



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO  
**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**



## **ÓXIDOS APLICADOS A PROCESSOS DE COMBUSTÃO COM CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO PARA MITIGAÇÃO DO EFEITO ESTUFA**

RELATÓRIO PARCIAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

(PIBIC/CNPq/INPE)

Marcelo Leme do Prado (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: [marcelo.leme@lcp.inpe.br](mailto:marcelo.leme@lcp.inpe.br)

Dr. José Augusto Jorge Rodrigues (LCP/INPE, Orientador)

E-mail: [jajr@lcp.inpe.br](mailto:jajr@lcp.inpe.br)

Dr. Gilberto Marques Cruz (LCP/INPE, Colaborador)

**Julho de 2014**

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> -Distribuições de volume de poros por diâmetro obtidas por porosimetria de Hg, dos materiais à base de $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
<b>Figura 2</b> -Distribuições de volume de poros por diâmetro obtidas por porosimetria de Hg, dos materiais à base de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	17
<b>Figura 3</b> -Difratograma de raios-X da $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Alcoa A2 (calcinação a 1100°C) .....	18
<b>Figura 4</b> -Difratograma de raios-X da $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Puralox NWA-155 (calcinação a 600°C).....	19
<b>Figura 5</b> -Difratograma de raios-X do transportador 10%NiO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calcinação a 950°C) .....	19
<b>Figura 6</b> -Difratograma de raios-X do transportador 35%NiO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calcinação a 950°C) .....	20
<b>Figura 7</b> -Difratograma de raios-X do transportador 10%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calcinação a 950°C) .....	20
<b>Figura 8</b> -Difratograma de raios-X do transportador 35%NiO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (calcinação a 950°C) .....	21

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Características da Alumina Puralox NWa-155.....	10
<b>Tabela 2</b> – Características da Alumina Alcoa A-2.....	10
<b>Tabela 3</b> – Wet Point da gama alumina Puralox NWa-155.....	16
<b>Tabela 4</b> – Wet Point da alfa alumina Alcoa A2 .....	16
<b>Tabela 5</b> – Picnometria a Hélio, Volumetria de Nitrogênio e Porosimetria de Mercúrio ..	18

## SUMÁRIO

<b>1 RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>2 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>6</b>
2.1 Objetivos.....	7
2.1.1 Objetivo Geral.....	7
2.1.2 Objetivos Específicos .....	8
<b>3 CRONOGRAMA DE ATIVIDADES</b> .....	<b>8</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>9</b>
4.1 MATERIAIS.....	9
4.1.1.1 <i>Precursor de Níquel</i> .....	9
4.1.1.2 <i>Gases</i> .....	9
4.2 SUPORTES .....	9
4.2.1 Aluminas comerciais.....	10
4.2.2 Determinação do volume de poros .....	11
4.2.2.1 <i>Determinação do volume de poros por ponto úmido</i> .....	11
4.2.3 Preparação dos Transportadores de Oxigênio (TO) .....	11
4.2.3.1 <i>Determinação da Temperatura de Decomposição do Nitrato de Níquel</i> ....	11
4.2.3.2 <i>Impregnação dos suportes</i> .....	12
4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS TRANSPORTADORES.....	12
4.3.1 Volumetria de Nitrogênio (método BET).....	13
4.3.2 Picnometria a hélio .....	13
4.3.3 Porosimetria de mercúrio.....	13
4.3.4 Difractometria de raios-X (DRX).....	14
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	14
4.3.6 Testes reacionais .....	14

4.3.6.1	<i>Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis – TGA)</i> .....	15
4.3.6.2	<i>Testes em reator de leito fixo</i> .....	15
<b>5</b>	<b>RESULTADOS PARCIAIS</b> .....	<b>15</b>
<b>6</b>	<b>ETAPAS FUTURAS</b> .....	<b>21</b>

## 1 RESUMO

Este projeto, iniciado em outubro de 2013, tem como objetivo principal a preparação de transportadores de oxigênio e a análise da influência dos teores de óxido de níquel suportado em alumina de transição, gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e alfa alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), em processo de combustão de  $\text{CH}_4$  com recirculação química (Chemical Looping Combustion – CLC).

A tecnologia de combustão empregando a recirculação química de transportadores de oxigênio (CLC), envolve a utilização de um óxido metálico como um transportador de oxigênio que transfere o oxigênio do ar atmosférico para o combustível e, conseqüentemente, um contato direto entre o ar e o combustível é evitado. Dois reatores de leito fluidizado interconectados, sendo um reator de combustível e o outro um reator de ar são utilizados no processo. No reator de combustível, o óxido metálico é reduzido pela reação com o combustível e, no reator de ar, o óxido de metal reduzido é reoxidado com ar. O gás da saída do reator de combustível consiste de  $\text{CO}_2$  e vapor d'água e, dessa forma,  $\text{CO}_2$  capturado quase puro é obtido quando a água é condensada. Posteriormente, o  $\text{CO}_2$  pode ser comprimido e injetado em poços exauridos de petróleo, em minas de carvão ou no fundo do oceano ou, preferencialmente, utilizado como reagente em outros processos da indústria química.

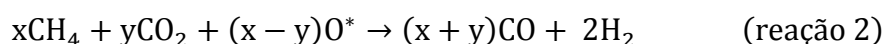
## 2 INTRODUÇÃO

A tecnologia Chemical-looping combustion (CLC) mostra-se promissora para a geração de energia com captura de  $\text{CO}_2$ . Este gás, principal responsável pelo efeito estufa, neste processo de combustão é obtido em correntes concentradas, o que torna viável e econômica a sua separação e posterior utilização ou armazenamento. Dentro deste contexto, o presente trabalho propõe-se avaliar diferentes transportadores de oxigênio  $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$  em processo de combustão de  $\text{CH}_4$  com recirculação química, visando a geração de energia e captura de  $\text{CO}_2$ .

O transportador de oxigênio (TO) é considerado como um dos componentes mais essenciais do processo CLC, desde quando o processo CLC foi proposto pela primeira vez por Richter e Knoche (1983). Para um transportador de oxigênio ser viável e desempenhar seu papel de maneira favorável, um óxido metálico deve apresentar algumas características básicas, tais como:

1. Área específica a maior possível;
2. Resistir, química e fisicamente, a um elevado número de ciclos redox;
3. Alta capacidade de transporte/disponibilização de oxigênio;
4. Completa conversão do combustível em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, no caso do regime CLC;
5. Formação de depósito de carbono negligenciável;
6. Boas propriedades de fluidização (ausência de aglomeração);
7. Facilidade de preparação com vistas à redução de custos.
8. Baixo impacto ambiental.

