

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXIGÊNIO A BASE DE COBRE PARA RECIRCULAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO

AUTORES:

Figueredo, A.L.¹, Carvalho, F.C.², Nascimento, J.C.², Ruiz, J.A.C.², Chiavone-Filho, O.¹, Pereira, C.G.¹

INSTITUIÇÃO:

Bolsista PRH-14 ANP, adolfolopes007@hotmail.com, ¹Departamento de Engenharia Química, Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, Brasil, ²Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis, Laboratório de Processamento do Gás, Natal, RN, Brasil.

ESTUDO DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXIGÊNIO A BASE DE COBRE PARA RECIRCULAÇÃO QUÍMICA DE COMBUSTÃO

Abstract

The technologies existing for CO₂ capture and sequestration are often make the process industrially impracticable, because it demands a high power consumption, leading to a reduction in process efficiency and increasing the production cost. In order to mitigate CO₂ emissions, it has focused the use of alternative energies as well as a process to improve efficiency in power generation. The Chemical Looping Combustion (CLC) is a proposed process to increase energy efficiency and is among the best alternatives to reduce CO₂ emissions at low cost. The technology in question allows the capture of CO₂ and generates energy through combustion. The reaction system is based on atmospheric oxygen transfer to a fuel through a solid oxygen carrier (OC) which circulates between two fluidized bed reactors. Combustion reactions occur on the surface of the OC, and this, key issue for the development and design of CLC technology, also is directly related to the yield of the reaction and the solids inventory in a plant CLC. There is a great need to investigate the performances of these OCs, which must have characteristics such as high reactivity, sufficient durability for redox reactions in several cycles, chemical stability, and others. This work aimed to study the reactivity, by checking continued loss and gain weight depending on the atmospheric composition in the reactor and system temperature. OCs was characterized for specific surface area by the BET method, chemical composition by x-ray fluorescence and temperature programmed reduction. To this end, solid carriers oxygen copper base were subjected to mass concentrations 05, 10 and 15% copper, successive redox cycles in a thermogravimetric balance. The active metal was impregnated by the wet impregnation method by rotary evaporator. The chemical composition of OCs showed that an optimization the impregnation method is required, since there was great loss of material during the method, when copper concentrations greater than 5% were used. In accordance with the reduction temperatures, OC with copper content above 5% possesses strong metal-support interaction, providing higher reduction temperatures. As the surface area, there was a decrease in this by increasing the percentage of copper on the support. All OCs proved reactive, reaching complete conversion in a short time and is suitable for use in CLC plant.

Introdução

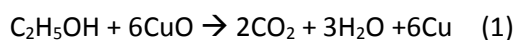
Nas ultimas décadas o aumento da concentração de CO₂, considerado um gás de efeito estufa (GEE) com alto potencial de aquecimento global, proveniente da dependência dos combustíveis fósseis tem gerado grande preocupação ambiental e motivando novas tecnologias para reduzir a sua emissão (Melo e Morlanés, 2005). As tecnologias existentes para a captura e sequestro de CO₂, tornam o processo muitas vezes inviável industrialmente, pois exige um alto consumo de energia, levando a uma redução na eficiência da planta e aumentando o custo de produção (Dueso et al., 2012). Por isso, a fim de amenizar a emissão de GEE, tem-se focado na utilização de energias alternativas e o aumento da eficiência na conversão e utilização de energia (Diego, et al., 2009). A Recirculação Química de Combustão (RQC) é um processo proposto para aumentar a eficiência térmica na geração de energia e está entre as melhores alternativas para reduzir a emissão de CO₂ a baixo custo e sem perda de eficiência energética substancial (Kerr, 2005). A tecnologia em questão gera energia através da combustão liberando uma corrente de CO₂ e H₂O. CO₂ quase puro pode ser obtido após condensação da H₂O permitindo sua captura. O sistema reacional baseia-se na transferência de oxigênio do ar para um combustível através de um transportador sólido de oxigênio (TSO) que circula entre dois reatores de leito fluidizado. Não há contato direto entre o ar e o combustível, evitando assim, riscos de explosão. O TSO é oxidado no reator de Ar (reator de oxidação) e em seguida reduzido no reator de

combustão (reator de redução), retornando para o reator de ar para regeneração fechando o ciclo (Ortiz et al., 2011).

