

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE E ANÁLISE TERMODINÂMICA DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE OXIGÊNIO PARA RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

ADOLFO LOPES DE FIGUEREDO

Natal, Janeiro/2016

Adolfo Lopes de Figueredo

DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE E ANÁLISE
TERMODINÂMICA DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE
OXIGÊNIO PARA RECIRCULAÇÃO QUÍMICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação da Prof^a. Dra. Camila Gambini Pereira e coorientação do Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Natal/RN
Janeiro/2016

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / DEQ
Biblioteca Setorial "Professor Horácio Nicolás Sólino".

Figueredo, Adolfo Lopes de.

Determinação da reatividade e análise termodinâmica de transportadores sólidos de oxigênio para recirculação química/ Adolfo Lopes de Figueredo. - Natal, 2016.
100 f.: il.

Orientador: Camila Gambini Pereira.

Coorientador: Osvaldo Chiavone Filho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química.

1. Energia alternativa - Dissertação. 2. Dióxido de carbono - Dissertação. 3. Combustíveis - Dissertação. 4. Efeito estufa - Dissertação. 5. Tecnologia química - Dissertação. I. Pereira, Camila Gambini. II. Chiavone Filho, Osvaldo. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 620.92(043.3)

FIGUEREDO, Adolfo Lopes – Determinação da reatividade e análise termodinâmica de transportadores sólidos de oxigênio para recirculação química. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Recursos Humanos PRH 14 – ANP, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química PPGEQ, Departamento de Engenharia Química, Área de Concentração em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Termodinâmica e Processos de Separação, Natal – RN, Brasil.

Orientadora: Prof^a. Dra. Camila Gambini Pereira

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

RESUMO: 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. Por isso, a fim de amenizar a emissão de gases de efeito estufa, tem-se focado na utilização de energias alternativas e no aumento da eficiência na conversão e utilização de energia. Recirculação Química para Combustão (RQC) e reforma (RQR) estão entre as melhores alternativas para reduzir a emissão de CO₂, pois facilitam sua captura com baixo custo e sem perda de eficiência energética substancial. 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. As reações de combustão ocorrem na superfície dos TSO, sendo este, questão chave para o desenvolvimento e dimensionamento da tecnologia de RQC. Tendo em vista que ainda há a necessidade de se estudar o comportamento dos TSOs a fim de obter um transportador adequado para a tecnologia de recirculação química, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo dos TSOs para RQC e RQR, utilizando hidrogênio, metano e etanol como combustível. Dois TSOs, à base de Ni e Cu, foram avaliados quanto as suas reatividades, bem como o estudo termodinâmico foi realizado para esse processo. Para esse estudo, uma caracterização do TSO à base de Cu, foi realizada utilizando diferentes concentrações mássicas de Cu. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de cobre a ser adicionado no suporte diminuiu o tamanho dos poros provocado por uma aglomeração do metal ativo, restando apenas um percentual na superfície. Mudanças significativas na temperatura de redução não foram observadas com o aumento da concentração de Cu. Em geral, todos os TSO à base de Cu atingiram conversão máxima, utilizando etanol como combustível, mostrando ser bastante reativos. Verificou-se ainda que quanto maior o teor de óxido metálico, menor é a velocidade de reação. Para as baixas concentrações de adição de cobre, o modelo de nucleação apresentou

melhor descrição dos dados experimentais. Já para as maiores concentrações de adição de cobre e com adição de 1% de cério, o modelo *shrinking core* correlacionou melhor os dados experimentais. Com relação ao sistema redox CuO/Cu, observou-se que valores altos da constante de equilíbrio (K_{eq}) foram obtidos para as temperaturas investigadas, mostrando que a conversão praticamente completa dos combustíveis é obtida. O aumento da temperatura provocou uma diminuição da K_{eq} , porém altas temperaturas foram necessárias para a completa redução do TSO. A variação da energia de Gibbs foi mínima para as temperaturas relevantes para RQC, indicando que a reação de combustão ocorre de maneira espontânea. Para o TSO à base de Ni, amostras comerciais foram utilizadas. Este mostrou ser bem reativo, apresentando conversões superiores a 90% utilizando como combustíveis H_2 e CH_4 e $CH_4 + H_2O$. Temperaturas altas, em torno de 900 °C foram necessárias para uma alta conversão. O modelo *shrinking core* obteve uma boa descrição dos dados experimentais, apresentando baixo erro para conversões menores que 0,8, enquanto que o modelo de difusão descreveu melhor os dados experimentais com conversões superiores a 0,8.

Palavras-chave: recirculação química, constante de equilíbrio, transportador sólido de oxigênio, cobre, níquel.

Adolfo Lopes de Figueredo

**DETERMINAÇÃO DA REATIVIDADE E ANÁLISE
TERMODINÂMICA DE TRANSPORTADORES SÓLIDOS DE
OXIGÊNIO PARA RECIRCULAÇÃO QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 29 de janeiro de 2016.



Prof. Dra. Camila Gambini Pereira

Orientadora - UFRN



Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Coorientador - UFRN



Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira

Membro Interno - UFRN



Dr. Juan Alberto Chavez Ruiz

Membro Externo - CTGAS-ER

FIGUEIREDO, Adolfo Lopes - Determination of reactivity and thermodynamic analysis of solid oxygen carriers for chemical looping. Master's thesis, UFRN, Human Resources Program PRH 14 - ANP, the Graduate Program in Chemical Engineering PPGEQ, Department of Chemical Engineering, Concentration Area in Chemical Engineering. Research Interests: Thermodynamics and Separation Processes, Natal - RN, Brazil.

ABSTRACT: Existing technologies for CO₂ capture and sequestration oftentimes make the process industrially infeasible because it demands a high power consumption, leading to a reduction in plant efficiency and increasing the cost of production. Therefore, in order to mitigate the emission of greenhouse gases, has focused on the use of alternative energy and increased efficiency in conversion and use of energy. Chemical Looping Combustion (CLC) and Reform (CLR) are among the best alternatives to reduce CO₂ emissions, because they facilitate his capture with low cost and without substantial loss of energy efficiency. The reaction system is based on oxygen transfer on the air into a fuel through a solid oxygen carrier (SOC) which circulates between two fluidized bed reactors. Combustion reactions occur on the surface of the SOC, which is, key issue for the development and sizing from CLC technology. In view of that there is still the necessity of study the behavior of SOCs in order to obtain a suitable carrier for the chemical looping technology, this work had as objective carry out a study of the SOCs for CLC and CLR using hydrogen, methane and ethanol as fuels. Two SOCs, to the based on Ni and Cu, were assessed according their reactivities, as well as the thermodynamic study was performed for this process. For this study, an characterization of SOC to Cu base was perfomed different mass concentrations of Cu. The results showed that the concentration of copper to be added to the support decreased size pore inflict on by sintering of the active metal, leaving only a percentage at the surface. Significant changes in the reduction temperature were not observed with the increase in Cu concentration. In general, all the SOC to Cu base reached maximum conversion using ethanol as fuel, showing to be quite reactive. It was also found that the higher the metal oxide content, the lower the reaction rate. For the addition of low concentrations of copper, the nucleation model showed better description of the experimental data. Already for the higher concentrations of copper addition and with addition of 1% cerium, the shrinking core model correlated better to experimental data. Regarding the redox system CuO / Cu, it was observed that high values of equilibrium constant (K_{eq}) were obtained for the temperatures investigated, showing virtually complete conversion of the fuel is obtained. Increasing the temperature resulted in a decrease of K_{eq}, but higher temperatures are required

for complete reduction of the SOC. The variation of Gibbs energy was minimal for the relevant temperatures for CLC, indicating that the combustion reaction occurs spontaneously. For Ni-based SOC, commercial samples were used. This proved to be very reactive, with conversions greater than 90% using CH_4 and H_2 and $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ as fuels. High temperatures, around 900 °C were required for a high conversion. The shrinking core model obtained a good description of the experimental data presenting low error for lower conversions than 0.8, while the diffusion model described better the experimental data with conversions greater than 0.8.

Keywords: chemical looping, equilibrium constant, solid oxygen carrier, copper, nickel

*Dedico esta monografia a meus pais e
minha irmã, que foram meu suporte ao
longo do curso.*

AGRADECIMENTO

Primeiramente a Deus por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esse trabalho e por ter me dado muito força para vencer todos os obstáculos.

A minha querida avó Francisca Olivia de Figueredo pelo exemplo, me ajudando a me manter forte perante as dificuldades.

À professora doutora Camila Gambini Pereira pela dedicação e orientação durante toda a realização desse trabalho e por me proporcionar crescimento individual e profissional.

Ao professor doutor Osvaldo Chiavone Filho o meu agradecimento pela orientação, confiança e pela amizade.

Aos amigos do Laboratório de Processos de Separação em Alimentos (LAPSEA), Rogéria Vidal, Luziane Adyja, Suzara Sena, Milena Jácome, pelo apoio e troca de conhecimentos.

Aos meus amigos de graduação que ainda continuam comigo em todos os momentos que preciso: Patrícia Alves, Katherine Carrilho, Iane Souza.

Aos demais amigos e amigas que conheci do curso de engenharia química e o curso de mestrado, que direta ou indiretamente contribuíram nessa caminhada.

Ao CTGAS-ER, por toda a infraestrutura fornecida e colaboração nas análises indispensáveis ao desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas e amigos do laboratório LPG do CTGAS-ER pelos grandes ensinamentos, a amizade e orientação recebida durante toda a jornada.

A Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Petrobras, em especial ao PRH-14, pelo incentivo financeiro e pela contribuição no desenvolvimento de estudos na área de petróleo e gás.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS.....	ix
1. INTRODUÇÃO	- 17 -
1.1. Objetivos	- 19 -
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	- 22 -
2.1. Tecnologias de captura de CO ₂	- 22 -
2.2. Tecnologia de recirculação química.....	- 24 -
2.3. Transportadores sólidos de oxigênio (TSO).....	- 29 -
2.4. Análise termodinâmica.....	- 37 -
2.5. Estado da arte	- 40 -
3. METODOLOGIA.....	- 46 -
3.1. Materiais.....	- 46 -
3.2. Caracterização dos TSOs	- 48 -
3.2.1. Fluorescência de raio-x	- 48 -
3.2.2. Área superficial específica	- 48 -
3.2.3. Redução a temperatura programada	- 49 -
3.3. Reatividade dos TSOs	- 49 -
3.4. Estudo cinético	- 51 -
3.5. Análise termodinâmica.....	- 54 -
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	- 56 -
4.1. Caracterização do TSO.....	- 56 -
4.2. Análise de reatividade	- 61 -
4.2.1. Reatividade dos TSOs à base de cobre.....	- 61 -
4.2.2. Reatividade para o TSO à base de níquel.....	- 64 -
4.3. Cinética de reação	- 67 -
4.3.1. Cinética de reação dos TSOs à base de cobre	- 67 -
4.3.2. Cinética de reação do TSO à base de níquel	- 72 -
4.4. Análise termodinâmica.....	- 80 -

5. CONCLUSÕES.....	- 87 -
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	- 90 -
ANEXO 1	- 96 -
ANEXO 2	- 97 -
ANEXO 3	- 98 -
ANEXO 4	- 99 -
ANEXO 5	- 100 -

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1. Processos de captura de CO₂. Fonte: adaptado de IPCC (2005)..... - 23 -
- Figura 2.2. Recirculação química para reforma. Fonte: adaptado de De Diego *et al.* (2009), p.28.
..... - 26 -
- Figura 2.3. Capacidade de transporte de oxigênio, R_o, de diferentes sistemas redox. Fonte: adaptado de Adanéz *et al.* (2012), p. 223. - 33 -
- Figura 2.4. Conversão de sólidos em função do tempo para as reações de redução e oxidação dos TSOs utilizados com diferentes gases combustíveis. C = 15% vol. Fonte: adaptado de Abad *et al.* (2007b), p.536. - 35 -
- Figura 2.5. Constante de equilíbrio, K_{eq}, para a reação de redução com H₂ e CO, com diferentes sistemas redox. Fonte: adaptado de Adanéz *et al.* (2012), p. 222. - 38 -
- Figura 3.1. Rota de preparação do TSO à base de Cu por rotavapor. Fonte: adaptado de Carvalho (2013), p. 38. - 46 -
- Figura 3.2. Arranjo experimental utilizado para testes de reatividade. Fonte: Adanez *et al.* (2004), p. 372. - 50 -
- Figura 4.1. Perfis de redução dos TSOs à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: 4% de cobre* (05Cu-R), 6% de cobre* (10Cu-R) e 8% de cobre* (15Cu-R); e na presença de cério (10Cu/Ce-R) no suporte..... - 58 -
- Figura 4.2. Variação de massa com tempo durante os ciclos de redução e oxidação do TSO à base de cobre, utilizando etanol como combustível. - 61 -
- Figura 4.3. Conversão na etapa de redução, utilizando etanol como combustível, para o TSO à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: 4% de cobre (05Cu-R); 6% de cobre (10Cu-R); 8% de cobre (15Cu-R); e na presença de cério no suporte (10Cu/Ce-R)..... - 62 -
- Figura 4.4. Comparação entre dados de conversão encontrados neste trabalho e por Abad *et al.*, (2007b). - 64 -
- Figura 4.5. Conversão de sólidos na etapa de redução para TSO à base de níquel..... - 65 -

Figura 4.6. Conversão de sólidos com o tempo para o TSO à base de níquel utilizando H₂ (10%) em diferentes temperaturas (950, 900, 850 e 800 °C). - 66 -

Figura 4.7. Linearização da função g(x) com o tempo: (a) linearização para o TSO 05Cu-R; (b) linearização para o TSO 10Cu-R; (c) linearização para o TSO 15Cu-R; (d) linearização para o TSO 10Cu/Ce-R, sendo MSC o modelo *shrinking core*, MN o modelo de nucleação e MD o modelo de difusão..... - 68 -

Figura 4.8 Conversão de sólidos na etapa de redução, a 850 °C, dos TSOs à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: (a) 4% de cobre* (05Cu-R), (b) 6% de cobre* (10Cu-R). Modelo *shrinking core* (—), modelo de nucleação (—) e dados experimentais de reatividade (•). - 70 -

Figura 4.9. Conversão de sólidos na etapa de redução, a 850 °C, dos TSOs à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: (a) 8% de cobre (15Cu-R); (b) e na presença de cério (10Cu/Ce-R) no suporte. Modelo *shrinking core* (—), modelo de nucleação (—) e dados experimentais de reatividade (•). - 71 -

Figura 4.10. Linearização da função g(x) com o tempo para o TSO à base de níquel: (a) para a reação com 22% de H₂ como combustível; (b) para a reação com 10% de CH₄ como combustível; (c) para a reação com 10% de CH₄ e 20% de H₂O como combustível. Sendo MSC o modelo *shrinking core*, MN o modelo de nucleação e MD o modelo de difusão. - 72 -

Figura 4.11. Conversão de sólidos na etapa de redução, a 900 °C, do TSO à base de níquel a diferentes combustíveis: (a) 22% de H₂; (b) 10% de CH₄; (c) 10% de CH₄ e 20% de H₂O. Modelo *shrinking core* (—), modelo de nucleação (—), modelo de difusão (—) e dados experimentais de reatividade (•). - 74 -

Figura 4.12. Linearização da função g(x) (modelo de *shrinking core*) com o tempo para o TSO à base e de níquel, utilizando 10% de H₂ como combustível a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C. sendo MSC o modelo *shrinking core*, e MN o modelo de nucleação. - 76 -

Figura 4.13. Conversão de sólidos na etapa de redução, do TSO à base de níquel, com H₂ a 10%, a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C. Modelo *shrinking core* (—), modelo de difusão (—) e dados experimentais de reatividade (•). - 78 -

Figura 4.14. Linearização da equação de Arrhenius para a reação de redução do TSOs à base de níquel, a diferentes temperaturas, com H ₂ a 10%.....	- 79 -
Figura 4.15. Constante de equilíbrio em função da temperatura para a reação de combustão do etanol utilizando TSO à base de cobre.	- 81 -
Figura 4.16. Variação da energia de Gibbs com a temperatura para a reação de combustão do etanol utilizando TSO à base de cobre.	- 82 -
Figura 4.17. Constante de equilíbrio em função da temperatura para a reação de reforma dos gases CH ₄ e CH ₄ + H ₂ O utilizando TSO à base de níquel.	- 83 -
Figura 4.18. Variação da energia de Gibbs com a temperatura para a reação de reforma dos gases CH ₄ e CH ₄ + H ₂ O utilizando TSO à base de níquel.	- 84 -
Figura 4.19. Relação da constante de equilíbrio com a razão S/C a 950 °C.	- 85 -
Figura A. 1. Painel principal do Chemical Equilibrium Constant Calculation Program.....	- 96 -
Figura A. 2. Gráfico ln(-ln(1-x)) vs lnt para os diferentes TSOs à base de cobre: (a) 05Cu-R; (b) 10Cu-R; (c) 15Cu-R; (d) 10Cu/Ce-R.	- 98 -
Figura A. 3. Gráfico ln(-ln(1-x)) vs lnt para o TSO à base de níquel: (a) 18Ni-22H ₂ ; (b) 18Ni-10CH ₄ ; (c) 18Ni-10CH ₄ +20H ₂ O.	- 99 -
Figura A. 4. Gráfico ln(-ln(1-x)) vs lnt para o TSO à base de níquel, utilizando hidrogênio como combustível a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C... -	100 -

