

ESTUDO DO EFEITO DA ADIÇÃO DE CÉRIO AO SUPORTE E DO TEOR DE COBRE NA REATIVIDADE DE MATERIAIS PARA RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

Fabíola Correia de Carvalho¹; Adolfo Lopes de Figueredo²; José Carlos do Nascimento¹; Juan Alberto Chavez Ruiz¹

¹ Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis - fabiola@ctgas.com.br; carlos@ctgas.com.br; juanruiz@ctgas.com.br

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte - adolfolopes007@hotmail.com

RESUMO

O CO₂ é produzido principalmente pela queima de combustíveis fósseis utilizados na geração de energia, é considerado o grande responsável pelo aquecimento global. Uma forma de reduzir essas emissões na atmosfera é a sua captura e seu armazenamento, porém as técnicas existentes requerem o consumo de grandes quantidades de energia, o que encarece o processo e compromete a eficiência da captura. Neste contexto, a tecnologia de Recirculação Química para Combustão (RQC) é uma alternativa promissora para a geração de energia em processos que se faz necessário a mitigação do CO₂ com menor demanda energética. Isso ocorre devido à configuração do sistema reacional ser baseado na transferência do oxigênio do ar para um combustível através de um transportador sólido de oxigênio (TSO) que circula entre dois reatores de leito fluidizados interconectados, evitando a diluição dos produtos gerados (H₂O e CO₂) no N₂ proveniente do ar. Neste trabalho foram desenvolvidos materiais com 10% e 15% de cobre suportados em γ -alumina. Foram discutidos os efeitos causados pela dopagem do suporte com 1% de Cério (Ce) e a influência do teor de cobre no sólido nas respectivas reatividades, na combustão de um biocombustível simulando o processo RQC. Diante dos resultados obtidos, concluímos que a dopagem da γ -alumina com 1% de Ce promove uma maior estabilidade aos sítios de Cu suportados na forma de aluminato e teor do Cu também cumpre um papel importante no desempenho do TSO.

Palavras chave: cobre, termobalança, etanol.

1. INTRODUÇÃO

Na matriz energética mundial, a principal fonte de energia é oriunda dos combustíveis fósseis, o que gera uma grande preocupação em relação as emissões de CO₂, liberado na queima desses combustíveis, e no desenvolvimento de tecnologias para a redução desse gás, uma vez que apresenta um alto potencial para o aumento do efeito estufa e consequente aquecimento global. Assim, o desenvolvimento de tecnologias com

possibilidade de captura de CO₂ é imprescindível. No entanto, as tecnologias disponíveis comercialmente são de alto custo e seu uso hoje aumentaria significativamente o consumo energético em um processo, podendo inviabilizar economicamente o mesmo (Abad *et al.*, 2007).

Dentre os processos de combustão existentes hoje para geração de energia, a combustão de hidrocarbonetos utilizando

reatores de leito fluidizado intercalados com recirculação do TSO vem se destacando. A tecnologia em questão (RQC), baseia-se na transferência do oxigênio do ar para um combustível através de um TSO, que circula entre dois reatores de leitos fluidizados interconectados. No primeiro reator é realizada a oxidação do TSO e no segundo reator a redução do mesmo, por meio do contato com o combustível através da reação de combustão ou reforma. Desta forma, não há necessidade de unidade de separação de ar ($N_2 + O_2$) e não há emissão de compostos NO_x . Uma fácil captura de CO_2 é proporcionada em RQC, tendo em vista que a corrente de saída no reator de redução seria composta apenas de CO_2 e H_2O (Pröll *et al.*, 2010; Ortiz *et al.*, 2011).

A questão chave para o desenvolvimento desta tecnologia é a escolha adequada do transportador sólido de oxigênio, que deve apresentar características como alta estabilidade mecânica e térmica (alto ponto de fusão), ser suscetível a vários ciclos redox e apresentar alta reatividade (Forutan *et al.*, 2014).

Uma característica importante dos óxidos metálicos é a sua capacidade de transporte de oxigênio (R_o), definida pela equação $R_o = (m_o - m_r) / m_o$, onde m_o e m_r são as massas do transportador na sua forma

oxidada e reduzida, respectivamente (Abad, 2007).

