

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO DE BAIXO CUSTO VIA PROCESSO DE RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

AUTORES:

Gislane P. de Oliveira^{1, 2*}, Rebecca A. B. N. Santiago², Gineide C. Anjos², Tiago R. Costa^{2,3}, Rodolfo L. B. A. Medeiros², Dulce M. A. Melo³, Renata M. Braga^{2,4}

INSTITUIÇÃO:

¹Coordenação do Curso de Engenharia Ambiental, Campus Balsas, UFMA,

²Laboratório de Tecnologia Ambiental, UFRN, UFRN,

³Instituto Federal do Rio Grande do Norte,

⁴ Instituto de Química-UFRN, Escola Agrícola de Jundiaí-UFRN

CAPTURA DE CO₂ UTILIZANDO TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO DE BAIXO CUSTO VIA PROCESSO DE RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

Resumo

Tecnologias de baixo carbono possuem potencial para atenuar mudanças climáticas e promover sustentabilidade energética. Dentre estas tecnologias, processos de combustão com recirculação química (CRQ) se destacam pelo potencial para reduzir emissões GEE e capturar CO₂ sem penalidade energética. O processo utiliza transportadores de oxigênio (TO) para transferir indiretamente o oxigênio do ar ao combustível, promovendo combustão sem contato direto com o ar. Integrado com o uso de biomassa, atinge balanço de emissões de carbono neutro ou até negativo. A eficácia e viabilidade econômica do processo dependem do desempenho do TO, que deve ser sustentável, econômico, estável, resistente à aglomeração, reativo e possuir capacidade de transporte de oxigênio (R_{OC}). Neste contexto, este trabalho objetiva avaliar minérios de ferro como TO de baixo custo. Os materiais foram triturados e peneirados a fim de obter partículas entre 100 e 300 micrometros e caracterizados através de técnicas de FRX e DRX. A resistência mecânica foi determinada através de medições randômicas utilizando um dinamômetro digital. O R_{OC} e a reatividade com metano dos materiais foram avaliadas através de experimentos em termobalança a 900 °C e fluxo total de 25 L/h, utilizando 50 mg de amostra. Os experimentos foram conduzidos simulando os ciclos químicos redox sofridos durante o processo CRQ. Para determinar o R_{OC} utilizou-se 5% H₂ + 40 % H₂O e para avaliar a reatividade com metano 15% CH₄ + 20 % H₂O como misturas redutoras. MinFeBA possui 91% de Fe₂O₃ enquanto MinFeRN 71% Fe₂O₃ e 28% de SiO₂. MinFeBA e MinFeRN possuem hematita como fase ativa e R_{OC} iguais a 3,45 e 1,34 %, respectivamente. Apesar de possuir maior R_{OC}, os experimentos em termobalança revelaram que a MinFeBA se mostrou menos reativa com metano que MinFeRN. Por sua vez, MinFeRN apresentou cinética de reoxidação superior à da MinFeBA. Os TO apresentaram dureza acima da mínima requerida (>1N), boa capacidade de transporte de oxigênio, se mostraram reativas com metano e capazes de reoxidar-se, sem indícios de aglomeração em termobalança. Dentre as amostras analisadas, o melhor candidato para atuar como TO foi MinFeRN, possuindo propriedades essenciais para aplicação em processo com recirculação química para fins de captura de CO₂.

Palavras-chave: captura de CO₂, transportadores de oxigênio de baixo custo, chemical looping, tecnologias de baixo carbono, minérios

