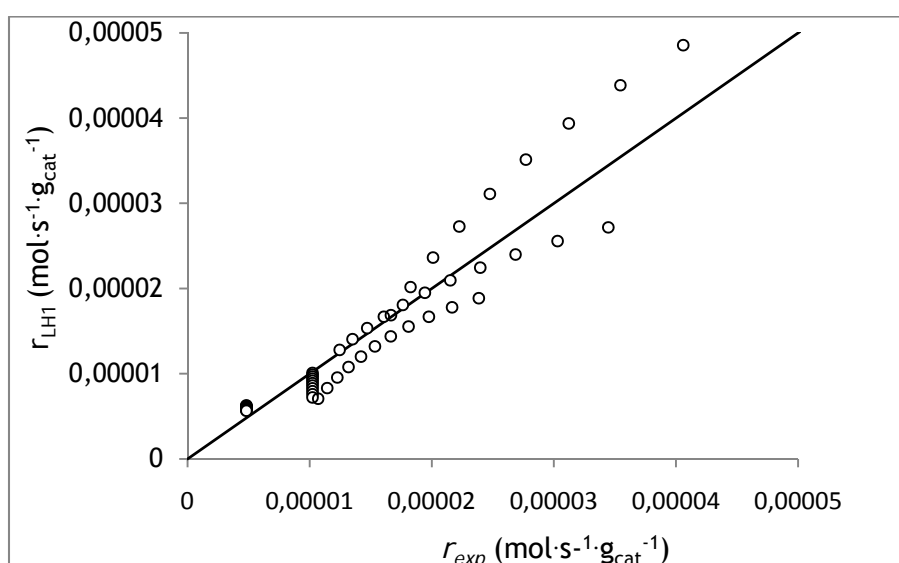


Figura 8 - Gráfico de paridade entre a velocidade dada pelo modelo LH1 e a velocidade experimental

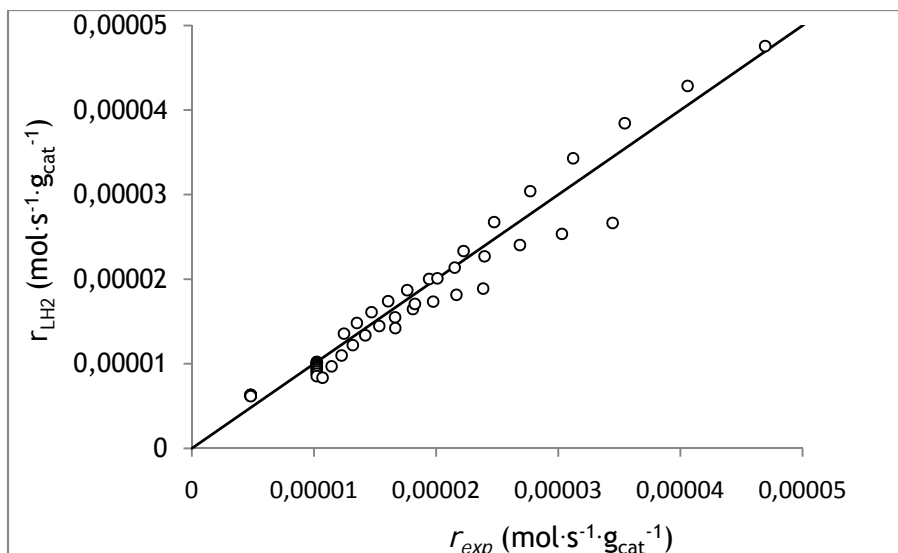


Figura 9 - Gráfico de paridade entre a velocidade dada pelo modelo LH2 e a velocidade experimental

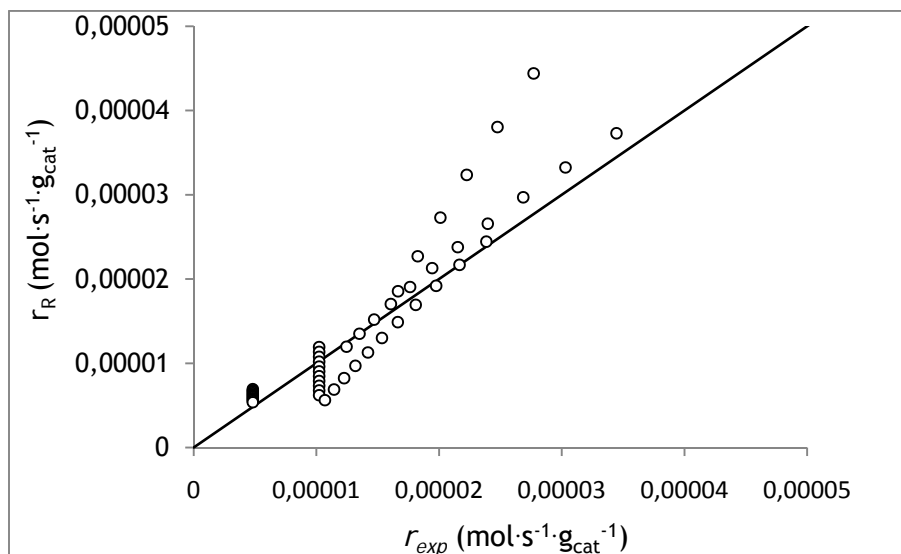


Figura 10 - Gráfico de paridade entre a velocidade dada pelo modelo R e a velocidade experimental

As expressões para o cálculo das pressões parciais dos vários componentes (CO , H_2O , CO_2 e H_2), presentes nas equações de velocidade dos modelos cinéticos, constam da secção 7 do anexo. O valor da constante de equilíbrio K_e (para várias temperaturas) foi obtido através da equação (4). Considerou-se que as constantes cinéticas obedecem à lei de Arrhenius, sendo

os respectivos parâmetros (A_o e E_a) designados por factor pré-exponencial de Arrhenius e energia de activação, respectivamente. Considerou-se igualmente que as constantes de adsorção de cada componente i ($i = \text{CO}, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$ e H_2) seguem a lei de van't Hoff, sendo os respectivos parâmetros designados por A_i (factor pré-exponencial) e ΔH_i (calor de adsorção padrão de um dado componente i).

As estimativas iniciais para os parâmetros dos três modelos cinéticos usadas no Solver foram retiradas da literatura [8]. Os valores óptimos dos parâmetros estimados (ou seja, que correspondem ao menor valor de AAD), são os indicados na tabela 2.