Os TSOs à base de Cu apresentam várias vantagens para utilização no processo, pois possuem uma elevada capacidade de transportar oxigênio; as reações de redução e oxidação são exotérmicas, reduzindo a necessidade de fornecimento de calor para o reator na etapa da redução favorecida termodinamicamente para alcançar a conversão completa do combustível em H_2O e CO_2 , além de ser relativamente barato e ambientalmente seguro quando comparados aos outros metais (Carvalho, 2013; Adanez *et al.*, 2012).

Há a necessidade de se investigar as performances destes TSOs, pois eles estão diretamente relacionados com o rendimento da reação e inventário de sólidos em uma planta de RQC. Com isso, este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição do cério ao suporte na reatividade dos TSOs, bem como o efeito do teor do cobre na estrutura do material.

2. METODOLOGIA

2.1. Síntese do suporte e preparação dos transportadores sólidos de oxigênio

O suporte foi preparado seguindo a metodologia proposta por Silva (2007). O hidróxido de alumina tipo Catapal B foi

calcinado a 900°C, por 6 horas, usando uma rampa de aquecimento de 10°C/min, obtendo-se a γ -Al₂O₃. Com o intuito de estabilizar a alumina e sabendo que o cério é um metal que além de promover a estabilização do suporte, possui características que propiciam o armazenamento de oxigênio, foi adicionado 1% do metal. A adição de 1% de cério ao suporte foi realizada via impregnação seca, onde a solução precursora do cério foi dissolvida em água e gotejada no suporte a partir do volume de poros da alumina e em seguida secada e calcinada nas condições descritas anteriormente (Silva, 2005).

Os TSOs a base de cobre suportados em γ -Al₂O₃ e γ -Al₂O₃-Ce foram preparados considerando a porcentagem de 10 e 15% de CuO no suporte a partir do sal precursor de Cu(NO₃)₂.3H₂O (Merck) para o método de Impregnação úmida usando um sistema de Rotavapor (Carvalho, 2013).

Para o método de impregnação úmida, o precursor de cobre, na porcentagem informada anteriormente, foi inserido no balão do rotavapor com a γ -Al₂O₃ ou γ -Al₂O₃-Ce, de acordo com a porcentagem citada. Adicionalmente foi colocado, em peso, três vezes o valor de água deionizada. Em seguida a suspensão foi homogeneizada por duas horas, sob agitação, na frequência de 54 Hz. Após essa etapa, a mistura foi aquecida a 85°C até que fosse evaporado todo o solvente.

Após a impregnação, os TSOs foram secos a 120 °C por 12 horas em estufa, com posterior calcinação a 800 °C, por 6 horas em um sistema de calcinação com ambiente oxidante estático.

2.2.Caracterização dos transportadores sólidos de oxigênio

Os TSOs foram caracterizados através das seguintes técnicas:

2.2.1 Adsorção de nitrogênio

A área superficial específica (ASE) foi determinada no equipamento ASAP 2020, da Micromeritics, pelo método BET, que consiste na adsorção de N₂, na temperatura de 77 K, a partir de isotermas de adsorção e dessorção. Inicialmente, 0,2-0,3 gramas de amostra é acondicionada em um tubo de vidro e submetida a um tratamento, sob vácuo. Na primeira etapa a temperatura é elevada a 90°C, com uma rampa de aquecimento de 10°C/min por duas horas, com o objetivo de retirar toda a umidade. Logo em seguida a temperatura aumenta para 350°C, até que esteja completamente tratada. Para a análise, a amostra é submetida a temperaturas de nitrogênio líquido e exposta ao gás nitrogênio sob diversas pressões. Após a adsorção, a amostra é submetida à temperatura ambiente, promovendo a dessorção do N₂ o qual também é monitorado.

2.2.2. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRA 6000 utilizando radiação Cu $k\alpha$ (1,542 Å). A varredura angular de 2θ foi realizada nas regiões de 5 a 80° com velocidades de varredura correspondentes a 1,20 $^\circ/\text{min}$.