Abstract

Low-carbon technologies have the potential to mitigate climate change and promote energy sustainability. Among these technologies, chemical looping combustion processes (CLC) stand out for their potential to reduce GHG emissions and capture CO₂ without energy penalty. The process uses oxygen carriers (OC) to indirectly transfer oxygen from the air to the fuel, promoting combustion without direct contact with air. When the process is integrated with the use of biomass, it achieves a neutral or even negative carbon emissions balance. The effectiveness and economic viability of the process depend on the performance of the OC, which must be sustainable, low-cost, stable, resistant to agglomeration, reactive and have good oxygen transport capacity (R_{OC}). In this context, this work aims to evaluate iron ores as low-cost OC. The materials were crushed and screened in order to obtain particles between 100 and 300 micrometers and characterized by XRF and XRD techniques. The crushing strength was determined through random measurements using a digital dynamometer. The materials R_{OC} and reactivity with methane were evaluated through thermobalance experiments at 900 °C and total flow of 25 L/h, using 50 mg of sample. The experiments were conducted simulating the redox chemical cycles undergone during the CLC process. The gas reducing mixtures with 5% H₂ + 40 % H₂O was used to determine the materials R_{OC} and a gas mixture with 15% CH₄ + 20 % H₂O to evaluate

their reactivity with methane. MinFeBA has 91% Fe_2O_3 while MinFeRN 71% Fe_2O_3 and 28% SiO_2 . MinFeBA and MinFeRN have hematite as the active phase and R_{OC} equal to 3.45 and 1.34%, respectively. Despite having a higher R_{OC} , experiments revealed that MinFeBA was less reactive with methane than MinFeRN. In turn, MinFeRN showed higher reoxidation kinetics. The OCs showed crushing strength above the minimum required ($>1\text{N}$), good oxygen transport capacity, were reactive with methane and capable of reoxidize, with no signs of agglomeration in thermobalance. Among the samples analyzed, MinFeRN was the best candidate to act as OC, having essential properties for application in a process with chemical recirculation for CO_2 capture purposes.

Keywords: CO_2 capture, low-cost oxygen carriers, chemical looping, low-carbon technologies, natural ores.

Introdução

Tecnologias de baixo carbono possuem potencial para atenuar mudanças climáticas e promover sustentabilidade energética. Dentre estas tecnologias, processos de combustão com recirculação química (CRQ) se destacam pelo seu potencial de reduzir emissões de gases de efeito estufa (GEE) e capturar CO_2 sem penalidade energética ao mesmo passo que gera calor/eletricidade/gás de síntese ou hidrogênio (ADÁNEZ e colab., 2018). Nestes processos o oxigênio é transferido indiretamente do ar para o combustível por meio de um transportador sólido de oxigênio (TO) que circula entre dois reatores de leito fluidizado (Reator de Ar e Reator de Combustível), evitando o contato direto entre combustível e o ar e facilitando a separação e captura do CO_2 após condensação da água (ADANEZ e colab., 2012). Quando o CO_2 capturado é armazenado, é possível atingir balanço de emissões de carbono neutro quando se utiliza combustíveis de origem fóssil ou negativo quando se utiliza biocombustíveis.

A tecnologia CRQ está bem consolidada, com protótipos que simulam o processo em condições operacionais contínuas, refletindo uma maturidade tecnológica com TRL maior que 5. O principal desafio enfrentado na aplicação do processo em escala industrial encontra-se no desenvolvimento de transportadores de oxigênios (TO) acessíveis e com propriedades adequadas. Um TO de alto desempenho deve ser capaz termodinamicamente de converter o combustível, apresentar alta capacidade de transporte de oxigênio (R_{OC}) e alta reatividade com combustível, alta taxa de reoxidação, ser resistente à formação de coque, possuir boas propriedades de fluidização, alta resistência ao atrito e aglomeração, ser ambientalmente amigável, de baixo custo e disponível em grandes quantidades (DANESHMAND-JAHROMI e colab., 2023).

