

TRANSPORTADORES DE OXIGENIO $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ APLICÁVEIS A PROCESSOS COM RECIRCULAÇÃO QUÍMICA.

R. D. Barbosa^{1,2}, G. M. da Cruz.¹, P. H. L. N. A. Santos^{1,2}, G. G. Cortez², J. A. J. Rodrigues¹

¹ Instituto Nacional de Pesquisas, Laboratório Associado de Combustão e Propulsão

² Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Dep. de Engenharia Química
E-mail para contato: renatodiasbarbosa@gmail.com

RESUMO – As tecnologias em desenvolvimento, Combustão com Recirculação Química (CLC) e Reforma com Recirculação Química (CLR) mostram-se promissoras para produção de energia limpa. O processo CLC é capaz de produzir calor com intrínseca separação de CO_2 . O processo CLR pode ser usado para produzir H_2 a partir do gás de síntese gerado. Os sistemas CLC e CLR consistem de dois reatores de leito fluidizado interconectados, um de combustível e outro de ar, pelos quais circula um fluxo contínuo de transportadores de oxigênio (TO). O TO, constituído por óxido metálico, é responsável por transferir oxigênio do ar ao combustível, evitando o contato direto entre os dois gases. Tais processos permitem a oxidação completa e/ou parcial de combustíveis gasosos sem que os produtos estejam misturados a N_2 , O_2 ou NO_x . Neste trabalho foi realizada a síntese de TOs constituídos de diferentes teores $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, caracterizações por diferentes técnicas e testes reacionais por TGA e em reator de leito fixo. Os TOs foram avaliados com diferentes tempos de redução, utilizando metano como combustível modelo, com e sem adição de CO_2 e/ou H_2O à mistura reacional. Os TOs mostraram-se seletivos à reforma do combustível produzindo preferencialmente CO e H_2 .

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, avanços significativos foram alcançados no entendimento relativo às mudanças climáticas provocadas pelo aquecimento global. Sabe-se que as emissões dos gases estufa, entre eles, CO_2 , CO , NO_x , SO_x e CH_4 são os principais causadores do aquecimento global. O dióxido de carbono figura entre os mais nocivos, devido à enorme quantidade em que é liberado para a atmosfera a partir da utilização de combustíveis de origem fóssil. Segundo estimativas, a concentração de CO_2 na atmosfera terrestre passou de 280 ppm, no período anterior à industrialização, para 390 ppm em 2010, significando um acréscimo de 39% (Adanez *et al.*, 2012). A indiscriminada emissão de gases estufa tem sido foco de grandes discussões e tentativas de acordos de redução em conferências internacionais tais como: a conferência da ONU sobre o meio ambiente em Estocolmo em 1972, Suécia; ECO-92 em 1992, Brasil; Protocolo de Kyoto em 1997, Japão; e Rio+20 em 2012, Brasil.

Por outro lado a sociedade moderna enfrenta grandes problemas relacionados à questão energética, tendo em vista que o consumo de energia é crescente, devido ao crescimento da

produção industrial, necessidades de transporte, iluminação, aquecimento, refrigeração, além do uso de diversos equipamentos eletrônicos considerados indispensáveis ao estilo de vida moderno. Através de cálculos baseados no atual ritmo de crescimento mundial, o Departamento de Energia Americano estima que a demanda mundial de energia cresça de 462 quatrilhões de BTU em 2005 para 690 quatrilhões de BTU em 2030 (Fan e Li, 2010).

Enquanto isso, a maior parte da matriz energética primária mundial continua a ser de origem fóssil, não renovável e conseqüentemente limitada, segundo dados da BP[®], sendo composta principalmente por 33% petróleo, 29% carvão mineral e 23% gás natural. No Brasil, a matriz energética se diferencia da mundial, tendo como índices: 44% petróleo, 35% hidroelétricas, 9% gás natural e 5% carvão mineral (British Petroleum, 2013).