2.2.3. Redução a Temperatura Programada (RTP)

Aproximadamente 100 mg do TSO foi submetido a um tratamento térmico de 150 $^\circ\text{C}$, por 30 minutos, sob fluxo de 50 mL/min de N_2 , com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, a fim de remover a umidade na superfície do TSO. Em seguida, o sistema foi resfriado até 50 $^\circ\text{C}$. A redução do TSO foi efetuada de 50 até 1000 $^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de uma mistura contendo 12,1 % H_2 diluído em N_2 e vazão de 50 mL/min, o sistema foi mantido a 1000 $^\circ\text{C}$ por 30 min. O consumo total de H_2 foi calculado pela integração das áreas sob a curva.

2.2.4. Avaliação da reatividade na combustão do etanol simulando o processo de RQC

A reatividade dos TSOs foi medida em balança termogravimétrica da marca CI

Electronics LTDA. 40-60 mg de TSO foi colocado no cesto de platina e aquecida à 850 $^\circ\text{C}$ com um fluxo de gás constante (25 LN/h). Após a estabilização, o teste foi iniciado com ciclos alternados do gás redutor (10 % etanol diluído em N_2) e gás oxidante (Ar sintético), mantendo sempre a mesma vazão. Para evitar a mistura de gás combustível e ar, introduziu-se o N_2 durante 2 minutos após cada etapa de oxidação e redução (DE DIEGO *et al.*, 2004). Um fluxo de gás N_2 foi mantido constante para a cabeça da termobalança a fim de evitar contato entre gases reagentes e produtos. Três ciclos foram realizados para cada amostra, a pressão atmosférica, e analisou-se a conversão dos sólidos. Neste trabalho, para fins de cálculo da reatividade dos TSOs, foram utilizados os dados do segundo ciclo, visto que eles estabilizam após o primeiro ciclo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1, estão dispostos os difratogramas dos TSOs, os quais mostram picos de difração em $2\theta = 28,3^\circ$ e $56,6^\circ$ referentes ao CeO_2 , o que comprova a presença do cério na estrutura. O CuO superficial é observado nas difrações de $2\theta = 35$ e 40° , já em $2\theta = 60$ e 67° são observados picos relacionados ao CuO intrapartícula. Em todos os TSOs houve a formação da fase espinélio CuAl_2O_4 , que se encontram nos

picos de difração em $2\theta = 31,2^\circ$; $35,5^\circ$ e $66,1^\circ$. Os demais picos são característicos do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

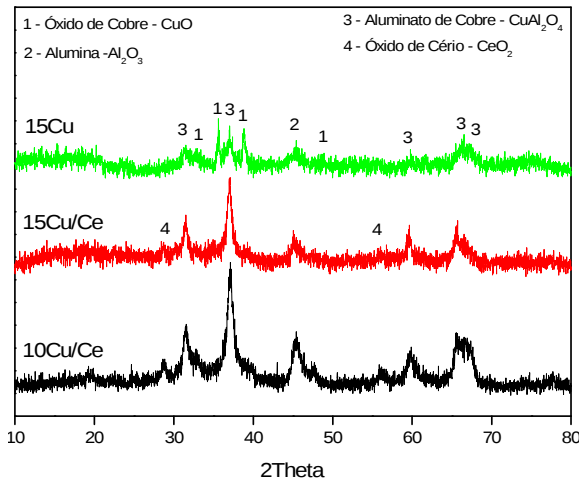


Figura 1. Difratomogramas dos TSOs

Os resultados de ASE encontram-se na Tabela 1. Em todos os TSOs observa-se a redução da área superficial específica em relação ao suporte.

Este comportamento já era esperado devido ao rearranjo estrutural provocado pela interação do cobre com a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, formando o aluminato, como mostrado pelo DRX.

Tabela 1. Resultado da ASE dos TSOs

Amostra	ASE (m^2/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	109
15Cu	79
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ce}$	109
10Cu/Ce	86
15Cu/Ce	79

Em relação ao suporte, a adição do cério não apresentou perda de área, sugerindo que o mesmo se encontra todo na superfície, evitando o bloqueio dos poros, e se deve também a adição de pequena quantidade do metal na estrutura, estando de acordo com Abreu (2012), que relata que o baixo teor de cério pode estabilizar a alumina contra a perda de área superficial devido à transformação de fase da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Os resultados do consumo total de H_2 obtido pela caracterização de RTP são apresentados na Figura 2 e Tabela 2.