Neste cenário, a utilização de minérios como transportadores de oxigênio vem despertando o interesse da comunidade científica. Os óxidos metálicos presentes nos minérios apresentam propriedades semelhantes ou até melhores dos que os materiais sintéticos e podem atuar como fase ativa nas reações redox, como suportes naturais ou aditivos que podem melhorar as propriedades físico-químicas dos TOs. Além de apresentar características físico-químicas adequadas, os minérios são materiais de baixo custo, amplamente disponíveis na natureza, apresentam composição química heterogênea que favorece os efeitos sinérgicos entre os elementos e, ainda, podem ser processados para otimização da sua performance (DANESHMAND-JAHROMI e colab., 2023). Os minérios de ferro se destacam, pois não são tóxicos, são de baixo custo e fácil obtenção em grandes quantidades, quando comparados aos materiais sintéticos e minérios de níquel, cobalto, cobre e manganês (ADANEZ e colab., 2012).

O Brasil possui Reserva Mineral de ferro em grande proporção, contabilizando cerca de 20% da participação mundial (ANM - AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO, 2023), o que justifica o desenvolvimento desta pesquisa, que busca avaliar o potencial de minérios de ferro de diferentes localizações do Brasil como transportadores de oxigênio de baixo custo para serem aplicados em processo com recirculação química para fins de captura de CO₂.

Metodologia

Os minérios de ferro avaliados neste trabalho são provenientes dos estados da Bahia (MinFeBA) e do Rio Grande do Norte (MinFeRN) e foram moídos e peneirados até obter partículas com tamanho entre 100 e 300 µm.

A composição química dos transportadores de oxigênio foi determinada por Fluorescência de raios X (FRX) em um equipamento Rayny 720 da Shimadzu, utilizando como alvo um anodo de Rh, tensão de 50 kV e detector de Si/Li. A distribuição granulométrica foi determinada através de um granulômetro a laser da CILAS, modelo 920L com metodologia via seca. A densidade das partículas foi determinada empregando a técnica de picnometria a gás hélio utilizando o equipamento modelo AccuPyc 1340 da Micromeritics de célula com capacidade de 11,80 cm³, realizando-se 10 repetições. A identificação das fases cristalinas foi realizada aplicando a técnica de Difração de Raios X (DRX) em um difratômetro de raios X da Shimadzu (XDR-7000), com radiação CuK α ($\lambda = 1,5409 \text{ \AA}$) a 40 kV e 30 mA, com varredura 2θ de 10° a 90° com velocidade 1,0° min⁻¹ e passo de 0,02°. O *Joint Committee on Power Diffraction Standards* foi usado para identificar as fases cristalinas.

Os TOs foram submetidos a experimentos de termogravimetria por ciclos químicos a fim de avaliar suas reatividades, utilizando uma termobalança adaptada da CI Electronics com mistura de gases reativos (CH₄ e ar sintético). Cerca de 50 mg de amostra de minério foi acomodada em uma cesta de malha de platina, suspensa por hastes conectadas à balança de alta precisão e inserida dentro de um reator de tubo de quartzo. Inicialmente, a amostra é aquecida em atmosfera de ar até 900 °C a uma taxa de 20 °C/min por um forno que envolve o reator. O fluxo total de gases é mantido a 25 L_N/h. Após atingir 900 °C, a amostra é submetida a condições redutoras e oxidantes, alternadamente, cujas composições estão detalhadas na Tabela 1).

Tabela 1 - Descrição da composição do gás de purga, das misturas redutoras e oxidantes e condições experimentais dos testes de reatividade performados em termobalança.

	Mistura Redutora ^a	T _{evap} ^c	d _{tred}	Mistura oxidante ^b	t _{oxi}	T _{reator} ^f
I	5% H ₂ + 40% H ₂ O	75 °C	Máx 30 min.	100% Ar	Máx 30 min	900 °C
II	15% CH ₄ + 20% CO ₂	60 °C	Máx 30 min	100% Ar	Máx 30 min	900 °C
	Purga	T _{evap} ^c (°C)	t _{purga} ^g	T _{reator} (°C)		
III	100% N ₂	0	2 min	900		

^aGrau de pureza dos gases utilizados para compor a mistura redutora: H₂: 99,999%, CH₄: 99,999%, N₂: 99,999% e ^boxidante: Ar: 99,999%. ^cT_{evap}: temperatura do evaporador. ^dt_{tred}: tempo de redução. ^et_{oxi}: tempo de oxidação. ^gt_{purga}: tempo de purga. ^fT_{reator}: temperatura do reator.