Tabela 2. Estimativas dos parâmetros de cada modelo cinético obtidas no Solver após optimização

Parâmetro	Modelo LH1	Modelo LH2	Modelo R
$\ln A_o$	8,98	8,92	0
E_a (kJ·mol ⁻¹)	$5,30 \times 10^4$	$5,40 \times 10^4$	$5,03 \times 10^4$
A_{CO} (Pa ⁻¹)	$9,00 \times 10^{-1}$	$9,90 \times 10^{-1}$	$9,90 \times 10^{-1}$
ΔH_{CO} (J·mol ⁻¹)	$1,85 \times 10^3$	$9,99 \times 10^2$	$1,00 \times 10^3$
$A_{\text{H}_2\text{O}}$ (Pa ⁻¹)	$1,50 \times 10^{-1}$	$6,00 \times 10^{-2}$	-
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$ (J·mol ⁻¹)	$3,19 \times 10^3$	$3,00 \times 10^3$	-
A_{H_2} (Pa ⁻¹)	$9,90 \times 10^{-1}$	$5,00 \times 10^{-2}$	-
ΔH_{H_2} (J·mol ⁻¹)	$1,05 \times 10^4$	$1,00 \times 10^4$	-
A_{CO_2} (Pa ⁻¹)	$9,90 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$	-
ΔH_{CO_2} (J·mol ⁻¹)	$1,57 \times 10^4$	$2,00 \times 10^4$	-

Para além do valor do desvio médio absoluto (*ADD*), adoptou-se outro critério que tem em conta o facto dos modelos usados terem um número de parâmetros de ajuste diferente - *MSC* - [17], traduzido pela seguinte expressão:

$$MSC = \ln \left[\frac{\sum_{i=1}^m (r_{exp,i} - \overline{r_{exp}})^2}{\sum_{i=1}^m (r_{exp,i} - r_{modelo,i})^2} \right] - \frac{2p}{m} \quad (17)$$

onde *m* é o número de pontos experimentais, *p* é o número de parâmetros e $\overline{r_{exp}}$ é o valor médio de todos os pontos experimentais.

Na tabela 3 estão apresentados os valores dos dois critérios de selecção (*AAD* e *MSC*) dos modelos cinéticos estudados. De realçar que *AAD* se pretende que seja mínimo, ao passo que *MSC* deverá ser o mais elevado possível.

Tabela 3. Critérios de selecção dos modelos LH1, LH2 e R3: *AAD* e *MSC*

Critério de selecção	Modelo LH1	Modelo LH2	Modelo R
<i>AAD</i> (%)	16,38	12,89	24,66
<i>MSC</i>	1,98	2,95	0,10

Pela análise dos gráficos de paridade (figuras 8, 9 e 10), e em particular pelos dados da tabela 3, verifica-se que os modelos LH1 e LH2 se ajustam melhor aos resultados experimentais do que o modelo R. De realçar que a 300 °C há um maior desvio dos pontos experimentais relativamente à linha de referência ($r_{exp} = r_{modelo}$) das figuras 8,9 e 10.

Importa salientar que no sentido de minimizar os erros e consequentemente obter-se uma melhor validação dos modelos cinéticos, se excluiu o ponto experimental à temperatura de 300 °C correspondente ao tempo de contacto superior (8,51 g_{cat}·h·mol⁻¹). Isto deve-se ao facto da respectiva conversão de CO estar muito próxima da conversão de equilíbrio (figura 7), condições em que é difícil determinar a cinética [14].

Atendendo aos 2 critérios de selecção dos modelos cinéticos (tabela 3), verifica-se que o modelo Redox (R) é o que pior se ajusta aos resultados experimentais, conforme se referiu anteriormente, pois apresenta um menor valor de *MSC*, bem como um valor mais elevado para o critério *AAD*. Relativamente aos modelos de Langmuir, verifica-se que o modelo LH2 (equação 8) é o que melhor se ajusta aos resultados experimentais obtidos, pois apresenta um valor de *MSC* superior ao verificado no modelo LH1, bem como um menor valor de *AAD*.

O valor da energia de activação (E_a) obtido para o modelo LH2 é $5,40 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (tabela 2). A etapa controlante da reacção associada a este mecanismo é a seguinte reacção à superfície: $\text{CO-s} + \text{H}_2\text{O-s} \rightarrow \text{COOH-s} + \text{H-s}$. Na literatura é possível encontrar vários valores para a energia de activação, os quais se situam na gama de $4,0 \times 10^4 - 8,0 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ [4,8]. Verifica-se que o valor deste parâmetro cinético obtido pelo modelo LH2 se encontra de acordo com a literatura.

4.4 Reactor de membrana: testes de permeabilidade ao hidrogénio

No sentido de caracterizar a membrana, foram realizados vários testes de permeabilidade (em estado estacionário) num reactor com membrana de Pd-Ag. Estes testes foram efectuados com hidrogénio puro na alimentação, mantendo-se a pressão na carcaça (permeado) constante (pressão parcial de H_2 igual a 1 bar), fazendo-se variar a pressão de H_2 na alimentação (retido). A permeabilidade neste tipo de membrana é usualmente traduzida pela seguinte expressão [10]:

$$F_{\text{H}_2} = \frac{P_e \cdot A_m}{d_m} (P_{\text{H}_2, \text{retido}}^n - P_{\text{H}_2, \text{permeado}}^n) \quad (18)$$

onde F_{H_2} é o caudal de hidrogénio no permeado, P_e é a permeabilidade da membrana ao hidrogénio, A_m é a área da superfície de permeação da membrana, d_m é a espessura da membrana, n é um parâmetro da equação, $P_{\text{H}_2, \text{retido}}$ é a pressão de H_2 no retido e $P_{\text{H}_2, \text{permeado}}$ é a pressão de H_2 no

permeado. Note-se que quando o parâmetro n da equação 18 tomar o valor de 0,5, aquela expressão traduz a lei de Sievert's.

Através da variação do gradiente de pressão entre as superfícies da membrana (diferença da pressão parcial de hidrogénio no retido e no permeado), é possível analisar o efeito desta no fluxo de hidrogénio a permear. Os resultados experimentais obtidos pelo método volumétrico, para cada temperatura estudada (200 °C, 230 °C, 250 °C, 280 °C e 300 °C), permitem determinar o valor óptimo do parâmetro n da lei de Sievert's, o qual permite inferir acerca da etapa controlante de transferência de massa através da membrana de Pd-Ag [9,10]. O valor deste parâmetro que melhor ajusta os resultados experimentais à equação (18) foi $n = 0,5$, podendo ser observado na figura 11 os ajustes a diferentes temperaturas aos pontos experimentais, para este valor de n .