A Figura 2 apresenta o perfil de redução característico do CuO , iniciando o consumo de hidrogênio em aproximadamente 140°C .

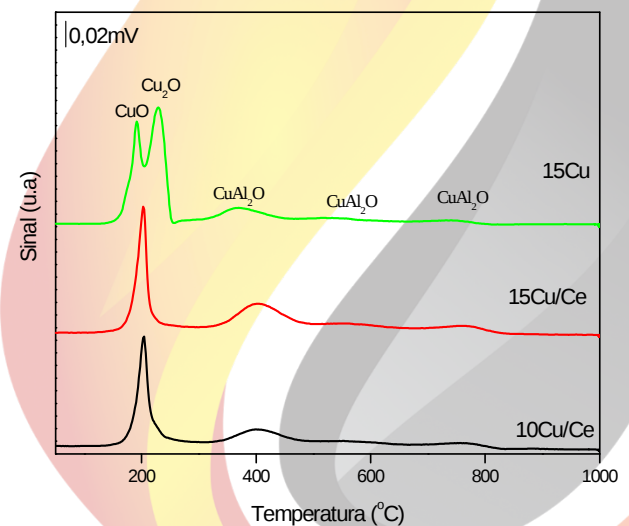


Figura 2. Perfil de Redução dos TSOs

Este consumo é atribuído à decomposição de espécies de óxido de cobre finamente dispersas (Nele *et al.*, 2006).

A amostra 15Cu, que não contém cério na estrutura, apresentou o CuO como principal fase ativa na redução, identificados pelos dois primeiros picos, os quais estão relacionados com os picos de difração em $2\theta = 35$ e 40° . Esses picos de redução que ocorrem em temperaturas mais baixas ($<300^\circ\text{C}$) seguem a sequência de redução do Cu^{+2} para Cu^{+1} seguido da redução completa para Cu^0 (Assaf *et al.*, 2013; Freitas, 2010).

Nos TSOs com cério no suporte, percebe-se um pico de redução completa da espécie de CuO para Cu^0 , assim como, a influência positiva do cério no perfil de redução dos TSOs, pois ocorre o desaparecimento do evento 2, relacionado à transição da espécie Cu^{+1} para Cu^0 . Os resultados sugerem que o cobre também estabiliza na forma de aluminato de cobre (CuAl_2O_4). Isto pode ser evidenciado pelo aumento de consumo de H_2 nos três eventos de reduções em temperaturas altas ($>300^\circ\text{C}$) e no aumento da intensidade dos picos de raios-x em $2\theta=31,2$; $35,5$ e $66,1^\circ$, confirmando uma forte interação entre o cobre e o suporte, formando o CuAl_2O_4 . Esses resultados concordam com Kwak *et al.* (2012), observou o mesmo comportamento para este tipo de material.

Em relação ao consumo de H_2 apresentado na Tabela 2, percebe-se que para

as amostras com cério houve um maior consumo de H_2 .

Tabela 2. Consumo de H_2 dos TSOs

TSO	Eventos ($^\circ\text{C}$)	Consumo H_2 (μmolg^{-1})	Espécies Reduzidas
15Cu	192	0,355	CuO
	229	1,054	Cu_2O
	370	0,239	CuAl_2O_4
	533	0,319	CuAl_2O_4
	739	0,159	CuAl_2O_4
15Cu/Ce	204	0,794	CuO
	404	0,830	CuAl_2O_4
	551	0,359	CuAl_2O_4
	758	0,265	CuAl_2O_4
10Cu/Ce	204	0,777	CuO
	401	0,464	CuAl_2O_4
	552	0,215	CuAl_2O_4
	753	0,174	CuAl_2O_4

Esse maior consumo está relacionado às características intrínsecas ao cério, pois além de promover a estabilização do suporte, também propicia o armazenamento de oxigênio. Isso acontece devido a habilidade para se manter nos estados de oxidação Ce^{3+} e Ce^{4+} , dependendo das condições de oxigênio presentes (Abreu, 2012).

Em relação ao teor de cobre, apesar de não ter mudanças significativas nas temperaturas de redução, a amostra que apresenta uma maior quantidade, desse metal, obteve um maior consumo de H_2 , visto que

disponibiliza uma maior quantidade de oxigênio para a redução.

