



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 FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
(PIBIC/CNPq/INPE)

Fernanda Galhardo (EEL-USP, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: fgalhardo@lcp.inpe.br

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

E-mail: jajr@lcp.inpe.br

Pedro Henrique Lopes Nunes Abreu dos Santos (LCP/INPE, Técnico e Colaborador)

Julho de 2015

AGRADECIMENTOS

É com muita satisfação que expresso aqui o meu profundo agradecimento a todos que tornaram a realização deste trabalho possível.

À Deus, por me amparar nos momentos mais difíceis, e por me dar forças para continuar.

À minha família, que mesmo distante, esteve o tempo todo presente, me confortando e me incentivando.

Ao Pedro, técnico do laboratório, pela transmissão da maior parte dos ensinamentos referentes a esse trabalho, pela sensibilidade em entender que eu não conhecia o assunto, e pela paciência para lidar com as dificuldades de uma iniciante.

Ao Doutor e orientador José Augusto Jorge Rodrigues, pelos ensinamentos e pela oportunidade de trabalho no meio acadêmico em um instituto de pesquisa reconhecido.

Ao meu querido professor de física Marcelo Holanda, pelo carinho, pelo apoio e compreensão incondicional.

Aos meus amigos verdadeiros da faculdade, Lara, Bruna e Nicolás, por me ajudarem na conciliação da iniciação científica com a graduação.

As minhas amigas de São Paulo, Natália e Gabriella, por tornaram as minhas voltas para casa sempre gratificantes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações dos gases utilizados	10
Tabela 2 – Características da Alumina PuraloxNwa-155.	11
Tabela 3 – Características da Alumina Alcoa A-2.....	11
Tabela 4 - Picnometria a Hélio, Volumetria de Nitrogênio e Porosimetria de Mercúrio	16
Tabela 5 - Porcentagens teóricas e reais dos óxidos impregnados em α -Al ₂ O ₃ obtidas por ICP. ..	20
Tabela 6 - Composição (% molar) dos transportadores obtida por EDS.....	21
Tabela 7 – Porcentagem de oxigênio disponível, conversão de CH ₄ e depósito de carbono dos transportadores suportados em γ -Al ₂ O ₃	29
Tabela 8 – Porcentagem de oxigênio disponível, conversão de CH ₄ e depósito de carbono dos transportadores suportados em α -AL ₂ O ₃	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuições de volume de poros obtidas por porosimetria de Hg dos materiais à base de α - Al_2O_3	15
Figura 2 - Distribuições de volume de poros obtidas por porosimetria de Hg dos materiais à base de γ - Al_2O_3	15
Figura 3 – Difratoograma de raios X da α - Al_2O_3 Alcoa A2 (calcinada a 1100°C).....	17
Figura 4 – Difratoograma de raios X da γ - Al_2O_3 PuraloxNWa-155 (calcinada a 600°C)	17
Figura 5 – Difratoograma de raios X do transportador de 10% NiO/ α - Al_2O_3 (calcinada a 950°C)	18
Figura 6 - Difratoograma de raios X do transportador de 35% NiO/ α - Al_2O_3 (calcinada a 950°C)	18
Figura 7 - Difratoograma de raios X do transportador de 10% NiO/ γ - Al_2O_3 (calcinada a 950°C)	19
Figura 8 - Difratoograma de raios X do transportador de 35% NiO/ γ - Al_2O_3 (calcinada a 950°C)	19
Figura 9 – Esquema da unidade de CLC no LCP-INPE.....	22
Figura 10 – Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 10% NiO/ γ - Al_2O_3 a 950°C	23
Figura 11 - Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 35% NiO/ γ - Al_2O_3 a 950°C	23
Figura 12 - Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 10% NiO// α - Al_2O_3 a 950°C	24
Figura 13 - Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 35% NiO// α - Al_2O_3 a 950°C	25
Figura 14 – Relação da Energia Livre de Gibbs com a temperatura para reações do óxido metálico com o combustível	26
Figura 15 – Relação da Energia Livre de Gibbs com a temperatura para reações do aluminato de níquel com o combustível	27
Figura 16 – Último ciclo redox com fluxo adicional de gás carbônico e água para o transportador 10% NiO/ γ - Al_2O_3 a 950°C	27
Figura 17 - Último ciclo redox com fluxo adicional de gás carbônico e água para o transportador 35% NiO/ γ - Al_2O_3 a 950°C	28

Figura 18 - Último ciclo redox com fluxo adicional de gás carbônico e água para o transportador 10% NiO// α -Al ₂ O ₃ a 950°C.....	28
Figura 19 - Último ciclo redox com fluxo adicional de gás carbônico e água para o transportador 35% NiO// α -Al ₂ O ₃ a 950°C.....	28

SUMÁRIO

1 RESUMO.....	7
2 INTRODUÇÃO.....	7
3 OBJETIVOS.....	8
3.1 Objetivos gerais.....	8
3.2Objetivos específicos.....	8
4CRONOGRAMA DE ATIVIDADES.....	9
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
5.1 MATERIAIS.....	9
5.1.1Precursor de níquel.....	9
5.1.2Gases.....	10
5.2 SUPORTES.....	10
5.2.1 Aluminas comerciais.....	10
5.2.2 Determinação do volume de poros.....	12
5.2.3 Preparação dos transportadores de oxigênio.....	12
6 CARACTERIZAÇÕES DOS TRANSPORTADORES.....	12
6.1 Volumetria de Nitrogênio (método BET).....	13
6.2Picnometria a hélio.....	13
6.3Porosimetria de mercúrio.....	13
6.4Difratometria de raio X (DRX).....	14
6.5Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	14
7 RESULTADOS PARCIAIS DAS CARACTERIZAÇÕES.....	15
7.1Comparações entre os suportes e as amostras obtidas por porosimetria de mercúrio.....	15
7.2 Comparação de resultados de picnometria a hélio, volumetria de nitrogênio e porosimetria de mercúrio.....	16
7.3 Difratometria de raio X.....	17
7.4Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido (ICP).....	20
8AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO EM PROCESSOS CLC E CLR.....	21
8.1 Ciclos de redução e oxidação.....	22
8.2 Ciclos de redução e oxidação com fluxo adicional de água e gás carbônico.....	25
9 CONCLUSÃO.....	30
10 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	31

1 RESUMO

Este projeto tem como objetivo preparar, caracterizar e avaliar óxidos de níquel suportados em alumina para atuação como transportadores de oxigênio (TO) em processos de combustão com recirculação química (CLC e CLR). O processo CLC se mostra uma alternativa para fácil captura de CO₂, uma vez que sua separação é dada apenas por condensação. Partindo dos mesmos princípios de funcionamento, o processo CLR se mostra viável para produção de H₂ e CO, também chamado de gás de síntese.

Os transportadores sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas tais como porosimetria de mercúrio, picnometria a hélio, volumetria de nitrogênio, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Depois dessas análises, os TOs foram avaliados em termobalança acoplada a espectrômetro de massas, e também em reator de leito fixo, sob acompanhamento por espectrometria de massas e cromatografia gasosa. A eficiência dos transportadores foi avaliada tendo como base os diferentes teores de óxidos impregnados em alumina, que podem se apresentar no suporte como NiO e/ou NiAl₂O₄.

2 INTRODUÇÃO

O aumento da preocupação com o meio ambiente tem impulsionado o desenvolvimento de tecnologias que sejam capazes de minimizar as consequências das ações humanas. Entre elas, destacamos a recirculação química aplicada a processos de combustão (Chemical Looping Combustion). O processo CLC é baseado na transferência de oxigênio do ar para o combustível gasoso através de um transportador de oxigênio em forma de óxido metálico. Nesse processo, a quantidade de O₂ transportada deve ser suficiente para converter o combustível em H₂O e CO₂ (combustão completa). O total de calor envolvido é igual ao que se origina na combustão normal. Entretanto, a vantagem fundamental do processo CLC é que o gás carbônico formado é facilmente isolado por condensação da água, não necessitando assim, grandes quantidades de energia para a sua separação.

O sistema utilizado no processo CLC consiste de dois reatores interconectados, sendo um deles o reator de ar e o outro o de combustível. No reator de combustível, o óxido metálico é reduzido e os gases de saída consistem em H₂O e CO₂. Transferido para o reator de ar e em contato com oxigênio e nitrogênio, o óxido metálico então reduzido é oxidado,

voltando ao seu estado inicial. Sendo assim, o transportador de oxigênio utilizado deve resistir à muitos ciclos de redução e oxidação.

Ainda no contexto de preocupação ambiental, a produção de hidrogênio tem se mostrado crescente. A conversão de metano em hidrogênio por meio de reação de reforma (CLR) é o meio mais utilizado industrialmente devido à sua viabilidade técnica e econômica. Similar ao CLC, o CLR parte da mesma estrutura de dois reatores, com de converter o combustível em gás de síntese, que consiste em uma mistura de CO e H₂.

Para os dois processos, algumas características dos transportadores de oxigênio são desejáveis, entre elas:

1. Resistência química e física quando submetidos a vários ciclos de redução e oxidação;
2. Alta capacidade de transporte de oxigênio;
3. Completa conversão do combustível em CO₂ e H₂O, ou em CO e H₂;
4. Apresentar baixo favorecimento à deposição de carbono;
5. Boas propriedades de fluidização (ausência de aglomeração);
6. Facilidade de preparação com baixos custos de produção.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi analisar a influência dos teores de óxido de níquel suportado em aluminas de transição, gama alumina (γ -Al₂O₃) e alfa alumina (α -Al₂O₃), em processo de combustão de CH₄ com recirculação química (CLC).

3.2 Objetivos Específicos

- I. Sintetizar transportadores de oxigênio/catalisadores NiO/Al₂O₃ contendo diferentes teores de óxido de níquel (NiO) suportado em alumina gama e alumina alfa;
- II. Caracterizar os transportadores de oxigênio/catalisadores sintetizados por técnicas como 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 CH₄ como combustível para avaliar a influência do teor de NiO e do suporte na seletividade dos processos CLC e CLR.

4 CRONOGRAMA DE ATIVIDADES

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

1. Revisão Bibliográfica;
2. Preparação dos materiais avaliados como transportadores de oxigênio em processos CLC e CLR;
3. Caracterizações dos materiais preparados;
4. Avaliação do desempenho dos materiais preparados, nos processos CLC ou CLR, com o emprego de CH_4 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_4) como combustível, em reator de leito fixo com acompanhamento por espectrometria de massas e cromatografia em fase gasosa;

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

5.1.1 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).