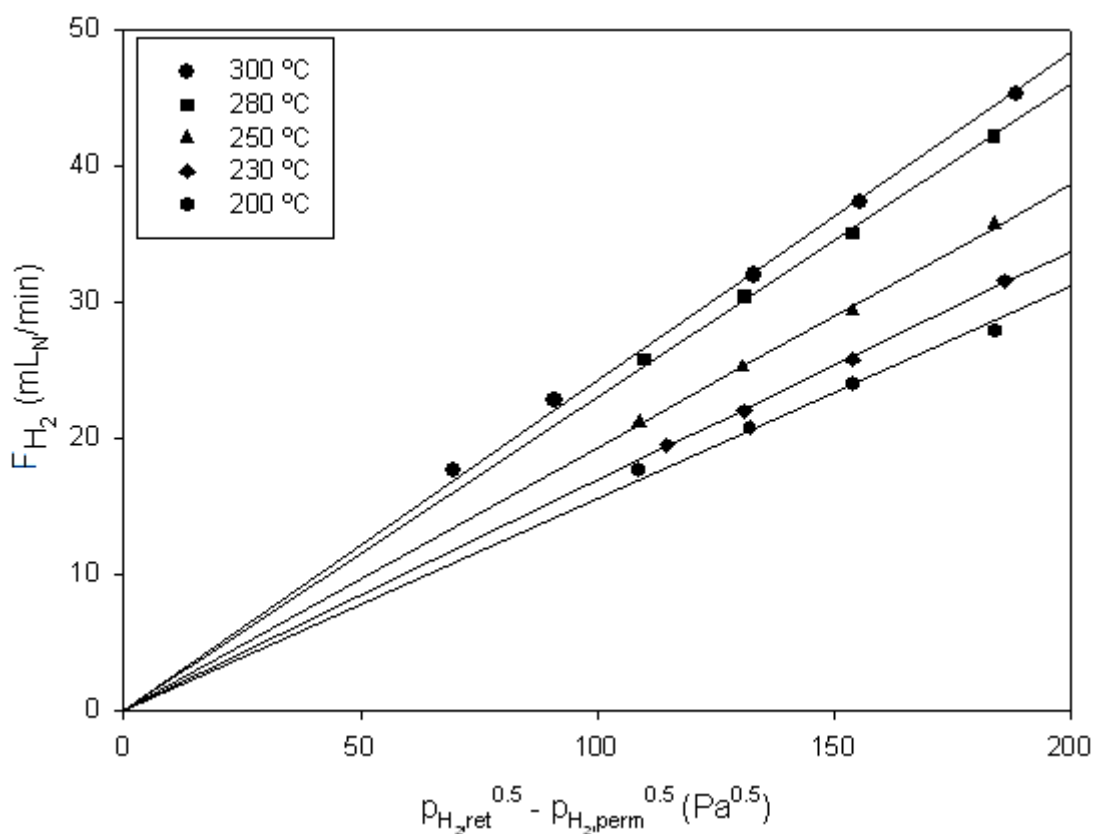


Figura 11 - Dependência do caudal volumétrico de H₂ obtido no permeado em função da diferença de pressão parcial de H₂ entre as superfícies da membrana, para as temperaturas de 200 °C, 230 °C, 250 °C, 280 °C e 300 °C, para $n = 0,5$.

Os ajustes da lei de Sievert's aos dados experimentais da figura 11 permitiram obter também a permeabilidade ao hidrogénio a várias temperaturas, as quais estão indicadas na figura 12 na forma de um gráfico tipo Arrhenius.

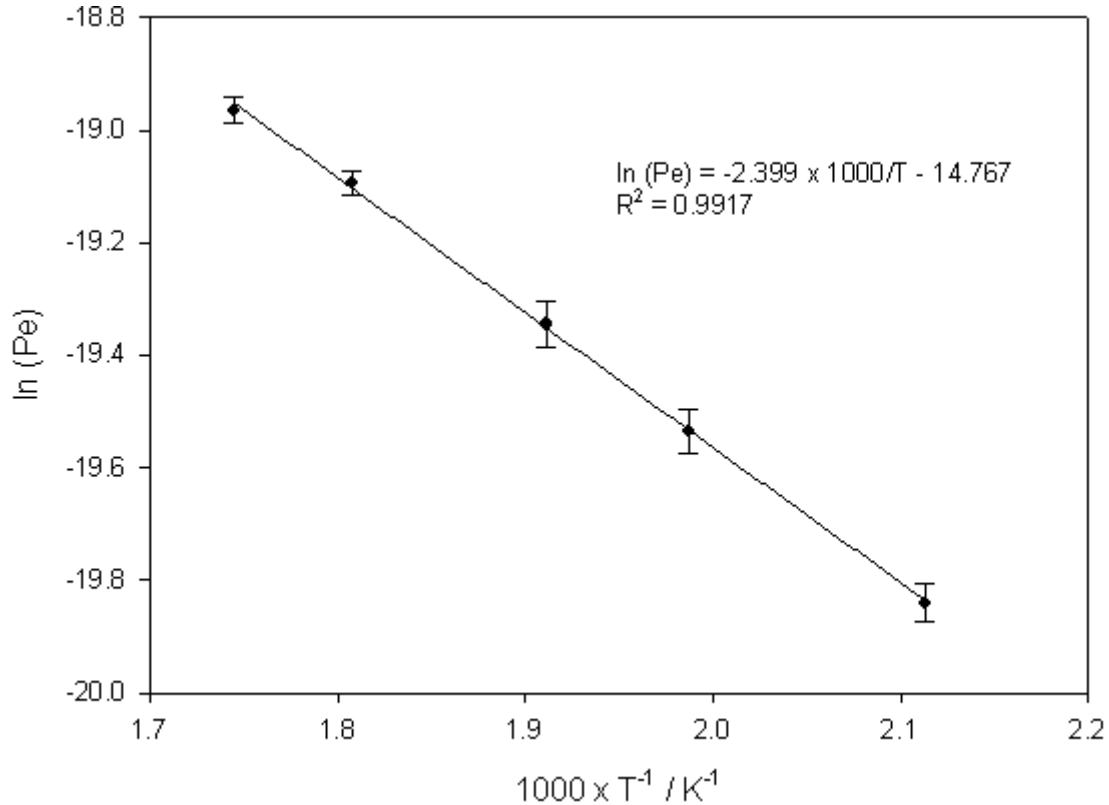


Figura 12 - Dependência da permeabilidade ao hidrogénio em função da temperatura.

Esta dependência da permeabilidade em função da temperatura pode ser descrita pela lei de Arrhenius, traduzida pela seguinte expressão [9]:

$$Pe = Pe_o \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{R T}\right] \quad (19)$$

onde Pe_o é o factor pré-exponencial da constante de permeabilidade ao hidrogénio, E_a é a energia de activação aparente, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura.

Por regressão linear, através da equação de Arrhenius, é possível determinar a energia de activação aparente (E_a) e o factor pré-exponencial (Pe_o) - figura 12. Os valores obtidos para estes parâmetros foram os seguintes:

19,94 kJ·mol⁻¹ e $3,86 \times 10^{-7}$ mol·m⁻¹·s⁻¹·Pa^{-0,5}, respectivamente. Na tabela 4 encontram-se vários valores presentes na literatura relativos à energia de activação aparente e ao factor pré-exponencial da constante de permeabilidade do hidrogénio em membranas desta natureza.

Tabela 4. Valores de energia de activação aparente e do factor pré-exponencial da constante de permeabilidade de membranas de Pd-Ag ao hidrogénio, presentes na literatura [9]

E_a (kJ·mol ⁻¹)	Pe_o (mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·Pa ^{0,5})
11,24	$6,64 \times 10^{-8}$
33,31	$5,25 \times 10^{-7}$
29,73	$2,00 \times 10^{-6}$
15,70	$6,92 \times 10^{-7}$
15,50	$8,03 \times 10^{-7}$
18,45	$3,22 \times 10^{-7}$
12,48	$1,20 \times 10^{-7}$

Por análise da tabela 4, verifica-se que ambos os parâmetros se encontram na gama de valores presentes na literatura. A energia de activação aparente obtida (19,94 kJ·mol⁻¹) difere apenas 2,3% da média dos valores de E_a da tabela 4 (19,49 kJ·mol⁻¹).

O valor do parâmetro n obtido, $n = 0,5$, indica que se trata da lei de Sievert's e que a transferência de massa do H₂ através da membrana ocorre por adsorção dissociativa (etapa controlante) [10].