As reações de combustão ocorrem na superfície dos TSO, sendo este, questão chave para o desenvolvimento e dimensionamento da tecnologia de RQC, onde deve apresentar características como alta reatividade, durabilidade suficiente para reações de vários ciclos, estabilidade química, entre outros. Há a necessidade de se investigar o desempenho destes TSOs, principalmente por estar diretamente relacionados com o rendimento da reação e inventário de sólidos em uma planta de RQC (Forutan et al., 2014). Diferentes óxidos metálicos têm sido propostos na literatura (Ritcher & Knoche, 1983; Ishida et al., 1987; Mattisson & Lyngfelt, 2001). Como possíveis óxidos para o processo estão: CuO, NiO, Mn₂O₃, Fe₂O₃, e CoO. Em geral, esses óxidos de metal são combinados com um material inerte que atua como um suporte poroso a fim de proporcionar uma maior área de superfície para a reação, assim como um aglutinante para aumentar a resistência mecânica e ao atrito, e como um condutor de íons para melhorar a permeabilidade no sólido (Abad et al., 2007).

De acordo com Adánez et al., 2012, TSO a base de cobre possui vantagens como alta reatividade, elevada capacidade de transporte de oxigênio e não possui restrições termodinâmicas para completa conversão, além de ser mais barato e apresentar menos problemas ambientais quando comparados com outros TSO utilizados em RQC como níquel e cobalto. Porém, algumas restrições são impostas ao se trabalhar com estes TSO como temperatura (é aconselhável não trabalhar em faixas superiores a 900°C), em virtude da baixa temperatura de fusão (1085°C), e a concentração em massa no TSO (menos de 20% é recomendado segundo Diego et al. 2009, para evitar a aglomeração).

Com base na termodinâmica, as reações envolvidas na recirculação química de combustão para TSO a base de cobre são:



A capacidade de transporte de oxigênio (R_O) para o respectivo óxido de metal ativo pode ser definido pela razão entre a diferença das massas reduzida e oxidada pela massa oxidada, através da Eq.1. A partir das reações (1) e (2) pode-se calcular o R_O que corresponde a 0,21, representando o máximo de oxigênio disponível para as reações. Entretanto, este valor é alterado quando se trabalha com TSO suportado em material inerte (Abad et al., 2007). A real capacidade de transporte de oxigênio (R_{OC}) depende da fração do óxido metálico contido no TSO (x_{OC}), assim o máximo de oxigênio disponível para os diferentes TSO é expressa pela Eq 2.

$$R_O = \frac{m_{\text{oxi}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{oxi}}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$R_{OC} = R_O x_{OC} \quad \text{Eq.2}$$

Neste trabalho, transportadores sólidos de oxigênio a base de cobre Cu, foram submetidos, em diferentes concentrações mássicas de Cu suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabela 1), a sucessivos ciclos de oxidação-redução em uma balança Termogravimétrica 1200C LTG-01, CI PRECION (Figura 1), com objetivo de estudar a reatividade, através da verificação contínua do ganho e perda de massa em função da composição atmosférica no interior do reator e temperatura do sistema. Análises de área superficial específica (ASE), composição química e redução a temperatura programada (RTP) também foram realizadas.

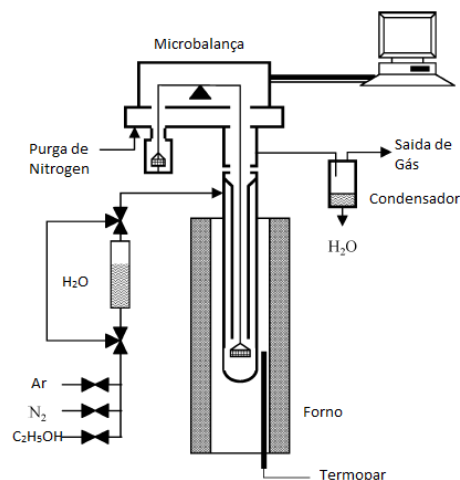


Figura 1. Arranjo experimental utilizado para testes de reatividade
Fonte: adaptado de Adanez, 2004, p. 372