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. As reações dos óxidos metálicos usados na RQC, a capacidade de transporte de oxigênio dos materiais, R_o , e calor de combustão nas condições normais (25 °C, 1,0 bar). Fonte: (Abad <i>et al.</i> , 2007b), p.535.....	- 32 -
Tabela 3.1. Relação dos TSOs sintetizados por impregnação úmida por rotavapor e suas denominações	- 48 -
Tabela 3.2. Modelos cinéticos e a ordem de reação (n) (Luo et al., 2014).....	- 52 -
Tabela 4.1. Concentração de cobre presente no TSO após impregnação e com cério no suporte.	- 56 -
Tabela 4.2. Área superficial específica dos TSOs à base de cobre e o suporte γ -Al ₂ O ₃	- 57 -
Tabela 4.3. Temperaturas de redução dos TSOs à base de cobre em cada evento obtidos por análise de redução a temperatura programada.....	- 59 -
Tabela 4.4. Consumo de H ₂ dos TSOs à base de cobre em cada evento obtidos pela análise de redução a temperatura programada (RTP).....	- 59 -
Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos da reação de redução dos TSOs à base de cobre, utilizando etanol como combustível.....	- 69 -
Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos da reação de redução dos TSOs à base de níquel, utilizando diferentes combustíveis.	- 73 -
Tabela 4.7. Parâmetros cinéticos (modelo <i>shrinking core</i>) da reação de redução do TSO à base de níquel, utilizando 10% de H ₂ como combustível, a diferentes temperaturas.	- 77 -
Tabela A.1. Parâmetros termodinâmicos.....	- 97 -

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

A_0	Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius	Adimensional
ASE	Área superficial específica	
b_i	Coefficiente estequiométrico do TSO por mol de combustível	Adimensional
C	Concentração do óxido	mol/m ³
C_{eq}	Concentração do óxido no equilíbrio	mol/m ³
E_a	Energia de ativação	kJ/mol
FRX	Fluorescência de raio-x	
K	Constante de velocidade da reação química	s ⁻¹
K_{eq}	Constante de equilíbrio	Adimensional
m	Massa momentânea	g
Me	Metal ativo	
MeO	Óxido metálico	
M_O	Massa atômica do oxigênio	g/mol
\dot{m}_{Oc}	Taxa de circulação de sólidos	Adimensional
\dot{m}_{Ox}	Taxa de TSO oxidada	Adimensional
m_{oxi}	Massa de TSO totalmente oxidada	g
MN	Modelo de nucleação	
m_{red}	Massa de TSO totalmente reduzida	g
MSC	Modelo <i>shrinking core</i>	
n	Ordem da reação química	Adimensional
$\dot{n}_{feed,AR}$	Vazão molar na alimentação no reator de ar	mol/s
$\dot{n}_{feed,FR}$	Vazão molar na alimentação no reator de combustível	mol/s
P_c	Pressão crítica	bar
RA	Reator de ar	
RC	Reator de combustível	
r_g	Raio do grão do TSO	m
R_O	Capacidade de transporte de oxigênio	Adimensional
R_{Oc}	Real capacidade de oxigênio	Adimensional
RQC	Recirculação química para combustão	
RQR	Recirculação química para reforma	

RQRa	Recirculação química para reforma autotérmicas	
RTP	Redução a temperatura programada	
t	Tempo	S
T	Temperatura	K
T_c	Temperatura crítica	K
TCC	Tecnologia de captura e sequestro de CO ₂	
TSO	Transportador sólido de oxigênio	
V_c	Volume específico crítico	cm ³ /mol
x_{oc}	Fração de metal ativo no TSO	Adimensional
X_S	Conversão de sólidos	Adimensional
$y_{O_2 feed, AR}$	Fração molar da fase gasosa na alimentação do reator de ar	Adimensional
$y_{O_2 feed, FR}$	Fração molar da fase gasosa na alimentação do reator de ar	Adimensional
Z_c	Fator de compressibilidade crítico	Adimensional
λ	Razão ar/combustível	Adimensional
ρ_m	Densidade molar do TSO	mol/m ³
τ	Tempo para completa redução do TSO	S
ω	Fator acêntrico	Adimensional
\emptyset	Razão TSO/combustível	Adimensional
ΔG	Variação da energia de Gibbs	kJ/mol
ΔH	Variação de entalpia	kJ

Capítulo 1

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda de energia, impulsionada pelo crescimento da produção industrial, transporte, iluminação e produtos indispensáveis para a vida humana moderna, vem gerando problemas de natureza energética e ambiental. Baseado no crescimento populacional nos últimos anos, o departamento de energia americana estima que a demanda mundial de energia passara de 462 quatrilhões de BTU em 2005 para 690 quatrilhões em 2030 (Fan & Li, 2010 *apud* Barbosa, 2015).

Sendo a matriz energética primária mundial formada principalmente por petróleo (33%), carvão mineral (29%) e gás natural (23%), segundo dados da BP (British Petroleum, 2013), a queima destes combustíveis para geração de energia promove a emissão de enorme quantidade de CO₂ que é considerado um gás com alto potencial de aquecimento global, que aumenta o efeito estufa, ocasionando um desequilíbrio ambiental. Entretanto, sabe-se que a Terra passa por ciclos naturais de aquecimento e resfriamento. Todavia, mudanças climáticas nos ciclos naturais sugerem que ações humanas vêm contribuindo para o desequilíbrio ambiental (Barbosa, 2015). A concentração de CO₂ na atmosfera tem aumentado desde os tempos da revolução industrial. Estima-se que houve um aumento de 280 ppm no período anterior à industrialização para 390 ppm em 2011, um acréscimo de 40% (IPCC-ONU, 2005). Para assegurar que a temperatura média da Terra não aumente mais que 2 °C ao longo dos anos, que é considerada como o limite para evitar as mudanças mais catastróficas nos ecossistemas terrestres, as concentrações de CO₂ não devem exceder 450 ppm (Adanez *et al.*, 2012). Isto significa que sua concentração na atmosfera não deve aumentar não mais do que 13% em relação as concentrações de hoje.

Tendo ainda como principal fonte de energia os combustíveis fósseis por mais alguns anos, há a preocupação na redução da emissão de CO₂, que já é aceito como o principal causador do aumento do efeito estufa. Assim, o desenvolvimento de tecnologias com maior eficiência energética e que possibilite a captura de CO₂ é imprescindível.

Tecnologias de captura e armazenamento de CO₂ tem sido apresentadas como uma das melhores soluções para reduzir as emissões de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis. No entanto, as tecnologias de captura de CO₂ disponíveis comercialmente são de alto custo e seu uso hoje aumentaria significativamente o consumo energético em um processo, podendo inviabilizar economicamente o mesmo. Esse fato produziu um importante desenvolvimento de tecnologias de captura de CO₂ para reduzir as necessidades de energia para

a separação e, assim, os custos por tonelada de CO₂ evitada. Três rotas principais podem ser exploradas para limitar as emissões de CO₂: captura de pós-combustão, pré-combustão e oxí-combustão. Para cada uma dessas rotas, uma grande variedade de tecnologias está sendo atualmente avaliadas a partir de um ponto de vista técnico e econômico (Abad *et al.*, 2007b). Outras opções de mitigação incluem melhorias de eficiência energética, a mudança para combustíveis menos intensivos em carbono, o uso de energia nucleares, fontes renováveis de energia (Abad *et al.*, 2007a).

Dentre os processos de combustão existentes hoje para geração de energia, a combustão e reforma de hidrocarbonetos utilizando reatores de leito fluidizado intercalados com recirculação de transportadores sólidos de oxigênio vem se destacando. As tecnologias em questão, denominadas de Recirculação Química para Combustão (RQC) e Recirculação Química para Reforma (RQR), baseiam-se na transferência do oxigênio do ar para um combustível através de um transportador sólido de oxigênio (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, através da reação de combustão ou reforma do combustível. Desta forma, não há necessidade de unidade de separação de ar (N₂ + O₂) e não há emissão de compostos NO_x. Uma fácil captura de CO₂ é proporcionada em RQC, tendo em vista que a corrente de saída no reator de redução seria composta apenas de CO₂ e H₂O (Pröll *et al.*, 2010; Ortiz *et al.*, 2011).

As reações de oxidação e redução ocorrem na superfície do TSO (Melo e Morlanés, 2005), sendo questão chave para o desenvolvimento das tecnologias de RQC e RQR a escolha adequada do transportador, que deve apresentar características como alta estabilidade mecânica e química (alto ponto de fusão), durabilidade suficiente e reatividade em reações de ciclos sucessivos (Forutan *et al.*, 2014). Há a necessidade de se investigar as performances destes TSO, pois eles estão diretamente relacionados com o rendimento da reação e inventário de sólidos em uma planta de RQC.

A composição do produto da reação de reforma do combustível é determinada pelo equilíbrio termodinâmico entre as espécies gasosas, de acordo com as condições de operação em que este processo se realiza (pressão, temperatura, proporção de vapor/carbono, taxa de circulação de sólidos, relação ar/carbono, etc) (Melo e Morlanés, 2005). Assim, a otimização desses parâmetros é essencial para se obter uma maior concentração de hidrogênio nos produtos em processo de RQC.

Estudos de diferentes TSOs foram encontrados na literatura a fim de determinar um transportador adequado para RQC e RQR. Entretanto, em virtude da tecnologia estar em desenvolvimento, ainda há a necessidade de investigar as performances dos TSOs, quanto as propriedades necessárias para ser adequado para recirculação química (como reatividade, resistência mecânica, termodinamicamente favorável, entre outros), para diferentes combustíveis. Assim, o presente trabalho teve como objetivo realizar um estudo da reatividade, entender a termodinâmica e mecanismos de reação dos TSOs, à base de cobre e níquel, para recirculação química para combustão e reforma, utilizando como combustíveis hidrogênio, metano e etanol.

1.1. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar dois tipos de transportadores sólidos de oxigênio ($\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), para o processo de combustão e reforma, utilizando a tecnologia de recirculação química, determinando a reatividade e os mecanismos de reação para diferentes combustíveis e analisando termodinamicamente, o sistema redox, em termos de constante de equilíbrio.

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Caracterizar o transportador sólido de oxigênio à base de cobre através das análises de ASE, FRX, RTP;
- Determinar a reatividade do transportador sólido de oxigênio à base de cobre através da termobalança, utilizando etanol como combustível;
- Avaliar o efeito da quantidade de metal (Cu) impregnado no suporte, na reatividade do TSO;
- Determinar a reatividade do transportador sólido de oxigênio à base de níquel para três diferentes tipos de combustíveis (H_2 , CH_4 , $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$);
- Avaliar o efeito da temperatura na conversão de sólidos para o TSO à base de níquel utilizando hidrogênio como combustível;
- Avaliar o efeito do vapor d'água na reatividade do TSO quando utilizado junto com o combustível;

- Determinar a cinética de reação, propondo três modelos (*shrinking core*, nucleação e difusão) para descrição dos dados experimentais;
- Obter os parâmetros cinéticos dos modelos: K , E_a e A_0 .
- Realizar análise termodinâmica em termos de constante de equilíbrio para os sistemas redox CuO/Cu e NiO/Ni;
- Avaliar o efeito do vapor d'água, quando utilizado junto com o combustível, na constante de equilíbrio dos sistemas redox CuO/Cu e NiO/Ni.

Capitulo 2

Revisão Bibliográfica

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tecnologias de captura de CO₂

A captura e sequestro de dióxido de carbono proveniente da queima dos combustíveis fósseis oferece uma solução em médio prazo para minimizar os impactos ambientais e permite o uso desses combustíveis até o amadurecimento das tecnologias que utilizam energia renovável. Porém a captura e sequestro de CO₂ ainda é considerada uma tecnologia relativamente cara (Silva, 2013). Riahi *et al.* (2004) analisaram o potencial das tecnologias de captura e sequestro de carbono (TCC), quanto aos fatores de ordem econômica, ambiental, demográfica e demanda de energia, e observaram que políticas de energias alternativas levam à estabilização das concentrações atmosféricas de CO₂ em 550 partes por milhão em volume (ppmv) até o final do século 21. Os resultados mostraram ainda que as suposições sobre a mudança tecnológica é um fator decisivo para características futuras do sistema de energia, indicando a importância de políticas tecnológicas de longo prazo na mitigação de impactos ambientais adversos devido às alterações climáticas.

Tecnologias de captura de CO₂ são aplicados em sua maioria em processos com grandes emissões de CO₂, como em grandes usinas de energia movidas a combustíveis fósseis, plantas de processamento de combustíveis e usinas industriais de produção de ferro, aço, cimento e produtos químicos. Atualmente, a captura em pequena escala, como em setores de transporte, construção residencial e comercial, ainda é inviável devido ao alto custo. Processos básicos para a captura de CO₂, resultante da queima de combustíveis fósseis e/ou biomassa em processos industriais são: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. A escolha da tecnologia de captura é determinada em grande parte pelas condições do processo segundo a qual se deve operar (Silva, 2013). A Figura 2.1 apresenta alguns exemplos de processos de captura de CO₂.

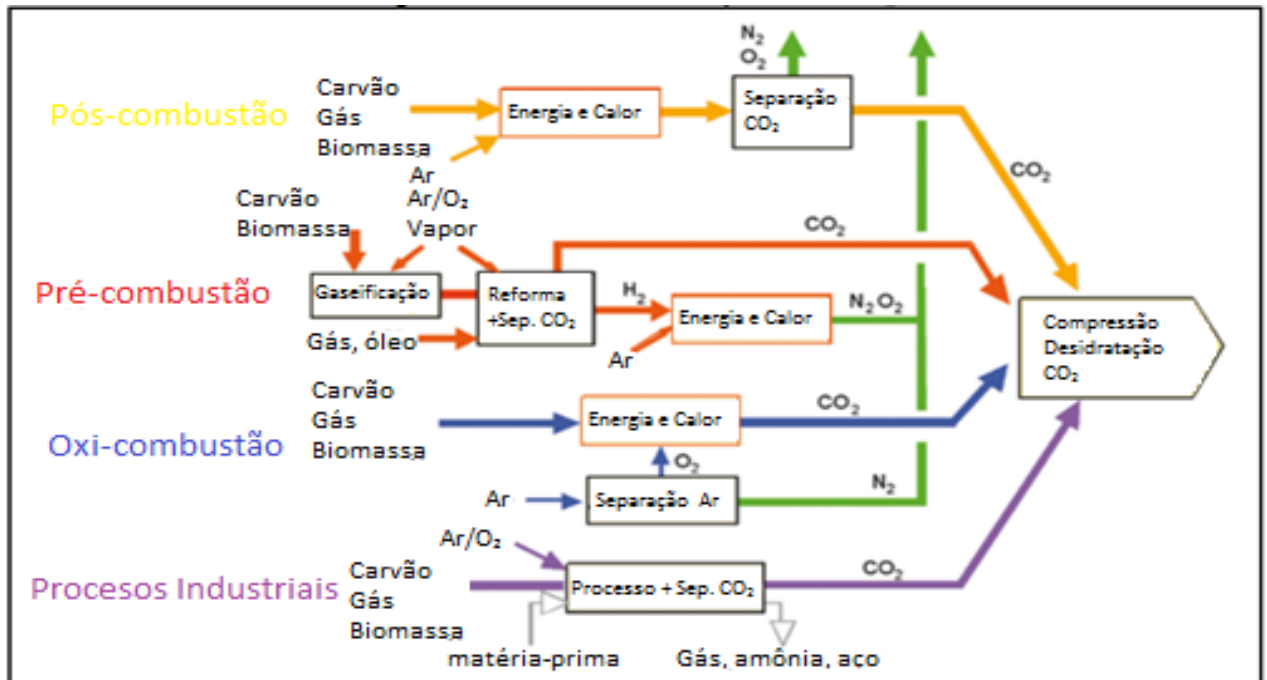


Figura 2.1. Processos de captura de CO₂. Fonte: adaptado de IPCC (2005).

A pós-combustão é a captura de CO₂ dos gases de combustão produzidos pela combustão. O gás do produto passa por processo de separação, em sua maioria utilizando membranas de absorção, capturando a maior parte do CO₂, sendo o restante lançado na atmosfera em baixas concentrações, em vez de ser liberado diretamente para a atmosfera. O CO₂ capturado é fornecido a um reservatório de armazenamento de gás de combustão. Sua desvantagem é o alto consumo de energia, reduzindo o rendimento do processo industrial, de acordo com Yang (2008).

A captura de pré-combustão por descarbonização envolve previamente a reação do combustível com oxigênio ou ar e/ou vapor d'água para produção do gás de síntese (CO + H₂) antes de submeter a combustão. O monóxido de carbono produzido irá reagir com o vapor de água em um reator catalítico para formar CO₂ e H₂. O CO₂ é então separado, geralmente por um processo de absorção física ou química, e um produto rico em hidrogênio é obtido, podendo ser utilizado em diversas aplicações (Silva, 2013).

Na oxi-combustão, o oxigênio quase puro é utilizado na combustão, resultando em um produto composto em sua maioria por CO₂ e H₂O. A queima em O₂ quase puro resulta em elevada chama, sendo necessário uma corrente de reciclo do produto para a câmara de combustão com a finalidade de moderar a temperatura da chama. Segundo Yang *et al.* (2008), partículas e compostos de enxofre, presentes no combustível utilizado, são removidos na

primeira corrente de escape. A concentração de CO₂ é aproximadamente 90% no gás resultante do processo, o qual é comprimido para armazenamento ou transporte. A principal desvantagem é a corrosão dos equipamentos pela alta concentração de SO₂ na corrente dos gases de escape.

Novas técnicas de fornecimento de oxigênio para a realização da combustão estão sendo estudadas, tais como as membranas e a combustão com recirculação química. Segundo Hossain & Lasa (2008) o processo de recirculação química para combustão tem potencial para fornecer uma tecnologia mais eficiente e de menor custo. Inicialmente esta tecnologia foi proposta para aumentar a eficiência térmica em centrais de produção de energia, entretanto percebeu-se que sua vantagem seria proporcionar uma fácil separação de CO₂ com perdas mínimas de energia.

2.2. Tecnologia de recirculação química

O termo Recirculação Química tem sido usado para os processos cíclicos que usam um material sólido como transportador de oxigênio contendo o oxigênio necessário para a conversão do combustível. Para fechar o ciclo, o material sólido com carência de oxigênio deve ser reoxidado antes para iniciar um novo ciclo (Adánez *et al.*, 2012).

Chemical Looping Combustion (CLC), ou Recirculação Química para Combustão (RQC) é uma nova tecnologia de combustão a gás de duas fases, que produz um fluxo de CO₂ puro, pronto para compressão e sequestro, e envolve o uso de um transportador sólido de oxigênio (TSO), o qual transfere o oxigênio do ar para o combustível evitando o contato direto entre eles, sendo um processo eficiente e de baixo custo (Abad *et al.*, 2007b).