4.4.1 Reactor de membrana de Pd-Ag: ensaios com a reacção de WGS

Para avaliar o desempenho do reactor de membrana de Pd-Ag,

altamente selectiva ao hidrogénio, na reacção de WGS, variou-se o gradiente de pressão parcial de hidrogénio (calculado com base nas condições de alimentação e na corrente de permeado). Os gradientes de pressão utilizados foram os seguintes: 0,31 bar, 0,40 bar e 0,54 bar (valores médios para a gama de temperaturas estudada, e que estão limitados pela pressão máxima de trabalho devido à resistência mecânica da membrana $\sim 2 \text{ bar}_a$). No sentido de se comparar o desempenho deste reactor com o reactor convencional de leito fixo, fizeram-se também ensaios catalíticos sem gradiente de pressão entre as superfícies da membrana (ou seja, sem corrente de permeado). Estes ensaios foram realizados com o catalisador de $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, às seguintes temperaturas: 200 °C, 230 °C, 250 °C, 280 °C e 300 °C. Posteriormente, analisou-se o efeito dos vários gradientes de pressão na conversão de CO (obtida com base na corrente de saída do reactor de membrana, ou seja, de retido) e na concentração de CO à saída, expressa em ppm. As figuras 13 e 14 mostram os resultados experimentais obtidos para a conversão e concentração de CO, respectivamente, para diferentes gradientes de pressão e temperaturas.

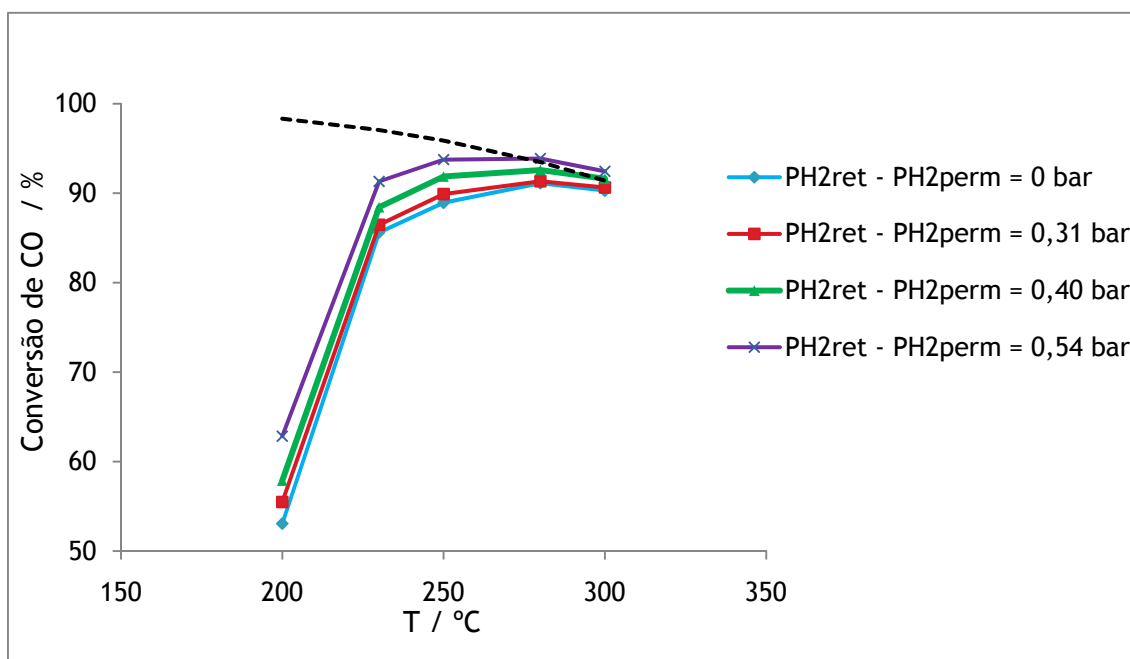


Figura 13 - Conversão de CO à saída do reactor de membrana de Pd-Ag, para diferentes gradientes de pressão de H_2 entre as superfícies da membrana e diferentes temperaturas (a linha a tracejado corresponde à conversão de CO no equilíbrio termodinâmico). Composição da alimentação (% volúmica): 4,70 %CO + 34,78% H_2O + 28,70% H_2 + 10,16% CO_2 e 21,66% N_2 .

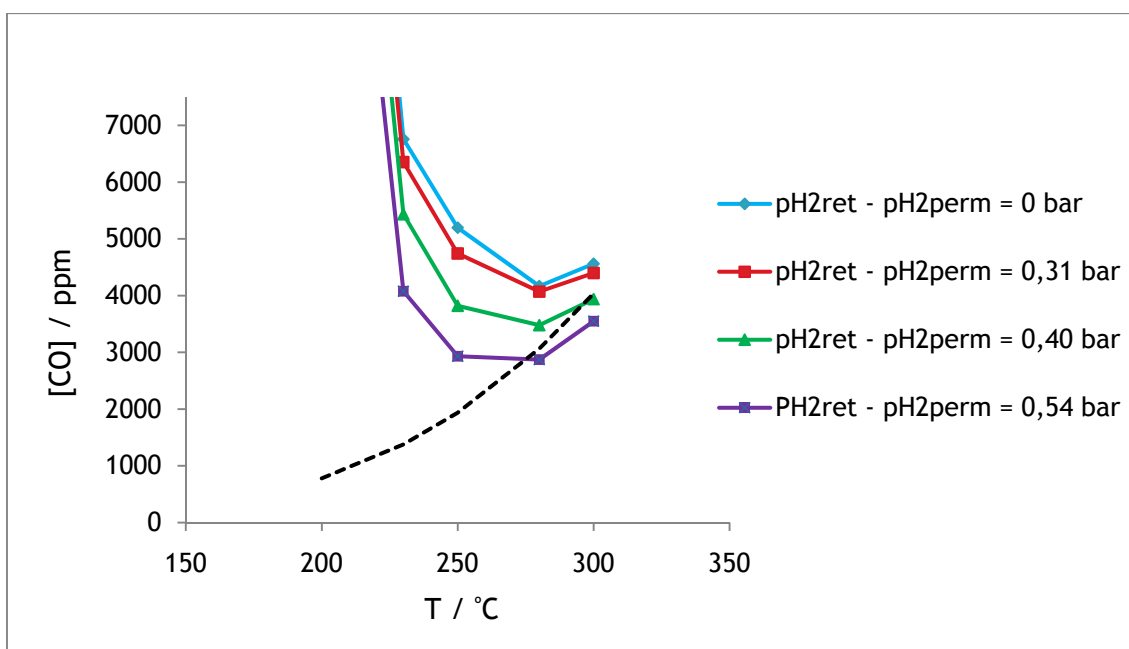


Figura 14 - Concentração de CO à saída do reactor de membrana de Pd-Ag, para diferentes gradientes de pressão de H₂ entre as superfícies da membrana e diferentes temperaturas (a linha a tracejado corresponde à concentração de CO no equilíbrio termodinâmico). Composição da alimentação (% volúmica): 4,70 %CO + 34,78% H₂O + 28,70% H₂ + 10,16% CO₂ e 21,66% N₂.