5.1.2 Gases

Tabela 1 – Especificações dos gases utilizados

Nitrogênio 5.0 (N₂), ONU 1066, Alphagaz

Pressão: 200 Kgf/cm²

Volume: 10,0 m³

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| - Pureza > 99,999% | - O ₂ < 1 ppm |
| - CO < 0,5 ppm | - THC < 0,1 ppm |
| - CO ₂ < 0,5 ppm | - H ₂ O < 2 ppm |

Hélio N-50 (He), ONU 1046, Alphagaz

Pressão: 190 Kgf/cm²

Volume: 7,0 m³

- O₂ < 1 ppm
- THC < 0,1 ppm
- H₂O < 3 ppm

Oxigênio comprimido, ONU 1072, Alphagaz

Pressão: 150 a 200 bar

Ar sintético, ONU 1002, Alphagaz

Pressão a 21°C: 200 Kgf/cm²

Volume: 8,0 m³

- | | |
|----------------------------------|--------------------------------|
| - Pureza > 99,999% | - O ₂ : 20 +/- 0,5% |
| - NOX < 0,1 ppm | - THC < 0,5ppm |
| - CO + CO ₂ < 0,5 ppm | - H ₂ O < 2 ppm |

5.2 SUPORTES

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

5.2.1 Aluminascomerciais

Para a preparação dos transportadores de oxigênio foram utilizadas, como suportes, uma gama alumina (γ -Al₂O₃) PuraloxNWA-155, fabricada pela Sasol GermanyGmbH e uma alfa alumina (α -Al₂O₃) 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 conjuntos de peneiras (BROWN, 1965). A granulometria específica utilizada está entre 0,106mm e 0,150mm. As Tabelas 1 e 2 apresentam as principais características das duas aluminas utilizadas.

Tabela 2 – Características da Alumina PuraloxNWa-155.

Características	
Estado físico	sólido; 20°C, 1.013hpa
Forma	pó
Coloração	branca
Odor	inodora
pH	ca. 7 – 9; 100g/L
Al ₂ O ₃	97%
Análise física	
Densidade a “granel”	ca. 700 – 950 kg/m ³
Área específica	156 m ² /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 3 – Características da Alumina Alcoa A-2

Análise química (%)		Granulometria	
Al ₂ O ₃	99,0	+# 100 (%)	5
SiO ₂	0,02	+# 200 (%)	60
Fe ₂ O ₃	0,03	+# 325 (%)	90
Na ₂ 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
Análise física		Propriedades cerâmicas	
Densidade “solta” (g/cm ³)	0,9	Densidade a verde (g/cm ³)	2,43
Densidade “compactada (g/cm ³)	1,1	Densidade pós queima (g/cm ³)	3,93
Área específica (m ² /g)	1,3	Retração pós queima	8,97

- Análise química feita por ICP (InductionCoupled 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.

5.2.2 Determinação do volume de poros

A determinação do volume de poros foi feita por ponto úmido (wet point), que consiste em introduzir, gota a gota, um volume de líquido suficiente para preencher todo o volume de poros das aluminas. O processo foi repetido por seis vezes com alumina NWA-155 e quatro vezes com alumina A2, para determinar o valor com maior exatidão.

5.2.3 Preparação dos Transportadores de Oxigênio (TO)

A técnica de impregnação consiste na colocação de uma substância ativa sobre um suporte. Na impregnação seca, introduz-se uma determinada quantidade de componente ativo, em solução, suficiente para preencher o volume de poros do suporte. A concentração da solução precursora foi calculada a partir dos teores de óxidos desejados e volumes de poros obtidos por Wet Point.

Para essas impregnações, pesou-se 20g da alumina α , Alcoa A-2, e a mesma quantidade de massa de alumina γ , PuraloxNWA-155, ambas com granulometrias já especificadas. Os suportes foram previamente secados em estufa e, então, iniciou-se o gotejamento da solução de níquel até a alumina estar totalmente impregnada com solução de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Terminada a etapa de impregnação, os materiais foram calcinados a 950°C sob escoamento de 200mL/min de ar. Desta forma, foram sintetizados os materiais denominados 10% NiO/ γ -Al₂O₃, 35% NiO/ γ -Al₂O₃, 10% NiO/ α -Al₂O₃ e 35% NiO/ α -Al₂O₃. Os detalhes do processo das impregnações podem ser encontrados no relatório de iniciação científica do aluno Marcelo Prado, citado nas referências.

6 CARACTERIZAÇÕES DOS TRANSPORTADORES

Além da síntese, as seguintes caracterizações das aluminas impregnadas também foram realizadas pelo aluno de iniciação científica Marcelo Prado.

6.1 Volumetria de Nitrogênio (método BET)

Este tipo de caracterização permite a determinação da área específica e o volume de micro e mesoporos dos TOs através do volume de gás adsorvido na superfície da amostra. No procedimento de caracterização, as amostras são submetidas à pressões crescentes de nitrogênio. Quando a pressão de saturação é alcançada, não ocorre mais adsorção física independentemente de acréscimo na pressão. A amostra então é submetida a vácuo, e ocorre uma gradativa dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

Como as moléculas de nitrogênio são removidas da amostra no próprio equipamento, não ocorre variação em sua estrutura. Assim, trata-se de uma análise não destrutiva, podendo a amostra ser utilizada em outro tipo de análise. Todos os cálculos foram realizados pelo próprio software do equipamento da marca Quantachrome modelo Nova 1000.

6.2 Picnometria a hélio

O picnômetro a hélio é usado para determinar o volume real de um sólido, por meio da variação da pressão do hélio, numa câmara de volume conhecido. Por ser inerte, monoatômico e de pequena dimensão, os átomos de hélio adquirem elevada difusão, acessando os poros e microestruturas não acessíveis para outros gases. Com o valor do volume verdadeiro do sólido, e sabendo sua massa, é possível determinar a densidade real da amostra. O aparelho utilizado para esse tipo de análise foi o picnômetro da marca Quantachrome modelo Ultrapyc 1200e.

6.3 Porosimetria de mercúrio

Permite analisar um conjunto de propriedades de estruturas sólidas, por meio de intrusão de mercúrio a pressões controladas. Com o valor da pressão de intrusão, o software do equipamento fornece dados de distribuição de tamanho de poros, diâmetro médio e volume total de poros, assim como a densidade da amostra. O aumento gradativo de pressão provoca a penetração do mercúrio em poros cada vez menores, até se atingir o limite do equipamento.

Dependendo da amostra e do objetivo, é possível trabalhar no modo *Low Pressure* para análise de macro poros, ou no modo *High Pressure* para análise de meso poros. Os procedimentos experimentais com estes dois objetivos, bem como a calibração de diferentes células foram realizados, uma vez que cada célula possui uma constante de trabalho que é

utilizada nos cálculos. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome modelo PoreMaster GT.

6.4 Difractometria 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 foi utilizado é um difratômetro de raios-X da marca Phillips, modelo PW1830.

As caracterizações de DRX e BET permitem comparar a influência da estrutura cristalina e da área superficial na formação de aluminatos de níquel na superfície do transportador de oxigênio. Os aluminatos de níquel se formam a partir da interação do NiO impregnado com o suporte de Al_2O_3 . Assim, quanto maior a área, maior será a probabilidade de interação e de formação deste composto.

6.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A MEV é uma técnica importante para se analisar as características morfológicas microestruturais de objetos sólidos. O equipamento a ser utilizado será um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL modelo JMS 5310. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio óptico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm, enquanto que no óptico é de 0,5 μm .

7 RESULTADOS PARCIAIS DAS CARACTERIZAÇÕES

7.1 Comparações entre os suportes e as amostras obtidas por porosimetria de Hg

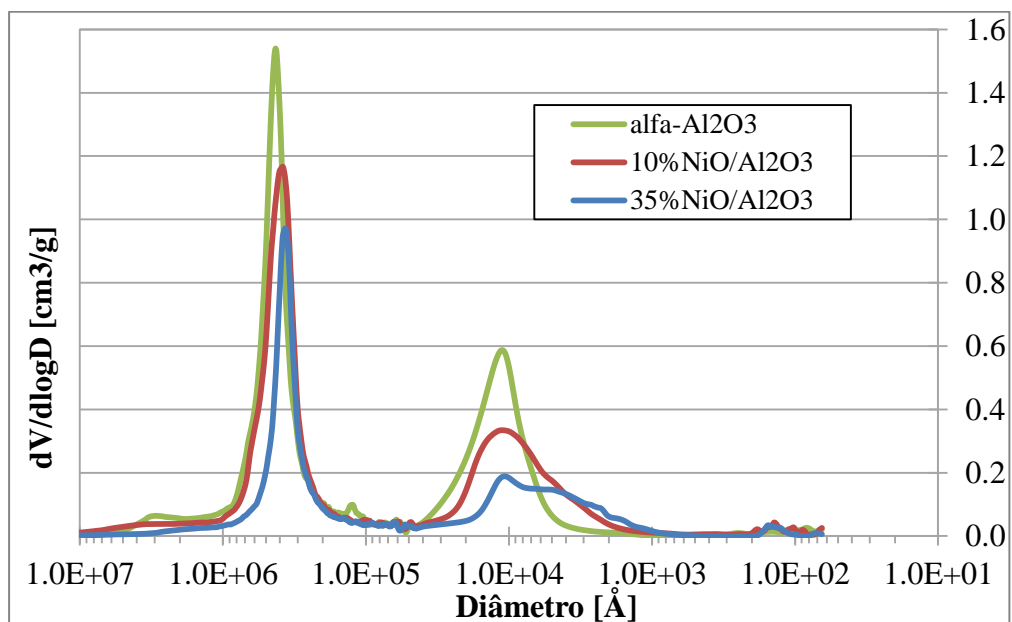


Figura 1: Distribuições de volume de poros obtidas por porosimetria de Hg, dos materiais à base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