Cada ciclo redox foi conduzido até que não houvesse variação na massa, não excedendo um tempo total de 30 min. Em todos os casos, o agente oxidante foi o ar sintético e nitrogênio foi utilizado

para balancear a mistura redutora e para purgar o sistema. O vapor de água que compõe a mistura redutora é produzido por um evaporador com controle de temperatura. O percentual de vapor de água (ou pressão de vapor) na mistura é controlado pela temperatura dentro do evaporador. A variação de massa em função do tempo foi registrada durante três ciclos redox, utilizando o *software* LabWeight.

Os dados do último ciclo redox foram usados para determinar a capacidade de transporte de oxigênio (R_{OC}), conversão de sólidos durante a redução (X_{red}) e a oxidação (X_{oxi}) e *Rate Index* (RI_{TGA}). O R_{OC} foi calculado de acordo com a Equação 1 utilizando a mistura redutora I (5% H_2 + 40% H_2O), a fim de limitar termodinamicamente a redução das fases ativas, permitindo apenas a redução do par Fe_2O_3/Fe_3O_4 . Nesta equação, m_o e m_r representam a massa da amostra completamente oxidada e reduzida, respectivamente.

$$R_{OC} = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad \text{Equação 1}$$

Em seguida, as reatividades foram avaliadas utilizando a mistura redutora II (15% CH_4 + 20% H_2O). Os TOs são menos reativos com CH_4 por esta ser uma molécula mais complexa que o H_2 e por este motivo os testes de reatividade foram conduzidos com CH_4 . X_{red} e X_{oxi} representam o quanto o material forneceu de oxigênio e o quanto recuperou em relação à sua capacidade máxima (R_{OC}), e são calculados de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente. Nesta equação, m representa a massa instantânea.

$$X_{red} = \frac{m_o - m}{R_{OC} \cdot m_o} \quad \text{Equação 2}$$

$$X_{oxi} = \frac{m - m_r}{R_{OC} \cdot m_o} \quad \text{Equação 3}$$

O *Rate Index* (RI) [%/min] é um parâmetro que permite a comparação da reatividade entre diferentes materiais e é calculado segundo a Equação 4, na qual p_{ref} é a pressão de referência, assumida igual a 0,15 atm para a etapa de redução e 0,1 atm para a etapa de oxidação, e p_{TGA} é a pressão parcial do CH_4 alimentado na termobalança.

$$RI_{TGA} = 100 \cdot 60 \cdot R_{OC} \cdot p_{ref} \cdot p_{TGA} \cdot \frac{dx}{dt} \quad \text{Equação 4}$$

Resultados e Discussão

As propriedades dos transportadores de oxigênio estão apresentadas na Tabela 2. Os TOs apresentaram a hematita (Fe_2O_3) como fase ativa e compostos inertes que atuam como suportes (SiO_2 , Al_2O_3) e aditivos químicos (CaO) que podem promover maior estabilidade química durante os sucessivos ciclos redox aos quais são submetidos em processos de *chemical looping*.