O gás natural é um produto abundante em todo o planeta, sua composição varia em cada região, consistindo em grande parte de metano, juntamente a etano e propano, observando-se também a presença de CO₂ e H₂S em algumas regiões. Outra importante fonte de metano é o biogás, gerado pela decomposição de matéria orgânica, o qual é composto majoritariamente por CH₄ (55-65%) e CO₂ (30-45%).

Dentro deste contexto, destacam-se os processos de combustão com recirculação química e reforma com recirculação química, que visam a oxidação de hidrocarbonetos gasosos, para produção de energia ou gás de síntese (CO e H₂), através da ação de um transportador de oxigênio sólido, sem a emissão de gases estufa para a atmosfera.

Combustão e Reforma com Recirculação Química

O processo de combustão com recirculação química (CLC, do inglês “*Chemical-Looping Combustion*”), tem por objetivo a produção de energia (calor) a partir da oxidação completa de hidrocarbonetos gasosos, permitindo a separação do CO₂. O processo de reforma com recirculação química (CLR, do inglês “*Chemical-Looping Reforming*”) realiza a oxidação parcial do combustível, neste caso priorizando a produção de gás de síntese. CLC e CLR funcionam a partir de um sistema composto por dois reatores de leito fluidizado interconectados, reator de ar (RA) e reator de combustível (RC), por onde circulam transportadores de oxigênio sólidos. A seletividade de cada transportador de oxigênio (TO) é um dos principais fatores que diferenciam CLC de CLR, tendo em vista que ambos operam com configurações de processo semelhantes. O TO, composto por óxido metálico na forma de pó fino, é responsável por transferir oxigênio do ar ao combustível, evitando o contato direto entre combustível e ar por diferentes propósitos. Uma circulação constante de TOs ocorre entre os dois reatores de leito fluidizado (RA e RC), sofrendo sucessivos ciclos de redução e oxidação (Santos *et. al.*, 2013).

No processo CLC, CO₂ puro pode ser facilmente separado de H₂O através do resfriamento do efluente do sistema reacional, podendo ser armazenado geologicamente ou ainda ser usado como reagente em outros processos industriais. Esta é a principal vantagem da combustão CLC em relação às demais tecnologias para captura de CO₂, possibilitando a captura e armazenamento geológico de CO₂ de maneira eficiente e a baixo custo, pois não existe a necessidade de unidades

secundárias para separação, principalmente de NO_x e N_2 , evitando perdas de energia e aumentos de custos de produção. Estudos preliminares de viabilidade sugerem que o CLC é um processo de combustão promissor, entretanto, a aplicação deste processo em escala industrial depende, efetivamente, do desenvolvimento de TOs com alto desempenho e estabilidade (Fan e Li, 2010).

Mais de 700 combinações de materiais já foram testadas como TOs em processos CLC e CLR (Adanez *et al*, 2012). As pesquisas investigaram o uso de metais de transição, com destaque para Fe, Cu e Ni. O Fe, seletivo a CLC, apesar de ter “baixo custo” apresenta baixa reatividade. O cobre apresenta-se vantajoso, pelo fato de liberar energia, reação exotérmica durante a redução e também durante a oxidação, operando em CLC; entretanto, por apresentar baixo ponto de fusão e os processos operarem em temperaturas elevadas, este metal apresenta limitações. O níquel mostra-se vantajoso, apresentando alta reatividade com conversões próximas a 100%, resistência a alta temperatura e elevada capacidade de transporte de oxigênio, podendo operar em regime CLC ou CLR. Apesar de não figurar entre os óxidos mais baratos, pode-se empregá-lo na forma suportada, reduzindo significativamente o custo de matérias primas (Fan e Li, 2010; Adanez *et al*, 2012). Os processos CLC e CLR podem ser representados esquematicamente segundo o diagrama apresentado a seguir:

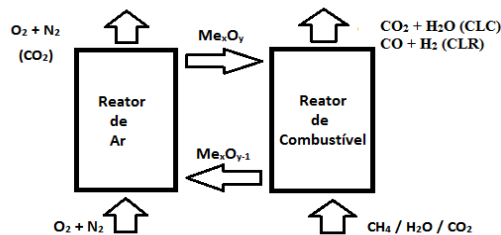
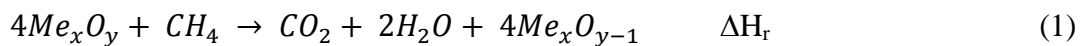


Figura 1 – Esquema de funcionamento dos processos CLC e CLR

As equações a seguir representam as principais reações envolvidas no processo de Combustão CLC:

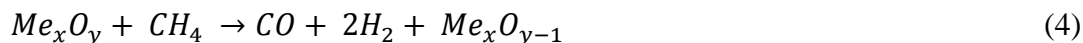


A equação seguinte representa a reação de oxidação completa do metano, ou combustão, equivalente à soma das reações de CLC, sem levar em consideração o transportador de oxigênio:



Levando-se em consideração os produtos das reações, entalpias de combustão e calor gerados nas duas etapas da combustão CLC, pode-se dizer que o processo é semelhante aos convencionais processos de combustão, onde o combustível é queimado em contato direto com ar (Adanez *et al*, 2012). Observa-se também como vantagem deste processo de combustão, a minimização da formação de NO_x , tendo em vista que o combustível é oxidado em atmosfera isenta de nitrogênio, e a reoxidação no reator de ar ocorre sem a presença de metano.

As equações abaixo representam as principais reações envolvidas no processo de reforma CLR:



O processo CLR pode ser comparado ao tradicional processo de oxidação parcial de hidrocarbonetos. No CLR o TO é o responsável pelo fornecimento de oxigênio, evitando-se custos adicionais associados à obtenção de oxigênio puro, necessário no processo de oxidação parcial. Os produtos do processo CLR podem ser usados como reagentes em processos para síntese de hidrocarbonetos, através de reações de Fischer-Tropsch. O gás de síntese é também o principal intermediário na produção de hidrogênio molecular; neste caso a mistura produto do CLR pode ser enviada a um reator de deslocamento gás-água SHIFT ($CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$), aumentando assim a concentração de H_2 . A mistura final segue para processos de purificação por adsorção a pressão modulada (PSA, do inglês “*Pressure Swing Adsorption*”), destilação fracionada ou criogênica, ou ainda separação por membranas permeáveis a hidrogênio, como a membrana de paládio.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção dos TOs, compostos por 2, 4 e 8% m/m de NiO suportado sobre uma alumina ativa, utilizou-se o método de impregnação incipiente por etapas sucessivas. Neste processo, uma gama alumina comercial (SASOL, PURALOX NWA-155), calcinada a 600°C pelo fabricante, foi impregnada com solução aquosa de nitrato de níquel hexahidratado (VETEC), de concentração suficiente para adicionar 2% m/m NiO. Após cada etapa de impregnação, o material foi secado a 130°C por 30 min e calcinado a 550°C, também por 30 min, a fim de decompor o sal precursor. Ao final das etapas de impregnação e decomposição do sal, o material foi submetido a uma calcinação final a 1000°C por 3h.