A ideia inicial do RQC pode ser atribuída a Lewis & Gilliland (1954), cuja patente intitulada "Produção de dióxido de carbono puro", descreve o conceito de um processo semelhante ao RQC conhecido hoje. Estes autores também introduziram o conceito de transportador de oxigênio para os óxidos usados, a possibilidade de utilizar diferentes combustíveis para reduzi-lo, e o uso de dois leitos fluidizados interligados para a circulação de sólidos. Mais tarde, Richter & Knoche usaram, em 1983, o princípio do processo RQC para aumentar a eficiência térmica em plantas de usinas com combustíveis fósseis. Estes autores sugeriram um esquema de reação de oxidação do combustível, envolvendo duas reações intermediárias, com um óxido de metal (óxido de cobre, óxido de níquel ou o óxido de cádmio) como transportador de oxigênio. No entanto, Ishida *et al.* (1987) foram os primeiros a introduzir o termo utilizado hoje (*Chemical Looping Combustion*) em seus estudos termodinâmicos para

reduzir a perda de exergia causada pela conversão da energia do combustível em energia térmica em usinas de energia convencionais utilizando gás natural. Alguns anos depois, Ishida & Jin (1994ab) propuseram RQC como um processo para a captura de CO₂ utilizando Fe e portadores de oxigênio à base de níquel.

O sistema RQC é composto de dois reatores interligados, designados como reatores de ar (RA) e de combustível (RC). No reator de combustível, o gás combustível é oxidado a CO₂ e H₂O por um óxido de metal (MeO) que é reduzido para um metal (Me) ou uma forma reduzida do MeO. O óxido de metal ou a forma reduzida do metal é depois transferido para o reator RA, onde é oxidado com o ar, e o material regenerado está pronto para iniciar um novo ciclo, de forma que ele circula entre os dois reatores. O gás que sai do reator RA contém N₂ e O₂ que não reagiu. Já o gás de saída do reator de combustível contém apenas CO₂ e H₂O. Após a condensação da água, o CO₂ quase puro pode ser obtido com pouca energia perdida para o componente de separação (De Diego *et al.*, 2009; Ortiz *et al.*, 2011).

A quantidade total de calor libertada a partir de ambas as reações, oxidação e redução é a mesma, a partir de combustão convencional, onde o oxigênio está em contato direto com o combustível. A oxidação da reação é fortemente exotérmica, enquanto que uma reação de redução pode ser ou exotérmica ou endotérmica, dependendo do metal ativo do transportador de oxigênio e combustível utilizado (Dueso *et al.*, 2012).

Wolf *et al.* (2001) relataram uma eficiência térmica tão elevada (52 a 53%) quanto em uma unidade de ciclo combinado RQC operando a 1200 °C no reator de ar, a uma pressão de 13 bar. A eficiência seria algo inferior num RQC operando a pressão atmosférica para um ciclo de vapor. Entretanto, as avaliações econômicas realizadas pelo Projeto de Captura de CO₂ (PCC) (Kerr, 2005) e pelo Painel Internacional sobre Mudança Climática (IPCC, 2005) aponta RQC entre as melhores opções para reduzir o custo de captura de CO₂ usando gás combustível.

A RQR é uma adaptação do RQC para a produção de H₂ a partir de combustíveis fósseis com captura de CO₂ (Dueso *et al.*, 2012), que também utiliza o óxido metálico para transferir oxigênio para o combustível, onde a principal diferença é que o produto desejado é o gás de síntese (H₂ + CO). Pequenas quantidades de H₂O e de CO₂ também são produzidas. Os gases CO e H₂O são enviados para um reator de deslocamento, onde reagem através da reação de deslocamento de vapor d'água, aumentando as concentrações de CO₂ e H₂ na corrente gasosa. Devido a restrições termodinâmicas, é possível que haja CH₄ não reformado no gás de síntese. Isso também ocorre se a temperatura do reator não for suficientemente elevada. No processo de RQR, para impedir que haja uma combustão completa do combustível gerando CO₂ e H₂O no

reator RC, a relação ar/combustível deve ser mantida baixa (< 1). A principal vantagem deste processo é que o calor necessário para a conversão de hidrocarboneto em H_2 é fornecido sem produção de oxigênio dispendiosa, sem mistura de ar com gases combustíveis contendo carbono (não necessitando de processos de separação de CO_2) ou sem a utilização de parte do H_2 produzido no processo como fonte de energia (De Diego *et al.*, 2009).

A RQR, como descrito na Figura 2.2, foi proposto por Mattisson & Lyngfelt (2001), embora a ideia seja mais antiga, apresentada por Conrad Arnold em 1950, registrando uma patente de um processo semelhante ao RQR (Rydén & Ramos, 2012). Os autores Mattinsson e Lyngfelt examinaram a termodinâmica e o balanço de calor para os reatores de combustível e ar, utilizando CuO/SiO_2 e NiO/SiO_2 como transportadores de oxigênio, onde viram que para manter uma alta temperatura e conversão elevada de CH_4 , a fração de oxigênio fornecida pelo vapor d'água não deve exceder cerca de 0,3 do total de oxigênio adicionado ao reator de combustível pelo TSO.

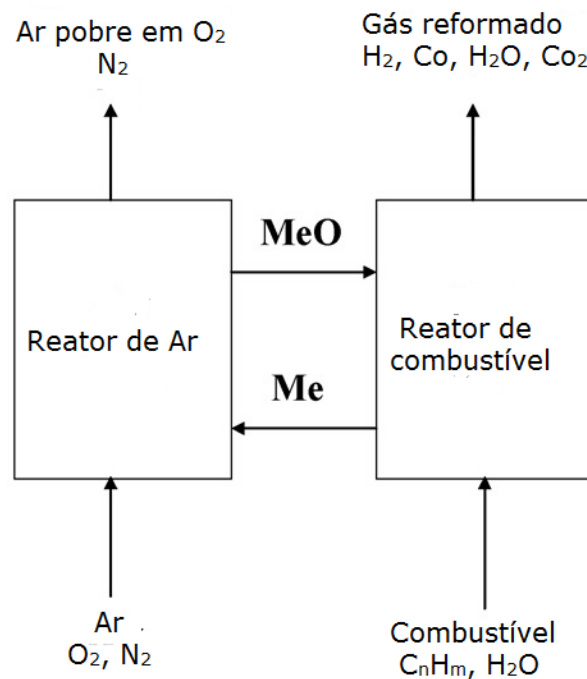
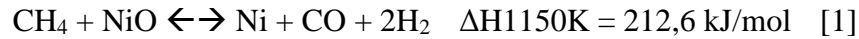


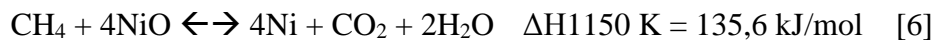
Figura 2.2. Recirculação química para reforma. Fonte: adaptado de De Diego *et al.* (2009), p.28.

Tendo como exemplo um transportador de oxigênio à base de níquel para um sistema de RQR, as principais reações com diferentes contribuições no reator de combustível são:



As reações [2] e [4] são catalisadas por níquel metálico, que aparece através da reação de [1]. Considerando uma razão molar oxigênio/ carbono (O/C) sempre maior do que 1, análises termodinâmicas mostraram que a formação de carbono por reação de decomposição de metano não ocorre (Ortiz *et al.*, 2011).

Se um excesso de oxigênio é transferido para o reator de combustível, CO₂ e H₂O podem aparecer em alguma extensão como produtos de combustão, tornando um processo RQC:



No reator de ar, o transportador de oxigênio é regenerado por oxidação com o ar através da reação [11].

CO₂ ou vapor d'água podem ser adicionados no combustível para aumentar a reformação (reações 3 e 10). Porém, apenas uma quantidade limitada pode ser adicionada ao combustível, caso contrário, um processo que exigiria aquecimento externo seria obtido, o que

deve ser tecnicamente desfavorável a temperaturas relevantes (700 a 950 °C), segundo Rydén. & Ramos (2012).

Em Recirculação Química para Reforma autotérmica (RQRa), hidrogênio deve ser produzido sem a necessidade de uma fonte de calor externa. Assim, um aspecto importante a ser considerado no projeto de um sistema de RQRa é o equilíbrio térmico. A reação de oxidação [11] de óxido de metal é muito exotérmica, enquanto que as reações de redução [1] e [6], e a reação de reforma do vapor [2] é bastante endotérmico. Assim, o calor para as reações endotérmicas que acontecem no reator RC, deve ser fornecido pelos sólidos quentes em circulação provenientes do reator RA a temperatura mais elevada. O calor gerado no reator de ar deve ser suficientemente elevado para satisfazer o balanço de calor no sistema, sem necessidade de energia a partir de uma fonte externa para o processo RQRa (De Diego *et al.*, 2009; Ortiz *et al.*, 2011). Pröll *et al.* (2010) trabalharam em condições de operação autotérmica em planta piloto de 140 kW, usando um TSO à base de níquel, e descobriram que a relação mínima de trabalho para ar/combustível sob condições RQR autotérmica situou-se entre 0,46 e 0,52, dependendo da temperatura de funcionamento. Estes definiram a razão ar/combustível pela Equação. 1:

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{feed,AR} y_{O_2,feed,AR}}{\dot{n}_{feed,FR} y_{CH_4,feed,FR}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde $\dot{n}_{feed,AR}$ e $y_{O_2,feed,AR}$ são a vazão molar e a fração molar da fase gasosa na alimentação do reator RA, respectivamente. Da mesma forma, $\dot{n}_{feed,FR}$ e $y_{CH_4,feed,FR}$ são a vazão molar e a fração molar da fase gasosa da alimentação no reator RC, respectivamente.

A Equação 1 só é válida quando o CH₄ é a única espécie combustível alimentada para o sistema. A equação reporta a relação de O₂ disponível (na entrada do reator de ar) necessário para a combustão completa do combustível (fornecida à entrada do reator de combustível). Condições RQR ocorrerem quando a relação ar/combustível global é inferior a um. É importante notar que a relação ar/combustível global reflete apenas para o oxigênio realmente disponível no reator de combustível, se todo O₂ a partir do fluxo de ar é completamente absorvido pelo TSO. Se este não é totalmente alcançado, menor quantidade de oxigênio estará

disponível para oxidação parcial no reator de combustível do que o indicado pela proporção de ar/combustível global (Pröll *et al.*, 2010).

Quando vapor de água é adicionado junto ao gás combustível na entrada do reator RC, a proporção vapor d'água/carbono (S/C) tem um grande impacto sobre a formação de coque e na composição do gás de síntese (H₂/CO). Para a clássica reforma a vapor, o valor da relação S/C varia de 1 até 5, definida pela razão da fração molar da água na fase gasosa e as frações molares dos componentes do combustível e CO, segundo a Equação 2.

$$S/C = \frac{y_{H_2O}}{y_{CH_4} + 2y_{C_2H_4} + 2y_{C_2H_6} + 3y_{C_3H_8} + y_{CO}} \quad \text{Eq. 2}$$

2.3. Transportadores sólidos de oxigênio (TSO)

A questão-chave para o desenvolvimento da tecnologia de recirculação química para combustão e reforma e sua aplicação industrial é a seleção de um transportador de oxigênio com propriedades adequadas. Dentre elas podem ser citadas:

- i) Reatividade suficiente através de ciclos para reduzir o estoque de sólidos;
- ii) Elevada resistência ao atrito;
- iii) Resistência a fragmentação e desgaste para minimizar as perdas de sólidos elutriados;
- iv) Elevada seletividade para conversão completa do combustível em H₂ e CO para reforma e CO₂ e H₂O para combustão;
- v) Deposição de carbono insignificante o que iria liberar CO₂ no reator de ar;
- vi) Boas propriedades de fluidização (a fim de não haver aglomeração).

Além disso, outras características, tais como a fácil preparação para reduzir os custos, características ambientais e os aspectos de saúde são importantes (De Diego *et al.*, 2009; Ortiz *et al.* 2011).

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. Geralmente, os óxidos de metais puros não atendem as características necessárias a um transportador, diminuindo a reatividade após alguns ciclos (De Diego *et al.*, 2004), o que mostra a necessidade da utilização de um suporte. Estes são materiais inertes que atuam 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.*, 2007b). TSOs suportados em Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ e ZrO₂ estabilizados como aglutinantes podem ser encontrados na literatura (Dueso *et al.*, 2012).

Ferro, cobre e níquel foram selecionados como os candidatos mais promissores (Adánez *et al.*, 2004), sendo o níquel o mais interessante para o processo RQR, devido às suas fortes propriedades catalíticas. Níquel metálico tem sido usado como catalisador na maioria dos processos de reforma a vapor comercialmente (De Diego *et al.*, 2009). Os óxidos metálicos suportados em vários suportes inertes mostraram baixas taxas de desgaste e elevadas taxas de reação durante sucessivos ciclos redox, embora o seu comportamento durante a operação contínua ainda deva ser estudado (Abad *et al.*, 2007b). Transportadores de oxigênio à base de níquel foram avaliados em RQR por Rydén *et al.* (2006b) e De Diego *et al.* (2009) em unidades de laboratório de pequeno porte, e por Pröll *et al.* (2011) em uma instalação de leito fluidizado de circulação dupla, com capacidade de 140 kW. Estes autores verificaram que a conversão do metano foi elevada, com as concentrações dos gases de produto próximas as determinadas pelo equilíbrio termodinâmico, e a formação de coque não foi observada.

Os pontos de fusão elevados do óxido de níquel (1995 °C) e níquel metálico (1455 °C) permitem trabalhar a temperaturas mais elevadas (927-1127 °C) no sistema RQR em relação a outros óxidos, tais como CuO. Utilizando os materiais à base de níquel, limitações termodinâmicas impedem a completa conversão do metano em CO₂ e H₂O no reator de combustível, devido à presença de CO e H₂ nas condições de equilíbrio. O uso de Al₂O₃ como suporte para transportadores de oxigênio à base de níquel tem sido amplamente estudado na literatura, devido às suas boas propriedades de fluidização e estabilidade térmica. Entretanto, sua principal desvantagem para TSO à base de NiO é a formação de NiAl₂O₄. A temperaturas elevadas de calcinação (> 800 °C), o NiO pode reagir com a alumina formando aluminato de níquel, que tem reatividade menor quando comparado ao NiO (Dueso *et al.*, 2012).

De acordo com Adánez *et al.* (2012), TSO à base de cobre é mais favorável para RQC e 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 TSOs utilizados em RQC, como níquel e cobalto. Porém, algumas restrições são impostas ao se trabalhar com este TSO, como temperatura, sendo aconselhável não operar em faixas superiores a 900°C em virtude da baixa temperatura de fusão (1085°C), e a concentração em massa no TSO, sendo indicado por De Diego *et al.* (2009) utilizar menos de 20% para evitar a aglomeração.

Para melhorar o desempenho de CuO, materiais à base de Cu vêm sendo estudados sob diversas formas de métodos de impregnação (mistura mecânica, co-precipitação, secagem por pulverização e impregnação) e suportados em vários tipos de materiais (Al_2O_3 , BHA, CuAl_2O_4 , MgO, MgAl_2O_4 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2). Se a alumina é utilizada, uma interação metal/suporte foi observada por De Diego *et al.* (2009) e Chuang *et al.* (2008). No entanto, este material é altamente reativo, apresentando altas taxas de conversão, semelhantes às de CuO puro, testados em análise de termogravimetria.

O óxido de cério utilizado como suporte tem se mostrado promissor por apresentar propriedades redox, entretanto proporciona uma baixa área superficial. A sua utilização com a alumina, formando um suporte misto, traz mais vantagens por combinar uma elevada área superficial e baixo custo da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e a elevada reatividade do cério. O óxido de cério apresenta características especiais, como: i) promove a dispersão de metais suportados; ii) estabiliza termicamente o suporte; iii) promove a redução e oxidação de metais suportados; iv) possui elevada seletividade para CO_2 ; v) apresenta capacidade de estocar e liberar O_2 ; e vi) favorece a redução da deposição de carbono devido as vacâncias na interface metal/ CeO_2 (Abreu, 2007).

A Tabela 2.1 mostra as reações de redução dos óxidos CuO, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, NiO, com CH_4 , H_2 e CO, e as reações de oxidação com O_2 .

Tabela 2.1. As reações dos óxidos metálicos usados na RQC, a capacidade de transporte de oxigênio dos materiais, R_o , e calor de combustão nas condições normais (25 °C, 1,0 bar). Fonte: (Abad *et al.*, 2007b), p.535.

		R_o	ΔH_c^0 (kJ/mol)
CuO/Cu	$CH_4 + 4 CuO \longleftrightarrow 4 Cu + CO_2 + 2 H_2O$		-178,0
	$H_2 + CuO \longleftrightarrow Cu + H_2O$	0,2	-85,8
	$CO + CuO \longleftrightarrow Cu + CO$		-126,9
	$O_2 + 2 Cu \longleftrightarrow 2 CuO$		-312,1
Fe ₂ O ₃ /Fe ₃ O ₄	$CH_4 + 12 Fe_2O_3 \longleftrightarrow 8 Fe_3O_4 + CO_2 + 2 H_2O$		141,6
	$H_2 + 3 Fe_2O_3 \longleftrightarrow 2 Fe_3O_4 + H_2O$	0,03	-5,8
	$CO + 3 Fe_2O_3 \longleftrightarrow 2 Fe_3O_4 + CO_2$		-47,0
	$O_2 + 4 Fe_3O_4 \longleftrightarrow 6 Fe_2O_3$		-471,9
NiO/Ni	$CH_4 + 4 NiO \longleftrightarrow 4 Ni + CO_2 + 2 H_2O$		156,5
	$H_2 + NiO \longleftrightarrow Ni + H_2O$	0,21	-2,1
	$CO + NiO \longleftrightarrow Ni + CO_2$		43,3
	$O_2 + 2 Ni \longleftrightarrow 2 NiO$		-479,4
Outros	$CH_4 + 2 O_2 \longleftrightarrow CO_2 + 2 H_2O$		-802,3
	$H_2 + 0,5 O_2 \longleftrightarrow H_2O$		-241,8
	$CO + 0,5 O_2 \longleftrightarrow CO_2$		-282,9

Uma característica importante dos óxidos metálicos é a sua capacidade de transporte de oxigênio (R_o), também denominada razão de oxigênio, definido pela Equação 3 como:

$$R_o = (m_{ox} - m_{red})/m_{ox} \quad \text{Eq. 3}$$

onde m_{ox} e m_{red} são as massas oxidada e reduzida de óxido metálico, respectivamente.