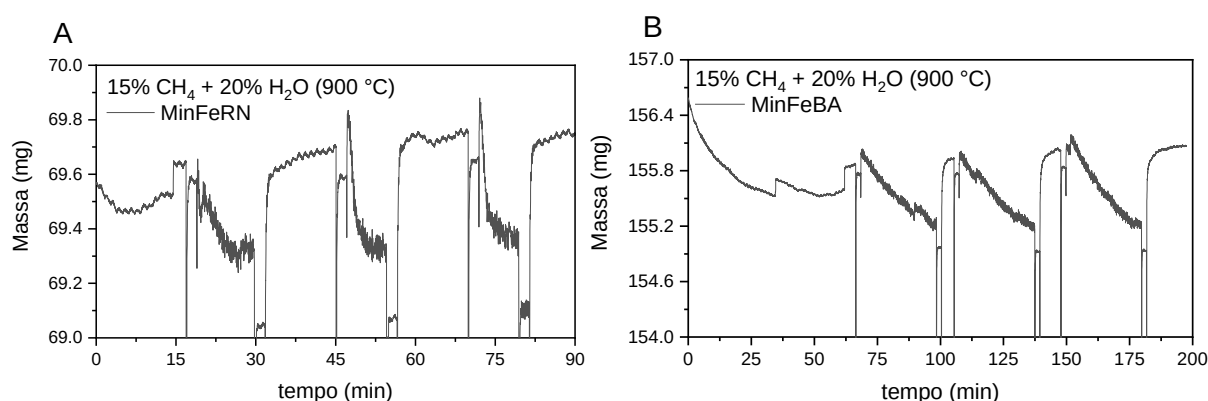
Além disso, a amostra MinFeBA também apresentou baixos teores de MnO e TiO_2 , que podem atuar como fase ativa, aumentando a capacidade de transporte de oxigênio do TO. Os materiais apresentaram boa resistência mecânica com valores superiores ao mínimo requerido (1N) e diâmetro médio de partícula entre o intervalo 100 e 300 μm , que são os valores recomendados para aplicação em processos de CRQ utilizando leitos fluidizados.

Tabela 2. Densidade, diâmetro médio das partículas e composição química das amostras de minérios de ferro.

Amostra	D_m^a (μm)	ρ^b (g/cm^3)	Composição química (%) ^c						FC ^d	RM ^e
			Fe ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	CaO	TiO ₂	Outros		
MinFeRN	230	3,1	70,6	28,0	1,4	NI	NI	NI	Fe ₂ O ₃ SiO ₂	2,9 ± 0,8
MinFeBA	155	4,7	91,2	3,7	0,3	0,5	3,9	0,4	Fe ₂ O ₃	2,5 ± 0,7

^aDiâmetro médio. ^bDensidade. ^cDeterminado via FRX. ^dFases Cristalinas identificadas por DRX. ^eResistência Mecânica. NI - Não identificado.

Nos experimentos realizados em termobalança, durante a etapa de redução, o TO fornece oxigênio de sua estrutura cristalina para oxidar a mistura redutora de gases, e por isso perde massa, conforme ilustra a Figura 1. O inverso ocorre durante o segmento de oxidação, no qual o TO ganha massa ao incorporar oxigênio do ar em sua estrutura cristalina.

Figura 1– Termograma dos ciclos redox com alimentação de 15% CH₄ + 20% H₂O a 900°C para (A) MinFeRN e (B) MinFeBa

A principal fase ativa dos TOs avaliados é o Fe₂O₃ e, como consequência, durante os ciclos redox as variações de massa observadas nos termogramas correspondem às conversões dos TOs através do processo de redução do óxido de ferro: Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe. Para fins de comparação de reatividade entre os materiais estudados e outros materiais cujos resultados estão disponíveis na literatura, calculou-se o *Rate Index* (RI_{TC}) em termobalança, segundo Equação 4. Os Resultados do RI_{TC}, assim como as conversões durante a redução e oxidação estão apresentadas na Tabela 3.

Sob condições termodinamicamente limitadas (5% H₂ + 40% H₂O), a redução da MinFeBA promove uma capacidade de transporte de oxigênio experimental (R_{OC} = 3,45%) acima da teórica referente à redução do par Fe₂O₃-Fe₃O₄ em um material puro e composto apenas por óxido de ferro (R_{OC} = 3,3%), o que significa que outra fase ativa presente no material pode estar contribuindo para aumentar a sua capacidade de transferência de oxigênio. No caso da MinFeBA, os óxidos de manganês e titânio podem estar contribuindo para o aumento da capacidade de transporte de oxigênio deste material.