Os TOs obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas, entre elas difratometria de raios X (DRX) e redução a temperatura programada (RTP). Os difratogramas foram obtidos utilizando um difratômetro de raios X modelo PW1830, marca PHILIPS, com radiação $Cu\ \alpha$, tensão de 45 kV, corrente de 40mA, filtro monocromador de níquel, passo angular de 0,02° no intervalo de medição de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$. As RTPs foram efetuadas em equipamento modelo ChemBET-3000 da marca QUANTACHROME INSTRUMENTS, utilizando 160 mg de amostra, atenuação 16, corrente 150 A e fluxo de 130 mL/min de mistura redutora composta por 5% H_2/N_2 . Os TOs foram submetidos a avaliações reacionais em microbalança termogravimétrica (TGA), modelo *SDT Q600* da marca *TA instruments*, e em reator de leito fixo (RLF). Nos testes reacionais os TOs foram submetidos a sucessivos ciclos de redução e oxidação, constituídos por uma etapa de redução e outra de oxidação, separadas por um período em presença de gás inerte. Os produtos da reação foram analisados por espectrometria de massas (EM) e cromatografia gasosa (CG). As misturas reacionais utilizadas nos ensaios foram dosadas por controladores de fluxo mássico da marca *MKS*, tendo as vazões medidas por bolhmetro e composições aferidas

por CG. Durante os ciclos redox realizados em TGA, objetivou-se analisar o transporte de oxigênio, equivalente à variação da massa e a estabilidade dos TOs. Para tanto, utilizou-se um fluxo de 300 mL/min de mistura redutora composta por 10% v/v CH₄ (redução do TO) e mistura oxidante composta por 20% v/v O₂ (oxidação do TO), ambas com balanço em argônio. No RLF objetivou-se analisar a seletividade dos TOs e capacidade de conversão do combustível entre outros parâmetros; para tal, utilizou-se fluxo de 50 mL/min de misturas redutoras compostas de: 10% CH₄; 5% H₂O adicionado a 10% CH₄ ou 5% CO₂ adicionado a 10% CH₄, sendo a mistura oxidante composta de 20% O₂, todas com balanço em argônio. Na Figura 2 é apresentado um diagrama do sistema utilizado para a avaliação em RLF.

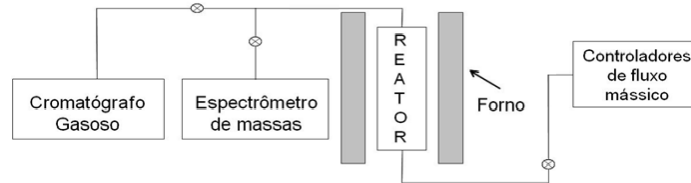


Figura 2 – Diagrama esquemático do sistema de avaliação RLF

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados de DRX:

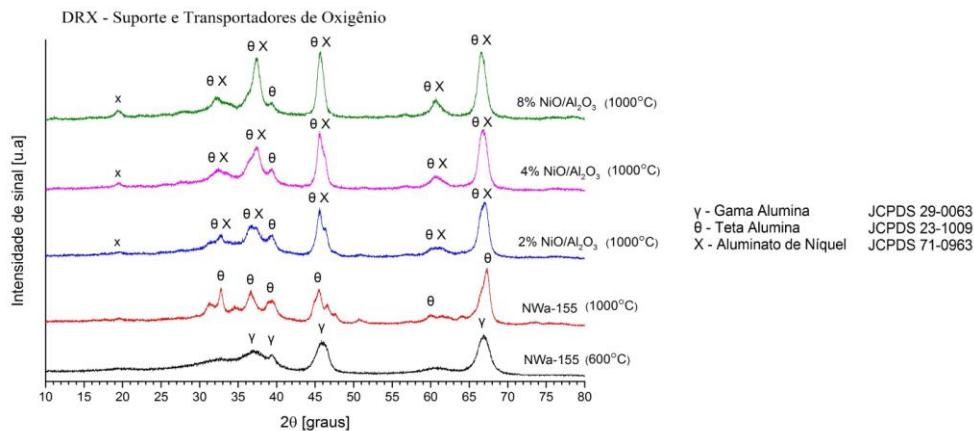


Figura 3 – DRX – Suporte (γ -Al₂O₃) e transportadores de oxigênio

No DRX da alumina PURALOX NWa-155, calcinada a 600°C, observou-se a predominância da fase gama alumina (γ -Al₂O₃), apresentando estrutura cúbica de face centrada. Nos TOs 2, 4 e 8% NiO/ γ -Al₂O₃, calcinados a 1000°C, observou-se a presença de duas fases cristalinas, fase teta alumina (θ -Al₂O₃) e fase aluminato de níquel (NiAl₂O₄). A formação do aluminato de níquel estava prevista, tendo em vista a temperatura empregada e a reatividade da gama alumina. Observa-se em literatura que γ -Al₂O₃ é caracterizada pela estrutura cristalina de espinélio com déficit de cátions, facilitando a difusão dos íons de níquel nas camadas superficiais do suporte durante a calcinação (Li e Chen, 1995).

A seguir são apresentados os resultados de RTP para os TOs sintetizados e para um óxido de níquel mássico obtido pela calcinação de nitrato de níquel a 1000 °C:

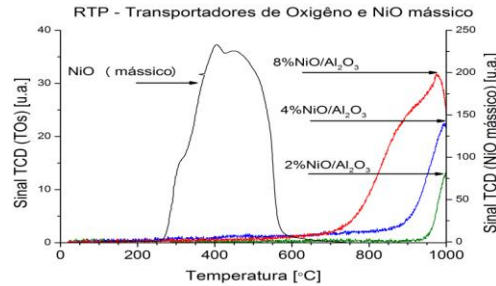


Figura 4 – Temperatura de redução programada – transportadores de oxigênio e NiO mássico

Observa-se que as reduções dos TOs da série níquel ocorrem em temperaturas elevadas e com menor intensidade de sinal (~8 vezes menor) quando em comparação ao NiO mássico. Quanto maior o teor de níquel no TO, menor a temperatura em que se inicia a redução, mais intenso o sinal do detector e maior a largura do pico. O óxido de níquel mássico apresentou redução na faixa de temperatura de 260 a 560°C, com máximo em 400°C. Constatou-se em estudos publicados de RTP com NiO, NiAl₂O₄ e NiO/Al₂O₃, que NiO mássico apresenta redução próxima à temperatura de 220°C e que NiAl₂O₄ mássico se reduz próximo à 790°C e, mesmo quando suportados sobre alumina, diferentes teores de NiO apresentam reduções em temperaturas inferiores a 700°C (Li e Chen, 1995). A diferença entre a temperatura de redução do NiO, observada na literatura e a constatada no ensaio realizado, pode ser atribuída às diferenças de temperatura de calcinação entre os materiais, quantidade de amostra e vazão de reagentes, entre outras. Comparando-se os resultados é razoável afirmar que, para todos os TOs da série níquel existe a presença da fase NiAl₂O₄ superficial, indicando também não possuem a fase NiO segregada. Quanto menor o teor de NiAl₂O₄ sobre a alumina, menor a sua redutibilidade, mais dispersos os cristais de NiAl₂O₄ e mais forte a interação destes com o suporte. Resultados semelhantes foram observados por Santos *et. al.* (2013).

A seguir são apresentadas ampliações de ciclos redox representativos para os TOs 2, 4 e 8% NiO/Al₂O₃, obtidos por TGA a 950°C, utilizando-se período de 1,5 min de mistura redutora (etapa 1) e 3 min de mistura oxidante (etapa 2), separados por um período de inerte (Argônio).