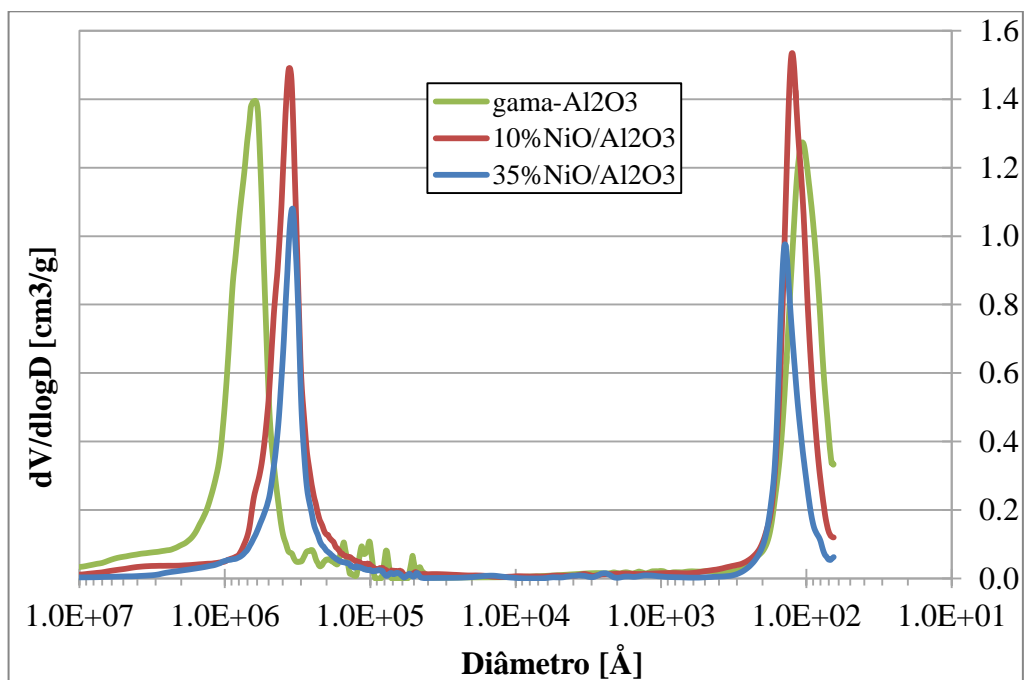


Figura 2: Distribuições de volume de poros obtidas por porosimetria de Hg, dos materiais à base de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na figura 1 é possível observar que a α -Al₂O₃ não apresenta micro e mesoporos, mas apenas macroporos distribuídos em duas regiões do material, podendo-se supor que apenas a moda centrada em poros de menor diâmetro é proveniente do interior das partículas (intrapartículas). No caso da γ -Al₂O₃ (Figura 2) a distribuição de poros também é bimodal, incluindo uma quantidade de micro e mesoporos, e outra de macroporos proveniente dos espaçosinterpartículas.

Uma outra análise que pode ser feita é a alteração da localização e da intensidade das modas e depois da impregnação da γ -Al₂O₃. A modificação do diâmetro após a impregnação sugere um acúmulo e obstrução de NiO em poros de menor diâmetro. Já na α -Al₂O₃, a proximidade das curvas indica que não houve alteração significativa nas propriedades textuais, o que é justificado pelos poros de maior do transportador.

7.2 Comparação de resultados de picnometria a hélio, volumetria de nitrogênio e porosimetria de Hg

A tabela abaixo apresenta os resultados de caracterização obtidos até o momento em relação à densidade real (DR), área específica (Ae), volume de poros (Vp), diâmetro médio dos poros (DM), sendo que, para valores de volumes de poros são apresentados na Tabela 3 os resultados obtidos por volumetria de nitrogênio e porosimetria de mercúrio para efeito comparativo.

Tabela 4 - Picnometria a Hélio, Volumetria de Nitrogênio e Porosimetria de Mercúrio

	Picnometria a Hélio		Volumetria de Nitrogênio			Porosimetria de Mercúrio	
	DR (g/cm ³)	Desvio	Ae (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	DM (Å)	Vp Inter (cm ³ /g) [7x10 ⁴ <Dp<1x10 ⁷ cm]	Vp Intra (cm ³ /g) [64<Dp<5x10 ⁴ cm]
NWa - 155	3,35	± 0,0007	157	0,36	90	0,50	0,36
10% NiO/Al₂O₃	3,67	± 0,0002	101	0,35	96	0,39	0,34
35% NiO/Al₂O₃	4,07	± 0,0003	55	0,14	97	0,25	0,19
A2	3,88	± 0,0005	1,80	0,003	34	0,40	0,28
10% NiO/Al₂O₃	4,18	± 0,0002	2,82	0	0	0,36	0,24
35% NiO/Al₂O₃	4,57	± 0,0002	2,87	0	0	0,22	0,16

7.3 Difractometria de raio-X

Através das técnicas de caracterização difratometria de raios-X, pode-se observar a morfologia dos suportes da alumina comercial Alcoa A2 e da alumina PuraloxNWA-155, utilizadas neste trabalho, apresentando uma fase altamente cristalina denominada alfa (JCPDS 82-1468) para a primeira e gama (JCPDS 29-0063) para a segunda.

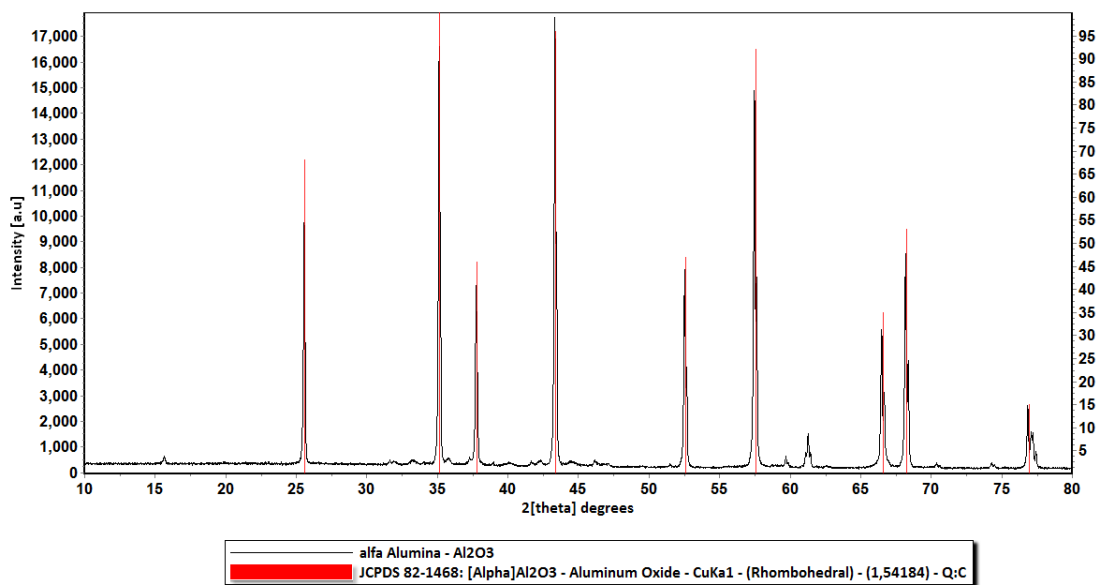


Figura 3: Difratoograma de raios-X da α -Al₂O₃ Alcoa A2 (calcinação a 1100°C)

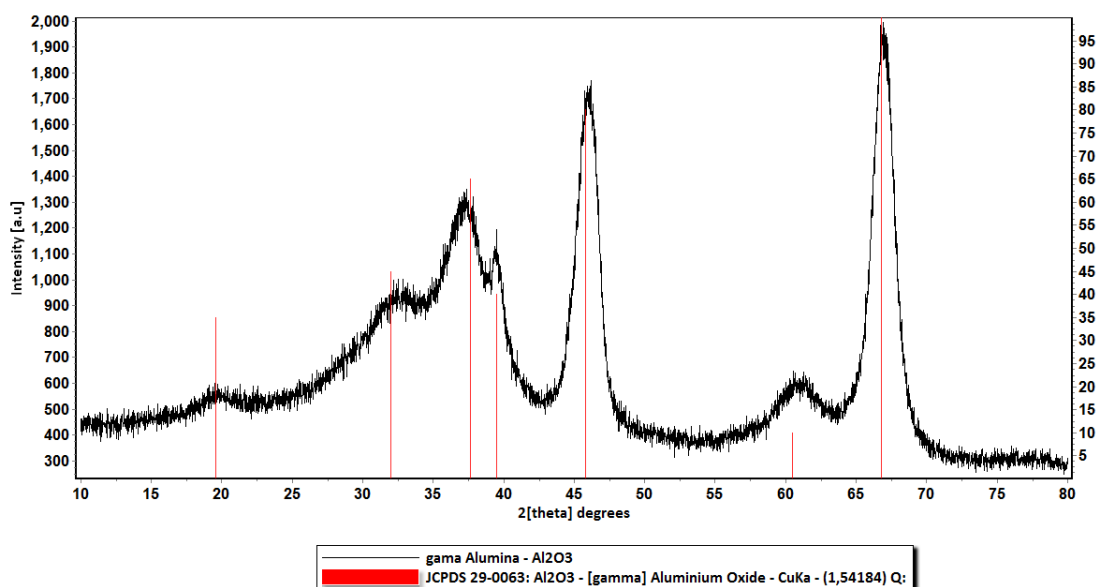


Figura 4: Difratoograma de raios-X da γ -Al₂O₃ PuraloxNWA-155 (calcinação a 600°C)

Os difratogramas de raios-X mostrados nas Figuras 3 e 4 confirmam as informações fornecidas dos fabricantes, no que se referem às estruturas cristalinas das aluminas utilizadas

neste trabalho. As figuras abaixo mostram os resultados do DRX para as aluminas após a impregnação de NiO.

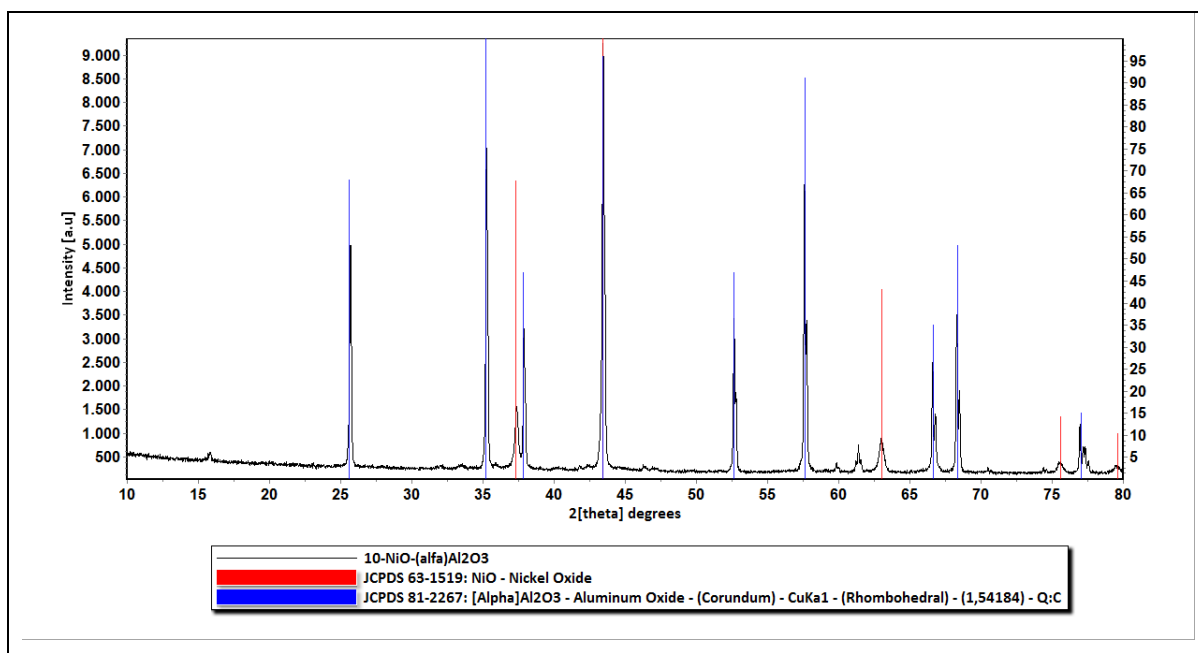


Figura 5: Difratoograma de raios-X do transportador 10%NiO/ α -Al₂O₃ (calcina a 950°C)