Desta forma, neste projeto de Iniciação Científica, foram preparados óxidos transportadores de oxigênio NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo 10% e 35% (p/p) de NiO, visto que a utilização de TO's à base de Ni têm se mostrado muito atrativa, devido à sua alta reatividade na reação de combustão do metano, o principal componente do gás natural e de refinaria. Os elevados pontos de fusão do óxido de níquel, aproximadamente 1955°C e do níquel metálico, 1455°C, permitem o trabalho no sistema CLC em altas temperaturas, entre 927 e 1127°C, diferentemente de outros óxidos metálicos, como o CuO (DUESO et al., 2012). Estes transportadores de oxigênio serão avaliados em processos de combustão de CH<sub>4</sub>, utilizando termogravimetria acoplada a espectrômetro de massa, a fim de determinar os parâmetros reacionais, entre eles, a temperatura reacional mínima, a formação de depósito de carbono (indesejável) e a estabilidade frente aos ciclos de redução e oxidação. Ainda, em relação aos materiais preparados, serão também avaliados seus desempenhos no processo de combustão de CH<sub>4</sub> em reator de leito fixo, a fim de determinar a reatividade e a seletividade à combustão (reação 1) ou à reforma, (reação 2).



Posteriormente, na continuidade deste projeto, será analisada a função catalítica ou não da fase ativa presente no óxido de NiO contendo os diferentes teores de metal, 10% e 35%.

## 2.1 OBJETIVOS

### 2.1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho é analisar a influência dos teores de óxido de níquel suportado em aluminas de transição, gama alumina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e alfa alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), em processo de combustão de CH<sub>4</sub> com recirculação química (CLC).

### 2.1.2 Objetivos Específicos

Para o desenvolvimento deste projeto estão previstos os seguintes objetivos específicos.

- I. Sintetizar transportadores de oxigênio/catalisadores NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo diferentes teores de óxido de níquel (NiO) suportado em alumina de transição e alumina alfa;
- II. Caracterizar os transportadores de oxigênio/catalisadores preparados na etapa 1 empregando diversas técnicas, entre elas: volumetria de nitrogênio (método BET), porosimetria de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios-X (DRX);
- III. Avaliar os materiais preparados na etapa 1, quando submetidos a ciclos de redução e oxidação em termobalança e em reator de leito fixo, utilizando CH<sub>4</sub> como combustível modelo:
  - III.a. Determinar a evolução da estrutura cristalina do NiO em função do teor de níquel e da alumina utilizada como suporte;
  - III.b. Avaliar a influência do teor de NiO e do suporte no regime do processo: combustão e/ou reforma.

## 3 CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

Este projeto, ao longo do tempo previsto para sua execução, envolverá as etapas indicadas a seguir:

1. Revisão Bibliográfica;
2. Preparação dos materiais a serem avaliados como transportadores de oxigênio em processos CLC e CLR;
3. Caracterizações dos materiais preparados, por diferentes técnicas;
4. Avaliação do desempenho dos materiais preparados, nos processos CLC ou CLR, com o emprego de CH<sub>4</sub> como combustível, com acompanhamento por análise termogravimétrica (TGA) e espectrometria de massas;
5. Avaliação do desempenho dos materiais preparados, nos processos CLC e CLR com o emprego de metano (CH<sub>4</sub>) como combustível, em reator de leito fixo com acompanhamento por espectrometria de massas e cromatografia em fase gasosa;
6. Redação de relatório final.



meses	1				2				3				4				5				6				7				8								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32					
1																																					
2																																					
3																																					
4																																					
5																																					
6																																					

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1.1 Precursor de Níquel

A solução precursora de níquel utilizada nas impregnações é constituída por nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), da marca Vetec (97% de pureza).

#### 4.1.1.2 Gases

Nitrogênio 5.0 ( $\text{N}_2$ ), ONU 1066, Alphagaz

Pressão: 200 Kgf/cm<sup>2</sup>

Volume: 10,0 m<sup>3</sup>

- Pureza > 99,999%
- $\text{O}_2$  < 1 ppm
- CO < 0,5 ppm
- THC < 0,1 ppm
- $\text{CO}_2$  < 0,5 ppm
- $\text{H}_2\text{O}$  < 2 ppm

Hélio N-50 (He), ONU 1046, Alphagaz

Pressão: 190 Kgf/cm<sup>2</sup>

Volume: 7,0 m<sup>3</sup>

- $\text{O}_2$  < 1 ppm
- THC < 0,1 ppm
- $\text{H}_2\text{O}$  < 3 ppm

Oxigênio comprimido, ONU 1072, Alphagaz

Pressão: 150 a 200 bar

Ar sintético, ONU 1002, Alphagaz

Pressão a 21°C: 200 Kgf/cm<sup>2</sup>

Volume: 8,0 m<sup>3</sup>

- Pureza > 99,999%
- $\text{O}_2$  : 20 +/- 0,5%
- NOX < 0,1 ppm
- THC < 0,5 ppm
- CO +  $\text{CO}_2$  < 0,5 ppm
- $\text{H}_2\text{O}$  < 2 ppm

### 4.2 SUPORTES

Neste trabalho foram utilizadas duas aluminas comerciais como suporte dos catalisadores contendo óxido de níquel.

#### 4.2.1 Aluminas comerciais

Para a preparação dos transportadores de oxigênio foram utilizadas, como suportes, uma gama alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Puralox NWa-155, fabricada pela Sasol Germany GmbH e uma alfa alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcinada A2, fabricada pela Alcoa Alumínio S.A.

A separação das partículas sólidas em frações granulométricas diferentes foi realizada por peneiração. Esse método consistiu em passar o material, de modo consecutivo, por conjunto de peneiras (BROWN, 1965).

A dimensão dos materiais é a média aritmética das aberturas de ambas as peneiras. Este valor representa o tamanho médio, ou diâmetro médio, o qual é representado por  $D_m$  (FOUST et al., 2012). Neste trabalho, a granulometria específica utilizada está entre 0,106mm e 0,150mm. As Tabelas 1 e 2 apresentam as principais características das duas aluminas utilizadas, apresentadas pelos fabricantes.