Pela análise da figura 13, verifica-se que para uma dada temperatura, à medida que aumenta o gradiente de pressão de H₂, maior é a conversão de CO. Consequentemente, quando o gradiente de pressão é nulo, correspondente ao desempenho de um reactor de leito fixo, a conversão de CO é mais baixa. Para o gradiente de pressão de H₂ máximo (0,54 bar), às temperaturas mais elevadas (280 °C e 300 °C), verifica-se que a conversão de CO é inclusivamente superior à conversão de equilíbrio (representada a tracejado), isto é, à conversão máxima que é possível obter em leito fixo. A conversão de CO máxima foi atingida para o gradiente de pressão de 0,54 bar, à temperatura de 280 °C, com o valor de 93,9%. A respectiva conversão de equilíbrio é cerca de 0,4% inferior. Para o gradiente de pressão nulo, o maior valor de conversão obtido foi de 91,1% (à mesma temperatura de 280 °C). Porém, a melhoria no desempenho alcançado com o reactor de membrana face ao valor previsto pelo equilíbrio termodinâmico é mais significativa para uma temperatura superior (300 °C), devido ao carácter exotérmico da

reacção. Nestas condições obtém-se um acréscimo de conversão de cerca de 3%.

Relativamente à concentração de CO à saída do reactor (figura 14), a análise é semelhante à de conversão, sendo que a concentração de CO mínima obtida (correspondente à conversão máxima, i.e., a 280 °C) foi de 2872 ppm. Note-se que na alimentação se tem uma corrente típica de uma unidade de reformação, contendo 47000 ppm de CO. A correspondente concentração de equilíbrio é de 3064 ppm (a 280 °C). A concentração de CO obtida a esta temperatura e sem gradiente de pressão foi de 4167 ppm, que é cerca de 45% superior à alcançada com o reactor de membrana. De realçar que é mais fácil analisar o efeito da membrana depois de se ter atingido o equilíbrio, pois nessas condições apenas existe o efeito do gradiente de pressão entre as superfícies da membrana, provocado pelo aumento da pressão na alimentação. Antes de se atingir o equilíbrio, o aumento de pressão na alimentação origina 2 efeitos que contribuem simultaneamente para o aumento da conversão de CO: o gradiente de pressão entre as superfícies da membrana e o próprio aumento de pressão, que afecta positivamente a velocidade da reacção. Nestas circunstâncias, torna-se mais difícil quantificar o efeito da membrana. Importa salientar que para se atingirem valores de concentração de CO desejáveis para utilização nas células de combustível (cerca de 100 ppm), seria conveniente aumentar a área de permeação.

5. Conclusões

Neste trabalho avaliou-se o desempenho de dois catalisadores promissores para a reacção de WGS: CuO/ZnO/Al₂O₃ e Au/CeO₂, verificando-se uma maior actividade do catalisador à base de Au para as condições operatórias usadas. Contudo, a temperaturas mais baixas (150-200 °C), este tipo de catalisador apresenta uma maior instabilidade comparativamente ao de Cu/ZnO/Al₂O₃. Consequentemente, conclui-se que a escolha do catalisador com melhor desempenho está dependente da gama de temperaturas a usar: a temperaturas mais altas (250 °C e 300 °C), o catalisador de Au/CeO₂ será mais apropriado (maior actividade e estabilidade); a temperaturas mais baixas, devido à desactivação sofrida pelo catalisador de Au/CeO₂, o catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ será o mais indicado (apesar de menos activo).

Os resultados experimentais obtidos para a avaliação das resistências na partícula de catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃ demonstraram que, para as várias gamas de tamanhos de partículas compreendidas entre 180-500 µm, a conversão se manteve constante, pelo que se concluiu que a resistência à transferência de massa interna é desprezável nesta gama.

Os resultados experimentais obtidos para a avaliação das resistências externas à transferência de massa demonstraram que, para caudais de alimentação superiores a 140 mL_N·min⁻¹ (com um tempo de contacto constante: $W_{cat.}/F^{\circ} = 0,4 \text{ g}_{cat}\cdot\text{h}\cdot\text{cm}^{-3}$), a resistência no filme é desprezável. O valor de velocidade superficial escolhido para o posterior estudo da cinética da reacção de WGS foi de 0,094 m·s⁻¹.

Através do estudo da cinética da reacção de WGS, verifica-se que os 2 modelos de Langmuir-Hinselwood seleccionados (LH1 e LH2) ajustam melhor os resultados experimentais face ao modelo Redox (R), todos eles vulgarmente empregues para descreverem a cinética desta reacção, mesmo com outros tipos de catalisadores. A energia de activação obtida pelo modelo que se revelou mais adequado (LH2) foi de $5,40 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, sendo o parâmetro pré-exponencial de Arrhenius de $7,48 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}_{cat}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

A permeabilidade do H₂ na membrana de Pd-Ag é descrita pela lei de Sievert's com $n = 0,5$. Observou-se também que a dependência da

permeabilidade em função da temperatura obedece à lei de Arrhenius, obtendo-se a seguinte expressão:

$$Pe = \exp\left(\frac{-2,399}{T} - 14,767\right) \quad (20)$$

e cujos parâmetros estão em conformidade com o que se encontrou na literatura.

Avaliando o desempenho do reactor de membrana Pd-Ag na reacção de WGS, verifica-se que para o gradiente de pressão parcial de hidrogénio máximo testado (0,54 bar), a conversão de CO obtida (93,9% a 280 °C), é superior à conversão de equilíbrio termodinâmico e, conseqüentemente, à obtida quando o gradiente de pressão entre as superfícies da membrana é nulo (reactor de leito fixo convencional). As correspondentes concentrações de CO à saída do reactor, para gradiente de pressão entre as superfícies da membrana máximo e nulo, foram de 2872 ppm e 4167 ppm respectivamente, o que representa uma melhoria de cerca de 45%. A correspondente concentração de CO no equilíbrio é de 3064 ppm (superior a 2872 ppm), pelo que se conclui que o uso do reactor de membrana de Pd-Ag na reacção de WGS foi vantajoso, embora ainda se tenham obtido concentrações elevadas.

6. Referências

- [1] Ruettinger, W.; Ilinich, O.; Farrauto, R.J. (2003); A new generation of water gas shift catalysts for fuel cell applications; *Journal of Power Sources*, 118, 61-65.
- [2] Ghenciu, A.F. (2002); Review of fuel processing catalysts for hydrogen production in PEM fuel cell systems; *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 389-399.
- [3] Ladebeck, J.R.; Wagner, J.P. (2003); *Catalyst development for water-gas shift*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester.
- [4] Kumar, P.; Akpan, E.; Ibrahim, H.; Aboudheir, A.; Idem, R. (2008); Kinetics and Reactor Modeling of a High Temperature Water-Gas Shift Reaction (WGS) for Hydrogen Production in a Packed Bed Tubular Reactor (PBTR); *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 4086-4097.
- [5] Trimm, D.L. (2005); Minimisation of carbon monoxide in a hydrogen stream for fuel cell application; *Applied Catalysis A: General*, 296, 1-11.
- [6] Burch, R. (2006); Gold catalyst for pure hydrogen production in the water-gas shift reaction: activity, structure and reaction mechanism; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8, 5483-5500.
- [7] Cameron, D.; Holliday, R.; Thompson, D. (2003); Gold's future role in fuel cell systems; *Journal of Power Sources*, 118, 298-303.
- [8] Aystuy, J.L.; Ortiz, M.A.G.; Marcos, J.A.G.; Aranzabal, A.; Velasco, J.R.G. (2005); Kinetics of the Low-Temperature WGS Reaction over a CuO/ZnO/Al₂O₃ Catalyst.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 41-50.