Foi estudado o consumo de H_2 da espécie Cu^{+2} disperso na estrutura e o presente na fase aluminato. A fim de relacionar a reatividade do TSO em virtude das espécies de cobre presentes de formas diferentes na estrutura do material, foi encontrada a razão $CuAl_2O_4/Cu^{+2}$ e os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Consumo de H_2 para a razão $CuAl_2O_4/Cu^{+2}$

TSO	Razão $CuAl_2O_4/Cu^{+2}$
15Cu	2,02
15Cu/Ce	1,83
10Cu/Ce	1,10

Observa-se que 10Cu/Ce obteve uma razão menor entre essas espécies, sendo considerado mais reativo por apresentar uma maior quantidade de óxido de cobre disponível para a reação em forma de Cu^{+2} (espécie mais reativa), ocorrendo de forma direta ($Cu^{+2} \rightarrow Cu^0$). Com o aumento do teor de cobre, esta razão aumenta, em virtude de uma possível maior formação do aluminato, o que reduz a velocidade da reação, confirmando o comportamento mais lento do 15Cu/Ce.

Em relação à adição de Ce no suporte, a amostra 15Cu/Ce apresentou uma menor razão entre as espécies $CuAl_2O_4$ e Cu^{+2}

quando comparado ao 15Cu, evidenciando uma menor formação de aluminato. Isto deve ocorrer devido ao Ce estar presente na estrutura da alumina, sob forte interação metal/suporte, favorecendo a não formação do aluminato de cobre.

Os resultados de reatividade são apresentados na Tabela 4 e Figura 3.

Quanto a capacidade de transporte de oxigênio, apresentada na Tabela 4, percebe-se que a adição de cério ao suporte proporcionou um aumento na disponibilidade do oxigênio, na ordem de 10% devido as suas características redox e capacidade de estocar e liberar O_2 (Abreu, 2007). Já para a relação R_{oc} e teor de cobre, observa-se que 15Cu/Ce apresentou um maior R_{oc} , proporcional ao teor de metal ativo impregnado para armazenar o oxigênio a ser liberado para a reação.

Tabela 4. Capacidade de transporte de O_2

TSO	R_{oc} (%)
15Cu	3,32
15Cu/Ce	3,61
10Cu/Ce	2,61

Na Figura 3 é apresentada a conversão de sólidos da etapa de redução dos TSOs à base de cobre em função do tempo, onde observa-se sua alta reatividade, atingindo conversão máxima em menos de 20s.

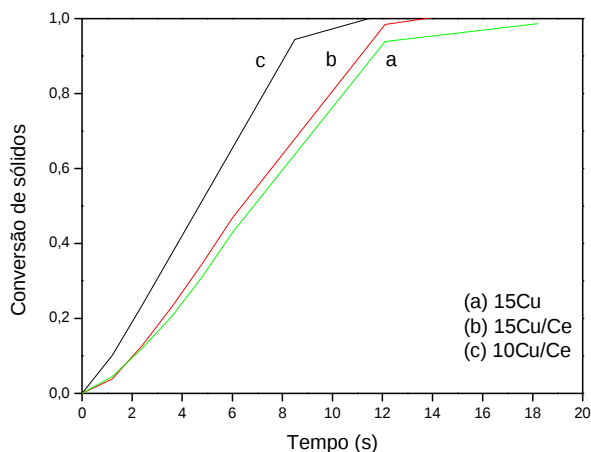


Figura 3. Perfil de Redução

A adição de cério ao suporte favoreceu positivamente a velocidade de reação, devido a maior estabilidade proporcionada e uma provável maior dispersão do metal ativo na superfície, estando sujeita a uma fácil redução, ocorrendo de forma mais rápida e em uma única etapa (de acordo com resultados visto nos dados de RTP).

Quanto ao teor de cobre na estrutura do material, a diminuição da quantidade de metal ativo favorece a velocidade de reação em função da menor formação de CuAl_2O_4 na estrutura, conforme também observado na análise da razão $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{Cu}^{+2}$.

Uma menor velocidade de reação acarreta em uma menor quantidade de TSO circulando na planta RQC, aumentando o tempo de residência do mesmo no reator.