**Tabela 1** – Características da Alumina Puralox NWa-155.

<b>Características</b>	
Estado físico	sólido; 20°C, 1.013hpa
Forma	pó
Coloração	branca
Odor	inodora
pH	ca. 7 – 9; 100g/L
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97%
<b>Análise física</b>	
Densidade a “granel”	ca. 700 – 950 kg/m <sup>3</sup>
Área específica	156 m <sup>2</sup> /g
Densidade “solta”:	0,76g/ml
Tamanho de partícula < 100 µm	0,0%
Tamanho de partícula > 500 µm	0,0%

*Fonte: Sasol Germany GmbH.*

**Tabela 2** – Características da Alumina Alcoa A-2

<b>Análise química (%)</b>		<b>Granulometria</b>	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,0	+ # 100 (%)	5
SiO <sub>2</sub>	0,02	+ # 200 (%)	60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	+ # 325 (%)	90
Na <sub>2</sub> O - Total	0,5	D10 Malvern (µm)	50
Umidade (300°C)	0,1	D50 Malvern (µm)	95
Perda ao fogo (300-1000°C)	0,1	D90 Malvern (µm)	150
<b>Análise física</b>		<b>Propriedades cerâmicas</b>	
Densidade “solta” (g/cm <sup>3</sup> )	0,9	Densidade a verde (g/cm <sup>3</sup> )	2,43
Densidade “compactada (g/cm <sup>3</sup> )	1,1	Densidade pós queima (g/cm <sup>3</sup> )	3,93
Área específica (m <sup>2</sup> /g)	1,3	Retração pós queima	8,97

- Análise química feita por ICP (Induction Coupled Plasma)
- Densidades determinadas pela Norma ASTM-B-527-81
- Área superficial feita pelo Método BET
- Granulometria por peneiras da Série Tyler

Fonte: Alcoa Alumínio S.A.

## 4.2.2 Determinação do volume de poros

O processo por ponto úmido (wet point) consiste em introduzir, gota a gota, um volume de líquido suficiente para preencher todo o volume poroso das aluminas. O processo foi repetido por seis vezes com a alumina NWA-155 e quatro vezes com a alumina A2, visando determinar, com um maior grau de confiança, o volume de poros das duas aluminas.

### 4.2.2.1 Determinação do volume de poros por ponto úmido

Uma alíquota de aproximadamente 3 g da alumina comercial Alcoa A-2 e a mesma quantidade da alumina Puralox NWA-155, ambas com dimensões de partículas entre 0,106 mm <  $\phi$  < 0,150 mm, foram previamente secadas em estufa a 120 °C por no mínimo 2 h. As partículas foram colocadas em um cadinho circular e, em seguida, por meio de uma bureta, adicionou-se água destilada, gota a gota, até o ponto em que as amostras se tornaram externamente úmidas. Durante o procedimento, a homogeneização do material foi obtida por agitação constante.

## 4.2.3 Preparação dos Transportadores de Oxigênio (TO)

### 4.2.3.1 Determinação da Temperatura de Decomposição do Nitrato de Níquel

Realizou-se um ensaio em microbalança termogravimétrica (TGA), para verificar a temperatura de decomposição do nitrato de níquel hexaidratado (NiNO<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) e obtenção do óxido de níquel (NiO). O teste foi realizado utilizando-se uma microbalança

termogravimétrica de modelo SDT Q600, da marca TA Instruments, que realiza simultaneamente análises de DSC (do inglês, Differential Scan Calorimetry) e TGA (do inglês, Thermogravimetric Analysis).

#### 4.2.3.2 Impregnação dos suportes

A técnica de impregnação consiste na deposição de uma substância ativa sobre um suporte. Ao se utilizar a impregnação seca, introduz-se uma determinada quantidade de componente ativo, em solução, suficiente para preencher o volume de poros do suporte.

Calculou-se a concentração da solução precursora baseando-se nos teores de óxidos desejados e volumes de poros obtidos por Wet Point. Foi observado que essa concentração é inferior à solubilidade do nitrato em água ( $0,984\text{g/cm}^3$ ). Sendo assim, utilizou-se um balão volumétrico ( $100\text{cm}^3$ ) de solução aquosa de nitrato de níquel hexaidratado ( $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), de concentração  $0,7972\text{g/mL}$ , para a preparação de materiais contendo 10% e 35% de NiO sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , empregando, assim, o método das impregnações incipientes sucessivas.

Para essas impregnações foram pesadas massas de aproximadamente de 20g da alumina  $\alpha$ , Alcoa A-2, e a mesma quantidade de massa de alumina  $\gamma$ , Puralox NWa-155, , ambas com granulometrias já especificadas. Os suportes foram previamente secados em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por cerca de 2 horas e, então, iniciou-se o gotejamento da solução de níquel até a alumina estar totalmente impregnada com solução de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Terminada essa primeira impregnação, o material foi colocado em forno a  $120^\circ\text{C}$  por 30 minutos sendo em seguida, aquecido à taxa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $600^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de ar com vazão de  $200\text{mL}/\text{min}$ . A temperatura de  $600^\circ\text{C}$  foi mantida por 30 minutos, para a conversão do sal em óxido de níquel. O material impregnado foi retirado do forno, pesado e reservada uma alíquota de aproximadamente 10g, a qual possui teor de 10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 10% NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Com o material restante repetiu-se o procedimento de impregnação anterior, até atingir o teor de 35% NiO sobre ambos os suportes.

Terminada a etapa final de impregnação, os materiais foram calcinados a  $950^\circ\text{C}$  sob escoamento de  $200\text{mL}/\text{min}$  de ar. Desta forma, foram sintetizados os materiais denominados 10% NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 35%NiO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 10% NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e 35% NiO/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES DOS TRANSPORTADORES

#### **4.3.1 Volumetria de Nitrogênio (método BET)**

As áreas específicas dos materiais sintetizados foram obtidas pelo método Brunauer, Emmett e Teller (BET), que é baseado na determinação das isotermas de adsorção e dessorção das moléculas de nitrogênio em função de sua pressão relativa ( $P/P_0$ ), a partir da formação de uma monocamada do gás adsorvido ( $N_2$ ) na superfície externa e nos poros das partículas. A pressão de nitrogênio é variada e o volume adsorvido fisicamente do gás é acompanhado, obtendo-se assim as isotermas de adsorção e dessorção deste gás. Para se determinar o volume de poros e a distribuição porosa foi utilizado o método Barret, Joyner e Halenda (BJH). Neste caso, o processo de adsorção de nitrogênio prossegue até a formação de multicamadas moleculares de  $N_2$ , sendo primeiramente preenchidos os poros de tamanhos menores até o preenchimento total dos poros de até 500Å de diâmetro, variando-se a pressão do gás. Todos os cálculos serão realizados pelo software do equipamento da marca Quantachrome Instruments, modelo Nova 1000.