A capacidade de transporte de oxigênio é a fração de massa de oxigênio que pode ser utilizada na transferência de oxigênio. Os valores máximos correspondem ao NiO e CuO e estes são mais baixos para o Fe₂O₃ na sua transformação em Fe₃O₄. Obviamente, a capacidade de transporte dos TSOs diminui devido à presença do inerte. Deste modo, a capacidade de

transporte de oxigênio dos TSO depende tanto do conteúdo de óxido de metal ativo quanto do tipo de óxido de metal considerado. Assim, a capacidade de transporte de oxigênio do material (R_{oc}) é definida pela Equação 4 (Abad *et al.*, 2007b). A Figura 2.3 traz a capacidade de transporte de oxigênio de diversos óxidos. Vale salientar que a interação entre óxido metálico e o metal suporte podem afetar a propriedade R_{oc} .

$$R_{oc} = x_{oc}R_o \tag{Eq. 4}$$

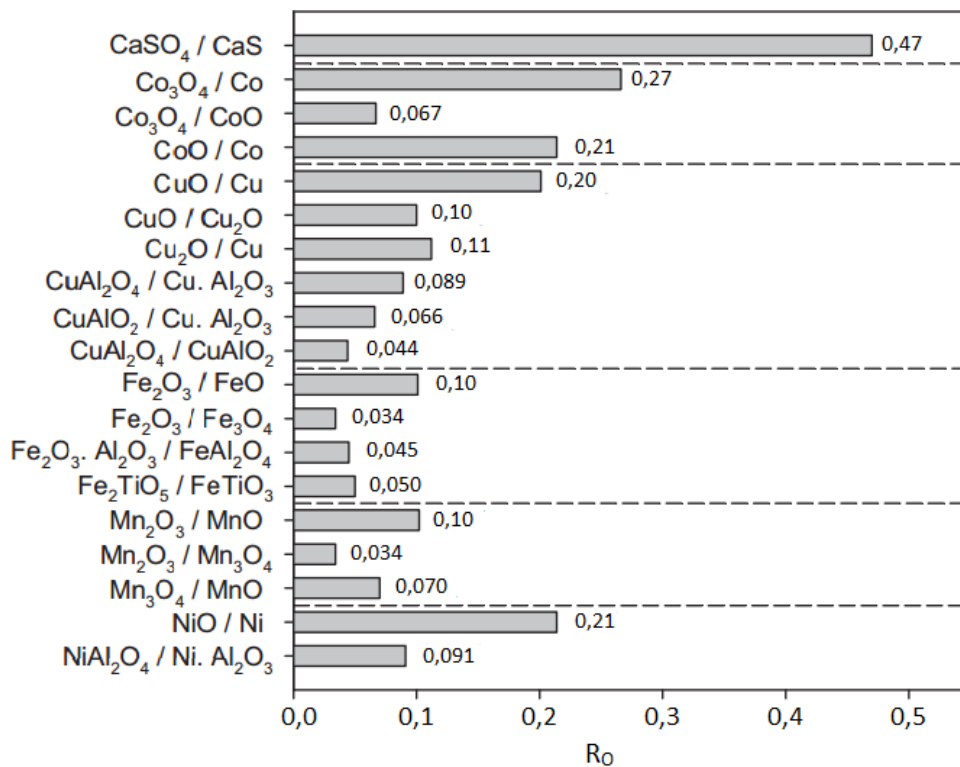


Figura 2.3. Capacidade de transporte de oxigênio, R_o , de diferentes sistemas redox. Fonte: adaptado de Adanéz *et al.* (2012), p. 223.

A capacidade de transporte de oxigênio (R_{oc}) é uma característica do transportador de oxigênio fundamental para o projeto e operação do processo. R_{oc} é um indicador da quantidade de oxigênio que pode ser transferido pelo TSO entre os reatores. Assim, a taxa de circulação de sólidos (\dot{m}_{oc}) necessária para satisfazer o balanço de massa aumenta com a diminuição da capacidade de transporte de oxigênio do TSO, sendo que este ainda pode variar com o tipo de

par redox e a fração de metal ativo no transportador de oxigênio (Abad *et al.* 2007b). A relação molar entre o fluxo de oxigênio transportado pelo transportador de oxigênio e da quantidade estequiométrica para a combustão completa do combustível, é definido como razão TSO/combustível (ϕ) (De Diego *et al.* 2007) dada por Equação 5:

$$\phi = \frac{R_{oc}\dot{m}_{oc}}{\dot{m}_{ox}M_o} \quad \text{Eq. 5}$$

onde \dot{m}_{ox} é a taxa de TSO oxidada e M_o é o peso atômico do oxigênio.

A conversão do sólido é definida como:

$$X_s = \frac{m-m_{red}}{m_{oxi}-m_{red}} = \frac{m-m_{red}}{R_{oc}m_{oxi}} \quad \text{Eq. 6}$$

onde m é a massa momentânea e o denominador é o transporte máximo de oxigênio entre o TSO totalmente oxidado (m_o) e reduzido (m_r).

A reatividade do TSO é um fator importante a ser considerado no projeto de um processo de recirculação química, pois está diretamente relacionada com o inventário de sólidos no sistema. Ele deve apresentar reatividade suficiente para converter completamente o gás combustível no reator de combustível, e de ser regenerado no RA (Abad *et al.*, 2007b). O conhecimento da cinética das reações de redução e oxidação é essencial para a concepção do sistema RQC e RQR. Para fins de modelagem, é fundamental conhecer a cinética sob diferentes condições de operação de concentração do gás e temperatura. No entanto, apenas uma análise parcial ou sem considerar o efeito da concentração de gás ou de temperatura foi realizada na maioria dos estudos encontrados na literatura. Neste caso, a informação limitada pode ser extraída a partir dos dados de reatividade para efeitos de projeto, embora possam ser usadas para comparar transportadores de oxigênio diferentes (Dueso *et al.*, 2012).

Abad *et al.* (2007b) determinaram a cinética das reações de três TSOs com base em ferro, cobre e níquel, a pressão atmosférica em uma termobalança, em diferentes condições de funcionamento, conforme apresentado na Figura 2.4. A faixa de temperatura utilizada foi 600-

950 °C para Fe45Al-FG e Ni40Al-FG, já para a Cu10Al-I foi utilizado 500-800 °C, devido ao cobre não suportar altas temperaturas. A composição do gás usado para determinar a cinética da reação de redução foi variada para cobrir a máxima faixa de concentrações de gás presentes no reator de leito fluidizado de combustível de um sistema RQC incluindo os produtos gasosos (combustíveis: 5-70% em volume; H₂O: 0-48% em volume; CO₂: 0-40% em volume). Para a reação de oxidação, foram utilizadas as concentrações de oxigênio 5-21% em volume.

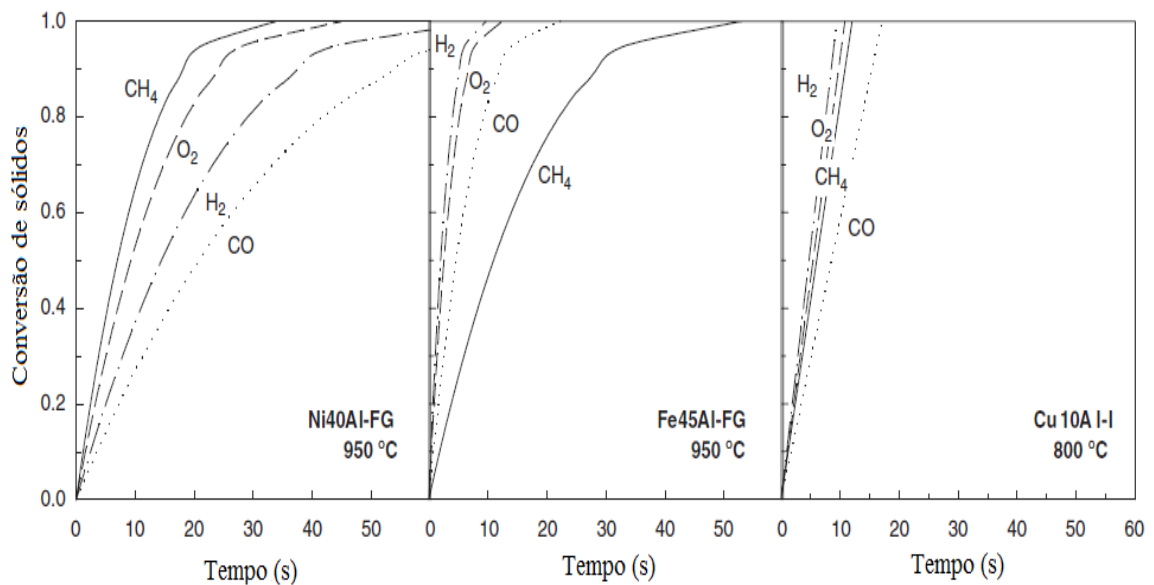


Figura 2.4. Conversão de sólidos em função do tempo para as reações de redução e oxidação dos TSOs utilizados com diferentes gases combustíveis. C = 15% vol. Fonte: adaptado de Abad *et al.* (2007b), p.536.

De acordo com a Figura 2.4 tem-se que os três TSO foram muito reativos, embora a reatividade do transportador de oxigênio Cu10Al-I foi mais elevada do que a reatividade dos outros dois, Fe45Al-FG e Ni40Al-FG. No entanto, essa diferença de reatividade não pode ser diretamente traduzida em dados de inventário de sólidos para o processo de RQC, como consequência de sua capacidade de transporte de oxigênio diferente e sobre a adequada concentração média de gás (Abad *et al.*, 2007b). Esses resultados também servem para uma análise preliminar para RQR.

O conhecimento da cinética das reações de redução e oxidação é essencial para a concepção de ambos os sistemas RQC e RQR. O inventário de sólidos necessário no reator de

ar e combustível estão relacionados com a reatividade do transportador de oxigênio nas reações envolvidas em RQC e os processos de RQR.

Há vários tipos de resistências que podem afetar a taxa de reação do transportador de oxigênio com o gás combustível ou com o ar. As resistências à transferência de massa no filme de gás e na superfície da camada de cinza são reduzidas a partir das condições experimentais usadas no processo, de forma que a resistência é controlada pela reação química. Para determinar os parâmetros cinéticos dos TSO no que diz respeito à redução (CH_4 , H_2 e CO) e as reações de oxidação (O_2) o modelo *Shrinking core* (MSC) com o processo controlado pela reação química no sólido é o mais adotado na literatura. As equações que descrevem este modelo, sob o controle da reação química são:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_s)^{1/3} \quad \text{Eq. 7}$$

$$\tau = \frac{\rho_m r_g}{b_i K (C^n - C_{eq}^n)} \quad \text{Eq. 8}$$

onde:

t = tempo de reação;

τ = tempo para completa redução do TSO;

X_s = conversão de sólidos;

ρ_m = densidade molar do TSO;

r_g = raio do grão do TSO;

b_i = coeficiente estequiométrico do TSO por mol de combustível;

K = constante de velocidade da reação química;

C = concentração do óxido

C_{eq} = concentração do óxido no equilíbrio

n = ordem da reação química

A Equação 7 leva em consideração o equilíbrio termodinâmico para o gás reagente que ocorre nos TSOs à base de níquel, especialmente quando se trabalha com H_2 ou CO . Para outros óxidos de metal o valor de C_{eq} é zero. A ordem da reação depende da reação de gás, e os valores 0,2 a 1,0 foram encontrados por Abad *et al.* (2007b).

Em muitas reações de gás-sólido, com formação de um produto sólido, oxidação e redução de transportadores sólido de oxigênio, pode ser abordada por um processo de nucleação. De acordo com os modelos de nucleação e de crescimento de núcleos, o processo prossegue com a geração de núcleos metálicos, que crescem posteriormente e, finalmente, se sobrepõem. A velocidade de reação aumenta à medida que aumenta o número de núcleos durante o primeiro momento da reação, o assim chamado período de indução. Após este ponto, a reação irá ocorrer uniformemente sobre a superfície sólida, avançando posteriormente, de forma uniforme, para a parte interior do sólido (Adanez *et al.* 2012). Assim, as conversões versus curvas de tempo são caracterizadas por um comportamento sigmoide, muitas vezes descritos pelo modelo de Avrami (Avrami, 1939), descrita pela Equação 9 (adotando que os crescimentos dos núcleos ocorrem de forma tridimensional):

$$\frac{t}{\tau} = [-\ln(1 - X_S)]^{1/3} \quad \text{Eq. 9}$$

A Equação 9, amplamente utilizada para descrever a cinética de reação de oxidação e redução de TSOs, adota-se que a velocidade de crescimento dos núcleos é 1, uma vez que não há etapa de indução, como foi estudado por Sedor *et al.* (2008) descobriram que a reação se inicia imediatamente, sem período de indução, a temperaturas acima de 600 C. Para a faixa de temperatura utilizada em RQC (800 a 1200 °C), o processo de nucleação é rápido, porém, em relação a conversão no interior do sólido, ele apresenta pouca relevância (Adanez *et al.*, 2012). A cinética de reação de redução e oxidação de TSOs, em RQC, podem ser descritas por modelos que adotam a reação química interfacial como agente limitante, como os modelos de nucleação e crescimento de núcleo, como o modelo de encolhimento de núcleo (*shrinking core*).

2.4. Análise termodinâmica

Identificar os compostos sólidos que têm a capacidade de transferência de oxigênio em um sistema de recirculação química é uma tarefa essencial. Para ser considerado transportador de oxigênio, um composto deve mostrar uma tendência favorável para alta conversão de gás combustível, como já foi mencionado anteriormente.

Jerndal *et al.* (2006) mostraram uma ampla análise termodinâmica dos diferentes sistemas redox considerados para RQC. Estes identificaram óxidos de cobre, níquel, cobalto, ferro e manganês como favoráveis termodinamicamente em termos de constante de equilíbrio, para CH₄, H₂ e conversão de CO. As temperaturas e pressões relevantes para RQC (700 a 950 °C e 1 bar), CH₄ não é termodinamicamente estável e quantidades de CO₂, H₂O, CO e H₂ podem aparecer, dependendo do sistema redox.

A Figura 2.5 mostra as constantes de equilíbrio para a reação de redução com H₂ e CO, para diferentes sistemas redox.

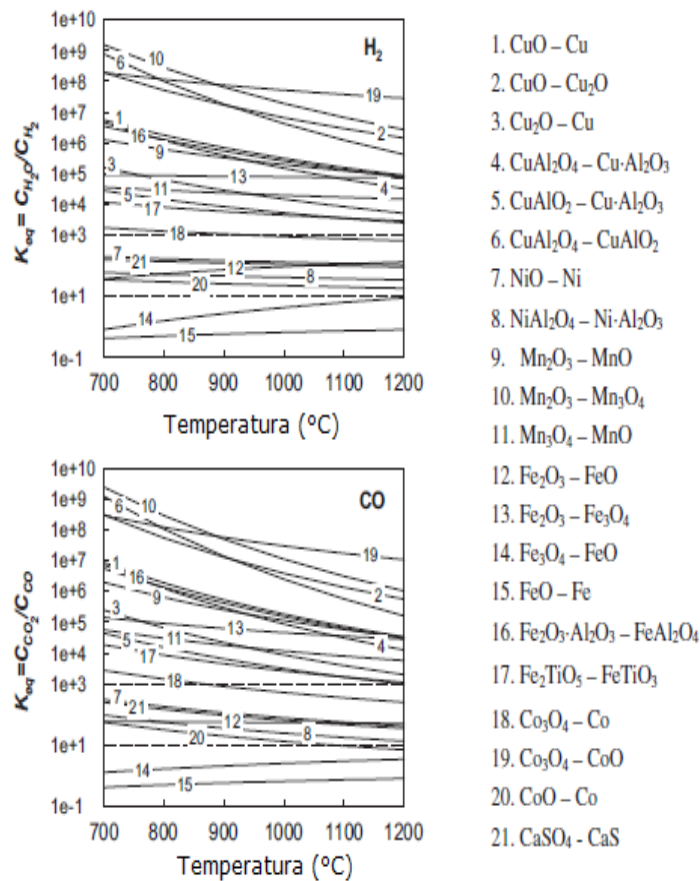


Figura 2.5. Constante de equilíbrio, K_{eq} , para a reação de redução com H₂ e CO, com diferentes sistemas redox. Fonte: adaptado de Adanéz *et al.* (2012), p. 222.

Três comportamentos diferentes podem ser identificados por análise das constantes de equilíbrio para o CO e H₂ mostrados na Figura 2.5.

Os sistemas redox com constantes de equilíbrio maiores que 10^3 apresentam conversões quase completa em CO_2 e H_2O . CuO-Cu , $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-MnO}$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$ são típicos sistemas com este comportamento em condições RQC comuns. Para o cobre, o $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ e aqueles que envolvem aluminatos de cobre também mostram alta conversão de gases. O sistema redox $\text{Cu}_2\text{O-Cu}$ deve ser a temperaturas superiores a $950\text{ }^\circ\text{C}$ devido à decomposição de CuO em Cu_2O , além do aluminato de cobre pode aparecer se Al_2O_3 é usado como material suporte (Adanéz *et al.*, 2012).