4. CONCLUSÃO

As análises de DRX comprovam a presença do CuO , CeO_2 e de uma fase espinélio, o CuAl_2O_4 , na estrutura do TSO como principais fases ativas. Foi observada uma redução da área superficial específica em relação ao suporte pela análise de adsorção de nitrogênio, que se deve ao rearranjo estrutural do suportecausado pela alta temperatura de calcinação, com consequente formação do CuAl_2O_4 como fase ativa. Em relação ao suporte, a adição do cério não apresentou perda de área, sugerindo que o mesmo se encontra todo na superfície. Com relação ao consumo H_2 obtido pela caracterização de RTP, percebe-se a influência do Ce na estabilização da interação entre o sítio de Cu e o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na avaliação da reatividade dos TSOs para combustão do etanol simulando o processo de RQC, todos se mostraram reativos, obtendo conversões máximas em pouco tempo, sendo aptos para usos em plantas de RQC. Verificou-se ainda que a adição de Ce no suporte, assim como a diminuição do teor de cobre influenciaram positivamente na velocidade de reação redox, o que permite operar o sistema com uma maior velocidade de circulação dos TSOs entre os reatores de oxidação e redução em uma planta RQC.

5. AGRADECIMENTOS



II CONEPETRO

II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE
PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
IV WORKSHOP DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO

Os autores agradecem à Petrobras pelo financiamento através do Termo de Cooperação nº 0050 0072248 11 9 e a ANP pela bolsa concedida.

6. 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, 2007b.

ABREU, A. J. *Desenvolvimento e caracterização de catalisadores de níquel suportados em matrizes $CeO_2-ZrO_2-Al_2O_3$, $CeO_2-La_2O_3-Al_2O_3$ e $ZrO_2-La_2O_3-Al_2O_3$ avaliados para as reações de reforma do metano*. 2012. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, São Carlos-SP.

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

ASSAF, E. M.; MAIA, T. A.; BELLIDO, J. D. A.; ASSAF, J. M. *Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor de etanol utilizando catalisadores Cu/Ni/ $\gamma-Al_2O_3$* . Quím. Nova, v. 30 n.2, 2007.

CARVALHO, F.C. *Transportadores sólidos de oxigênio a base de cobre para a tecnologia de recirculação química*. 2013, 100 f. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia do Petróleo, Natal-RN.

DE DIEGO, L. F.; GARCIA-LABIANO, F.; ADANEZ, 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.

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 Al_2O_3* . Journal of Industrial and Engineering Chemistry, p.12, abril, 2014.

FREITAS, I. F. *Formação de Acetato de Etila a partir do Etanol sobre catalisadores de Cu/ZrO₂: Efeito da carga de cobre nas*

www.conepetro.com.br

(83) 3322.3222

contato@conepetro.com.br

propriedades físicas e catalíticas. 2010, 87p.
Dissertação de Mestrado, Universidade
Federal de São Carlos, São Carlos –SP.

KWAK, B. K.; PARK, D. S.; YUN, Y. S.; YI,
J. *Preparation and characterization of
nanocrystalline CuAl₂O₄ spinel catalysts by
sol-gel method for the hydrogenolysis of
glycerol*. Catalysis Communications, v. 24, p.
90–95, 2012.

LUO, M.; WANG, S.; WANG, L.; LV, M.
*Reduction kinetics of iron-based oxygen
carriers using methane for chemical-looping
combustion*. Journal of Power Sources, v.
270, p. 434-440, 2014.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H.
M. C. *Análise estatística e otimização de
perfis de redução termoprogramada*. Quím.
Nova, v. 29, n.4, 2006.

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.

PRÖLL, T.; BOLHÀR-NORDENKAMPF, J.;
KOLBITSCH, P.; HOFBAUER, H. *Syngas*

*and a separate nitrogen/argon stream via
chemical looping reforming – A 140 kW
pilot plant study*. Fuel, v. 89, p. 1249–1256,
2010.

SILVA P. P.; SILVA F. A.; SOUZA H. P.;
LOBO A. G.; MATTOS L. V.; NORONHA F.
B.; HORI C. E. *Partial oxidation of methane
using Pt/CeZrO₂/Al₂O₃ catalysts: effect of
preparation methods*. Catalysis Today, v. 101,
p. 31-37, 2005.