#### **4.3.2 Picnometria a hélio**

Para a determinação da densidade real dos diferentes materiais sintetizados, foi utilizada a técnica denominada picnometria a hélio. A densidade real ou massa específica real é definida como a razão entre a massa e o volume ocupado pelo material. Nesta técnica utiliza-se o hélio, pois além deste ser um gás inerte, ele penetra facilmente em poros do material de pequenas dimensões, devido ao pequeno tamanho de seu átomo. O cálculo de densidade real é feito pelo software do equipamento da marca Quantachrome, modelo Ultrapyc 1200e.

#### **4.3.3 Porosimetria de mercúrio**

A técnica de porosimetria de Hg tem como objetivo a determinação do volume e da distribuição de poros de um material, principalmente no que se refere aos macroporos. De acordo com a IUPAC, os poros são classificados por seus diâmetros médios. O porosímetro é um equipamento projetado para aplicar uma pressão controlada de mercúrio sobre a amostra e registrar o volume de penetração nos poros. O aumento gradativo da pressão provoca a penetração do mercúrio em poros de diâmetros cada vez menores até se atingir o limite do equipamento (até um diâmetro de aproximadamente 64Å). O

equipamento que está sendo utilizado é um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome Instruments, modelo PoreMaster GT.

#### **4.3.4 Difratomia de raios-X (DRX)**

É uma técnica onde a amostra recebe um feixe de raios-X de comprimento de onda conhecido. Estes raios-X são gerados quando uma partícula de alta energia, geralmente um elétron, é desacelerada rapidamente. Quando os átomos do composto bloqueiam estes feixes, ocorre o fenômeno da difração. Através do ângulo de difração (theta) é possível calcular, por meio da Lei de Bragg, a distância entre os átomos no cristal e assim descobrir sua estrutura cristalina. O equipamento que está sendo utilizado é um difratômetro de raios-X da marca Phillips, modelo PW1830. As condições estabelecidas para a obtenção dos difratogramas são: radiação  $\text{CuK}\alpha$  obtida em 40 kV com corrente de filamento em 25A, varredura com passo angular de  $0,05^\circ$  no intervalo de medição de  $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ .

#### **4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A MEV é uma técnica importante para se analisar as características morfológicas dos materiais. O equipamento a ser utilizado será um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS 5310. A MEV é um dos mais versáteis técnicas disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução maior que 1nm.

#### **4.3.6 Testes reacionais**

Os transportadores de oxigênio serão avaliados utilizando duas metodologias, a saber: análise termogravimétrica, em termobalança, acompanhada por espectrometria de massas e cromatografia gasosa, e testes reacionais em reator de leito fixo, também acompanhados por espectrometria de massas e cromatografia gasosa.

#### 4.3.6.1 *Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis – TGA)*

Os transportadores de oxigênio serão avaliados em termobalança, ao longo de sequências de ciclos de redução e oxidação. Os testes serão realizados nas seguintes condições: temperatura de 950°C, vazão total dos gases de 80 mL/min, massa dos transportadores de oxigênio de aproximadamente 50mg. Para a etapa de redução será utilizada uma concentração molar de 10% CH<sub>4</sub> e para a etapa de oxidação uma concentração molar de 20% O<sub>2</sub>, ambas com 1% hélio e balanço em argônio. Redução e oxidação serão separadas por um período de limpeza do reator com um gás inerte (Ar) (SANTOS et al., 2009).

Os testes também serão acompanhados por espectrômetro de massas, MKS Spectra modelo e-Vision+, para análise qualitativa da produção gasosa (CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>) durante as etapas de redução e oxidação dos transportadores de oxigênio e por cromatografia gasosa (Cromatógrafo gasoso Varian CP-3800).

#### 4.3.6.2 *Testes em reator de leito fixo*

Os ciclos de redução e oxidação dos processos CLC serão realizados em um único reator de leito fixo, em duas etapas distintas. Serão avaliados os diferentes transportadores de oxigênio preparados neste projeto, utilizando-se uma massa de 1g a uma temperatura de reação de 950°C. O fluxo gasoso adotado será de 50 mL/min, com uma concentração molar de 10% CH<sub>4</sub> para a etapa de redução e concentração molar de 20% O<sub>2</sub> durante a etapa de oxidação, com adição de 1% He e balanço em argônio. Serão avaliados tempos de redução entre 0,5 e 6 minutos, enquanto que os tempos da etapa de oxidação dependerão da total oxidação do transportador. Para impedir a mistura dos gases reagentes (CH<sub>4</sub> e O<sub>2</sub>) será necessária a utilização de um período intermediário com passagem apenas dos gases inertes He e Ar entre as etapas de redução e oxidação. Os testes serão monitorados por análise por espectrometria de massas (espectrômetro modelo MKS Spectra e-Vision+) e por cromatografia gasosa (Cromatógrafo gasoso Varian CP-3800).

## **5 RESULTADOS PARCIAIS**

Após a realização de um ensaio em microbalança termogravimétrica (TGA), para verificação da temperatura de decomposição do nitrato de níquel hexaidratado

( $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) e obtenção do óxido de níquel ( $\text{NiO}$ ), foi possível observar uma gradual perda de massa que se inicia com o aumento da temperatura, caracterizando uma progressiva desidratação. Observou-se também que na temperatura de  $250^\circ\text{C}$  ocorrem fenômenos térmicos e perda de massa, caracterizando a decomposição do nitrato à  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ . A perda de massa continua até  $450^\circ\text{C}$ , onde se estabiliza, caracterizando a formação do óxido mais estável,  $\text{NiO}$ . Em temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$  e inferiores a  $1000^\circ\text{C}$ , não se observou variações significativas.

Os resultados apresentados a seguir, Tabelas 3 e 4, mostram os valores encontrados no processo de determinação do volume de poro por ponto úmido.