Em uma segunda categoria de sistemas redox, estão incluídos os sistemas redox com uma constante de equilíbrio de aproximadamente 10^2 . Nestes casos, pequenas quantidades de CO e H_2 podem ser encontradas. Para transportadores NiO , uma conversão na faixa 99-99,5% de H_2 e 98-99% para CO é obtida em condições de equilíbrio. Quando Al_2O_3 é usado como suporte, a formação de NiAl_2O_4 é favorável em condições RQC, obtendo assim uma menor conversão destes gases (93-98%). O sistema CoO-Co é menos favorável termodinamicamente em relação ao sistema redox anterior, com a máxima conversão em H_2 de 95-97% e CO de 87-95%. A conversão completa pode ser obtida no sistema redox $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CoO}$, mas a oxidação de Co_3O_4 é desfavorecida ao ar a temperaturas superiores a $880\text{ }^\circ\text{C}$. O sistema redox $\text{CaSO}_4\text{-CAS}$ para aplicação RQC também tem sido considerado, tendo limitações termodinâmicas semelhantes para conversão de H_2 e CO como NiO (Adanéz *et al.*, 2012).

O sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ também apresenta valores da constante de equilíbrio nesta categoria. Leion *et al.* (2009) utilizaram esse sistema redox para justificar as altas conversões de gás obtidas para a redução mais intensa de Fe_2O_3 do que Fe_3O_4 . No entanto, Fe_3O_4 normalmente aparece como um produto intermediário na redução de Fe_2O_3 , e a redução de Fe_3O_4 para FeO resulta em baixa conversão de gás. A presença de Al_2O_3 ou TiO_2 modifica o equilíbrio termodinâmico para a redução de Fe_2O_3 , porque há formação de FeAl_2O_4 ou FeTiO_3 . Nestes casos, a redução de Fe (III) a Fe (II) permite a obtenção de conversão quase completa de H_2 e CO para H_2O e CO_2 (Adanéz *et al.*, 2012).

Os sistemas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ e FeO-Fe são representantes da terceira categoria de sistemas redox, ou seja, constantes de equilíbrio inferiores a 10. Deste modo, estes sistemas redox devem ser evitados em um sistema com base na configuração RQC leito fluidizadas interligado. No entanto, a redução de Fe_2O_3 para FeO ou sistemas de Fe pode ser explorada com a combustão completa, se for usado configurações especiais de reator de combustível, por exemplo, com contracorrente de gás e sólidos (Fan, 2010). Esta configuração tem sido proposta nos processos de recirculação química que envolvem um passo intermediário de oxidação para Fe_3O_4 com

vapor para a produção de hidrogênio. No entanto, a oxidação do Fe ou FeO em Fe₂O₃ com ar mostra que há geralmente a aglomeração das partículas em sistemas RQC (Cho, 2005).

A liberação de calor ao longo dos dois reatores em um sistema RQC é a mesma que a combustão normal, embora a distribuição entre os reatores de combustível e de ar depende tanto do gás combustível quanto do material transportador de oxigênio utilizado. A reação de oxidação é sempre exotérmica, com liberação de calor subsequente. Entretanto, a reação de redução é exotérmica ou endotérmica, dependendo do sistema redox. A energia envolvida durante a redução com o CH₄ é significativamente diferente da envolvida na redução com H₂ ou CO. Assim, na maioria dos casos, a redução é endotérmica com o CH₄, enquanto que a redução com H₂ ou CO normalmente é exotérmica. Quando a reação de redução é endotérmica, a reação de oxidação tem um maior calor de reação comparado ao calor de combustão convencional do gás combustível com o ar (Adanéz *et al.*, 2012).

A interação entre o óxido de metal com o material de suporte pode alterar a termodinâmica do sistema redox. Este fato é relevante para o sistema CuO/Al₂O₃. Neste caso, o composto de aluminato de cobre pode ser formado (CuAl₂O₄), que varia a redução de Cu (II) a partir de Cu com metano exotérmico para endotérmico. A tendência oposta é observada para o sistema Fe₂O₃/Al₂O₃ (Adanéz *et al.*, 2012). Quando há a reação de redução com H₂ e Co, que são exotérmicas, bem como a redução de CuO com o CH₄, ocorre um aumento na temperatura do RC e a taxa de circulação de sólidos não é limitada pelo equilíbrio térmico. Neste caso, as reações dependem das condições operacionais do TSO, podendo ser necessário remover calor do reator de combustível para evitar o excesso de temperatura (Abad *et al.*, 2007a).

2.5. Estado da arte

Transportadores de oxigênio especificamente para RQR foram examinados por Mattisson *et al.* (2004) e Zafar *et al.* (2005), que realizaram os testes em um reator de leito fluidizado com partículas transportadoras de oxigênio como agente de fluidificação. Seus estudos indicavam alta taxa de reação e boa seletividade para H₂ e CO para transportadores de oxigênio com NiO como fase ativa, enquanto transportadores de oxigênio com base em Fe₂O₃, Mn₃O₄ e CuO sofriam de baixa seletividade e produziam principalmente CO₂, H₂O e CH₄ não reformado.

A RQR tem sido demonstrada operando em reatores de leito fluidizado contínuo interligados por Rydén *et al.* (2006a), que descobriram que RQR com gás natural e um transportador de oxigênio contendo 60% em massa de NiO suportado em $MgAl_2O_4$ era viável. No entanto, a formação de carbono poderia ser um obstáculo, a menos que o combustível fosse misturado com um pouco de vapor d'água (25% em volume).

De Diego *et al.* (2007) estudaram transportadores à base de cobre, suportado em $\gamma-Al_3O_2$, preparado por impregnação. Os autores utilizaram um protótipo de 10 kW para RQC, composto por dois reatores interligados borbulhantes de leito fluidizado, operando a 800 °C durante 100 h para cada tamanho de partícula. A alta reatividade do TSO foi mantida durante todo o teste e a ausência de qualquer problema de aglomeração revelou um bom desempenho destes materiais à base de CuO como transportadores de oxigênio num processo RQC.

Chuang *et al.* (2008) também estudaram TSO a base de cobre, porém preparado por três métodos diferentes: mistura mecânica, impregnação úmida e co-precipitação, a fim de desenvolver um TSO adequado para RQC. Apenas o TSO sintetizado por co-precipitação não apresentou aglomeração a 800-900 °C, mesmo os que apresentavam alta porcentagem mássica de cobre. Uma análise de raios-x mostrou que, quando aquecido, CuO reagiu com Al_2O_3 formando $CuAl_2O_4$, porém, foi totalmente reduzido, de modo que o CuO não sofreu perda de reatividade após a formação do $CuAl_2O_4$. Um aumento na temperatura de 800 a 900°C levou CuO a proporcionar um pouco menos de oxigênio para a combustão; devido parte do óxido se decompor em Cu_2O entre a etapa de oxidação e redução.

Uma planta piloto de circulação de leito fluidizado para RQR, operando a 140 kW com gás natural como combustível, foi estudada por Pröll *et al.* (2010). Estes autores utilizaram um TSO à base de Ni como material de leito. Os experimentos foram realizados em três diferentes temperaturas (747 °C, 798 °C e 903°C) variando a relação estequiométrica global ar/combustível entre 1,1 e o valor mínimo possível para manter a temperatura operacional desejada, quando o arrefecimento é finalmente desligado. Os resultados mostraram que o gás de escape do reator de combustível se aproximou do equilíbrio termodinâmico e que o valor residual de metano não convertido diminuiu com o aumento da temperatura do reator de combustível.

Rydén *et al.* (2008) examinaram materiais transportadores de oxigênio para aplicações de RQC e RQR, por redução com CH_4 e oxidação com o ar, em um reator de quartzo de leito fixo, operando a 900 °C. Verificou-se que o $La_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ Perovskites possuem alta seletividade para CO/H_2 e deve ser bem adequada para RQR. Substituindo La por Sr, viu-se

que a capacidade de oxigênio desses materiais aumentou, e a seletividade em relação a CO/H₂ e CH₄ reduziu. Fe₂O₃/MgAl₂O₄ tinha propriedades que tornaram interessante tanto para RQC quanto RQR. Adicionando 1% de partículas de NiO a Fe₂O₃ houve um aumento tanto na reatividade em relação ao CH₄ quanto a seletividade para CO/H₂ para a reforma.

Ortiz *et al.* (2010) estudaram a recirculação química autotérmica de reforma de metano em um reator de leito fluidizado pressurizado semicontínuo, usando transportadores de oxigênio à base de níquel. Analisou-se o efeito da pressão total, a redução da temperatura de reação, a razão molar TSO/combustível sobre a conversão de CH₄, as concentrações de saída de gás, e a formação de carbono. Para a faixa de pressões analisada (até 10 bar), verificou-se que um aumento na pressão operacional total não produziu um efeito negativo sobre a distribuição do gás produto obtido no processo. Em todas as pressões de operação, a conversão de CH₄ foi bastante elevada (> 98%) e não foi detectada formação de carbono. Eles também encontraram que a variável que mais afetava a distribuição de produto de gás foi a taxa de circulação sólida.

Balanços de massa e calor foram realizados por Ortiz *et al.* (2011) para determinar as condições de funcionamento autotérmica que maximizam a produção de H₂ em um sistema RQR, trabalhando com transportadores de oxigênio à base de níquel. Estes autores assumiram que o gás de produto estava em equilíbrio termodinâmico na saída do RA e do RC e as composições de gás de equilíbrio foram obtidas usando o método de minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Verificou-se que para atingir condições autotérmicas, a relação molar O₂/CH₄ deve ser maior do que 1,20, o que significa que o rendimento máximo foi de cerca de 2,75 mol de H₂/mol de CH₄. A melhor opção para controlar a relação molar de oxigênio para o metano foi controlar o fluxo de ar alimentado ao reator de ar, porque um menor excesso de ar foi necessário para atingir as condições autotérmicas.

A cinética da redução com CH₄, H₂ e CO e oxidação com O₂ de dois transportadores de oxigênio à base de NiO para RQC e RQR, preparados por impregnação, NiO18- α Al e NiO21- γ Al, foram determinados por Dueso *et al.* (2012). Parâmetros cinéticos para a redução de NiO e NiAl₂O₄ foram determinados para cada TSO e gás de cada reação. A velocidade de reação de redução do NiO foi a mesma para ambas as partículas. Um modelo que assume uma relação linear entre o tempo e a conversão foi utilizada para descrever a redução de NiO. No entanto, foram observadas diferenças de reatividade durante a redução NiAl₂O₄ dependendo do tipo de suporte, provavelmente devido a uma diferente estrutura cristalina da alumina. O modelo *changing grain size* para a geometria esférica foi usado para obter os parâmetros cinéticos de

redução de NiAl_2O_4 . O controle de reação química foi assumido como a etapa controladora para $\text{NiO}/18\text{-}\alpha\text{Al}$ enquanto que a difusão através da camada de produtos foi considerada a etapa controladora para $\text{NiO}/21\text{-}\gamma\text{Al}$. A reação de oxidação foi muito rápida com ambos os materiais, embora pequenas diferenças foram observadas entre $\text{NiO}/18\text{-}\alpha\text{Al}$ e transportadores de oxigênio $\text{NiO}/21\text{-}\gamma\text{Al}$, provavelmente devido à presença de uma maior quantidade de NiAl_2O_4 no sólido suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Kale *et al.* (2013) estudaram termodinamicamente a geração de gás de síntese por RQR do etanol usando CuO , Mn_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , Mn_3O_4 , CoO , NiO e portadores de sulfatos de oxigênio. Os pesquisadores observaram que Fe_2O_3 foi o melhor transportador de oxigênio seguido de CaSO_4 , Na_2SO_4 , CuO , NiO e CoO , enquanto os óxidos de Mn foram os transportadores de oxigênio menos preferidos para processo RQR com etanol.

A reação entre um transportador de oxigênio à base de níquel e um combustível líquido foi demonstrada em um reator de recirculação química contínuo por Moldenhauer *et al.* (2012). Um sistema de injeção foi construído, em que o querosene livre de enxofre foi evaporado, misturado com vapor previamente aquecido e alimentado diretamente para dentro do reator RC em escala laboratorial. O transportador de oxigênio à base de níquel, composto de 40% em peso de NiO e 60% em peso de MgO-ZrO_2 , foi utilizado tanto para RQC e RQR, as quais foram realizadas por cerca de 34 h e 20 h, respectivamente. Para RQC, 95-99% do carbono do combustível foi convertido em CO_2 e apenas uma pequena quantidade de hidrocarbonetos foi detectado no efluente gasoso. Para RQR, gás de síntese foi produzido com concentrações de hidrocarbonetos tão baixas quanto 0,01%.

Rydén *et al.* (2012) analisaram as características do processo RQR por meio de cálculos termodinâmicos e de modelagem de processos. A 1 bar, o processo poderia produzir mais que 2,8 mols de H_2 com uma pureza acima de 98% em volume. Para cada mol de CH_4 adicionado como combustível, 95% de carbono, presente no combustível, foi capturado em forma de CO_2 . O aumento da pressão reduziu o desempenho devido à menor conversão de CH_4 . Reações envolvidas também foram examinadas em um reator de leito fluidizado em 600-750 °C, com partículas de NiO e CaO como TSO e CH_4 misturado com vapor d'água como combustível.

Yahom *et al.* (2014) simularam através de uma análise termodinâmica a produção de hidrogênio a partir do metano através de dois processos RQR, sendo um processo convencional de RQR, e o outro sendo um processo de adsorção forçada de CO_2 . Os pesquisadores identificaram as condições de operação adequadas para a obtenção de um grau de pureza do gás hidrogênio e um máximo rendimento, operando autotermicamente, à pressão atmosférica e sem

a formação de carbono. Em ambas as simulações, os reatores foram simulados utilizando a técnica de minimização de Gibbs. NiO foi usado como TSO, enquanto o CaO foi utilizado como o adsorvente de CO₂. Para RQR convencional, dentro da faixa de condições testadas pelos pesquisadores, as condições ótimas de operação do reator encontradas foram 800 °C, proporção CH₄/H₂O de 3, e um razão NiO/CH₄ de 1, resultando num rendimento de produção de hidrogênio aproximadamente de 2,5 mol de H₂/CH₄ e uma pureza de hidrogênio aproximadamente de 75%. No entanto, com a aplicação de adsorção de CO₂ *in situ*, uma pureza do hidrogênio maior que 90% e um rendimento por volta de 3 mol de H₂/CH₄ pôde ser encontrado, com as condições de operação de razão NiO/CH₄ aproximadamente 1, razão CaO/CH₄ maior ou igual a 1, razão H₂O/CH₄ maior ou igual a 2 e uma temperatura entre 500 °C e 600 °C, indicando que a implementação de adsorção *in situ* de O₂ poderia trazer melhorias significativas na produtividade e pureza do hidrogênio.

Forutan *et al.* (2014) compararam transportadores de oxigênios de Cu, Fe, Co e Mn suportados em alumina para RQR do metano. O método aplicado foi de superfície de resposta baseado em planejamento experimental composto central para investigar as condições de funcionamento, incluindo a temperatura de reação, tempo e tipo transportador de oxigênio. Os resultados mostraram que o tempo de retenção efetivo dos transportadores de oxigênio varia para diferentes metais no RA e RC, o que dependeu da quantidade de adsorção e dessorção de oxigênio em cada fase. Os resultados destas experiências revelaram que o transportador de oxigênio com base de ferro teve maior resistência contra a sinterização e capacidade máxima de adsorção de oxigênio entre os TSO testados. Constatou-se também que o cobre teve uma significativa capacidade de transporte de oxigênio; contudo, a sua resistência contra a sinterização e aglomeração foi relativamente baixa. O planejamento experimental apresentou como soluções otimizadas: transportador de oxigênio baseado em Fe como o mais adequado, temperatura de reação e tempo de 1014,13 °C e 50,5 min no segundo ciclo, respectivamente.

Wang (2014) estudou termodinamicamente a sistemática de RQR para glicerina utilizando transportadores de oxigênio à base de diferentes óxidos (NiO, CuO, COO, Co₃O₄, Mn₃O₄, Mn₂O₃ e Fe₂O₃) avaliando o rendimento de produto, deposição de carbono e de energia em diferentes temperaturas e pressões. Os resultados obtidos mostraram que temperaturas mais altas promovem a produção de H₂, mas pressões mais elevadas inibem a produção de H₂. A faixa favorável encontrada foi de 800 °C e 1,0 bar. O TSO à base de Cu foi considerado o melhor dentre os estudados, seguido por transportadores de oxigênio à base de Mn, enquanto Fe₂O₃ foi o transportador de oxigênio menos preferido para RQR da glicerina.

Capítulo 3

Metodología

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Foram utilizados TSOs à base de cobre e níquel. Este último, foi utilizado um TSO sintetizado pela equipe do Instituto de Carboquímica (Universidade de Zaragoza, Espanha), segundo a metodologia descrita na patente de nº de publicação 2324852 B1 (Adanez et al. 2006b) e fornecido ao Laboratório de Processamento de Gás Natural (LPG), do Centro de Tecnologia do Gás e Energias Renováveis (CTGAS-ER), com características de área superficial de 49 g/m^2 , densidade 2500 kg/m^3 e diâmetro $200 \pm 1000 \text{ }\mu\text{m}$. Já o TSO à base de cobre, foi sintetizado pelo grupo de pesquisa do LPG, segundo a metodologia descrita por Carvalho (2013). A Figura 3.1 apresenta um esquema da rota para síntese do TSO à base de cobre.

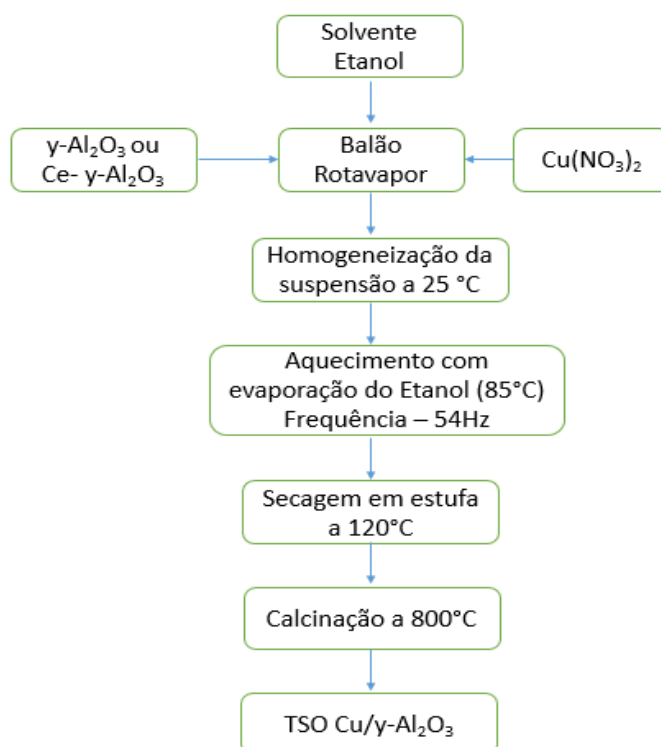


Figura 3.1. Rota de preparação do TSO à base de Cu por rotavapor. Fonte: adaptado de Carvalho (2013), p. 38.