Restringir termodinamicamente a redução da hematita para magnetita (Fe₂O₃ → Fe₃O₄) no processo de CRQ favorece a combustão completa, permitindo a obtenção de CO₂ mais puro. Quando o óxido de ferro alcança os estados de oxidação wustita (FeO) e ferro metálico (Fe⁰), a combustão

incompleta é favorecida e, portanto, obtém-se como produtos o gás de síntese (CO e H₂). Neste último caso, o processo é denominado de Gaseificação com Recirculação Química.

Tabela 3 - Resultados de reatividade com CH₄ dos minérios de ferro selecionados.

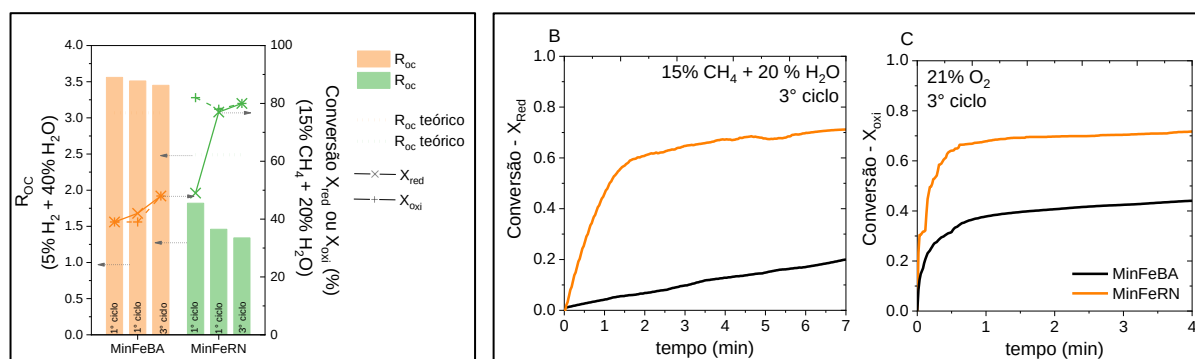
Amostra	R _{OC} teórico ^a	Determinação de parâmetros ^b		Reatividade com 15% CH ₄ + 20% H ₂ O			
		R _{OC}	RI _{oxi-H₂} ^b	Redução		Oxidação	
				X _{red}	RI _{red-CH₄}	X _{oxi}	RI _{oxi-CH₄}
MinFeRN	2,49%	1,34%	3,34%/min	80%	0,62%/min	80%	1,88%/min
MinFeBA	3,07%	3,45%	8,54%/min	48%	0,12%/min	48%	2,97%/min

^aR_{OC} determinado com base na composição química quantificada por FRX. ^bRI_{oxi-H₂} determinado na etapa de oxidação dos experimentos realizados com 5% H₂ + 40% H₂O para garantir que apenas a oxidação do par Fe₂O₃/Fe₃O₄ está ocorrendo. ^cdeterminado alimentando mistura redutora 5 % H₂ + 40 % H₂O.

Por sua vez, em processos contínuos, a combustão completa ou incompleta pode ser alcançada e melhor governada controlando parâmetros de processo como o fluxo de ar necessário para reoxidar do TO ou a taxa de recirculação do TO entre os reatores de ar e de combustível. A reoxidação do FeO e Fe⁰ geralmente está associada a problemas de aglomeração, resultante da expansão volumétrica e coalescência dos materiais, e por isso estes estados de oxidação do óxido de ferro são evitados em processos contínuos que utilizam reatores de leito fluidizado.

A evolução de R_{OC} durante os ciclos redox, representado pelas barras, está apresentada na Figura 2A. Estes experimentos foram realizados com alimentação de 5% H₂ + 40% H₂O. Nesta figura também são apresentadas as conversões do transportador de oxigênio durante os segmentos de redução e oxidação para os experimentos realizados com 15% CH₄ + 20% H₂O.