**Tabela 3** – Wet Point da gama alumina Puralox NWa-155

	Massa (g)	Volume de água (mL)	Volume poroso (mL/g de $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
1	3,5007	1,80	0,51
2	3,1943	1,40	0,44
3	3,1575	1,40	0,44
4	3,5548	1,60	0,45
5	3,3136	1,50	0,45
6	3,3920	1,50	0,44
Média	3,3522	1,50	0,46

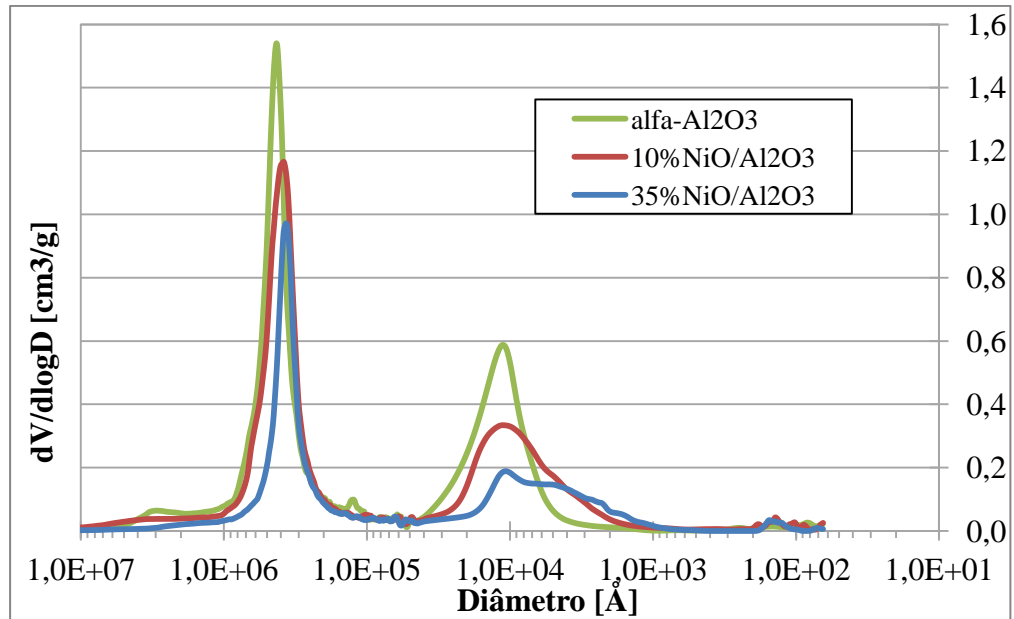
**Tabela 4** – Wet Point da alfa alumina Alcoa A2

	Massa (g)	Volume de água (mL)	Volume poroso (mL/g de $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
1	3,0395	1,75	0,58
2	3,1149	1,75	0,56
3	3,0166	1,75	0,58
4	3,1529	1,80	0,57
Média	3,0810	1,80	0,57

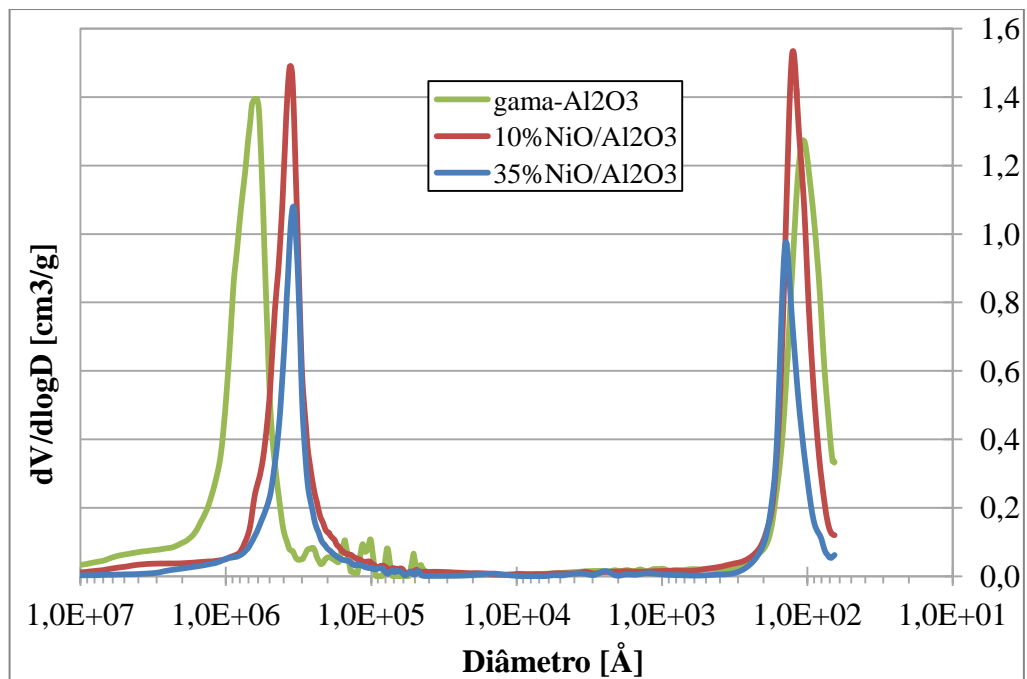
O elevado volume poroso da  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Alcoa A2, determinado pelo método Wet Point, será justificado ainda neste relatório pelos resultados obtidos por porosimetria de Hg.

As figuras 1 e 2 mostram as comparações entre os suportes e as amostras obtidas por porosimetria de Hg





**Figura 1**-Distribuições de volume de poros por diâmetro obtidas por porosimetria de Hg, dos materiais à base de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 2**-Distribuições de volume de poros por diâmetro obtidas por porosimetria de Hg, dos materiais à base de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Na figura 1 é possível observar que a  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  não apresenta micro e mesoporos, mas apenas macroporos distribuídos bimodalmente, podendo-se supor que apenas uma parte deles são poros intrapartículas. Isto explicaria o valor de volume de poros deste material determinado por Wet Point.