Metodologia

A impregnação úmida por rotavapor foi o método escolhido para preparar os TOSs. γ - Al_2O_3 e nitrato de cobre foram inseridos, na concentração em massa de Cu desejada, no balão do rotavapor, assim como a água deionizada em um valor três vezes a massa do precursor de cobre mais suporte. Em uma rotação de 54 Hz, a suspensão foi homogeneizada por 2 horas e em seguida, aquecida a 85 °C até que o solvente fosse evaporado. Os TSOs foram secos a 120 °C em estufa por 12 horas e posteriormente calcinados a 800 °C por 6 horas, com rampa de aquecimento de 10°C/min, em sistema de calcinação com ambiente oxidante estático. O suporte foi preparado a partir do hidróxido de alumina tipo catapal B, onde foi calcinado a 900 °C por 6 horas, usando uma rampa de aquecimento de 10 °C, segundo metodologia descrita por Carvalho, 2013.

A composição química foi obtida por fluorescência de raio-x (FRX) em equipamento da Shimadzu, modelo EDX-700, onde foram colocadas em um porta amostra de polipropileno, sob vácuo, com radiação oriunda de um tubo de Rh com dois canais de leitura, de Na a Sc e de Ti a U.

A ASE dos TSOs foram obtidas pelo método BET, que é baseado na determinação das isotermas de adsorção e dessorção das moléculas de nitrogênio e sua pressão parcial, a partir de uma monocamada do gás adsorvido na superfície externa e nos poros das partículas. Variou-se a pressão de nitrogênio e o volume adsorvido fisicamente do gás foi monitorado, obtendo-se assim as isotermas de adsorção e dessorção deste gás (Yaguinuma, 2013). Esta análise foi realizada no equipamento ASAP 2020, da Micromeritics, onde a amostra foi acondicionada em um tubo de vidro e submetida anteriormente a um tratamento com finalidade de eliminar impurezas e umidade, elevando a temperatura a 90 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min por duas horas. Em seguida a temperatura foi aumentada para 350 °C, até que esteja completamente tratada.

Aproximadamente 100 mg do TSO foi submetido a um tratamento térmico de 150 °C, por 30 minutos, sob fluxo de 50 mL/min de N_2 , com taxa de aquecimento de 10 °C/min, a fim de remover a umidade na superfície do TSO. Em seguida, o sistema foi resfriado até 50 °C. A redução foi efetuada de 50 até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de uma mistura contendo 10,1% H_2 diluído em N_2 e vazão de 50 mL/min. O sistema foi mantido a 1000 °C por 30 min. O consumo total de H_2 foi calculado pela integração das áreas sob a curva. Os resultados foram obtidos em um equipamento Autochem II, da Micromeritics.

A Termobalança é um sistema basicamente formado por um conjunto de termopares, forno, reator e uma microbalança (ver Figura 1). O reator consiste em um tubo de quartzo acoplado dentro de um forno que pode ser operado a altas temperaturas ($T_{\max}$ de 1200 °C). O TSO é colocado em um porta-amostra constituído de uma cesta de malha formada por arame de platina para reduzir a resistência à transferência de massa ao redor da amostra. O peso e a temperatura são continuamente registrados em um computador. N_2 puro fluiu constantemente pela cabeça da microbalança a fim de manter as peças eletrônicas livres dos gases reagentes e produtos. A taxa de fluxo da mistura de gás reagente é controlada por controladores de fluxo mássico eletrônicos (EL Flow, Bronkhorst). O gás foram inicialmente aquecidos à temperatura inicial de 120°C por uma resistência.

Uma vez que a densidade dos TSO é altamente variável, dependendo do óxido de metal e sua fração no TSO, assim como o material inerte utilizado, a massa da amostra usada para os experimentos variou de 40 a 60 mg. Os transportadores de oxigênio foram aquecidos até à temperatura de 850°C, e em seguida foram submetidos a ciclos de redução e oxidação alternadamente. Para evitar que o gás reagente da redução (10% C_2H_5OH + 90% N_2) e o gás da oxidação (100% Ar) se misturassem, um fluxo de N_2 é passado entre as etapas de redução e oxidação. Três ciclos foram realizados para cada amostra a pressão atmosférica (Figura 2) e analisou-se a conversão dos sólidos. Neste trabalho, para fins de cálculo de reatividade dos TSO foi utilizado os dados do ciclo 2, visto que após o primeiro ciclo os transportadores estabilizaram.