A alumina (Al_2O_3) foi escolhida como suporte por apresentar propriedades como elevada área superficial, estabilidade térmica e promover uma boa dispersão do metal ativo impregnado. O suporte foi preparado a partir do hidróxido de alumina tipo catapal B (Sasol), onde foi calcinado a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, usando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}$, obtendo-se a γ -Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Para o TSO com adição de cério no suporte, a impregnação de 1% em concentração mássica de cério foi realizada via impregnação seca, onde a solução precursora do cério (Nitrato de Cério, marca Sigma-Aldrich com pureza de 98,5%) foi dissolvida em água e inserida no suporte por gotejamento a partir do volume de poros da alumina. Em seguida, o suporte já impregnado de cério, foi seco e calcinado nas condições de $900\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ por 6h (Carvalho, 2013).

A impregnação úmida por rotavapor (Maroni, MA120) foi o método escolhido para preparar os TOSs por ser um método simples e eficaz, além de apresentar vantagens como a transferência de propriedades do suporte para o TSO, como morfologia, textura e resistência mecânica (Mendes, 2012). O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e nitrato de cobre (Sigma-Aldrich, 99,5%) foram inseridos, na concentração em massa de cobre desejada (5, 10 e 15%), no balão do rotavapor, assim como o solvente etanol (Dinâmica, P.A) em um valor três vezes a massa do precursor de cobre (nitrato de cobre) mais o do suporte. Com uma rotação de 54 Hz, a suspensão foi homogeneizada por 2 horas e, em seguida, aquecida a $85\text{ }^\circ\text{C}$ até que o solvente fosse evaporado completamente. Os TSOs já impregnados foram secos a $120\text{ }^\circ\text{C}$ em estufa por 12 horas e posteriormente calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, em sistema de calcinação com ambiente oxidante estático. A Tabela 3.1 apresenta a relação dos TSOs sintetizados, com as concentrações de cobre desejada, e suas denominações.

Tabela 3.1. Relação dos TSOs sintetizados por impregnação úmida por rotavapor e suas denominações

TSO	Denominação
5% de Cu suportado em γ -Al ₂ O ₃	05Cu-R
10% de Cu suportado em γ -Al ₂ O ₃ .	10Cu-R
15% de Cu suportado em γ -Al ₂ O ₃	15Cu-R
10% de Cu suportado em γ -Al ₂ O ₃ com adição de 1% de Ce	10Cu/Ce-R

3.2. Caracterização dos TSOs

Os TSOs à base de cobre foram caracterizados quanto a fluorescência de raio-x (FRX), área superficial específica (ASE) e redução a temperatura programada (RTP) com a finalidade de obter sua composição química, disponibilidade de superfície e temperaturas de redução, para servirem de base para explicar os resultados de reatividade obtidos para os diferentes TSOs à base de cobre. Toda a caracterização foi realizada pelo grupo de pesquisa do LPG, no CTGAS-ER.

3.2.1. Fluorescência de raio-x

A composição química dos TSOs à base de cobre foi obtida por fluorescência de raio-x (FRX), onde foram colocadas, aproximadamente 1 g de TSO à base de cobre, em um porta amostra de polipropileno, sob vácuo, em equipamento da Shimadzu, modelo EDX-700, com radiação oriunda de um tubo de Rh com dois canais de leitura, de Na a Sc e de Ti a U.

3.2.2. Área superficial específica

A área superficial específica dos TSOs à base de cobre foi obtida pelo método BET (Brunauer *et al.*, 1938) em um equipamento ASAP 2020, da Micromeritics. O método BET 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.

Cerca de 200 mg de amostra foi colocada em um tubo de vidro e inicialmente submetida a um tratamento térmico sob vácuo com a finalidade de eliminar impurezas e umidade. Elevou-se a temperatura a 90 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min por duas horas. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 350 °C, para que o material fosse completamente tratado.

Para a análise, a amostra do TSO foi submetida a gás nitrogênio a -196 °C, onde variou-se a pressão de nitrogênio e o volume adsorvido de gás com o aumento da pressão foi monitorado, obtendo-se, assim, as isotermas de adsorção e dessorção deste gás.

3.2.3. Redução a temperatura programada

Aproximadamente 100 mg do TSO à base de cobre foi submetido inicialmente a um tratamento térmico de 150 °C, por 30 minutos, sob fluxo de 50 mL/min de N₂, 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.

Para obter as temperaturas de redução, elevou-se a temperatura de 50 até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min para reduzir o TSO, sob fluxo de uma mistura contendo 10,1% de H₂ diluído em N₂ e vazão de 50 mL/min. O sistema foi mantido a 1000 °C por 30 min. O consumo total de H₂ foi calculado pela integração das áreas sob a curva. Os experimentos foram realizados em um equipamento Autochem II, da Micromeritics.

3.3. Reatividade dos TSOs

O estudo da reatividade do TSO à base de níquel foi realizado em uma termobalança modelo 1200C LTG-01, CI PRECION, a fim de avaliar sua seletividade para a conversão completa dos combustíveis utilizados (metano e hidrogênio). Para o estudo da reatividade dos TSOs à base de cobre, foi utilizado uma termobalança semelhante, sendo os experimentos realizados no Instituto de Carboquímica, utilizando etanol como combustível.

A Figura 3.2 apresenta um arranjo experimental da Termobalança, que é um sistema basicamente formado por um conjunto de termopares, forno, reator e uma microbalança. 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).

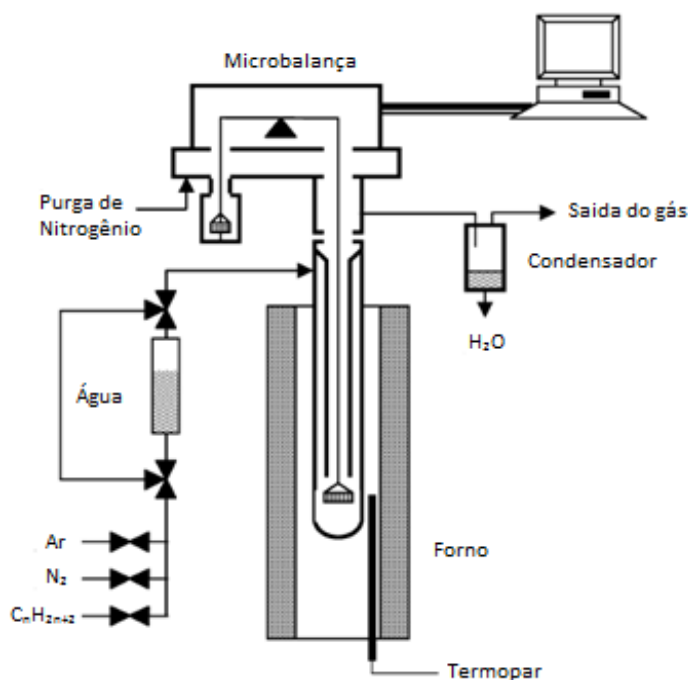


Figura 3.2. Arranjo experimental utilizado para testes de reatividade. Fonte: Adanez *et al.* (2004), p. 372.

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 foi ajustada, assim, dependendo da amostra, sendo utilizada uma quantidade variando de 40 a 60 mg de material. A amostra foi colocada em um porta amostras constituído de uma cesta de malha formada por arame de platina para reduzir a resistência à transferência de massa ao redor da amostra.

Os gases de entrada foram aquecidos inicialmente à temperatura de 120 °C por uma resistência ao longo das tubulações e fluiu para baixo através do anel externo do reator localizado na parte inferior do tubo de quartzo (Ver Figura 3.2). N₂ 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 foi controlada por controladores de fluxo

mássico eletrônicos. Os gases saíram do reator através de um tubo interno de quartzo após a mistura com o gás proveniente da cabeça.

Os transportadores de oxigênio foram aquecidos até a temperatura de 850 °C para TSO à base de cobre e 900 °C à base de níquel, e em seguida foram submetidos a ciclos de redução e oxidação alternadamente. Durante o ciclo de oxidação, uma corrente de gás contendo 100% de ar atmosférico fluiu para dentro do reator enquanto que no ciclo de redução, misturas de gases foram utilizadas para os diferentes TSOs. A composição dos gases combustíveis, para o cobre, foram 10% de C₂H₅OH diluído em N₂ e para o níquel, 22 e 10% de H₂, 10% de CH₄ e 10% de CH₄ + 20% de H₂O diluídos em N₂. Para evitar que o gás reagente da redução e da oxidação se misturassem, um fluxo de N₂ fluiu entre as etapas de redução e oxidação. As vazões utilizadas para os gases combustíveis e para a purga foram de 416 mL/min. A variação do peso e a temperatura foram continuamente registrados em um computador.

Vários ciclos foram realizados para cada amostra a pressão atmosférica e analisou-se a conversão dos sólidos calculada pela Equação 6. Para fins de cálculo de reatividade dos TSO foi utilizado os dados do ciclo 3, visto que após o primeiro ciclo os transportadores estabilizaram.

3.4. Estudo cinético

Para a determinação da cinética aparente das reações de redução dos TSOs, foi realizado uma metodologia experimental, onde três modelos, *shrinking core* (Pritzker & Mark, 1996), modelo de nucleação (Avrami, 1939) e modelo de difusão tridimensional, descrito pela equação de Jander (Jander, 1927), foram testados, verificando sua linearização em relação ao tempo.

A conversão de sólidos experimental foi obtida por análise de reatividade na termobalança, onde pode ser definida pela Equação 6, sendo a velocidade de reação seguindo a cinética definida pela Equação 10:

$$\frac{dX_S}{dt} = K(T)f(X_S) \quad \text{Eq. 10}$$

onde $f(X_S)$ é o modelo de reação que descreve as propriedades físicas ou químicas durante a reação, e $K(T)$ é a constante cinética, que é em função apenas da temperatura, descrita pela equação de Arrhenius (Equação 11).

$$K = A_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad \text{Eq. 11}$$

Integrando ambos os lados da Equação 10, segundo a Equação 12, e substituindo a integral do lado esquerdo por $g(x)$, apresentada na Equação 13, obtém-se o tempo pela Equação 14.

$$\int_0^X \frac{dX_S}{f(X_S)} = \int_0^t K(T) dt \quad \text{Eq. 12}$$

$$g(x) = \int \frac{dX_S}{f(X_S)} \quad \text{Eq. 13}$$

$$g(x) = Kt; \quad \text{Eq. 14}$$

onde X é a conversão máxima e t é o tempo para a conversão máxima.

A Tabela 3.2 apresenta os modelos cinéticos utilizados neste estudo.

Tabela 3.2. Modelos cinéticos e a ordem de reação (n) (Luo et al., 2014).

Modelo cinético	$g(x)$	n
<i>Shrinking core</i>	$1 - (1 - X_S)^{1/3}$	1,07
Nucleação	$[-\ln(1 - X_S)]^{1/3}$	3
Difusão em 3 dimensões	$(1 - (1 - X_S)^{1/3})^2$	0,54

Um método experimental para verificar a adequação do modelo aos dados experimentais é testar a linearidade da função $g(x)$ em função do tempo. O declive desta função resulta na constante de velocidade de reação (K). Assim, esta foi calculada para as reações de redução dos TSOs à base de cobre e níquel, para diferentes combustíveis utilizados. Para os cálculos, foram utilizadas conversões até 80%.

Hancock e Sharp (1972) descreveram um método conveniente para comparar a cinética de reações de isothermas do estado sólido. Os dados experimentais podem ser expressos com as seguintes equações:

$$1 - X = e^{-nt^m} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\ln(-\ln(1 - X)) = m \ln(t) + \ln(n) \quad \text{Eq. 16}$$

em que m é a inclinação e n é a intersecção da reta. Neste método, a equação da reta $\ln(-\ln(1 - X))$ versus $\ln(t)$ é usada para diferenciar mecanismos de reação. Se $m < 1$, esta reação é controlada por processos de difusão, enquanto que se $1 < m < 2$, a resistência limitante é atribuída a reação química (etapa controladora), e, se $m > 2$, o processo dominante é devido possivelmente ao crescimento subsequente de núcleos por processos de nucleação.

Para o cálculo dos outros parâmetros cinéticos, como energia de ativação ($\frac{-E_a}{R}$) e o fator pré-exponencial (A_0), a constante de velocidade de reação foi calculada a diferentes temperaturas (800, 850, 900 e 950 °C). Estes parâmetros foram calculados apenas para a reação de redução do TSO à base de níquel, utilizando H_2 a 10%. A energia de ativação e o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius foram obtidos a partir da linearização da equação de Arrhenius, onde a inclinação e intersecção do gráfico $\ln(K(T))$ versus $\frac{1}{T}$, representavam $\frac{-E_a}{R}$ e A_0 , respectivamente, segundo a Equação 17:

$$\ln(K(T)) = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln(A_0) \quad \text{Eq. 17}$$

3.5. Análise termodinâmica

A análise termodinâmica consistiu em se avaliar as constantes de equilíbrio das reações de redução dos sistemas redox CuO/Cu e NiO/Ni, onde a partir dela, pôde-se obter informações sobre o quão favorável termodinamicamente é o sistema redox para completa conversão de reagentes em produtos, além de possibilitar o cálculo das concentrações de equilíbrio, determinando-se o grau de avanço das reações.

A partir da reação (6), a constante de equilíbrio em função da temperatura foi calculada utilizando o software Chemical Equilibrium Constant Calculation Program (Sandler, 2004) para os sistemas redox CuO/Cu e NiO/Ni. Foi ainda realizada uma análise da variação da energia de Gibbs em função da temperatura. No Anexo 1, pode-se visualizar o painel principal do software, onde são selecionados os componentes da reação, e são inseridos seus coeficientes estequiométricos e a temperatura ou faixa de temperatura a qual se deseja calcular a constante de equilíbrio. Com esses dados, o software fornece as constantes de equilíbrio e a variação da energia de Gibbs para as temperaturas selecionadas. Os parâmetros, presentes no banco de dados do software, utilizados para os cálculos podem ser visualizados na Tabela A.1, no Anexo 2.

Usualmente a água é utilizada junto com o combustível na reforma de hidrocarbonetos para evitar a formação de coque e aumentar a reformação. Sendo assim, a variação da constante de equilíbrio em função da razão molar de vapor d'água/combustível (S/C) também foi estudada. No software, através da mudança dos coeficientes estequiométricos da reação de reforma do metano utilizando o TSO à base de níquel, pode-se variar a razão S/C entre 0,5 a 3,0, e então avaliar o comportamento da constante de equilíbrio em função da quantidade de água adicionada ao combustível.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Caracterização do TSO

A caracterização dos TSOs em termos de concentração mássica de cobre obtidos por análise de FRX é apresentada na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Concentração de cobre presente no TSO após impregnação e com cério no suporte.

Amostra	Concentração mássica de Cu (%)			Concentração de mássica Ce (%)		
	Teórica	Experimental	Literatura (Carvalho, 2013) ^a	Teórica	Experimental	Literatura (Carvalho, 2013) ^a
05Cu-R	5,0	4,02	-	-	-	-
10Cu-R	10,0	5,83	8,75	-	-	-
15Cu-R	15,0	7,67	-	-	-	-
10Cu/Ce-R	10,0	7,99	8,03	1	0,98	0,80

^aFoi utilizado água como solvente.

Observa-se que o método de impregnação por rotavapor se mostrou eficiente apenas para a concentração desejada de cobre de 5% (05Cu-R), apresentando uma eficiência de 80%. Para os demais materiais (10Cu-R e 15Cu-R), houve uma perda considerável na quantidade em massa de cobre, obtendo eficiência menor que 60%. Este resultado não foi o esperado devido a este método ser considerado bastante eficaz, segundo Carvalho (2013), que estudou diferentes métodos de preparo de TSO e obteve uma eficiência de 82% na concentração mássica de cobre, utilizando o mesmo método e condições de preparo deste trabalho, com exceção do solvente utilizado que no caso foi a água, para sintetizar TSOs à base de cobre na concentração mássica de 10%. Entretanto, o solvente utilizado neste trabalho (etanol) pode ter proporcionado um resultado diferente, não permitindo a impregnação do metal ativo e arrastando-o durante a evaporação. A umidade pode também ter contribuído para essa variação, tendo em vista que o precursor do cobre, nitrato de cobre, é um material higroscópico.

Quanto ao TSO impregnado com cério no suporte (10Cu/Ce-R), o método de impregnação obteve uma eficiência de 80% para o cobre e 98% para o cério. O fato da impregnação se mostrar eficiente para o 10Cu/Ce-R, reforça a teoria que houve problemas de umidade com o precursor do cobre (nitrato de cobre), visto que o nitrato de cério (precursor do cério) não é higroscópico.

Diante dos resultados obtidos por FRX, apresentados na Tabela 4.1, no estudo da adição do cério no suporte para o TSO à base de cobre 10Cu/Ce-R, será feito a comparação com o TSO 15Cu-R, em virtude das concentrações mássicas de ambos serem semelhantes (7,99 e 7,67 para 10Cu/Ce-R e 15Cu-R, respectivamente).

A Tabela 4.2 apresenta dados de área superficial específica (ASE) para os diferentes TSOs à base de cobre e o suporte γ -Alumina (γ -Al₂O₃).