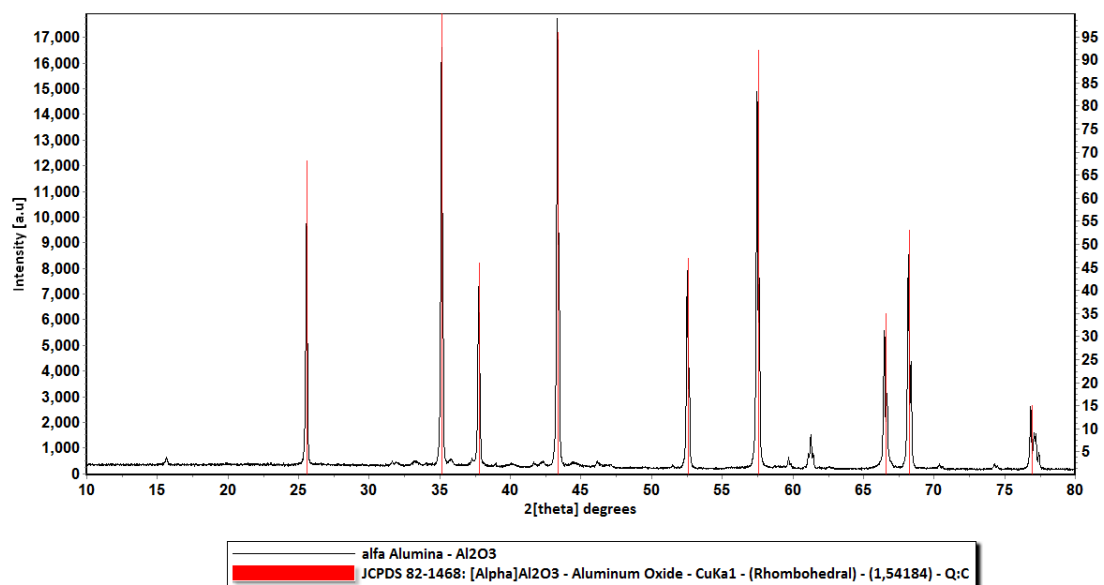
No caso da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 2) a distribuição de poros também é bimodal, incluindo uma população de micro e mesoporos, e uma segunda população de macroporos interpartículas.

A tabela 5 apresenta os resultados de caracterização obtidas até o momento em relação à densidade real (DR), área específica (Ae), volume de poros (Vp), diâmetro médio poros (DM), sendo que, para valores de volumes de poros são apresentados os resultados obtidos por Volumetria de Nitrogênio e Porosimetria de Mercúrio para efeito comparativo.

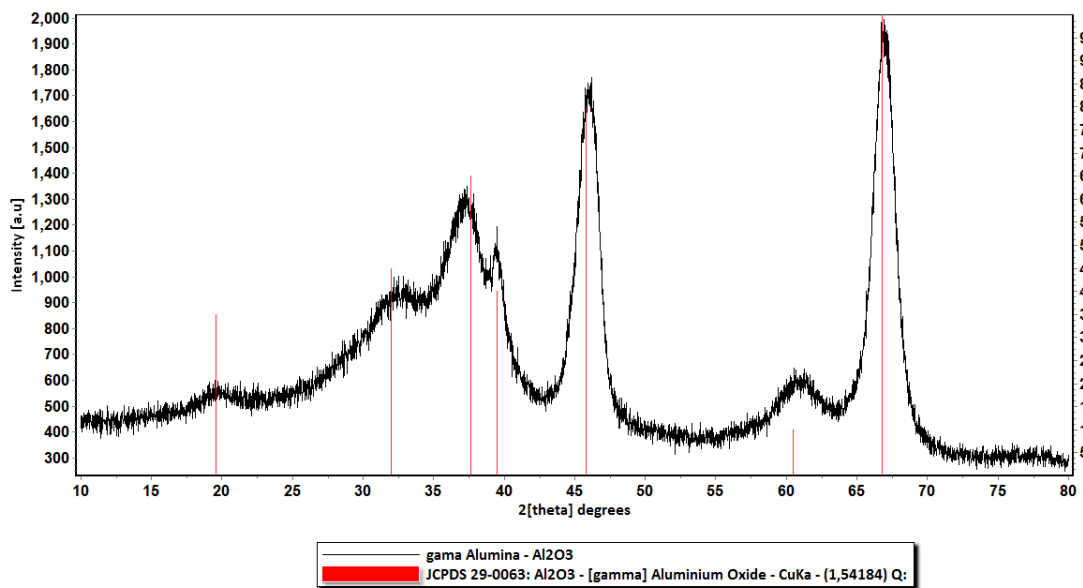
**Tabela 5** – Picnometria a Hélio, Volumetria de Nitrogênio e Porosimetria de Mercúrio

	Picnometria a Hélio	Volumetria de Nitrogênio			Porosimetria de Mercúrio	
	DR (g/cm <sup>3</sup> )	Ae (m <sup>2</sup> /g)	Vp (cm <sup>3</sup> /g)	DM (Å)	Vp Inter (cm <sup>3</sup> /g)	Vp Intra (cm <sup>3</sup> /g)
NWa - 155	3,3468	157	0,36	90	0,50	0,36
10% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1110	101	0,35	96	0,39	0,34
35% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0677	55	0,14	97	0,25	0,19
A2	3,8802	1,80	0,003	34	0,40	0,28
10% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7980	2,82	-	-	0,36	0,24
35% NiO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5680	2,87	-	-	0,22	0,16

As figuras 3 e 4, apresentam os difratogramas das aluminas,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Alcoa A2 e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Puralox NWa-155.