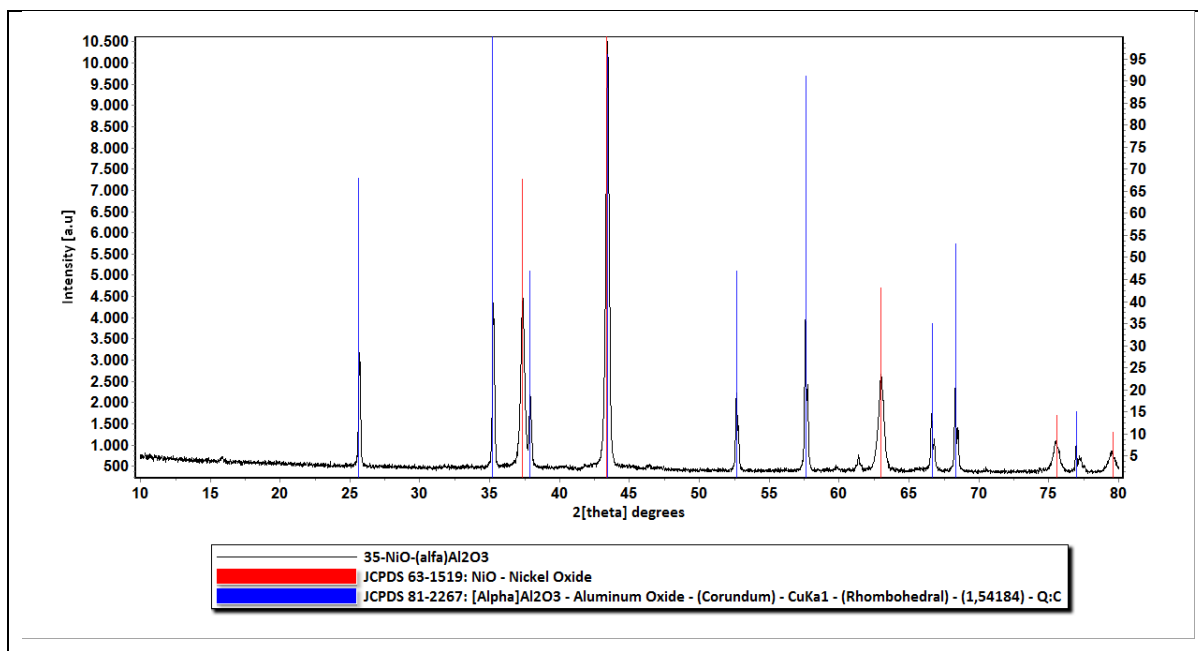


Figura 6: Difratoograma de raios-X do transportador 35%NiO/ α -Al₂O₃ (calcina a 950°C)

No caso dos TO's suportados sobre α -Al₂O₃, é possível observar a presença da fase cristalina NiO, conforme esperado, tão mais intensa quanto maior o teor introduzido deste óxido. Em função da elevada estabilidade térmica e da baixa área específica, não se observou a formação de fase cristalina do aluminato de níquel.

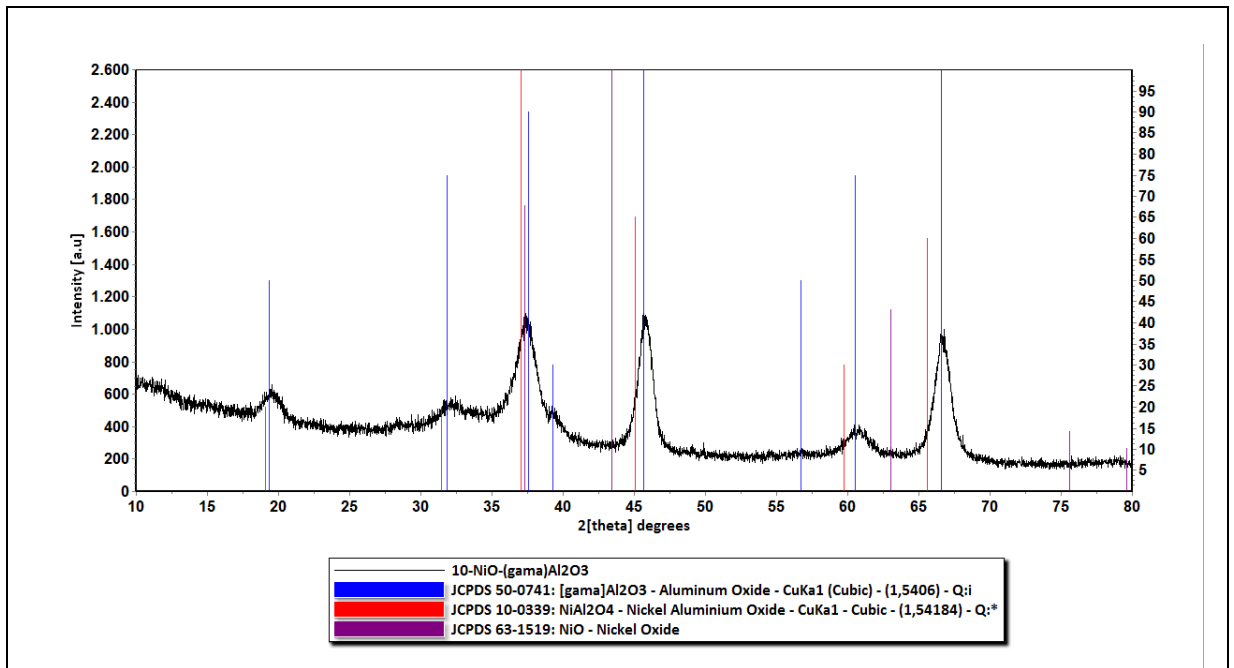


Figura 7: Difratoograma de raios-X do transportador 10% NiO/ γ -Al₂O₃ (calcinada a 950°C)

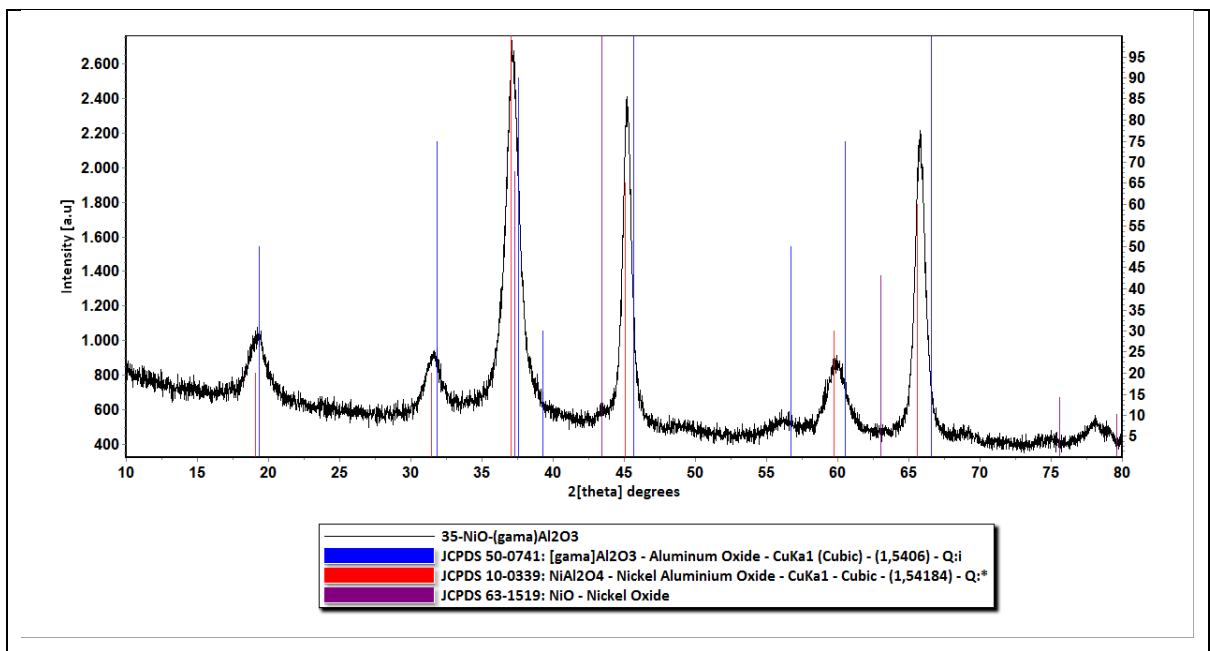


Figura 8: Difratoograma de raios-X do transportador 35% NiO/ γ -Al₂O₃ (calcinada a 950°C)

Os difratogramas dos TO's suportados em γ -Al₂O₃ evidenciaram, para baixo teor, somente a fase cristalina do aluminato NiAl₂O₃, decorrente da baixa estabilidade térmica e da elevada área específica da alumina. No entanto, no material contendo 35% NiO houve aparecimento da fase NiO.

7.4 Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Induzido (ICP)

A composição mássica dos transportadores sintetizados foram determinadas através da análise química via espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP), realizada na Central Analítica da Escola Politécnica da USP. Na Tabela 4 são apresentadas as porcentagens reais, obtidas por ICP, dos óxidos de níquel impregnados em α -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃. Pode-se afirmar que os valores encontrados estão de acordo com o esperado.

Tabela 5 - Porcentagens teóricas e reais dos óxidos impregnados em α -Al₂O₃ obtidas por ICP.

Suporte	Óxido Metálico	Porcentagem teórica (% m/m)	Porcentagem real (% m/m)	Rendimento (%)
α -Al ₂ O ₃	NiO	10	9,35	94
		35		
γ -Al ₂ O ₃	NiO	10	9,36	94
		35	36,50	104

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é uma técnica essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-x. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Os elétrons de cada átomo possuem energias específicas (quantizadas), tornando possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos estão presentes naquele local e assim identificar que mineral está sendo observado. Os resultados obtidos por EDS da composição molar das amostras, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 6-Composição (% molar) dos transportadores obtida por EDS.