- [9] Tosti, S.; Adrover, A.; Basile, A.; Bettinali, L.; Borgognoni, F.; Chiaravalloti, F.; Galluci, F. (2006); Long-term tests of Pd-Ag thin wall permeator tube; *Journal of Membrane Science*, 284, 393-397.
- [10] Tosti, S.; Adrover, A.; Basile, A.; Camilli, V.; Chiappetta, G.; Violante, V. (2003); Characterization of thin wall Pd-Ag rolled membranes; *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 105-112.
- [11] Ginés, M.J.L.; Amadeo, N.; Laborde, M.; Apesteguía, C.R. (1995); Activity and structure sensitivity of the water-gas shift reaction over Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts; *Applied Catalysis A: General*, 131, 283-296.
- [12] Leppelt, R.; Shumacher, B.; Plzak, V.; Kinne, M.; Behm, R.J. (2006); Kinetics and mechanism of the low temperature water-gas shift reaction on Au/CeO₂ catalysts in an idealized reaction atmosphere; *Journal of Catalysis*, 244, 137-152.
- [13] Akpan, E.; Akande, A.; Aboudheir, A.; Ibrahim, H.; Idem, R. (2007); Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor; *Chemical Engineering Science*, 62, 3112-3126.
- [14] Froment, G.F.; Bischoff, K.B. (1979); *Chemical reactor analysis and design*, New York: Wiley.
- [15] Mendes, D.; Garcia, H.; Silva, V.B.; Mendes, A.; Madeira, L.M.; Comparison of Nano-Sized Gold-based and Copper-based Catalysts for the Low Temperature Water-Gas Shift Reaction; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, in press.

- [16] Mendes, D.; Zhengh, J-M.; Garcia, H.; Silva, V.B.; Mendes, A.; Madeira, L.M. (2007); Experimental Evaluation of Water-Gas Shift Catalysts for Membrane Reactor Applications; *Proceedings of International Conference of Catalysis in Membrane Reactors*, Kolkota (India), 56-58.
- [17] Brandão, L.; Fritsch, D.; Madeira, L.M.; Mendes, A. (2004); Kinetics of propylene hydrogenation on nanostructured palladium clusters; *Chemical Engineering Journal*, 103, 89-97.
- [18] Perry, R H.; Green, D.W. (1977); *Perry's Chemical Engineering Handbook*, McGraw-Hill: New York.
- [19] Walas, S.M. (1990); *Chemical Process Equipment*, Butterworth-Heinemann: MA.
- [20] Smith, J.M.; Ness, H.C.V.; Abbott, M.M. (1996); *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill: New York.
- [21] Fogler, H.S. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*; Prentice Hall: Englewood, Cliffs, NJ.

ANEXO

1. Curvas de calibração

As curvas de calibração usadas nos vários ensaios catalíticos foram as seguintes:

$$\text{Área}_{CO} \text{ (V/min)} = 0,057 x_{CO} \text{ (\%)} - 0,003 \quad (R^2 = 0,999) \quad (21)$$

$$\text{Área}_{CO_2} \text{ (V/min)} = 0,068 x_{CO_2} \text{ (\%)} - 0,008 \quad (R^2 = 0,999) \quad (22)$$

$$\text{Área}_{N_2} \text{ (V/min)} = 0,056 x_{N_2} \text{ (\%)} + 0,024 \quad (R^2 = 0,999) \quad (23)$$

2. Estudo cinético da reacção de *Water-Gas Shift*

A relação entre a conversão de CO em função do tempo de contacto para cada temperatura (através da qual por derivada é obtida $-r_{CO}$) é obtida por regressão não linear a partir dos dados indicados na figura 7, as quais são traduzidas pelas expressões abaixo indicadas:

$$X_{180^{\circ}\text{C}} = \frac{1,17 \times 10^6 \cdot (W/F_{CO})}{6,78 \times 10^7 + (W/F_{CO})} \quad (24)$$

$$X_{200^{\circ}\text{C}} = \frac{4,75 \times 10^6 \cdot (W/F_{CO})}{1,29 \times 10^8 + (W/F_{CO})} \quad (25)$$

$$X_{230^{\circ}\text{C}} = \frac{2,1 \cdot (W/F_{CO})}{24,36 + (W/F_{CO})} \quad (26)$$

$$X_{250^{\circ}\text{C}} = \frac{3,2 \cdot (W/F_{CO})}{28,76 + (W/F_{CO})} \quad (27)$$

$$X_{300^{\circ}\text{C}} = \frac{1,53 \cdot (W/F_{CO})}{6,71 + (W/F_{CO})} \quad (28)$$

as quais revelaram os melhores ajustes aos dados experimentais, de entre o tipo de curvas disponível no software usado (Sigma-plot).

A qualidade dos respectivos ajustes não lineares, para diferentes temperaturas, pode ser observado na tabela 5, e visualmente na figura 7.

Tabela 5. Coeficientes de correlação dos ajustes não lineares da conversão de CO em função do tempo de contacto para diferentes temperaturas (dados experimentais na figura 7).

Conversão	R ²
$X_{180\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,9830
$X_{200\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,9948
$X_{230\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,9965
$X_{250\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,9972
$X_{300\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,9986

As respectivas velocidades experimentais ($-r_{CO,obs}$), a cada temperatura, são dadas pelas expressões seguintes:

$$\frac{dX_{180^{\circ}\text{C}}}{d(W/F_{CO^{\circ}})} = -r_{CO,obs\ 180\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{7,98 \times 10^{13}}{[6,78 \times 10^7 + (W/F_{CO^{\circ}})]^2} \quad (29)$$

$$\frac{dX_{200^{\circ}\text{C}}}{d(W/F_{CO^{\circ}})} = -r_{CO,obs\ 200\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{6,13 \times 10^{14}}{[1,29 \times 10^8 + (W/F_{CO^{\circ}})]^2} \quad (30)$$

$$\frac{dX_{230^{\circ}\text{C}}}{d(W/F_{CO^{\circ}})} = -r_{CO,obs\ 230\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{53,09}{[24,36 + (W/F_{CO^{\circ}})]^2} \quad (31)$$

$$\frac{dX_{250^{\circ}\text{C}}}{d(W/F_{CO^{\circ}})} = -r_{CO,obs\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{93,60}{[28,76 + (W/F_{CO^{\circ}})]^2} \quad (32)$$

$$\frac{dX_{300^{\circ}\text{C}}}{d(W/F_{CO^{\circ}})} = -r_{CO,obs\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}} = \frac{10,28}{[6,71 + (W/F_{CO^{\circ}})]^2} \quad (33)$$

3. Avaliação da resistência à transferência de massa na partícula de catalisador

A resistência à transferência de massa na partícula de catalisador (difusão nos poros) pode ser avaliada através da expressão (11), onde:

$r_c = 1,775 \times 10^{-4}$ m (condições mais drásticas, ou seja, correspondente ao maior diâmetro das partículas de catalisador dentro da gama de tamanho seleccionada - $d_p = 355 \mu\text{m}$).

