

AValiação de $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ APLICÁVEL A REFORMA DE METANO EM PROCESSO COM RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

Renato D. Barbosa^{1,2}, Pedro H.L.N.A. Santos^{1,2}, Gilberto G. Cortez²,
Gilberto M. da Cruz¹, José A.J. Rodrigues^{1*}

¹ Laboratório Associado de Combustão e Propulsão, INPE, Cachoeira Paulista-SP, Brasil

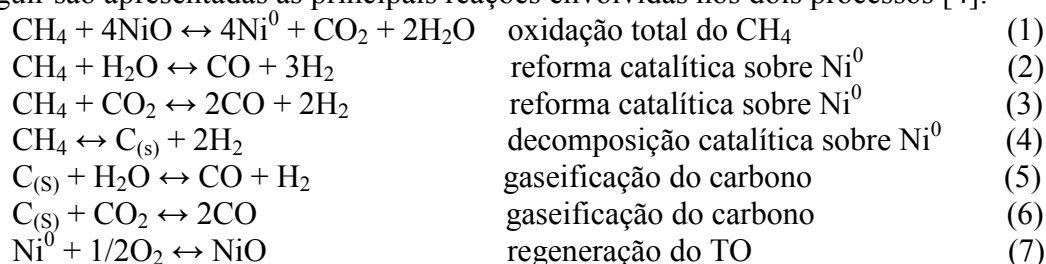
² Departamento de Engenharia Química, EEL-USP, Lorena-SP, Brasil

*jajr@lcp.inpe.br

Introdução

Na busca por fontes limpas de energia, os processos de combustão com recirculação química CLC (“*Chemical-Looping Combustion*”) e reforma com recirculação química CLR (“*Chemical-Looping Reforming*”) passaram a ser investigados. CLC e CLR são processos químicos para oxidação de hidrocarbonetos gasosos que utilizam óxidos metálicos, chamados transportadores de oxigênio (TO), para transferir oxigênio do ar atmosférico ao combustível, evitando-se o contato direto do combustível com ar. Os TOs, cujo desenvolvimento é a chave para a viabilização industrial destes processos, são compostos por óxidos metálicos na forma de pó fino e circulam continuamente entre dois reatores de leito fluidizado (reator de ar e reator de combustível), sofrendo sucessivos ciclos de redução e oxidação [1, 2]. Os processos se diferenciam com relação aos produtos, no CLC objetiva-se a geração de energia (calor), através da oxidação completa do combustível, neste caso o metano ($\text{CH}_4 + 4\text{Me}_x\text{O}_y \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$), permitindo fácil separação da água por condensação. O CLC apresenta vantagens em relação aos demais processos de captura de CO_2 , dispensando processos complexos para separação gasosa, economizando assim energia, além do fato de não gerar gases do tipo NO_x [3]. No CLR, a oxidação do combustível é parcial ($\text{CH}_4 + \text{Me}_x\text{O}_y \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{Me}_x\text{O}_{y-1}$). A mistura gerada no CLR, gás de síntese ($\text{H}_2 + \text{CO}$), é o principal intermediário na produção de hidrogênio molecular, o qual tem crescente importância como reagente industrial e fonte de energia limpa. O gás de síntese pode também ser utilizado como reagente químico na produção de hidrocarbonetos através de reações de Fischer-Tropsch.

A seguir são apresentadas as principais reações envolvidas nos dois processos [4]:



O principal objetivo deste trabalho compreende a investigação da condição de síntese do transportador e das condições de operação em testes reacionais em reator de leito fixo, visando a otimização da produção de H_2 e a diminuição ou eliminação da formação de depósito de carbono (reação 4).

Procedimento Experimental

O TO foi preparado por impregnação incipiente, em etapas sucessivas, de uma alumina gama (SASOL, Puralox NWA-155) com solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado (VETEC), visando obter um material 8% m/m $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Após secagem a 150°C e calcinação sob fluxo de ar a 1000°C , o mesmo foi caracterizado por diferentes técnicas. A análise por DRX indicou as fases aluminato de níquel e delta alumina ($\text{NiAl}_2\text{O}_4/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), não sendo observada a presença da fase cristalina NiO segregada. Em testes reacionais, realizados em reator de leito fixo, o TO foi submetido a sucessivos ciclos redox, constituídos por uma etapa de redução e outra de oxidação, separadas por um período de gás inerte. Os produtos da reação foram analisados por Espectrometria de Massas (EM) e Cromatografia Gasosa (CG).