Suporte	Transportador	Substância analisada	% molar
α -Al ₂ O ₃	10%NiO	NiO	73,79
		Al ₂ O ₃	26,20
	35%NiO	NiO	85,50
		Al ₂ O ₃	14,50
γ -Al ₂ O ₃	10%NiO	NiO	75,20
		Al ₂ O ₃	24,80
	35%NiO	NiO	85,50
		Al ₂ O ₃	14,50

Nas análises realizadas por MEV, os resultados de porcentagem molar são coerentes com o aumento do teor de NiO, isto é, quanto maior a quantidade de NiO total presente na amostra, maior é a porcentagem de NiO na superfície do carreador.

8 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO EM PROCESSOS CLC E CLR

Conforme explicado anteriormente, o processo de combustão com recirculação química ocorre com dois reatores interconectados, de forma que o transportador circula entre o reator de combustível, onde é reduzido, e o reator de gás, onde é reoxidado. Para adaptar o processo ao laboratório do LCP-INPE, essas condições foram simuladas submetendo a amostra a vários ciclos de redução e oxidação, considerando o período de passagem de gás inerte entre esses dois ciclos.

As vazões de todos os gases foram determinadas pelo bolhometro e tiveram suas quantidades verificadas no cromatógrafo, que indica a porcentagem de cada gás no sistema. A princípio, no período de redução foi estabelecido uma vazão de 10% de CH₄, seguido por um período de inerte contendo 1% de He e o balanço em Ar, e posteriormente o período de oxidação com a vazão de O₂ também de 10%. O uso do cronômetro para acompanhar esses tempos foi indispensável.

No início da análise, foram programados 3 ciclos iniciais, estabelecidos em 5 minutos do período de redução (vazão de CH₄), 10 minutos do período de inerte (vazão de 1% He/Ar) seguidos por 10 minutos do período de oxidação (vazão de 10% O₂). É importante fixar o tempo de oxidação maior que o de redução a fim de garantir que todo o níquel seja reoxidado. Com o acompanhamento do espectrômetro de massas, é interessante verificar o

não aparecimento de CH_4 , pois significa que todo o combustível está sendo consumido, o que garante a efetividade da reação.

Após os 3 primeiros ciclos, os próximos foram programados nas mesmas condições, mas com a injeção no cromatógrafo após 2 minutos do início da redução. No final da avaliação, foram feitos dois últimos ciclos com 2,5 minutos de redução e 5 minutos de oxidação, para fins comparativos. No próximo tópico desse trabalho encontra-se a apresentação do último ciclo, que é o mais estável.

O acompanhamento da cromatografia gasosa permite a determinação das quantidades em porcentagem de produtos formados. Os resultados obtidos na cromatografia gasosa são importantes para os cálculos das quantidades específicas de cada gás, pois somente o espectrômetro de massas não faz a análise quantitativa. Assim, através de cálculos feitos em planilhas do Excel, o sinal de cada gás no massas é transformado em concentração (porcentagem).

8.1 Ciclos de redução e oxidação utilizando CH_4 como combustível

Conforme descrito anteriormente, o CLC ocorre com dois reatores interconectados, onde o óxido metálico transita entre os reatores, de forma que é reduzido no reator de combustível e reoxidado no reator de gás, com fluxo constante de oxigênio. Adaptando o sistema a um reator de leito fixo, as amostras sintetizadas foram submetidas a ciclos de redução (CH_4) e oxidação (O_2), intercalados por um período de passagem de gás inerte (Ar/He). A unidade de avaliação é composta pelo reator de leito fixo ligado ao espectrômetro de massas, ao cromatógrafo gasoso, ao controle dos gases e a geração da vapor, como mostra o esquema na Figura 9.

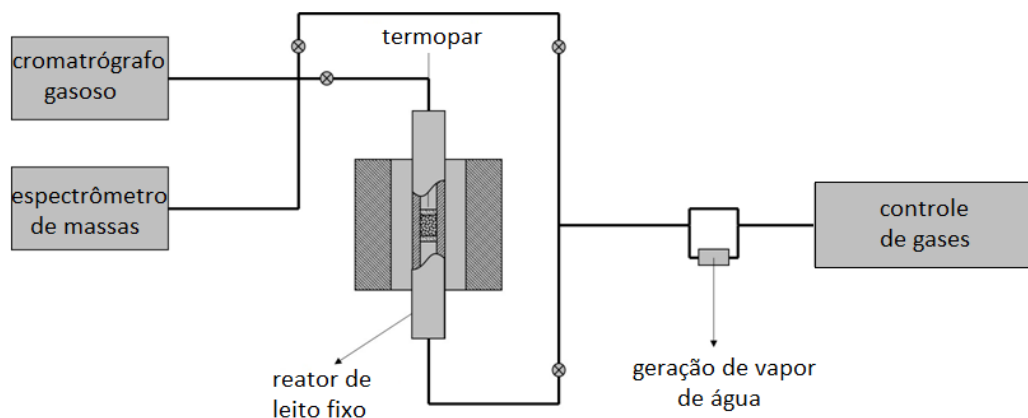


Figura 9: Esquema da unidade do CLC no LCP-INPE.

Os gráficos abaixo mostram os resultados das avaliações realizadas, indicando a possível seletividade do material ao processo CLC.

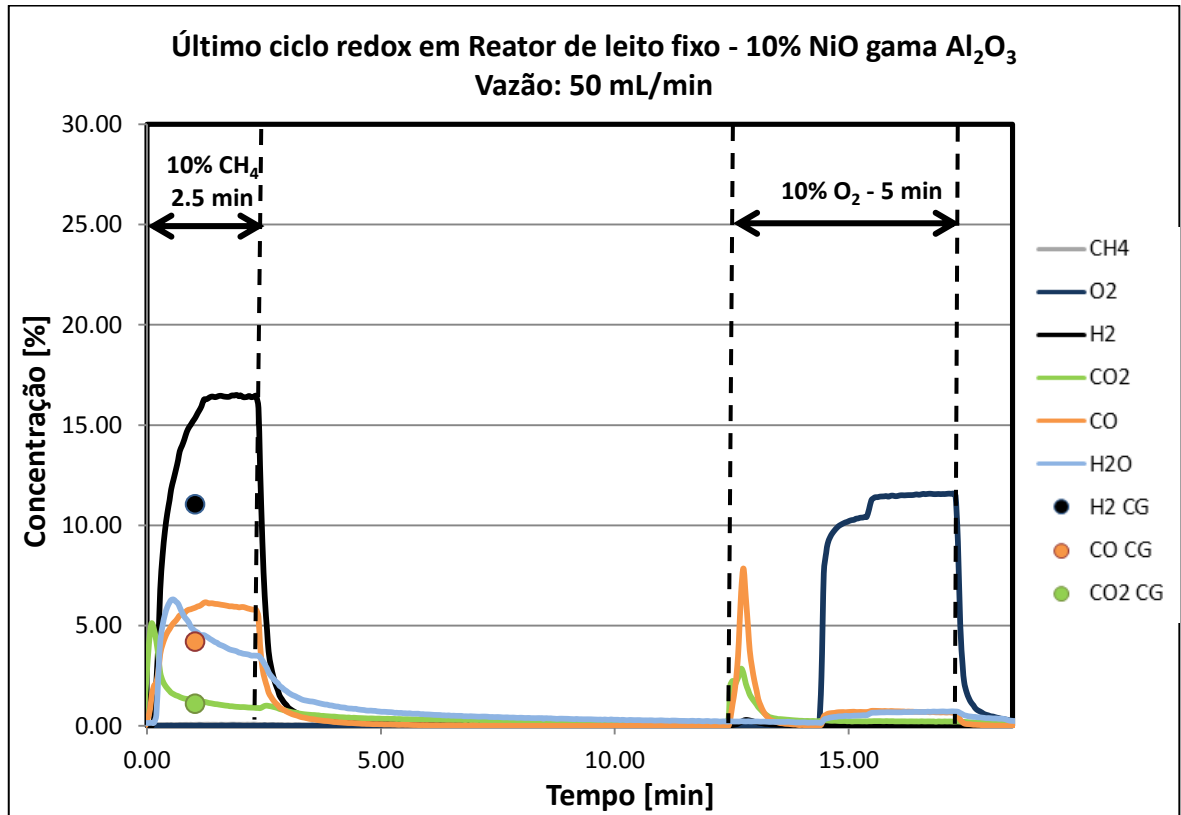


Figura 10: Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 10% NiO/ γ - Al_2O_3 a 950°C.

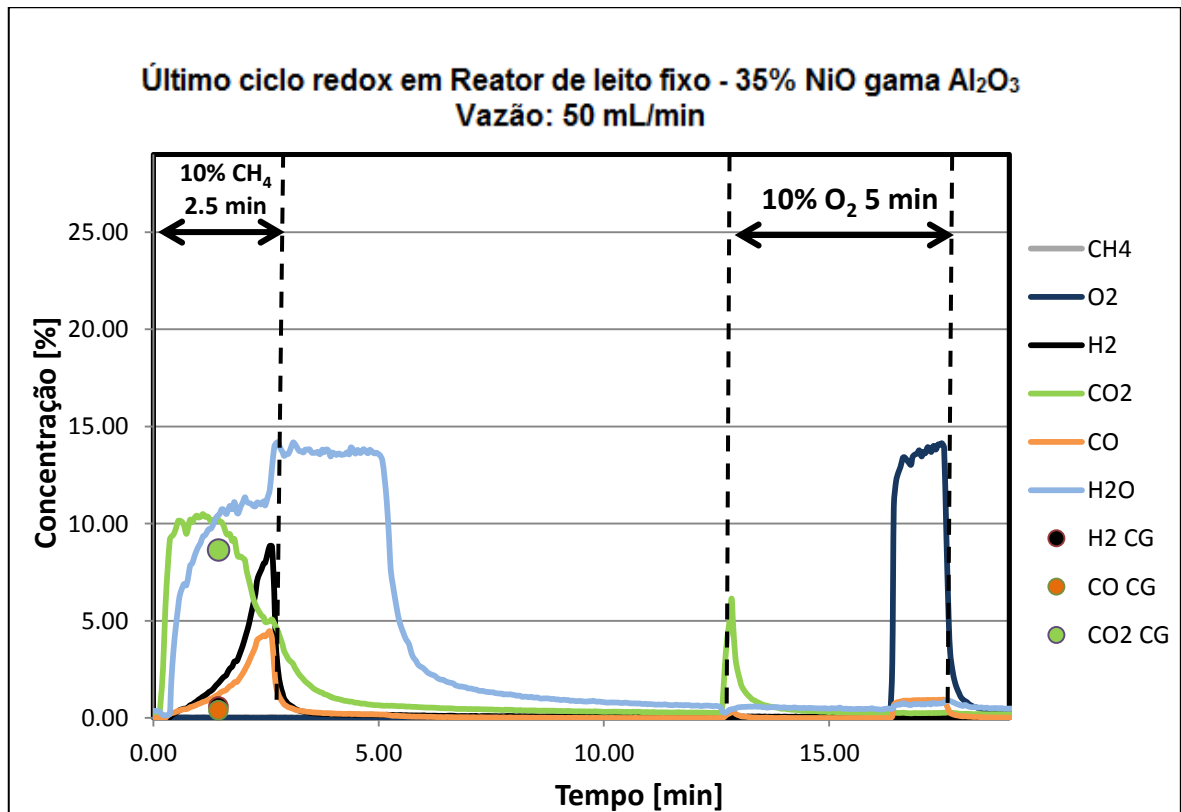


Figura 11: Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 35% NiO/ γ - Al_2O_3 a 950°C.