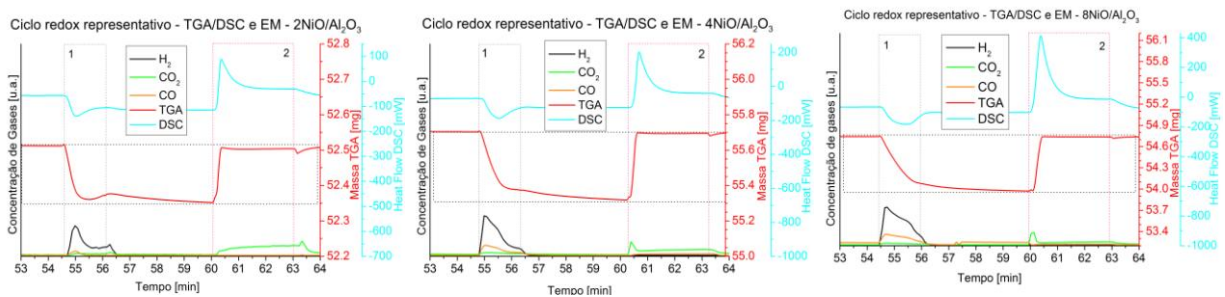


Figura 5 – Ciclos redox em TGA/DSC – 2, 4 e 8% NiO/Al₂O₃, respectivamente

Durante os testes reacionais em TGA, foram realizadas várias sequências de ciclos redox (mínimo de 25 ciclos), onde pôde ser observada estabilidade entre os ciclos com relação à variação de massa e fluxo de calor. É possível observar, para as três amostras, que na etapa 1 ocorre diminuição da massa referente à redução dos TOs, ou seja, transporte de oxigênio. O TO 8% NiO/Al₂O₃ apresentou variação de 1,20% da massa, cerca de 77% do oxigênio teoricamente disponível, considerando um átomo de oxigênio por átomo de níquel, conforme resultados obtidos por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES). Os TOs 2 e 4% NiO/Al₂O₃ apresentaram, respectivamente, variações de 0,29 e 0,59% da massa, cerca de 71 e 73% do oxigênio teoricamente disponível. Para o TO 2% NiO/Al₂O₃ foi observado um ganho de massa ao final do período de redução, relativo à formação de depósito de carbono proveniente da decomposição catalítica de CH₄ sobre Ni⁰ formado pela redução do óxido. Para os três TOs foram observadas reações endotérmicas com CH₄, comprovadas pelo fluxo de calor negativo e seletividade para produção de CO e H₂ (processo CLR), observada por EM. Durante a oxidação (etapa 2), observou-se que os TOs recuperam a massa inicial e apresentam reações exotérmicas, bem como produção de CO₂ e/ou CO provenientes da combustão do carbono depositado durante a etapa de redução.

A seguir, são apresentados os resultados de ciclos redox representativos obtidos para o TO 8% NiO/Al₂O₃ em RLF a 950°C, utilizando metano como combustível, com e sem a adição de H₂O ou CO₂ (6 min de redução e 4 min de oxidação), analisados por EM e CG:

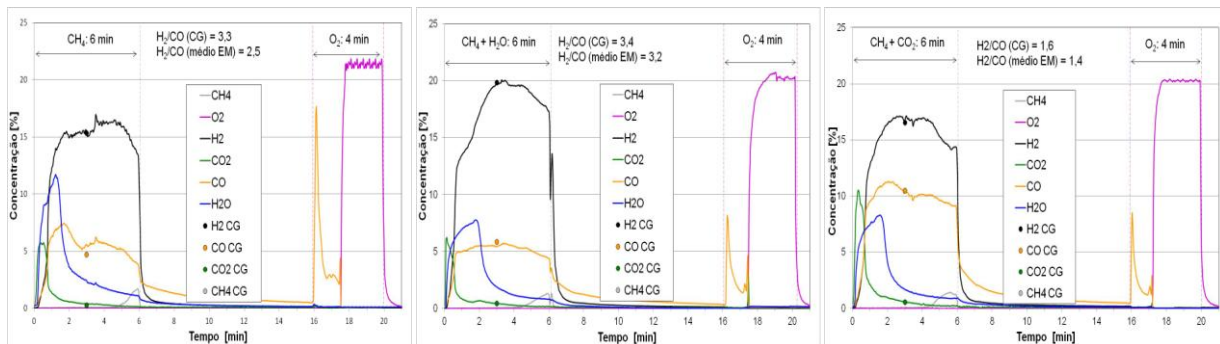


Figura 6 – Ciclos redox em RLF – TO 8% NiO/Al₂O₃ – influência da adição de H₂O e CO₂