Resultados e Discussão

Com base nos resultados da Tabela 1, observa-se que o método de impregnação por rotavapor, se mostrou eficiente apenas para a concentração de cobre de 5%, perdendo uma considerável quantidade de material para as concentrações de 10 e 15%, com eficiência em torno de 50%, o que não era esperado devido a este método ser bastante eficaz e além de apresentar vantagens como transmitir propriedades morfológicas, textura e resistência mecânica do suporte para o TSO. Entretanto, o solvente utilizado pode ter proporcionado este resultado, não permitindo a impregnação do metal ativo e arrastando-o durante a evaporação. A umidade pode também ter contribuído tendo em vista que nitrato de cobre é um material higroscópico.

Tabela 1. Concentração de Cu presente no TSO

Amostra	Concentração de Cu teórica (%)	Concentração de Cu experimental (%)
05Cu-R	5,0	4,02
10Cu-R	10,0	5,83
15Cu-R	15,0	7,67

Com base nos dados de área superficial ativa, apresentados na Tabela 2, sugerem que o aumento da concentração de Cu a ser adicionado no suporte, diminuem o tamanho dos pores provocado por uma aglomeração do metal ativo, restando apenas um percentual na superfície.

Tabela 2. Área superficial específica dos TSOs

Amostra	ASE (m^2/g)
$\gamma-Al_2O_3$	109
05Cu-R	99
10Cu-R	86
15Cu-R	79

Os perfis de redução podem ser observados na Figura 2, onde 10Cu-R e 15Cu-R ambos apresentam 5 eventos em comum enquanto que 05Cu-R mostrou apenas 4. Para redução completa dos TSOs, temperatura em torno de 750 °C foi necessária, o que vai de acordo com a literatura, que sugere

800 °C. Adanez et al., 2012, afirmam que altas temperaturas são necessárias para uma máxima conversão, entretanto verificou-se que a 950 °C o TSO a base de Cu é sinterizado.

O aumento da concentração de cobre não provocou mudança significativa na temperatura de redução (ver Tabela 3). Seu efeito pode ser observado com a diminuição do primeiro evento e aumento dos demais, que caracteriza uma redução do Cu presente em substâncias formada pela interação metal-suporte como o aluminato de cobre. A ausência do evento 2 na amostra 05Cu-R assim como o maior consumo de hidrogênio durante o evento 1 (Tabela 4), se deve a menor quantidade do óxido de cobre na superfície, levando-o a completa redução, de Cu^{+2} para Cu^0 . Os dois primeiros eventos para 10Cu-R e 15Cu-R mostram a redução de Cu^{+2} para Cu^{+1} e posteriormente Cu^{+1} para Cu^0 .

Chuang et al., 2008, reportaram a ausência da fase γ -alumina nos TSO a base de cobre a partir da análise de difração de raio-x. Apenas óxido de cobre e aluminato de cobre foram encontrados. CuAl_2O_4 pode ser observado em maior porcentagem para 05Cu-R no evento 3, com maior temperatura de redução. O consumo de hidrogênio das amostras 05Cu-R e 10Cu-R são próximos devido a porcentagem de Cu vista no FRX serem semelhantes.

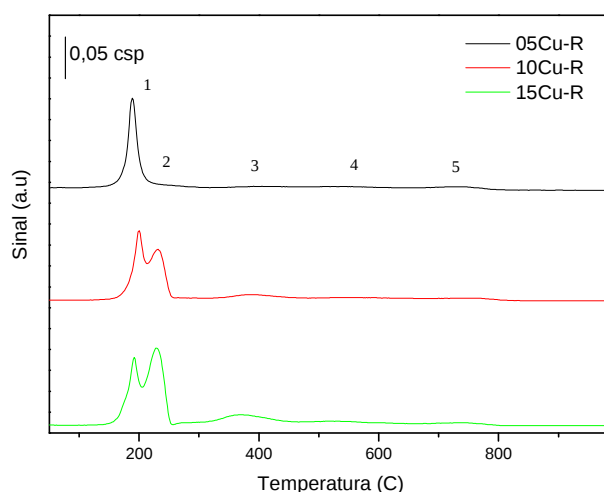


Figura 2. Perfis de redução dos TSOs

Tabela 3. Temperaturas de redução dos TSOs

Amostra	Temperatura (°C)				
	T1	T2	T3	T4	T5
05CuRo	196,7	-	425,2	550,4	735,7
10CuRo	199,8	231,7	386,7	555,1	746,4
15CuRo	191,7	228,7	369,7	533,1	739,0