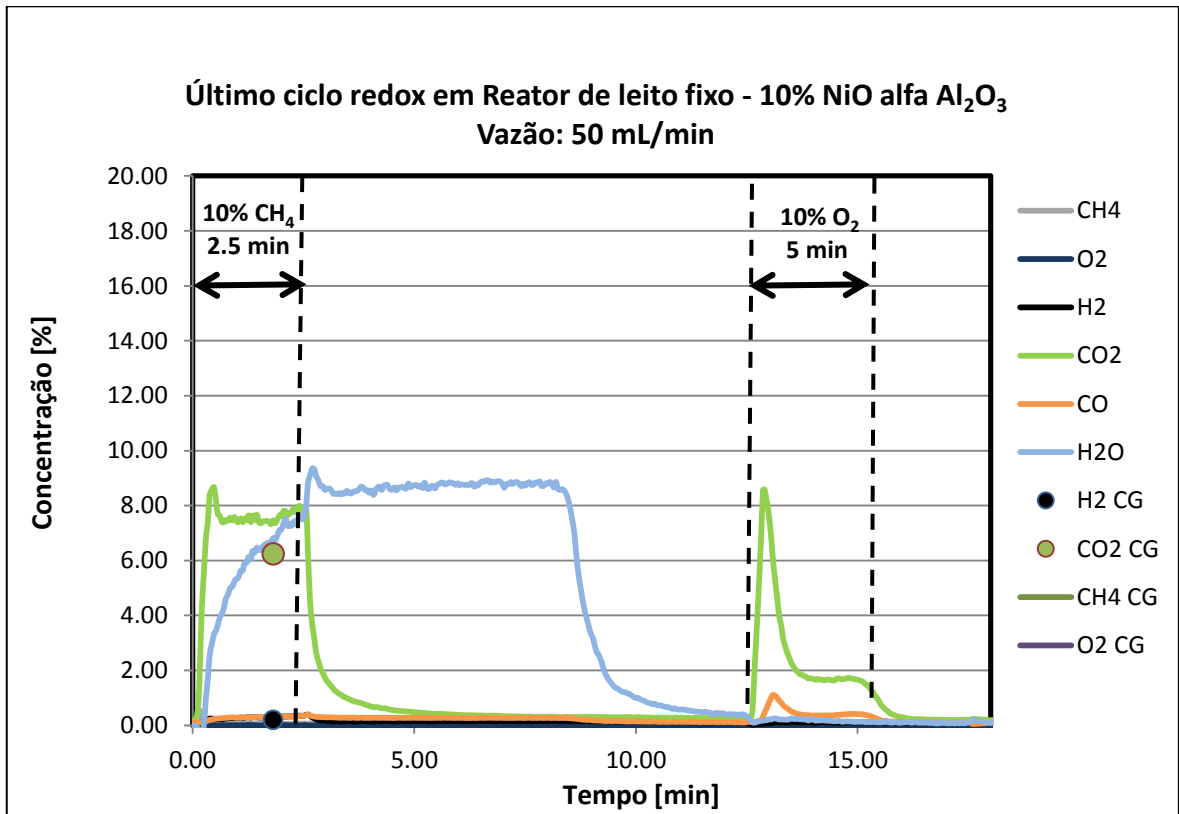


Figura 12: Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 10% NiO/ α - Al_2O_3 a 950°C.

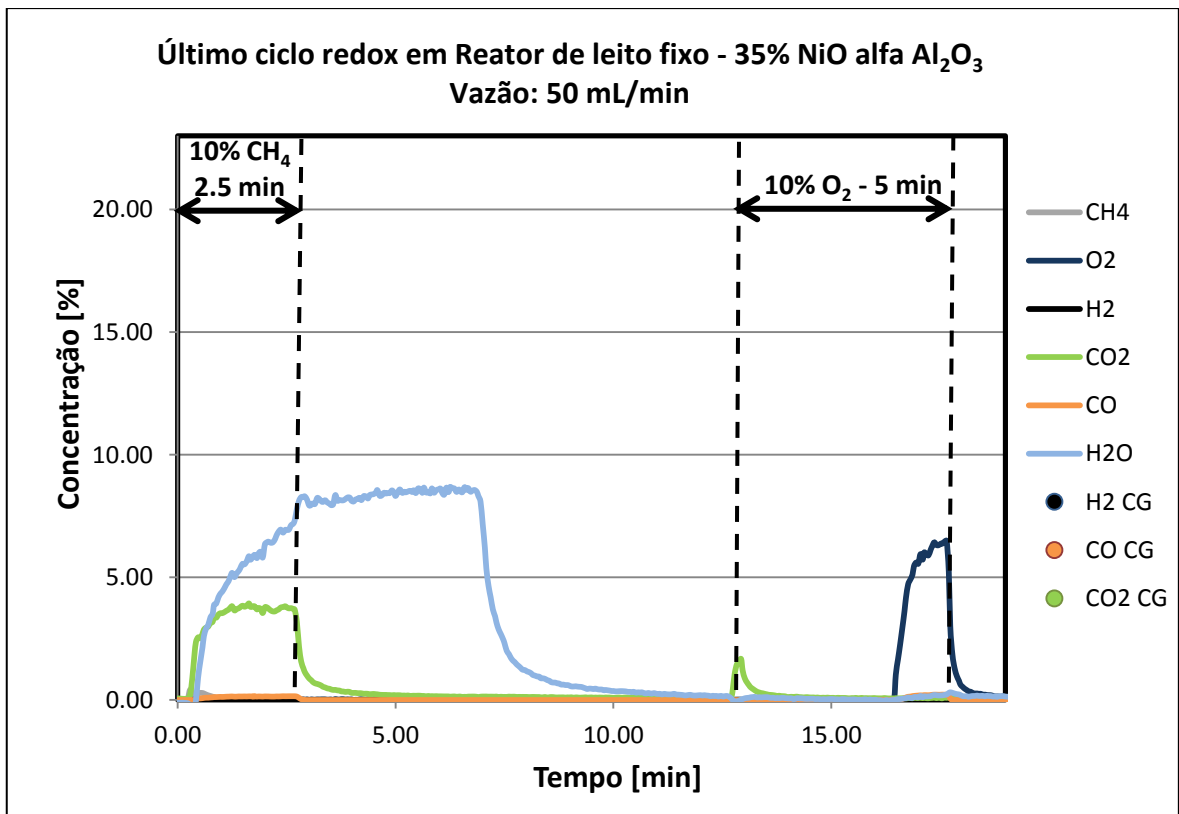


Figura 13: Último ciclo redox em reator de leito fixo para o transportador 35% NiO/ α - Al_2O_3 a 950°C.

Os gráficos apresentados indicam que os óxidos de níquel suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são basicamente seletivos ao processo CLC, pois durante a redução, observa-se liberação somente de CO_2 e H_2O , que são produtos da reação de oxidação do metano. Já os óxidos suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liberaram tanto CO_2 e H_2O como também CO e H_2 na redução, não apresentando, assim, uma seletividade específica desses transportadores para um dos processos.

A seletividade dos TO's suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pode ser explicada pelos resultados das caracterizações apresentados anteriormente. Para os TO'S suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a seletividade está relacionada à presença da fase cristalina NiO. E no caso da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ observa-se presença da fase cristalina NiAl_2O_4 . A formação de aluminato de níquel não é desejável para o processo CLC, pois sua reação com o CH_4 não é favorecida termodinamicamente. Os gráficos abaixo mostram a variação da energia livre de Gibbs para as reações do CLC em função da temperatura.

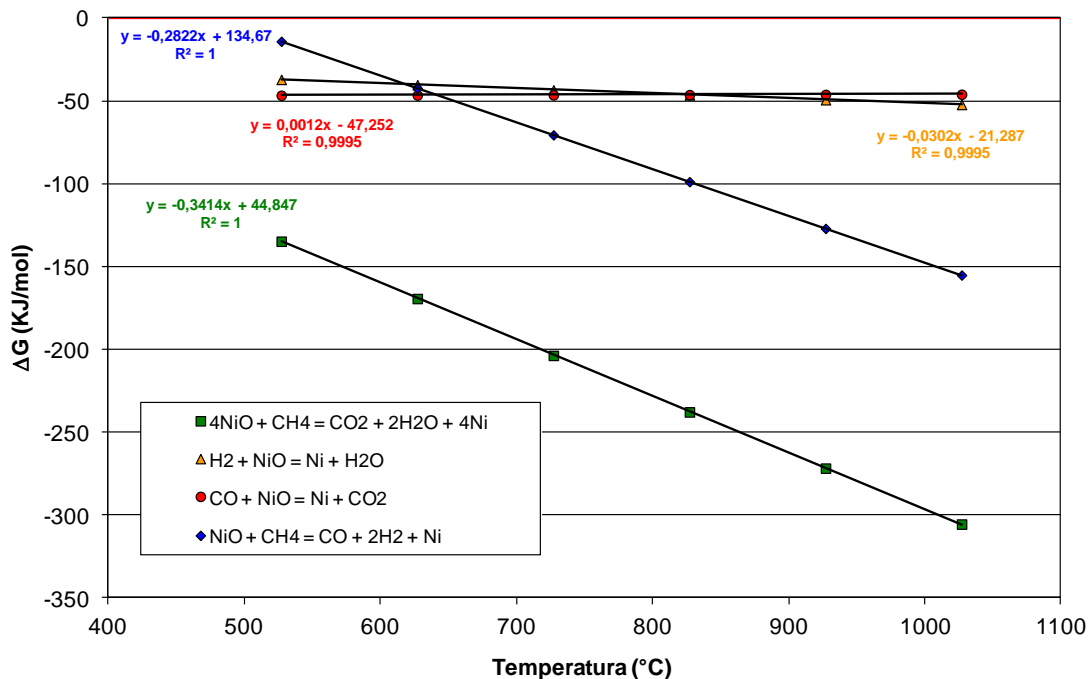


Figura 14: Relação da Energia livre de Gibbs com a temperatura para reações do óxido metálico com o combustível