Tabela 4.2. Área superficial específica dos TSOs à base de cobre e o suporte γ -Al₂O₃

Amostra	ASE (m ² /g)	
	Este Trabalho	Literatura (Carvalho, 2013)
γ -Al ₂ O ₃	109	109
05Cu-R	99	-
10Cu-R	76	88
15Cu-R	79	-
10Cu/Ce-R	86	81

Pode-se observar a partir da Tabela 4.2 que a adição de cobre no suporte, provocou uma diminuição da área superficial específica dos TSOs. Uma redução de 9,2% na ASE foi observada no 05Cu-R em relação ao suporte γ -Al₂O₃ e uma redução de 23,2% quando se aumentou a concentração de cobre de 4% (05Cu-R) para 6% (10Cu-R). Este decréscimo da ASE pode resultar em uma diminuição no tamanho dos poros provocado por uma aglomeração do metal ativo, restando apenas um percentual da superfície.

Ainda na Tabela 4.2, observa-se que entre 10Cu-R e 15Cu-R não ocorreu muita mudança na área superficial. Possivelmente isto ocorreu devido a uma maior concentração mássica de cobre ter tendência a maior aglomeração no suporte (Adanez *et al.* 2012). Sendo assim, a concentração mássica de cobre contida no TSO 15Cu-R pode ter aglomerado em maior

percentual em relação aos demais TSOs, resultando em uma área superficial específica próxima ao TSO 10Cu-R.

Carvalho (2013) obteve resultados diferentes de área superficial específica para um TSO à base de cobre em concentração mássica de 10%, como observado na Tabela 4.2. Entretanto, o resultado deve estar associado a melhor eficiência obtida na impregnação do metal no suporte (88%, como verificado na Tabela 4.1) que a obtida neste trabalho (58% para o TSO 10Cu-R) em virtude do uso da água como solvente.

A adição de cério provocou alteração na área superficial específica do TSO, visto que existe uma diferença entre as amostras 15Cu-R e 10Cu/Ce-R (ambas com concentração real média de cobre de $7,83\% \pm 0,16$). Isso se deve ao fato de que o cério promove uma melhor dispersão do metal ativo no suporte por exercer forte interação com o mesmo, justificando o resultado melhor para esse TSO.

A Figura 4.1 apresenta os perfis de redução dos TSOs à base de cobre.

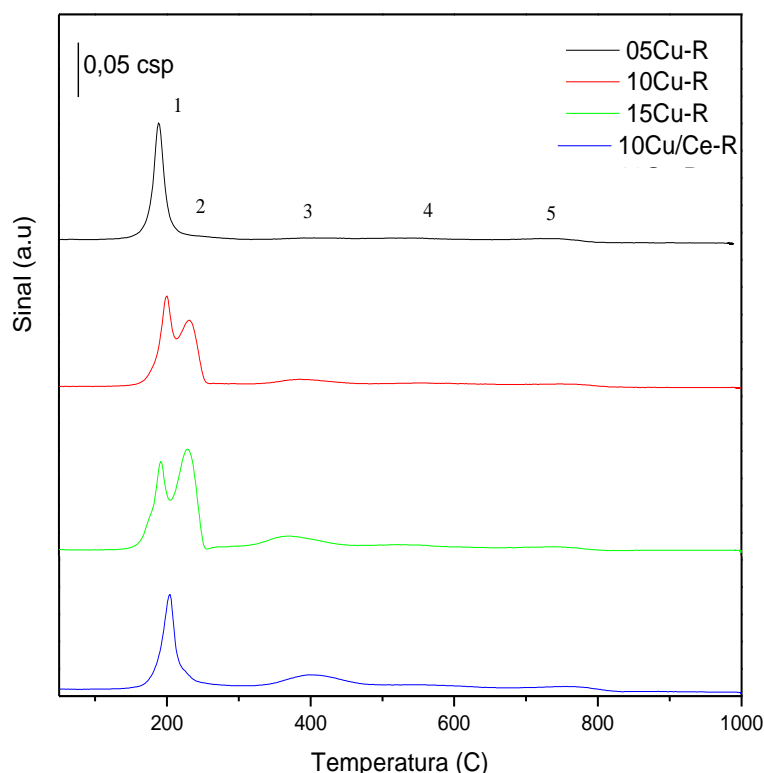


Figura 4.1. Perfis de redução dos TSOs à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: 4% de cobre* (05Cu-R), 6% de cobre* (10Cu-R) e 8% de cobre* (15Cu-R); e na presença de cério (10Cu/Ce-R) no suporte.

(*valores reais de porcentagem mássica de cobre adicionados ao suporte, conforme Tabela 4.1)

Cada evento, apresentado em forma de pico na Figura 4.1, representa a temperatura onde ocorreu a redução do TSO pelo consumo de hidrogênio, que foi calculado pela área do pico. A Tabela 4.3 apresenta as temperaturas de redução para cada evento onde ocorreu a redução de cobre por meio do consumo de hidrogênio, obtidos pela análise de redução a temperatura programada (RTP). O consumo de hidrogênio em cada evento, assim como o consumo total da redução dos TSOs à base de cobre, obtidos pela análise de RTP, é apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.3. Temperaturas de redução dos TSOs à base de cobre em cada evento obtidos por análise de redução a temperatura programada.

Amostra	Temperatura (°C)				
	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4	Evento 5
05Cu-R	196,7	-	425,2	550,4	735,7
10Cu-R	199,8	231,7	386,7	555,1	746,4
15Cu-R	191,7	228,7	369,7	533,1	739,0
10Cu/Ce-R	203,8	-	400,6	552,3	753,2

Tabela 4.4. Consumo de H₂ dos TSOs à base de cobre em cada evento obtidos pela análise de redução a temperatura programada (RTP)

Amostra	Consumo de H ₂ (mL/g)					Consumo Total de H ₂
	Evento 1	Evento 2	Evento 3	Evento 4	Evento 5	
05CuR	14,96	-	1,24	2,51	2,25	20,97
10CuR	11,63	11,00	2,87	2,10	1,83	29,44
15CuR	12,12	18,88	8,97	4,65	3,19	47,81
10Cu/Ce-R	15,93	-	11,56	5,12	4,02	36,64

A partir da Tabela 4.3, observa-se que as amostras 10Cu-R e 15Cu-R apresentaram 5 temperaturas de redução em comum, mostradas por 5 eventos na Figura 4.1, enquanto que 05Cu-R e 10Cu/Ce-R apresentaram apenas 4.

De acordo com a Tabela 4.3, para redução completa dos TSOs (após 5 eventos), foi necessária uma temperatura em torno de 750 °C, o que vai de acordo com a literatura (Adanez *et al.* 2006a). Adanez *et al.* (2004) afirmam que altas temperaturas são necessárias para uma

máxima conversão, entretanto esses autores verificaram que acima de 950 °C o TSO à base de cobre foi sinterizado. Ainda na Tabela 4.3, o aumento do teor de cobre nos TSOs não provocou grandes mudanças nas temperaturas de redução.

A partir da Tabela 4.4, observa-se que o aumento da concentração de cobre provocou uma diminuição do consumo de hidrogênio durante o primeiro evento (menores picos apresentados na Figura 4.1) e um aumento nos demais, o que indica uma maior interação metal/suporte. O oxigênio existente nos compostos como aluminato de cobre (CuAl_2O_4), resultado da interação entre o metal e o suporte, é menos acessível para reação, exigindo maiores temperaturas para que o oxigênio contido em sua estrutura molecular possa reagir com o gás hidrogênio. Sendo assim, o aumento da concentração mássica de cobre no TSO diminui a fração mássica de CuO e aumenta a fração mássica de CuAl_2O_4 .

Ainda na Tabela 4.4, o consumo total de hidrogênio aumentou com o aumento da concentração de cobre. Isto pode indicar que ocorreu uma redução completa, pois se há uma maior quantidade de CuO presente no TSO, seria necessária uma maior quantidade de hidrogênio para redução completa.

A ausência do evento 2 na amostra 05Cu-R 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 encontrados em 10Cu-R e 15Cu-R mostram a redução de Cu^{+2} para Cu^{+1} e posteriormente de Cu^{+1} para Cu^0 .

Comparando as amostras com e sem cério no suporte (15Cu-R e 10Cu/Ce-R) a partir dos dados obtidos na Tabela 4.3 e 4.4, observa-se que para amostras contendo cério, a ausência do evento 2 deve estar relacionado com a propriedade do cério de proporcionar uma melhor dispersão do cobre na superfície devido à forte interação com o metal e minimizar a formação do aluminato de cobre. Sendo assim, estando mais disperso, o cobre reduz facilmente de Cu^{2+} para Cu^0 . O alto consumo de H_2 apresentado no evento 3 deve estar relacionado a característica intrínseca do cério de proporcionar o armazenamento de O_2 em atmosfera oxidante e liberá-lo em atmosfera redutora.

Chuang *et al.* (2008) reportaram a ausência da fase γ -alumina nos TSO à base de cobre a partir da análise de difração de raio-x. Sendo assim, apenas óxido de cobre e aluminato de cobre foram encontrados. Neste trabalho, CuAl_2O_4 pode ser observado em maior porcentagem para 15Cu-R dentre os TSOs à base de cobre estudados, representado pelo maior consumo de hidrogênio no evento 3. Observa-se ainda que o aumento da concentração de cobre provoca uma maior interação entre o metal e o suporte.

4.2. Análise de reatividade

4.2.1. Reatividade dos TSOs à base de cobre

A Figura 4.2 apresenta a variação da massa do TSO à base de cobre, com concentração mássica de 6% (10Cu-R), durante os ciclos de oxidação e redução do TSO à base de cobre obtidos na termobalança, utilizando etanol como combustível.

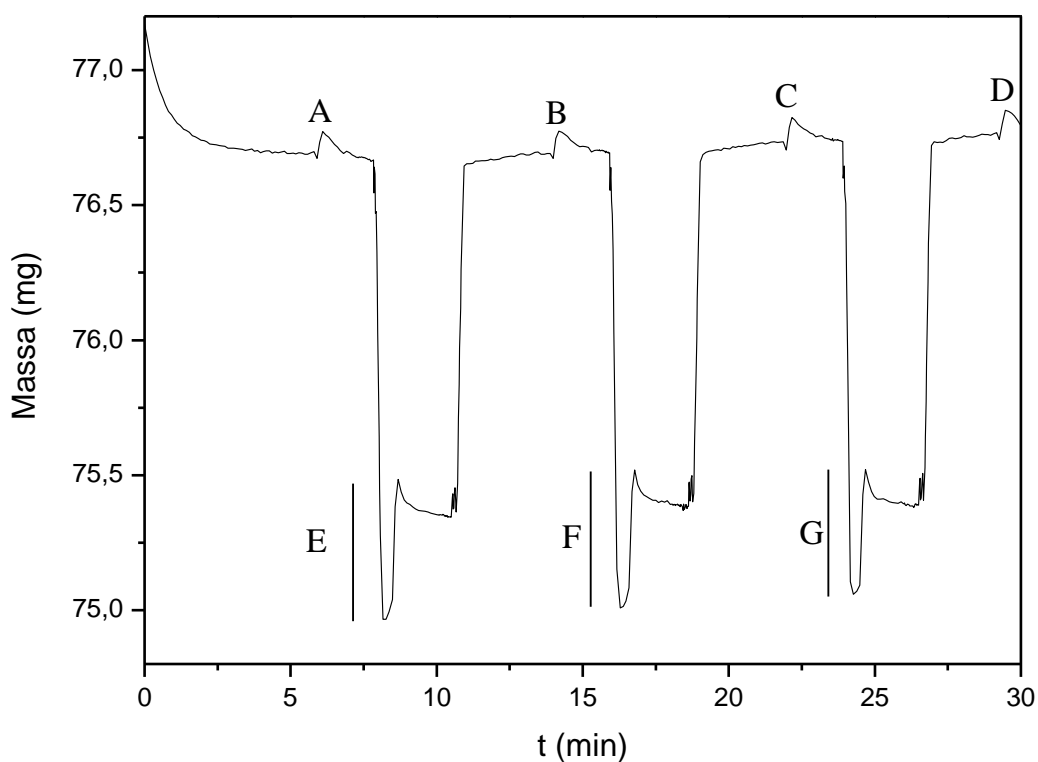


Figura 4.2. Variação de massa com tempo durante os ciclos de redução e oxidação do TSO à base de cobre, utilizando etanol como combustível.

Na da Figura 4.2 observa-se uma diminuição na massa do transportador sólido de oxigênio que é o resultado da mudança do estado inicial do TSO para um estado reduzido (ciclo de redução) e o aumento da massa relativo à sua regeneração completa (ciclo de oxidação). Verifica-se que há um aumento da massa no início de cada redução (pontos A, B, C e D), relacionado como o empuxo provocado pela diferença de densidade do gás de purga (N_2) e do

gás combustível (neste caso, etanol), na mudança de válvula para troca dos gases. Da mesma forma, se explica o comportamento no final de cada redução (pontos E, F e G), na mudança de válvula do gás combustível para o gás de purga.

Ao longo dos ciclos redox, o comportamento do TSO se mantém constante, indicando que não houve perda na sua reatividade. Assim, após a regeneração, o TSO volta para o mesmo nível de reatividade do estado inicial, e ainda com mesma massa.

Importante notar que as velocidades de reação de redução e oxidação ocorrem de forma rápida, evidenciada pelo aumento e diminuição da massa em um curto espaço de tempo (aproximadamente 15 s). Todos os TSOs apresentaram um comportamento semelhante ao apresentado na Figura 4.2.

A Figura 4.3 apresenta os dados de conversão de sólidos com o tempo (definida pela Equação 6), obtidos pela análise de TGA na termobalança, apresentando a reatividade dos TSO durante a redução, utilizando etanol como combustível.

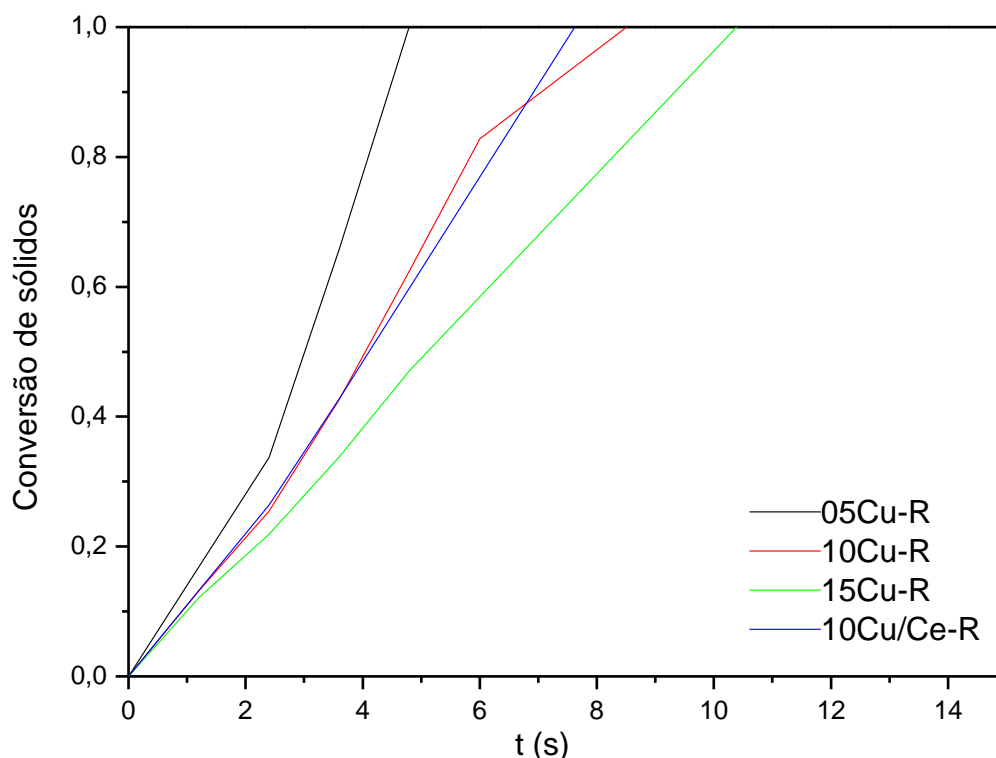


Figura 4.3. Conversão na etapa de redução, utilizando etanol como combustível, para o TSO à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: 4% de cobre (05Cu-R); 6% de cobre (10Cu-R); 8% de cobre (15Cu-R); e na presença de cério no suporte (10Cu/Ce-R).

Pela Figura 4.3, observa-se que todos os TSOs atingiram conversão completa em poucos segundos (< 15 s), mostrando ser muito reativos. Observa-se ainda que quanto menor o teor de óxido metálico, maior é a sua reatividade, obtendo uma maior taxa de conversão de sólidos, ou seja, o tempo para conversão completa foi menor para o TSO 05Cu-R, seguido de 10Cu-R e 15Cu-R. Isto se deve ao fato de que uma maior fração de cobre contida no transportador provoca tendência a sinteriza-lo e induz a uma forte interação metal/suporte, diminuindo o número de poros e a quantidade de oxigênio disponível na superfície.

Verificou-se ainda que o cério proporcionou maior taxa de conversão e estabilidade para o TSO, mantendo a velocidade de reação constante, observada pelo comportamento linear que descreve a conversão de sólidos pelo tempo. Isto ocorre devido ao fato deste estabilizar a alumina e propiciar uma maior dispersão do cobre, por interagir com o metal. Assim o cério presente no TSO 10Cu/Ce-R melhorou sua performance, com taxa de conversão mais rápida, quando comparado ao 15Cu-R, sendo semelhante ao 10Cu-R, entretanto, apresentando velocidade de reação constante.

O tempo de reação para completa redução foi bastante rápido, menos de 15 segundos. Resultados semelhantes foram encontrados por Abad *et al.* (2007b), utilizando TSO à base de cobre a 10% em concentração mássica, com uso de CH_4 como combustível a 800°C , conforme apresentado na Figura 4.4. Aqui, novamente, foi utilizado o TSO 15Cu-R para a comparação pois foi o TSO que mais se aproximou em termos de concentração mássica, visto na análise de FRX (7,67% de cobre, conforme Tabela 4.1), da amostra utilizada pelos autores.