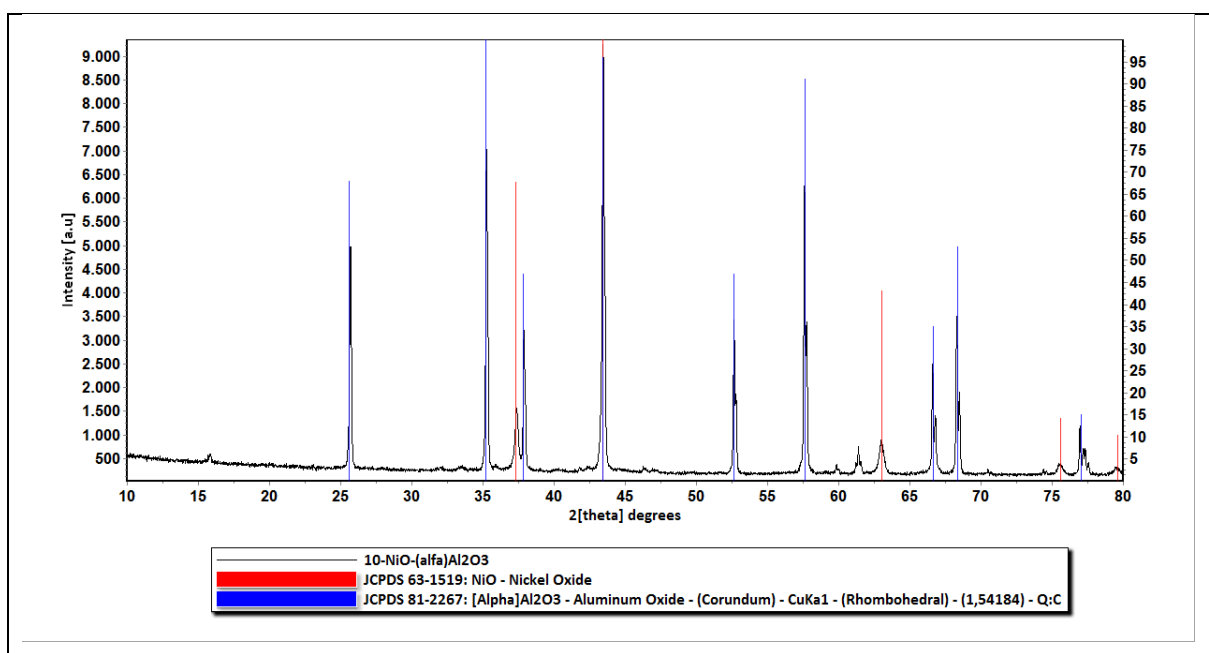
**Figura 3**-Difratograma de raios-X da  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Alcoa A2 (calcina a 1100°C)



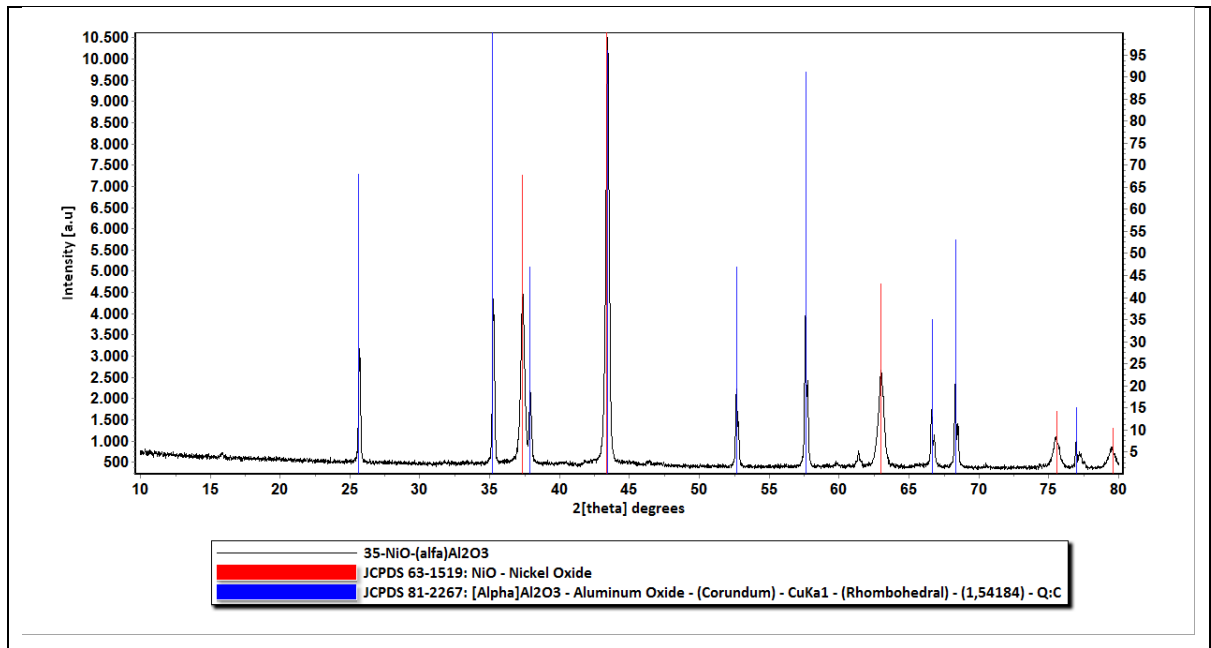
**Figura 4-**Difratograma de raios-X da  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Puralox NWA-155 (calcinaada a  $600^\circ\text{C}$ )

Os difratogramas de raios-X mostrados nas Figuras 1 e 2 confirmam as informações dos fabricantes, no que se refere às estruturas cristalinas das aluminas utilizadas neste trabalho.

As figuras 5, 6, 7 e 8 apresentam os difratogramas dos transportadores após as impregnações e tratamentos térmicos.