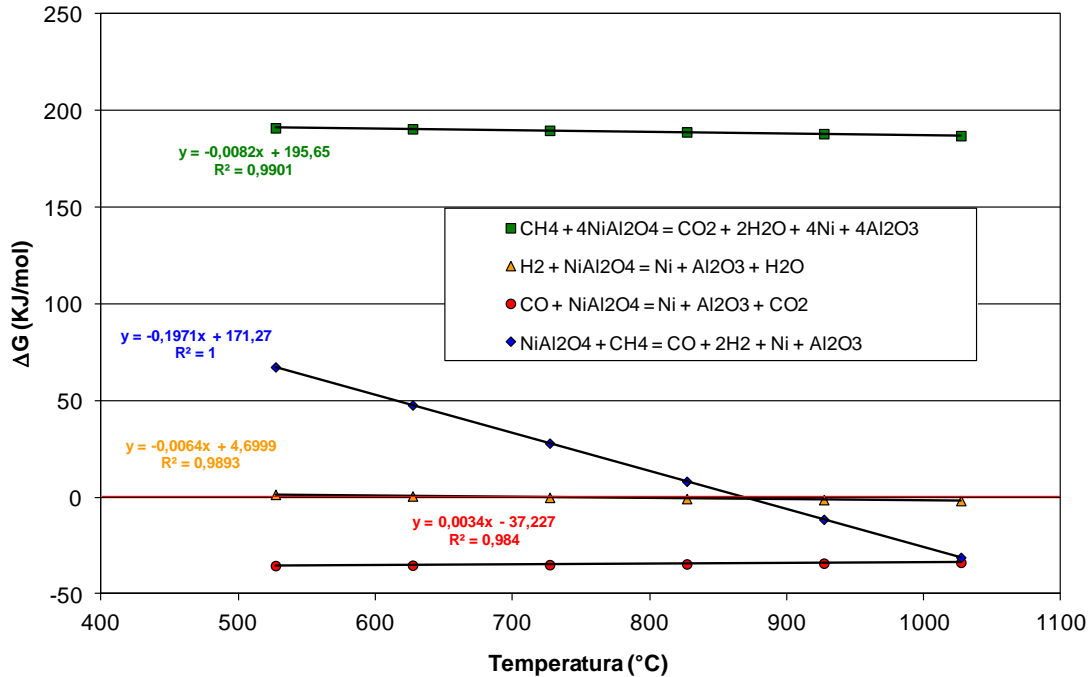


Figura 15: Relação da Energia livre de Gibbs com a temperatura para reações do aluminato de níquel com o combustível

Considerando que os ciclos ocorrem à temperaturas próximas à 1000° C, a figura indica que ambas as reações com óxido de níquel ($\text{CH}_4 + 4\text{NiO} \leftrightarrow 4\text{Ni} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4 + \text{NiO} \leftrightarrow \text{Ni} + \text{CO} + 2\text{H}_2$) são termodinamicamente favoráveis, pois possuem ΔG negativo. Já as reações do combustível com o aluminato ($\text{CH}_4 + 4\text{NiAl}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CH}_4 + \text{NiAl}_2\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + \text{Ni} + \text{Al}_2\text{O}_3$) indicam ΔG positivo à essa temperatura, o que mostra a dificuldade de ocorrência espontânea da reação.

8.2 Ciclos de redução e oxidação com fluxo adicional de água e gás carbônico

Nas reações de oxidação do CH_4 há formação de níquel metálico, que pode exercer atividade catalítica sobre o combustível a vazão constante ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). A partir do início da etapa de oxidação, este carbono formado reage com o oxigênio, o que justifica o aparecimento de CO e CO_2 no início da etapa de oxidação ($\text{C}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}$ ou $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$). Uma alternativa para tentar diminuir o acúmulo de carbono é realizar a etapa de redução com um fluxo adicional de CO_2 e H_2O . As avaliações abaixo apresentam os resultados da avaliação das mesmas amostras nessas novas condições.

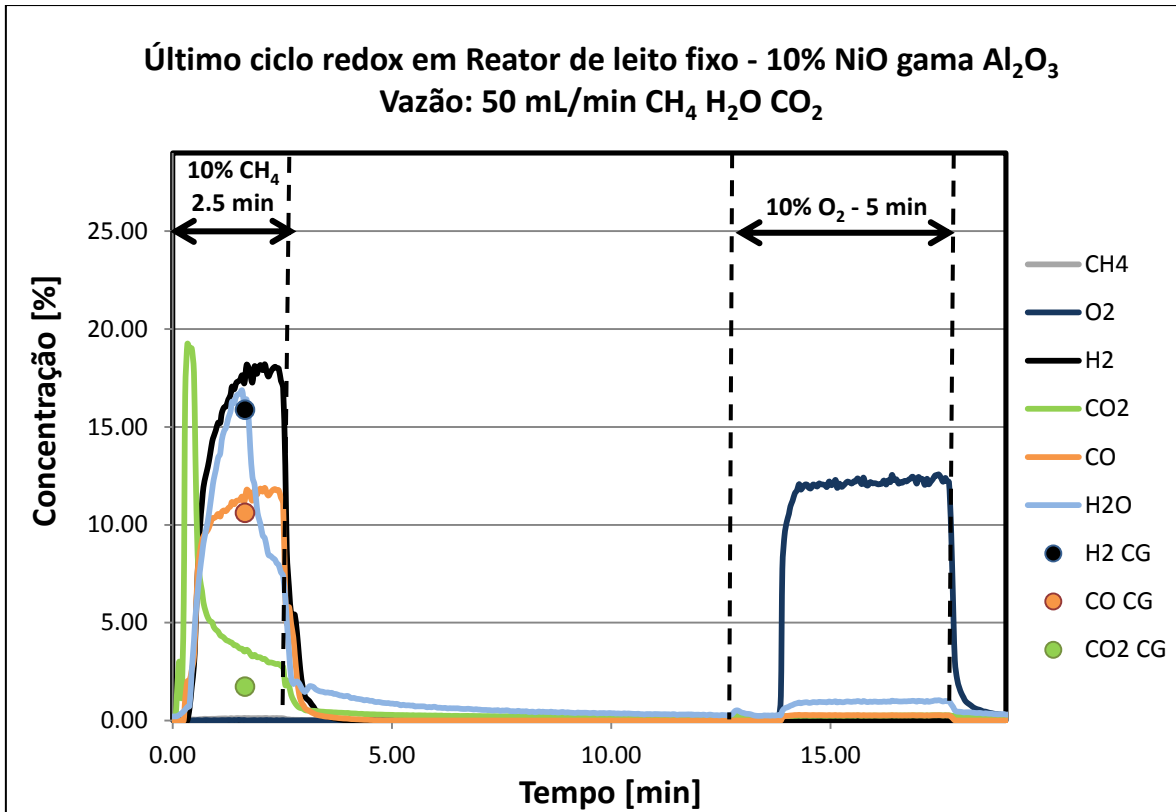


Figura 16: : Último ciclo redox com adição de CO_2 e H_2O para o transportador 10% $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 950°C .

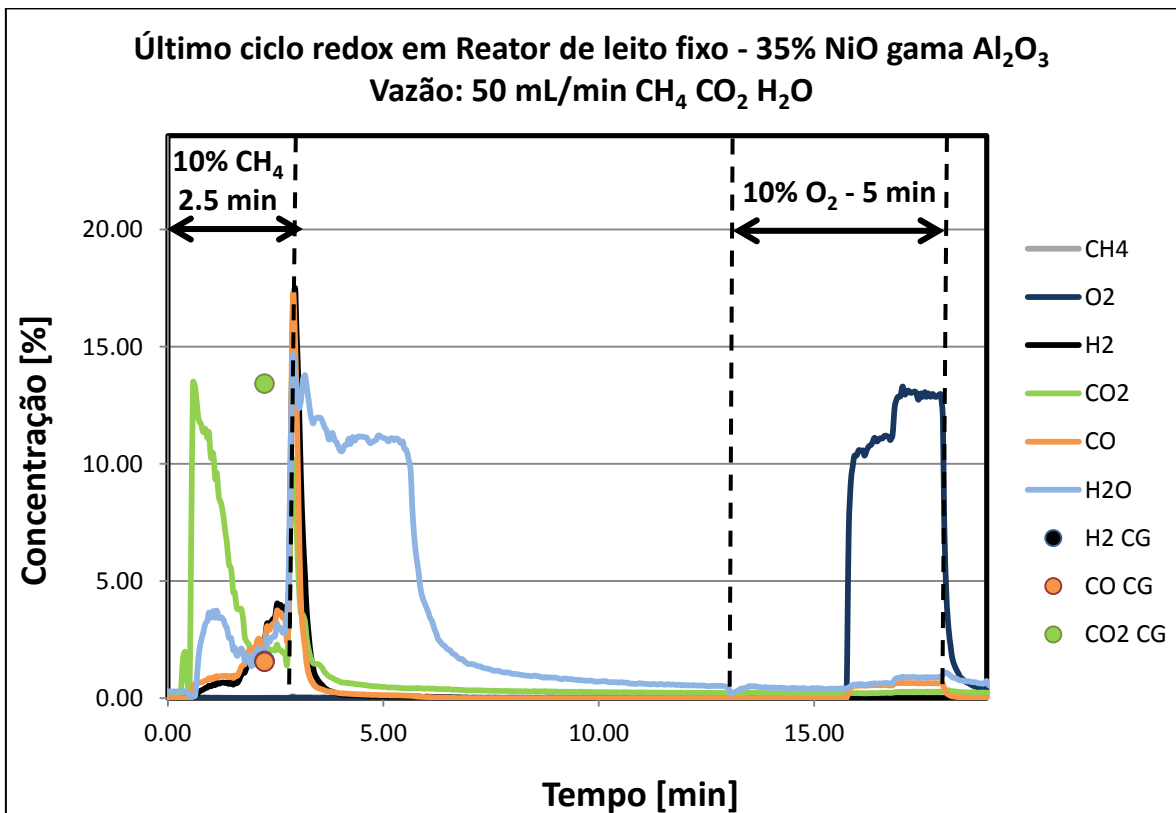


Figura 17: : Último ciclo redox com adição de CO_2 e H_2O para o transportador 35% $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 950°C .