Na tabela 6 estão apresentados vários valores para a massa volúmica do catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃.

Tabela 6 - Massa volúmica do catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ em função da temperatura [18]

T (°C)	ρ_c (g·m ⁻³)
180	$1,144 \times 10^6$
200	$1,135 \times 10^6$
230	$1,120 \times 10^6$
250	$1,110 \times 10^6$
300	$1,085 \times 10^6$

A difusividade mássica efectiva para um sistema multicomponente pode ser calculada através da expressão abaixo indicada [4]:

$$D_{ef} = \frac{D_{com} \varepsilon}{\tau} \quad (34)$$

onde D_{ef} é a difusividade mássica efectiva, D_{com} é a difusividade combinada, ε é a porosidade do leito e τ é o factor de tortuosidade.

na qual:

$$\varepsilon = 0,5. \quad [4]$$

$$\tau = 8. \text{ [4]}$$

A difusividade combinada pode ser calculada através do método de Wilke [18]:

$$D_{\text{com}} = \left[\frac{y_{H_2O}^\circ}{D_{H_2O/CO}} + \frac{y_{H_2}^\circ}{D_{H_2/CO}} + \frac{y_{CO_2}^\circ}{D_{CO_2/CO}} \right]^{-1} \quad (35)$$

As fracções molares (na alimentação) são as seguintes:

$$y_{H_2O}^\circ = 0,3478$$

$$y_{H_2}^\circ = 0,2870$$

$$y_{CO_2}^\circ = 0,1016$$

As difusividades binárias presentes na equação anterior ($D_{H_2O/CO}$, $D_{H_2/CO}$, $D_{CO_2/CO}$) são obtidas através da equação de Fuller-Schettler-Giddings [18]:

$$D_{AB} = \frac{0,001 T^{1,75} M_{AB}^{0,5}}{P [(\sum V)_A^{1/3} + (\sum V)_B^{1/3}]^2} \quad (36)$$

As respectivas massas molares ($M_{H_2O/CO}$, $M_{H_2/CO}$, M_{CO/CO_2}) são obtidas através da soma do produto entre a fracção molar (na alimentação) e a massa molar dos respectivos componentes, através da expressão seguinte:

$$M_{AB} = y_A^\circ M_A + y_B^\circ M_B \quad (37)$$

A concentração de CO á superfície do catalisador ($C_{CO,s}$) é obtida através da equação dos gases ideais:

$$C_{CO,s} = \frac{p_{CO,s}}{RT} \quad (38)$$

com $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [18]

A pressão parcial de CO à superfície do catalisador é obtida através da pressão total na alimentação ao reactor:

$$p_{CO,s} = y_{CO} \circ P \quad (39)$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

As velocidades experimentais obtidas em função do tempo de contacto, para cada temperatura, encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 - Velocidades experimentais obtidas

T (°C)	W/F_{CO} ($\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$-r_{CO,obs}$ ($\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
180	8,5	$1,73 \times 10^{-2}$
180	10,6	$1,73 \times 10^{-2}$
180	12,8	$1,73 \times 10^{-2}$
200	4,3	$3,68 \times 10^{-2}$
200	6,4	$3,68 \times 10^{-2}$
200	8,5	$3,68 \times 10^{-2}$
200	10,6	$3,68 \times 10^{-2}$
200	12,8	$3,68 \times 10^{-2}$
230	2,1	$7,56 \times 10^{-2}$
230	4,3	$6,48 \times 10^{-2}$
230	10,6	$4,33 \times 10^{-2}$
230	12,8	$3,85 \times 10^{-2}$
250	2,1	$9,81 \times 10^{-2}$
250	4,3	$8,60 \times 10^{-2}$
250	6,4	$7,58 \times 10^{-2}$
250	8,5	$6,74 \times 10^{-2}$
300	2,1	$1,32 \times 10^{-1}$
300	4,3	$8,55 \times 10^{-2}$
300	6,4	$6,00 \times 10^{-2}$
300	8,5	$4,44 \times 10^{-2}$

4. Avaliação da resistência à transferência de calor na partícula de catalisador

Através da análise de Prater, é possível analisar a resistência à transferência de calor na partícula de catalisador, dada pela expressão (12).

A condutividade térmica efectiva é obtida através da seguinte correlação [19]:

$$\lambda_{ef}/\lambda = 5,5 + 0,05 N_{Re} \quad (40)$$

A condutividade térmica molecular (λ) é obtida tendo em consideração as condutividades térmicas dos vários componentes [18]:

$$\lambda = y_{H_2O} \lambda_{H_2O} + y_{CO_2} \lambda_{CO_2} + y_{CO} \lambda_{CO} + y_{H_2} \lambda_{H_2}$$

As condutividades térmicas dos vários componentes (λ_{CO} , λ_{H_2O} , λ_{CO_2} e λ_{H_2}) são dadas pelas seguintes expressões [18], respectivamente:

$$\lambda_{CO} = \frac{\mu_{CO}}{M_{CO}} \left[1,3 (C_{p,CO}^m - R) + 14644 - \frac{2928,8}{T / T_{c,CO}} \right] \quad (41)$$

$$\lambda_{H_2O} = \frac{\mu_{H_2O}}{M_{H_2O}} \left[1,15 (C_{p,H_2O}^m - R) + 16903,36 - \frac{2928,8}{T / T_{c,H_2O}} \right] \quad (42)$$

$$\lambda_{CO_2} = \frac{\mu_{CO_2}}{M_{CO_2}} \left[1,3 (C_{p,CO_2}^m - R) + 14644 - \frac{2928,8}{T / T_{c,CO_2}} \right] \quad (43)$$

$$\lambda_{H_2} = \frac{\mu_{H_2}}{M_{H_2}} \left[1,3 (C_{p,H_2}^m - R) + 14644 - \frac{2928,8}{T / T_{c,H_2}} \right] \quad (44)$$

onde λ_i é a condutividade térmica do componente i ($i = CO, H_2O, H_2, CO_2$), $C_{p,i}^m$ é a capacidade calorífica molar do componente i , R é a constante dos

gases perfeitos, T é a temperatura absoluta e $T_{c,i}$ é a temperatura crítica do componente i .

O número de Reynolds é dado pela seguinte expressão [18]:

$$N_{Re} = \frac{V \rho}{\mu \Psi a} \quad (45)$$

onde, $\Psi = 0,91$ (constante, independente da temperatura) [18]

O respectivo valor da área equivalente “a” é dado pela seguinte expressão [18]:

$$a = \frac{6 (1 - \varepsilon)}{d_p} \quad (46)$$

onde, $d_p = 0,27 \times 10^{-3}$ m

A massa volúmica da mistura (ρ) é calculada da seguinte forma [20]:

$$\rho = \rho_{molar} \cdot M \quad (47)$$

A massa molar da mistura (M) é calculada através do produto entre as fracções molares de cada componente e a respectiva massa molar [18]:

$$M = y_{H_2O} M_{H_2O} + y_{CO_2} M_{CO_2} + y_{CO} M_{CO} + y_{H_2} M_{H_2} \quad (48)$$

A massa volúmica molar da mistura é obtida através da seguinte expressão [20]:

$$\rho_{molar} = \frac{P}{R T Z} \quad (49)$$

$P = 1$ atm

O factor Z é obtido através da seguinte expressão [20]:

$$Z = \frac{1 + B'P}{RT} \quad (50)$$

com $B' = -29,71$

A viscosidade da mistura μ é obtida tendo em consideração a viscosidade dos vários componentes puros [18]:

$$\mu = y_{H_2O} \mu_{H_2O} + y_{CO_2} \mu_{CO_2} + y_{CO} \mu_{CO} + y_{H_2} \mu_{H_2} \quad (51)$$

onde as viscosidades dos componentes puros constam da tabela 8.