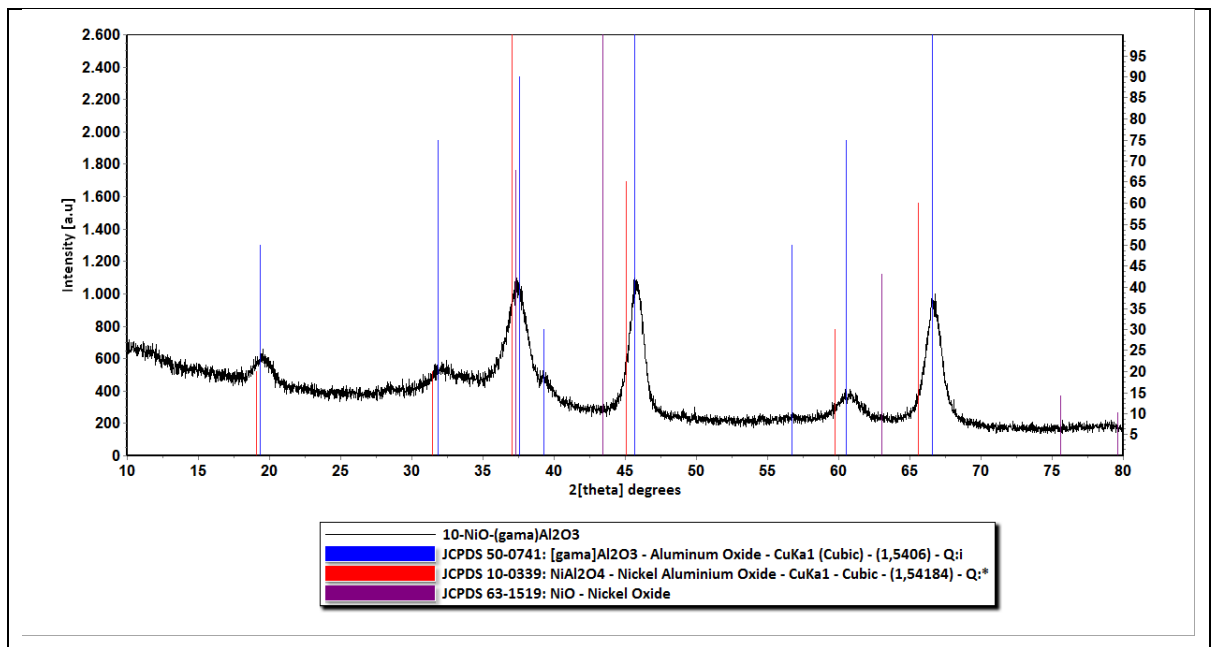


**Figura 5-**Difratograma de raios-X do transportador 10%NiO/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (calcinaada a  $950^\circ\text{C}$ )



**Figura 6-**Difratograma de raios-X do transportador 35%NiO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calcinação a 950°C)

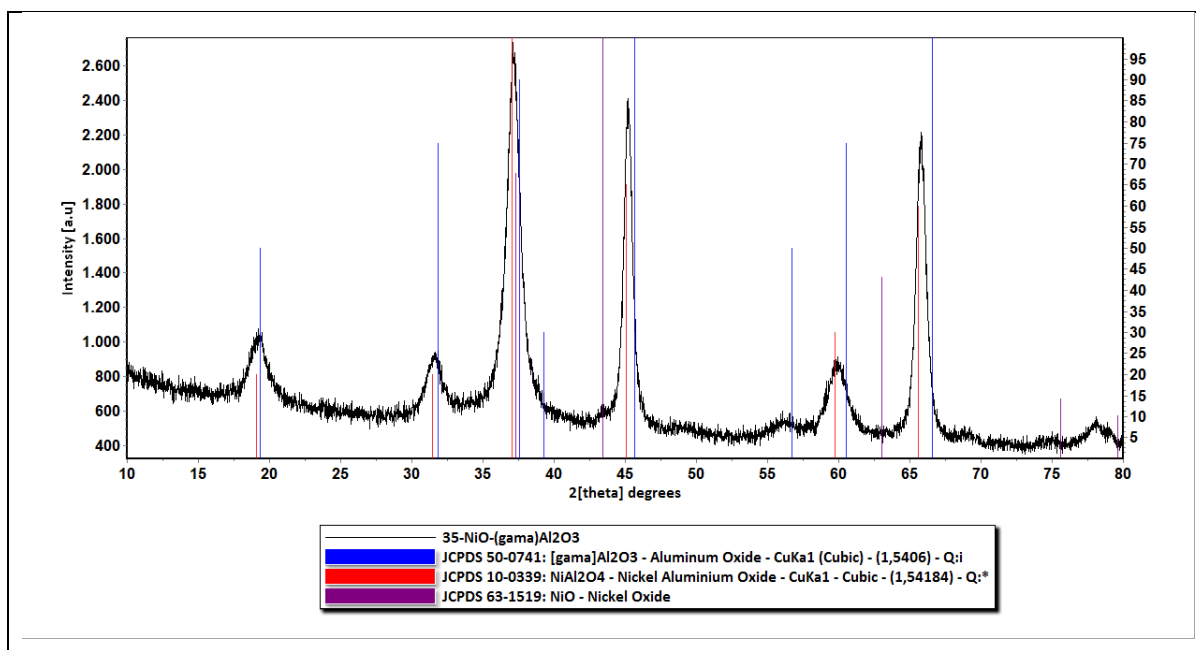
No caso dos TO's suportados sobre  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é possível observar a presença da fase cristalina NiO, tão mais intensa quanto maior o teor introduzido deste óxido.



**Figura 7-**Difratograma de raios-X do transportador 10%NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calcinação a 950°C)

No caso do TO 10%NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a Figura 7 não apresenta picos referentes às fases NiO e NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, provavelmente devido às pequenas dimensões de seus cristalitos.

Já no caso do TO 35%NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 8), a presença da fase NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> é inequívoca, o que está de acordo com A. Lyngfelt et al. (2008), que relataram a formação dessa fase quando de tratamentos térmicos a temperaturas elevadas.



**Figura 8**-Difratograma de raios-X do transportador 35%NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (calcinação a 950°C)

## 6 ETAPAS FUTURAS

As etapas posteriores incluem análise morfológica: MEV (microscopia eletrônica de varredura); DRX (difratograma de raios X); MET (microscopia eletrônica de transmissão) e distribuição de tamanho de partícula tanto das aluminas quanto dos transportadores.

Também serão efetuadas:

- avaliação do desempenho dos materiais, nos processos CLC e CLR, com acompanhamento por análise termogravimétrica (TGA) e espectrometria de massas;
- avaliação do desempenho dos materiais, nos processos CLC e CLR, em reator de leito fixo com acompanhamento por espectrometria de massas e cromatografia em fase gasosa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BROWN, G. G. **Operaciones Básicas de la Ingeniería Química**. Barcelona: Editorial Marín, S.A., 1965. 26-46 p.

DUESO, C. et al. Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming. **Chemical Engineering Journal**, Zaragoza, Janeiro 2012. 142– 154.

FOUST, A. S. et al. **Princípios das Operações Unitárias**. 2<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda., 2012.

LYNGFELT, A.; JOHANSSON, M.; MATTISSON, T. Chemical Looping Combustion - Status of Development. **Fuel** **87**, p. 2641-2650, 2008.

SANTOS, P. H. L. N. A. et al. **Relatórios confidenciais PETROBRAS/INPE, 1 A 7**. Laboratório Associado de Combustão e Propulsão - LCP/INPE. [S.l.]. 2009.

SHARMA, R.; DELEBARRE, A.; ALAPPAT, B. **Chemical-looping combustion - an overview and application of the recirculation fluidized be reactor for improvement**. [S.l.]: International Journal of Energy Research, 2014.

TIAN, H. et al. Natural Ores as Oxygen Carriers in Chemical Looping Combustion. **Energy & Fuel**, Morgantown, p. 4108-4118, 2 Janeiro 2013.