É possível observar, durante as etapas de redução (Figura 6), que o TO 8% NiO/Al₂O₃ apresenta alta conversão do combustível e seletividade para produção de CO e H₂ (processo CLR) para qualquer das três misturas reacionais. No entanto, foi observada pequena produção de CO₂ e H₂O (processo CLC), principalmente no início da etapa de redução. Por DRX, após a sequência de ciclos reacionais em RLF (não apresentado neste trabalho), foi observado o surgimento da fase cristalina NiO segregada, evidenciando instabilidade estrutural. Observa-se na literatura que a fase NiO é mais reativa do que NiAl₂O₄, o que leva a crer ser a fase NiO a responsável pela oxidação completa do combustível, ou seja, processo CLC (Adanez *et al.*, 2012). Foi observado também, quando da realização de ciclos redox com tempos de redução menores (3; 1,5 e 0,75 min, não apresentados neste trabalho) que a diminuição do tempo na etapa de redução reduz a formação do depósito de carbono, por decomposição catalítica do metano sobre Ni⁰

durante a redução do TO ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2$). Esta deposição de carbono foi evidenciada pela liberação de CO e CO_2 no início da etapa seguinte de oxidação ($\text{C}_{(s)} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$ ou $\text{C}_{(s)} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$). Pôde ser constatado também que as adições de H_2O ou CO_2 ao CH_4 favorecem uma alta seletividade a CLR, diminuindo significativamente a formação de depósito de carbono, por favorecerem as seguintes reações: reforma a vapor, catalisada por Ni^0 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$); reforma seca, catalisada por Ni^0 ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$); gaseificações do carbono por água ($\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$) e por dióxido de carbono ($\text{C}_{(s)} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$) (Santos *et. al.*, 2013). A razão H_2/CO estequiométrica para o processo CLR é igual a dois (equação 4), podendo-se observar nos resultados da Figura 6 que esta razão H_2/CO é deslocada para valores maiores com a adição de H_2O e para valores menores com a adição de CO_2 .

4. CONCLUSÕES

Os materiais sintetizados neste trabalho, compostos por $\text{NiAl}_2\text{O}_4/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, são seletivos à reforma do metano, quando empregados no processo modelo (CLR). Ocorreram evoluções estruturais após prolongadas sequências de ciclos redox, pela segregação de NiO cristalino, mas estas não prejudicaram sensivelmente a seletividade a CLR. As adições de H_2O ou CO_2 ao combustível reduzem significativamente a formação de depósitos de carbono, sem alterar a seletividade à produção de gás de síntese.

REFERÊNCIAS

- ADANEZ, J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DE DIEGO, L. F. Review Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies. *Prog. in Energy and Comb. Science*, v. 38, p. 215-282, 2012.
- BRITISH PETROLEUM. BP Statistical Review of World Energy. p.41. 2013. Disponível em <www.bp.com/statisticalreview>. Acesso em: 24 de abril de 2014.
- FAN, L.-S.; LI, F. Chemical Looping Technology and Its Fossil Energy Conversion Applications. *Industrial Engineering Chemistry Research*. v. 49, p. 10200-10211, 2010.
- LI, C.; CHEN, Y.W. Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochimica Acta*. v. 256, p. 457-465, 1995.
- SANTOS, P. H. L. N. A.; CRUZ, G. M.; CARNEIRO, L. M.; MOURE, G. T.; FERREIRA, M. A.; RODRIGUES, J. A. J. Effect of adding steam to CH_4 during chemical-looping processes with Ni-based oxygen carriers. II Congresso Brasileiro de CO_2 na Indústria de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, Rio de Janeiro, 2013.

AGRADECIMENTOS

LCP-INPE, INCT, PETROBRAS, CNPQ e CAPES.