A velocidade superficial (para um caudal F° na alimentação ao reactor) é obtida através da seguinte equação:

$$v = \frac{F^\circ}{A_s} \quad (52)$$

A área da secção recta do reactor é calculada da seguinte forma:

$$A_s = \frac{\pi d^2}{4} \quad (53)$$

$$d = 6 \times 10^{-3} \text{ m.}$$

O calor da reacção de WGS é obtido pela seguinte expressão [20]:

$$\Delta H_r = \Delta H_o + R \int (\sum n_i \frac{C_{pi}}{R}) dT \quad (54)$$

$$T_o = 298 \text{ K}$$

$$\Delta H_o = -4,12 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ [16]}$$

A capacidade calorífica de cada componente (assumindo gás ideal) é obtida através da seguinte expressão [20]:

$$\frac{C_{pi}^m}{R} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (55)$$

Na tabela 8 estão representados os valores de viscosidade dos vários componentes puros obtidos na literatura.

Tabela 8 - Viscosidades dos componentes puros [18]

T (°C)	μ_{H_2O} (Pa.s)	μ_{CO_2} (Pa.s)	μ_{CO} (Pa.s)	μ_{H_2} (Pa.s)
180	$1,55 \times 10^{-5}$	$2,18 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$	$1,18 \times 10^{-5}$
200	$1,60 \times 10^{-5}$	$2,25 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^{-5}$
230	$1,70 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$	$2,60 \times 10^{-5}$	$1,25 \times 10^{-5}$
250	$1,80 \times 10^{-5}$	$2,45 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-5}$
300	$2,00 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^{-5}$	$2,90 \times 10^{-5}$	$1,35 \times 10^{-5}$

A fracção molar da alimentação (para todos os ensaios catalíticos que envolvem a reacção de WGS) está ilustrada na tabela 9:

Tabela 9 - Fracção molar da alimentação ao reactor

Componente (i)	Fracção molar na alimentação (y_i)
CO	$4,700 \times 10^{-2}$
H ₂ O	$3,478 \times 10^{-1}$
H ₂	$2,870 \times 10^{-1}$
N ₂	$2,166 \times 10^{-1}$
CO ₂	$1,016 \times 10^{-1}$

Na tabela 10 é possível observar os vários parâmetros usados para o cálculo da capacidade calorífica molar dos respectivos componentes.

Tabela 10 - Parâmetros usados no cálculo da capacidade calorífica molar dos respectivos componentes [20]

Componente	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>
H ₂ O	3,47	$1,45 \times 10^{-3}$	-	$1,21 \times 10^4$
CO ₂	5,46	$1,04 \times 10^{-3}$	-	$-1,16 \times 10^5$
H ₂	3,25	$0,42 \times 10^{-3}$	-	$8,30 \times 10^3$
CO	3,38	$0,56 \times 10^{-3}$	-	$-3,10 \times 10^3$

5. Avaliação da resistência à transferência de massa no filme

A resistência à transferência de massa externa pode ser avaliada através da expressão (13).

$$C_{CO,b} = C_{CO,s} \text{ (onde } C_{CO,s} \text{ dado pela equação (38))}$$

O coeficiente de transferência de massa (k_c) é obtido através da seguinte expressão [4]:

$$J_D = \frac{k_c}{V} N_{Sc}^{2/3} \quad (56)$$

em que a velocidade superficial (v) é obtida pela equação (52)

Por sua vez, o número de Schmidt é calculado pela seguinte expressão [18]:

$$N_{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_{ef}} \quad (57)$$

onde μ , ρ e D_{ef} são obtidos através das expressões (51), (47) e (34), respectivamente.

O factor J_D pode ser determinado através da expressão abaixo indicada [18]:

$$J_D = 0,91 \Psi N_{Re}^{-0,51} \quad (58)$$

onde N_{Re} é obtido pela equação (45), com:

$$\Psi = 0,91 \text{ (constante, independente da temperatura) [18]}$$

6. Avaliação da resistência à transferência de calor no filme

A resistência à transferência de calor no filme pode ser avaliada através da expressão(14).

onde o comprimento do leito catalítico é o seguinte: $L = 0,036$ m.

O coeficiente de transferência de calor (h) é calculado através da correlação seguinte [4]:

$$J_H = J_D = \frac{h}{C_p^w v \rho} N_{Pr}^{2/3} \quad (59)$$

onde j_D , v , e ρ são dados pelas expressões (58), (52) e (47), respectivamente.

A capacidade calorífica mássica da mistura é obtida através da seguinte expressão [20]:

$$C_p^w = \frac{C_p^m}{M} \quad (60)$$

onde M é obtido através da expressão (48).

A capacidade calorífica molar é calculada através da seguinte expressão [18]:

$$C_p^m = y_{H_2O} C_{p_{H_2O}}^m + y_{CO_2} C_{p_{CO_2}}^m + y_{CO} C_{p_{CO}}^m + y_{H_2} C_{p_{H_2}}^m \quad (61)$$

onde $C_{p_{H_2O}}^m$, $C_{p_{CO_2}}^m$, $C_{p_{CO}}^m$ e $C_{p_{H_2}}^m$ são obtidos através da expressão (55).

O número de Prandtl, necessário na equação (59), é dado pela seguinte expressão [4]:

$$N_{Pr} = \frac{C_p^w \mu}{\lambda} \quad (62)$$

onde C_p^w , μ e ρ são obtidos através das expressões (60), (51) e (47), respectivamente.

7. Pressões parciais dos vários componentes usados nos modelos cinéticos LH1, LH2 e R

As pressões parciais de cada componente usadas nas expressões de velocidade dos modelos cinéticos (LH1, LH2 e R), são calculadas recorrendo á seguinte expressão [21]:

$$p_i = p_i^\circ - n_i \cdot p_{CO}^\circ \cdot X \quad , (i = CO, H_2O, H_2, CO_2) \quad (63)$$

$$(n_{CO} = n_{H_2O} = -1 ; n_{CO_2} = n_{H_2} = 1)$$

onde n_i é o coeficiente estequiométrico do componente i , p_i° é a pressão parcial do componente i na alimentação e X é a conversão experimental de CO.

As pressões parciais de cada componente na alimentação são calculadas através da expressão abaixo:

$$p_i^\circ = y_i^\circ \cdot P \quad , (i = CO, H_2O, H_2, CO_2) \quad (64)$$

O valor da pressão total (P) usada foi de 1 atm.