Figura 2 – (A) Evolução de R_{OC}, conversão durante a redução e oxidação no decorrer dos 3 ciclos redox realizados, (B) Curvas de conversão durante a redução e (C) durante a oxidação, em termobalança com alimentação de 15% CH₄ + 20% H₂O a 900 °C.



Observa-se que MinFeBA apresentou R_{OC} constante em função dos ciclos e superior ao seu R_{OC} teórico, enquanto MinFeRN apresentou capacidade de transporte de oxigênio (R_{OC}) que diminuiu no decorrer dos ciclos, além de ser inferior ao seu R_{OC} teórico. Pode-se sugerir que ocorre uma etapa de estabilização inicial da MinFeRN, que apesar de se regenerar por completo após a etapa de redução com 5% H₂ + 40% H₂O, o percentual de fases que atuam ativamente no ciclo seguinte reduz, levando a uma consequente redução do R_{OC}. Em seguida, fixou-se o R_{OC} do terceiro ciclo para o cálculo de X_{red} e X_{oxi} durante os três ciclos redox com 15% CH₄ + 20% H₂O. Observa-se que as amostras MinFeRN e MinFeBA apresentaram um aumento da conversão de sólidos. Ademais, a amostra MinFeRN apresentou

uma ativação no decorrer dos ciclos performados com CH₄, com conversão de sólidos aumentando de 50%, no 1º ciclo, para cerca de 80% no 3º ciclo. A MinFeRN se destaca, com conversão máxima de cerca de 80%, observada no terceiro ciclo redox, superior a conversão máxima da MinFeBA, que foi de cerca de 50% no terceiro ciclo.

Uma maior taxa de transferência de oxigênio foi observada para a MinFeRN, pois apresentou inclinação mais pronunciada da curva de conversão em função do tempo (Figura 2B). Como consequência, a MinFeRN apresentou maior RI_{CH₄} para os experimentos realizados com CH₄, sugerindo que este material é mais reativo durante a etapa de redução, fornecendo com maior facilidade o oxigênio de sua estrutura cristalina para que ocorra a combustão. Em contrapartida, a MinFeBA apresentou cinética de oxidação superior (Figura 2C), com RI maior durante a etapa de oxidação tanto para os experimentos conduzidos com a mistura redutora I quanto com a mistura II. Apesar da alta cristalinidade e capacidade de transporte de oxigênio, MinFeBA apresentou baixa conversão de sólidos e lentas taxas reacionais na etapa de redução com CH₄ (RI_{CH₄} = 0,12%/min).

Conclusões

Os minérios brasileiros avaliados neste trabalho apresentaram reatividade com metano indicando potencial para serem aplicadas como transportadores de baixo custo em processos envolvendo recirculação química, com resistência mecânica adequada, boa capacidade de transporte de oxigênio e reatividade com metano, mostrando-se com opção sustentável, de baixo custo e disponível para aplicação em escala industrial, contribuindo para implementação e viabilidade de processos com captura intrínseca de CO₂ sem penalidades energéticas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio técnico e financeiro da Petrogal Brasil S.A. (Joint Venture Galp | Sinopec), a Agência de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, (407862/2022-6) e ao PPGEQ/UFRN.

Referências Bibliográficas

- ADÁNEZ, J. e colab. **Chemical looping combustion of solid fuels**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 65, p. 6–66, 2018.
- ADANEZ, Juan e colab. **Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies**. Progress in Energy and Combustion Science, v. 38, n. 2, p. 215–282, 2012. Disponível em:
- ANM - AGÊNCIA NACIONAL DE MINERAÇÃO. **Anuário Mineral Brasileiro Iterativo**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anm>>.
- DANESHMAND-JAHROMI, Sanaz e SEDGHKERDAR, Mohammad Hashem e MAHINPEY, Nader. **A review of chemical looping combustion technology: Fundamentals, and development of natural, industrial waste, and synthetic oxygen carriers**. Fuel, v. 341, n. January, p. 127626, 2023.