Tabela 4. Consumo de hidrogênio dos TSOs

Amostra	Consumo de H_2 (mL/g)					Consumo Total de H_2 (mL/g)
	C1	C2	C3	C4	C5	
05CuRo	14,96	-	1,24	2,51	2,25	20,97
10CuRo	11,63	11,00	2,87	2,10	1,83	29,44
15CuRo	12,12	18,88	8,97	4,65	3,19	47,81

A Figura 3 apresenta por meio de uma perda e ganho de massa (w) a mudança do transportador do estado inicial para um estado reduzido (ciclo de redução) e sua regeneração completa (ciclo de oxidação) respectivamente.

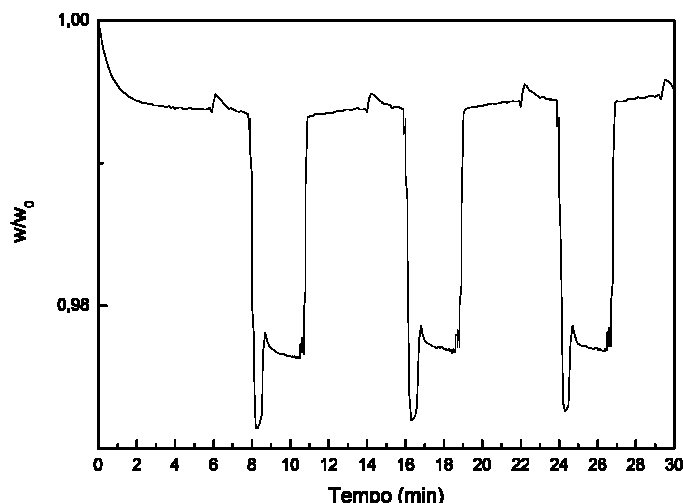


Figura 3. Variação de massa com tempo durante os ciclos de redução e oxidação.

O ganho de massa no início da redução deve estar relacionado como o empuxo provocado pela abertura da válvula do gás combustível (no presente trabalho é o etanol). Da mesma forma, pode-se explicar o comportamento observado no final da redução.

A Figura 4 mostra os dados de conversão de sólidos com o tempo, obtidos pela análise de termogravimetria, apresentando a reatividade dos TSO durante a redução. A conversão de sólidos foi calculada segundo Eq. 3.

$$X = \frac{m_{ox} - m}{m_{ox} R_{ox} X_{ox}} \quad \text{Eq. 3}$$

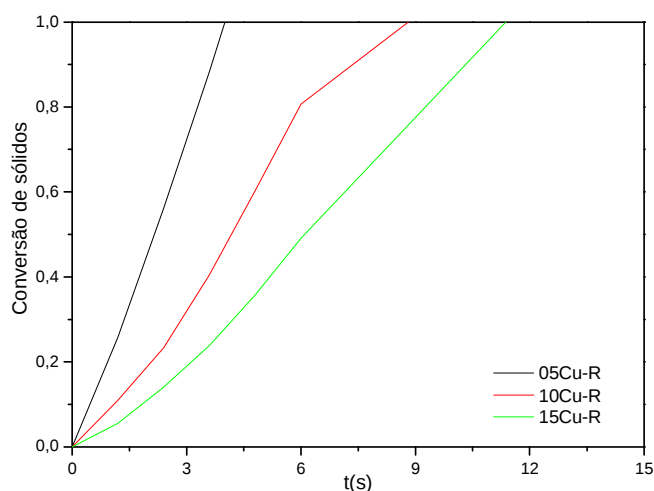


Figura 4. Conversão de sólidos na etapa de redução

Em geral, todos os TSO atingiram conversão máxima e mostraram ser muito reativos. Observa-se que quanto maior o teor de óxido metálico, menor é a velocidade de reação (Figura 3). Isto pode ser provocado pelo fato de uma maior fração de cobre contida no transportador, provocar tendência a sintetizar e forte interação metal/suporte, diminuindo o número de poros (ver Tabela 2) e a quantidade de oxigênio disponível. Entretanto, uma caracterização mais aprofundada na morfologia do TSO seria necessária para tais conclusões.