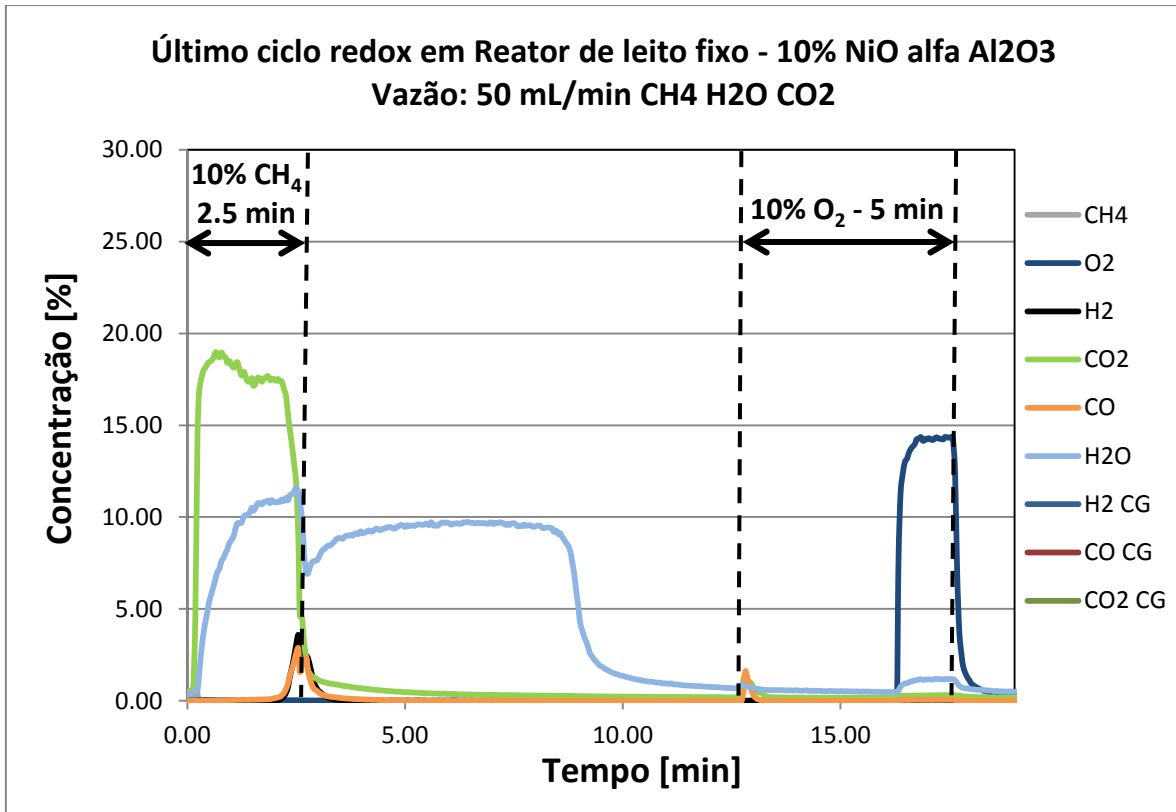


Figura 18: Último ciclo redox com adição de CO₂ e H₂O para o transportador 10% NiO/ α -Al₂O₃ a 950°C.

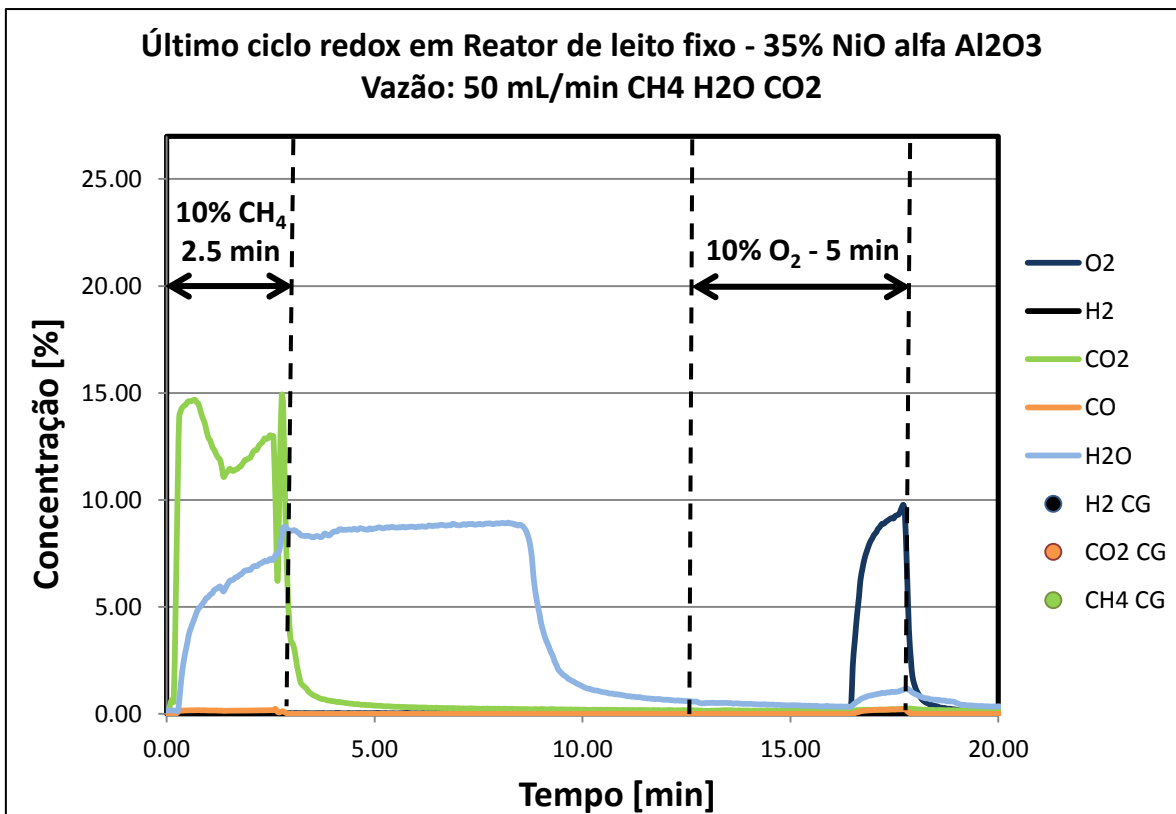


Figura 19: Último ciclo redox com adição de CO₂ e H₂O para o transportador 35% NiO/ α -Al₂O₃ a 950°C.

Pode-se afirmar que a adição de CO_2 e H_2O reduz o depósito de carbono significativamente, devido às reações de gaseificação do carbono ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ e $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$). As concentrações dos gases presentes no meio reacional estão apresentadas nas tabelas 6 e 7.

Tabela 7 – Porcentagem de oxigênio disponível, conversão de CH_4 e depósito de carbono dos transportadores suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Análise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ciclos de redução	Oxigênio disponível (%)	H_2/CO	Conversão CH_4 (%)	Depósito de Carbono (%)
10% NiO sem água	2.5 minutos	47.09	2.56	99.49	15.5016
	5 minutos	100	2.65	99.71	29.87
10% NiO com água	2.5 minutos	29.8	1.45	99.1	0
	5 minutos	21.1	1.47	99.5	0
35% NiO sem água	2.5 minutos	50.51	1.63	99.8	25.08
	5 minutos	86.99	2.04	99.79	32.45
35% NiO com água	2.5 minutos	5.4	1.11	99.6	0
	5 minutos	6.7	1.15	99.8	0

Tabela 8 – Porcentagem de oxigênio disponível, conversão de CH_4 e depósito de carbono dos transportadores suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Análise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Ciclos de redução	Oxigênio disponível (%)	H_2/CO	Conversão CH_4 (%)	Depósito de Carbono (%)
35% NiO sem água	2.5 minutos	29.96	0	99.22	4.59
	5 minutos	58.63	0	99.62	32.5
35% NiO com água	2.5 minutos	7.91	0	97.8	0
	5 minutos	25.4	0	98.61	0
10% NiO sem água	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-
10% NiO com água	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-

9 CONCLUSÃO

As principais conclusões deste trabalho são as seguintes:

- Os transportadores de oxigênio preparados contendo Ni como fase ativa disponibilizaram rapidamente o oxigênio, seja da fase NiO ou da fase NiAl₂O₄, o que pode ser comprovado pelas altas taxas de conversão obtidas por cálculos na planilha do Excel.

- Os óxidos suportados em α -Al₂O₃ apresentaram seletividade ao processo CLC, em função da presença da fase cristalina NiO e da elevada estabilidade térmica. Essas características dificultam a formação do aluminato de níquel, cuja reação com o metano não é favorável termodinamicamente.

- Os óxidos suportados em γ -Al₂O₃ apresentaram uma diferença de seletividade ao CLC em relação aos óxidos suportados em α -Al₂O₃, pois possuem como fase ativa o NiAl₂O₄, e tem menor estabilidade térmica. A formação de aluminato de níquel diminuiu a seletividade ao CLC e aumentou a seletividade ao CLR, o que justifica o aparecimento de CO e H₂ durante a redução.

- Em todas as avaliações, a adição de CO₂ e H₂O na mistura reacional é uma forma de otimização do processo, pois diminuiu drasticamente o depósito de carbono formado, que em altas quantidades pode levar à desativação do óxido metálico.

10 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**. 2ª. 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.
- NUNO COSTA. Porosimetria de mercúrio - Disponível em: <<http://www.dq.fct.unl.pt/servicos-externos/porosimetria-de-mercurio>> - Acesso em: 03/02/2015.
- S. LOWELL AND JOAN E. SHIELDS. Powder Surface Area and Porosity. Springer, 1991. 4, 14.
- JOSÉ MARTINS DE OLIVEIRA JR. Project and construction of an air pycnometer to characterization of pharmaceutical raw materials. Curso de Ciências Farmacêuticas, Universidade de Sorocaba, Campus Seminário. Sorocaba - SP, Brasil.
- WEBB, P. A.; ORR, C.; Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation: USA, 1997.
- PRADO, L. M. Óxido de níquel aplicado a processos de combustão com captura de dióxido de carbono para mitigação do efeito estufa. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia

Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. [Orientador: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues].

BARBOSA, D. R. Influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, aplicáveis aos processos de combustão e reforma do metano, com recirculação química. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2014. [Orientador: Dr. José Augusto Jorge Rodrigues].