Resultados e Discussão

A seguir, são apresentados os resultados de ciclos representativos (relativamente estáveis), quando o tempo da etapa de redução foi diminuído de 6 para 3 min, utilizando uma mistura reacional de 10% v/v CH₄/Ar e 20% v/v O₂/Ar, 50 mL/min a 950°C:

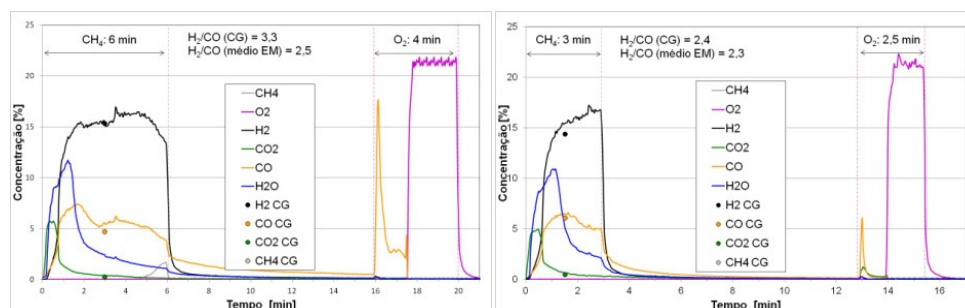


Figura 1. Influência da diminuição do tempo na etapa de redução durante o 5º ciclo de reação redox.

Como pode ser observado na Figura 1, o TO, após cinco ciclos, apresenta seletividade para produção de CO e H₂ (processo CLR). No entanto, no início de cada ciclo existe a formação de CO₂ e H₂O (processo CLC). Em DRX, realizado no TO após os testes reacionais, foi observado o surgimento da fase cristalina NiO segregada, evidenciando instabilidade estrutural. A fase NiO é mais reativa do que NiAl₂O₃, o que leva a crer ser a fase NiO a responsável pela oxidação completa do combustível (processo CLC) [1, 2]. A diminuição do tempo na etapa de redução diminui a formação do depósito de carbono, evidenciada pela liberação de CO e CO₂ no início da etapa de oxidação ($C_{(s)} + 1/2O_2 \leftrightarrow CO$ ou $C_{(s)} + O_2 \leftrightarrow CO_2$). A figura a seguir, apresenta os resultados obtidos com a adição de H₂O (5% H₂O e 10% CH₄ em Argônio) ou CO₂ (5% CO₂ e 10% CH₄ em Argônio) mantendo-se 20% O₂ em Argônio, 50 mL/min a 950°C:

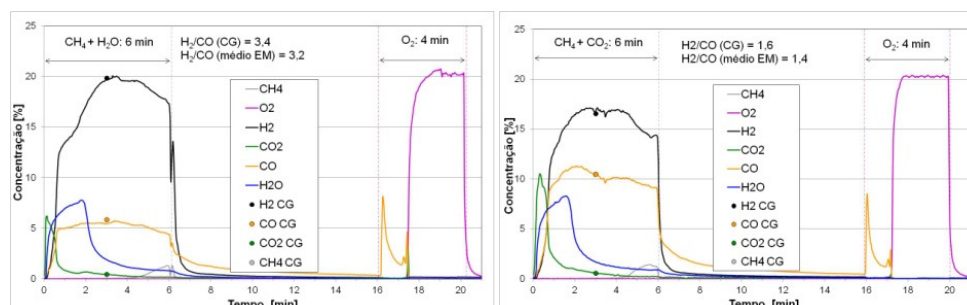


Figura 2. Influência da adição, à mistura reacional, de H₂O ou CO₂, respectivamente, durante o 5º ciclo.

Constata-se na Figura 2, que a adição de H₂O ou CO₂ ao CH₄ favorece uma alta seletividade a CLR, diminuindo significativamente a formação de depósito de carbono, o que está plenamente de acordo com as reações de 2 a 6. A razão H₂/CO estequiométrica é igual a dois, de acordo com a reação global ($CH_4 + Me_xO_y \leftrightarrow 2H_2 + CO + Me_xO_{y-1}$), desta maneira, pode-se observar nos resultados das Figuras 1 e 2 que esta razão H₂/CO é deslocada para valores maiores com a adição de H₂O e para valores menores com a adição de CO₂.

Conclusões

Os resultados experimentais obtidos deixam evidente que NiAl₂O₄/δ-Al₂O₃, sintetizado neste trabalho, é altamente seletivo à produção de H₂ e CO. A utilização de H₂O ou CO₂ adicionados ao combustível CH₄ diminui drasticamente a formação de depósito de carbono, mantendo a seletividade para a reforma CLR.

Referências

- [1] J. Adánez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayán, L. F. de Diego. *Progress in Energy and Comb. Science*. **2012**, 38, 215-282.
- [2] A. Lyngfelt, M. Johansson, T. Mattisson. *9th Intern. Confer. on Circulating Fluidized Beds*. **2008**, 13-16.
- [3] M. Ishida, H. Jin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **1996**, 35, 2469-2472.
- [4] P. Gayán, L. F. de Diego, F. Garcia-Labiano, J. Adánez, A. Abad, C. Dueso. *Fuel*. **2008**, 87, 2641-2650.