O tempo de reação para completa redução foi bastante rápida, menos de 1 min. Resultados semelhantes foram encontrados por Diego et al., 2004.

Conclusões

Os TSOs se mostraram bastante reativos e aptos para o uso em RQC. Uma otimização no método de impregnação é necessário visto que houve muita perda de material para concentrações de 10 e 15% de Cu. Nestas concentrações, a perda de área superficial foi maior apresentando maior aglomeração de Cu no TSO. A temperatura de redução não sofreu mudanças quanto ao aumento da porcentagem de Cu, porém, uma maior concentração provocou maior interação metal suporte apresentando 5 eventos na RTP.

Agradecimentos

Ao apoio financeiro do PRH-ANP 14 e ao CTGAS-ER pela infraestrutura disponível para realização dos experimentos.

Referências Bibliográficas

ABAD, A.; ADÁNEZ, J.; GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, L.F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe- and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chem Eng Sci*, v. 62, p. 533-549, 2007.

ADÁNEZ, J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DIEGO, L.F.D., Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p. 215-282, 2012.

CARVALHO, F.C. Transportadores sólidos de oxigênio a base de cobre para a tecnologia de recirculação química. 2013. 88f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) – Centro de Tecnologia, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

DIEGO, L.F.D.; ORTIZ, M.; GARCÍA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J.; GAYÁN, P.; ABAD, A.; Corbella, B.M.; Palacios, J.M. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion, *Fuel*, v.83, p.1749–1757, 2004.

DIEGO, L.F.D.; ORTIZ, M.; GARCÍA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J.; ABAD, A.; GAYÁN, P., Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers, *Journal of Power Sources*, v.192, p.27–34, 2009.

DUESO, C.; ORTIZ, M.; ABAD, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; DE DIEGO, L.F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J., Reduction and oxidation kinetics of nickel-based oxygen-carriers for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming, *Chemical Engineering Journal*, v. 188, p. 142–154, 2012.

FORUTAN, H.R.; KARIMI, E.; HAFIZI, A.; RAHIMPOUR, M.R.; KESHAVARZ, P. Expert representation chemical looping reforming: A comparative study of Fe, Mn, Co and Cu as oxygen carriers supported on Al₂O₃. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p.12, abril, 2014.

ISHIDA, M.; ZHENG, D.; AKEHATA, T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*, v. 12, p. 147-154, 1987.

KERR, H.R. Capture and separation technologies gaps and priority research needs. In: Thomas, D., Benson, S. (Eds.), *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations—Results from the CO₂ Capture Project*, vol. 1. Elsevier Ltd., Oxford, UK, Chapter 38, 2005.

MATTISSON, T.; LYNGBELT, A., *Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage*, Göteborg, Sweden, 2001.

MELO, F.; MORLANÉS, N.; Naphtha steam reforming for hydrogen production. *Catalysis Today*, p. 458–466, 2005.

ORTIZ, M.; ABAD, A.; DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J., Optimization of hydrogen production by Chemical-Looping auto-thermal Reforming working with Ni-based oxygen-carriers, *international journal of hydrogen energy*, v.36, p. 9663-9672, 2011.

RICHTER, H.J.; KNOCH, K.F. Reversibility of combustion process., In: Gaggioli RA, editor. *Efficiency and costing, second law analysis of process*. ACS Symposium Series, Washington DC: American Chemical Society; v. 235, p. 71-85, 1983.

YAGUINUMA, P.M.P. Oxidos aplicados a processos de combustao com captura de dióxido de carbono para mitigacao do efeito estufa. Relatório final de projeto de iniciação científica. 2013. Instituto nacional de pesquisa espacial (INPE).