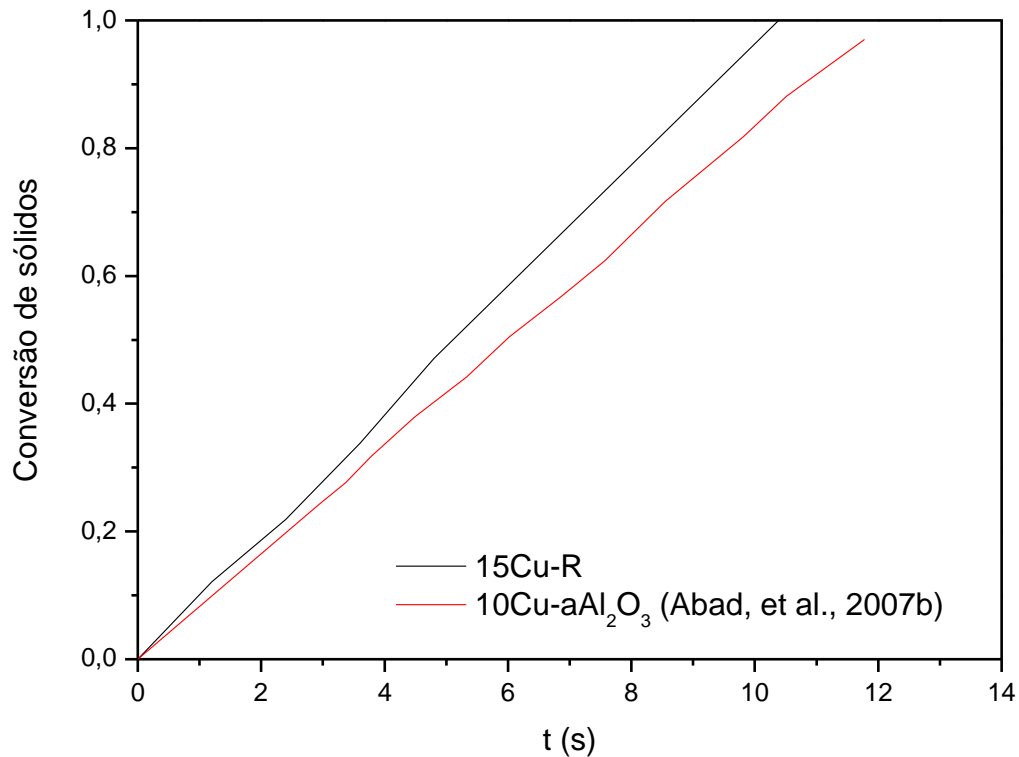


Figura 4.4. Comparação entre dados de conversão encontrados neste trabalho e por Abad *et al.*, (2007b).

4.2.2. Reatividade para o TSO à base de níquel

Um estudo da reatividade do TSO à base de níquel para os combustíveis H₂ a 22%, CH₄ a 10% e CH₄ a 10% + H₂O a 20%, respectivamente, foi realizado. A Figura 4.5 apresenta a conversão de sólidos para os três combustíveis utilizados.

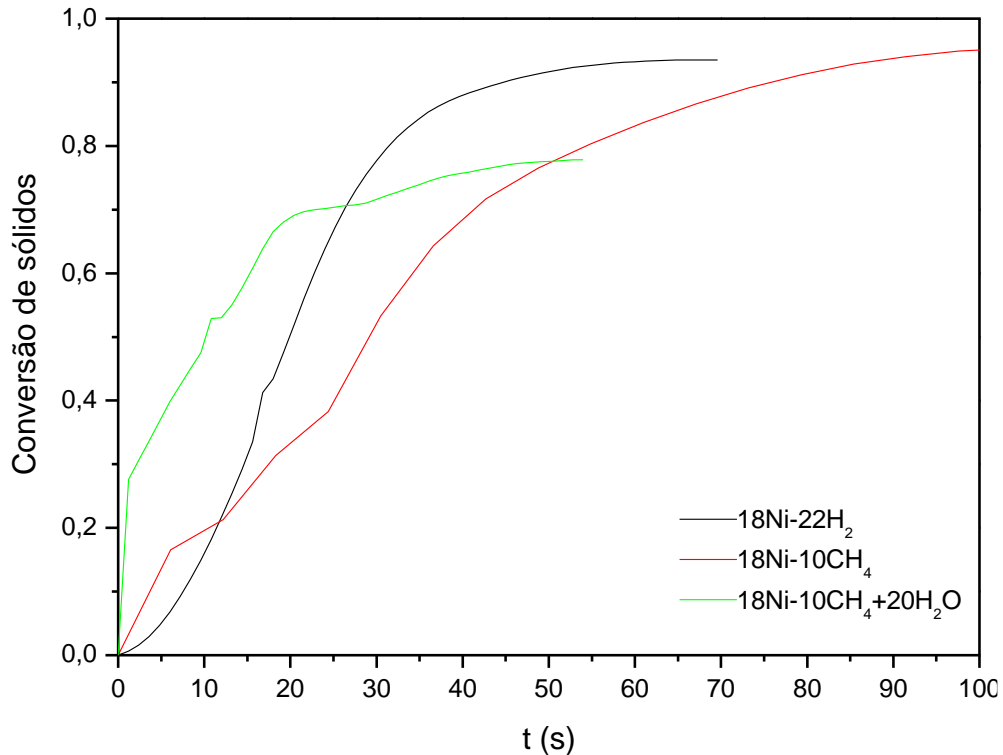


Figura 4.5. Conversão de sólidos na etapa de redução para TSO à base de níquel.

Pela Figura 4.5 observa-se que para o TSO à base de níquel, altas conversões para H₂ (94%) e CH₄ (95%) foram obtidas. Este resultado está de acordo com o reportado por Adanez *et al.* (2004), que encontraram conversões maiores que 80% utilizando TSO à base de níquel, em concentração mássica de 60%, a 900 °C. A alteração na inclinação da curva de reatividade para o metano, pode estar relacionado a perturbação do equilíbrio sólido-gás, como também a decomposição de carbono.

Ainda na Figura 4.5, apesar de uma maior conversão para o CH₄, o níquel se mostrou mais reativo para o H₂, obtendo alta conversão em menor tempo (70s para H₂ e 100s para CH₄). Um comportamento oposto foi evidenciado por Abad *et al.* (2007a), utilizando um TSO à base de níquel em concentração mássica de 40%, encontrando uma maior taxa de transferência de oxigênio, devido ao efeito catalítico sob as reações intermediárias da combustão do CH₄. Entretanto, concentrações diferentes de H₂ e CH₄ (22% de H₂ e 10% de CH₄) foram utilizadas neste trabalho enquanto que os autores utilizaram 15% para ambos os combustíveis, o que pode ter contribuído para este resultado, visto que a vazão e concentração de gás tem forte influência na conversão de sólidos (Gayán *et al.*, 2012). Além disso, a concentração mássica de níquel no suporte utilizada neste trabalho foi menor (18%) que a utilizada pelos autores (40%).

Observa-se na Figura 4.5 que ao se utilizar vapor d'água em conjunto com o CH_4 , menor conversão foi encontrada (78%). Isto pode estar relacionado com a forma de entrada da água no reator, que não ocorre através de um fluxo contínuo, mas sim por gotejamento, não promovendo a mistura dos gases metano e vapor d'água e ainda provocando uma perturbação no sistema.

A Figura 4.6 apresenta a reatividade do TSO à base de níquel, utilizando hidrogênio a 10% diluído em nitrogênio como combustível, variando a temperatura de redução.

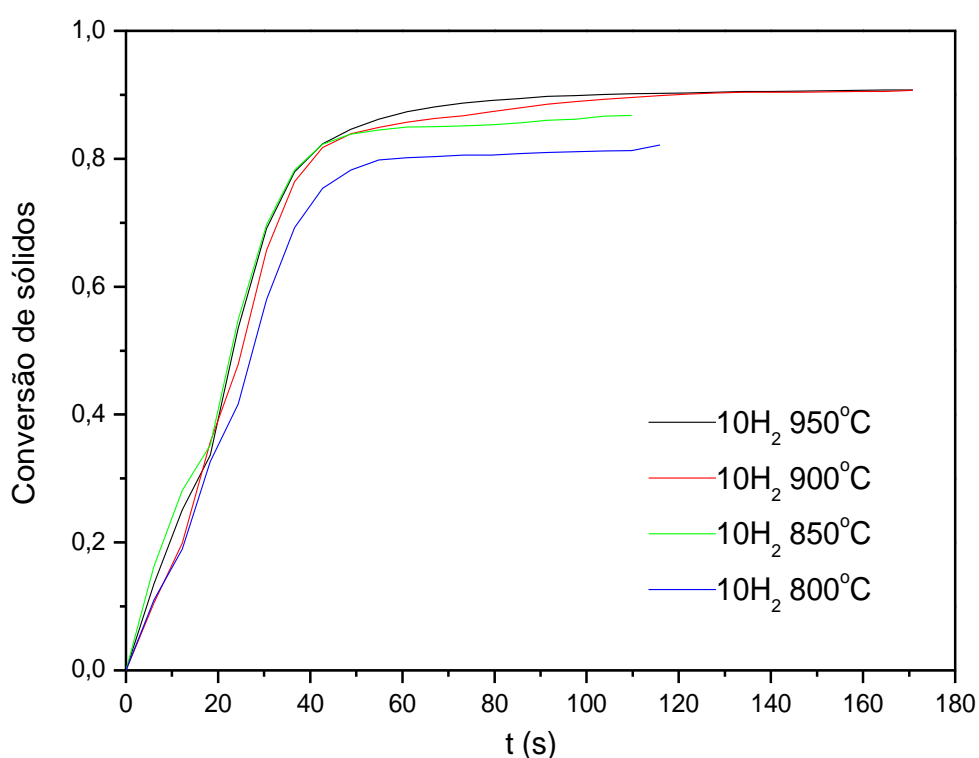


Figura 4.6. Conversão de sólidos com o tempo para o TSO à base de níquel utilizando H_2 (10%) em diferentes temperaturas (950, 900, 850 e 800 °C).

A partir da Figura 4.6, observa-se que a temperatura tem efeito positivo sobre a conversão de sólidos. O aumento da temperatura provoca um aumento da conversão de sólidos. Assim, altas temperaturas são necessárias e importantes para se ter completa conversão. Isto se deve ao fato do oxigênio presente nas substâncias formadas pela interação metal/suporte estar menos acessível, necessitando de altas temperaturas para a redução.

Verificou-se ainda que todos, com exceção do TSO a 800 °C, apresentam o mesmo ponto de inflexão, mostrando que até 40 s, aproximadamente, a velocidade de reação é praticamente

a mesma. Após este tempo, a velocidade diminui, pois as resistências não são minimizadas pelo aumento da temperatura. Ainda na Figura 4.6, observa-se que o tempo para a máxima conversão em cada temperatura é o mesmo, mostrando que a temperatura tem maior efeito na conversão de sólidos.

4.3. Cinética de reação

4.3.1. Cinética de reação dos TSOs à base de cobre

A Figura 4.7 apresenta as linearizações da função $g(x)$ e o tempo, para todos os TSOs à base de cobre, onde cada ponto representa o cálculo da função para cada conversão de sólidos, na temperatura de 850 °C, apresentados na Figura 4.3.

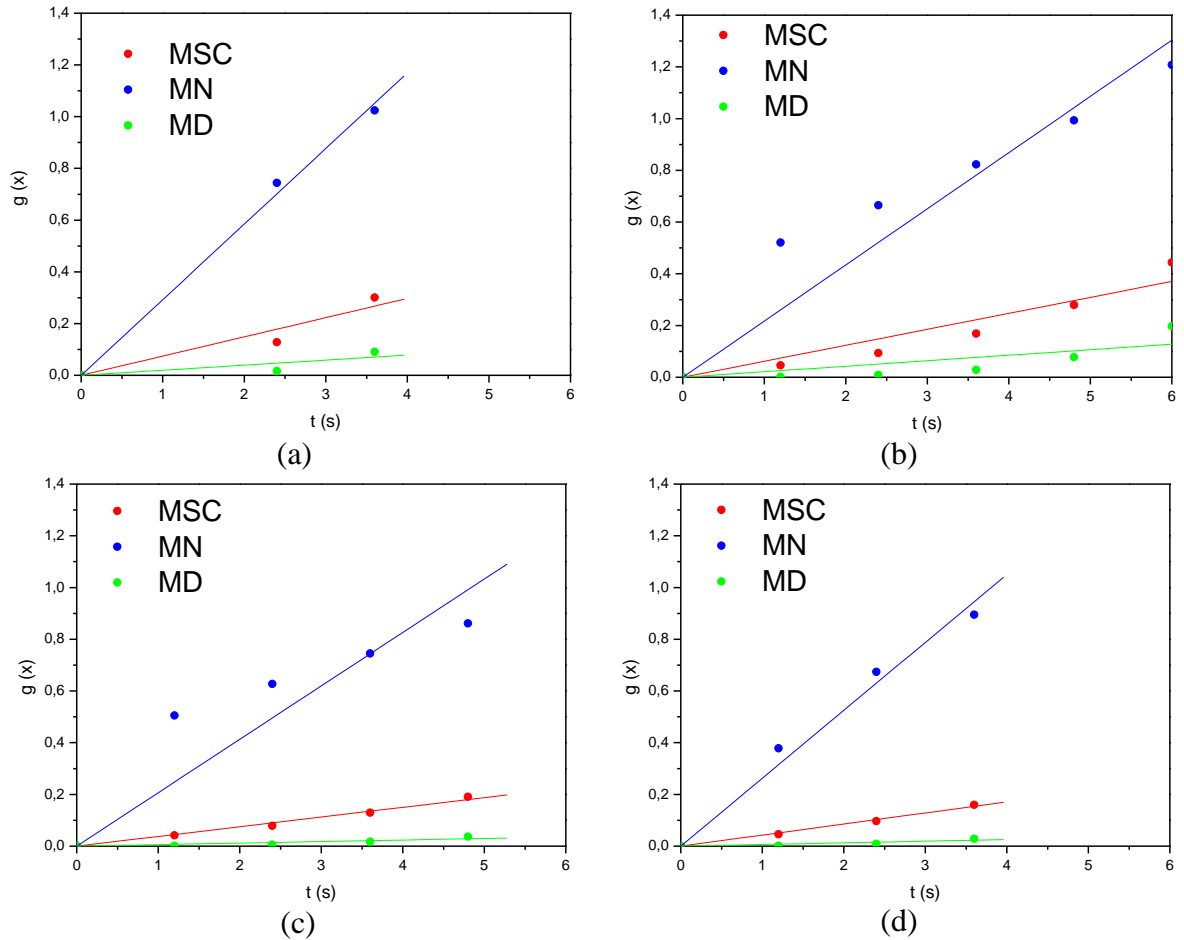


Figura 4.7. Linearização da função $g(x)$ com o tempo: (a) linearização para o TSO 05Cu-R; (b) linearização para o TSO 10Cu-R; (c) linearização para o TSO 15Cu-R; (d) linearização para o TSO 10Cu/Ce-R, sendo MSC o modelo *shrinking core*, MN o modelo de nucleação e MD o modelo de difusão.

Através da equação da reta, obteve-se o valor da constante de reação K . A Tabela 4.5 apresenta os valores de K e o desvio, assim como o coeficiente de correlação (R^2). O m foi extraído da equação da reta $\ln(-\ln(1 - X))$ versus $\ln(t)$ (Figura A.2), e representa o possível mecanismo controlador.

Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos da reação de redução dos TSOs à base de cobre, utilizando etanol como combustível.

TSO	m	Modelo <i>Shrinking core</i>			Modelo de Nucleação			Modelo de difusão		
		K	Desvio	R ²	K	Desvio	R ²	K	Desvio	R ²
05Cu-R	2,369	0,074	0,001	0,9201	0,292	0,008	0,9954	0,020	0,006	0,7125
10Cu-R	2,242	0,062	0,006	0,9100	0,22	0,02	0,8851	0,021	0,005	0,6568
15Cu-R	1,361	0,038	0,001	0,9865	0,21	0,02	0,7734	0,006	0,001	0,7998
10Cu/Ce-R	1,230	0,043	0,001	0,9850	0,26	0,01	0,8464	0,006	0,001	0,8074

K (s⁻¹): reação de ordem zero, independente da concentração dos reagentes.

De acordo com a Tabela 4.5, as constantes cinéticas para os TSOs, utilizando o modelo *shrinking core*, apresentaram um baixo desvio (menor que 0,007), e os coeficientes de correlação foram bastante elevados (maiores que 0,91). O modelo de nucleação apresentou bons coeficientes de correlações apenas para os TSOs com menores concentrações mássicas de cobre (05Cu-R com 4,02% de cobre e 10Cu-R com 5,83% de cobre, conforme Tabela 4.1). Já para os TSOs com maior concentração de cobre (15Cu-R com 7,69% de cobre e 10Cu/Ce-R com 7,99% de cobre, de acordo com análise de FRX), melhores coeficientes de correlação foram obtidos pelo modelo *shrinking core*. Isto vai de acordo com o valor de m obtido, onde para os TSO com baixa concentração (05Cu-R e 10Cu-R), obteve-se $m > 2$, indicando que a etapa controladora é o processo de nucleação, e para os TSO com concentrações mais elevadas (15Cu-R e 0Cu/Ce-R), obteve-se $1 < m < 2$, indicando que a reação química é a resistência limitante. Quanto ao modelo de difusão, os coeficientes de correlação encontrados não foram satisfatórios (R² menores que 0,81), indicando que processos de difusão não controlam a reação. Observa-se ainda que com o aumento da concentração mássica de cobre, houve uma diminuição no valor da constante cinética devido a um maior teor de cobre no TSO promover uma menor velocidade de reação (ver Figura 4.3).

A Figura 4.8 mostra a comparação entre os modelos testados que apresentaram os melhores resultados em termos de ajuste (*shrinking core* e nucleação) e os pontos experimentais para os TSOs 05Cu-R e 10Cu-R, a 850 °C.

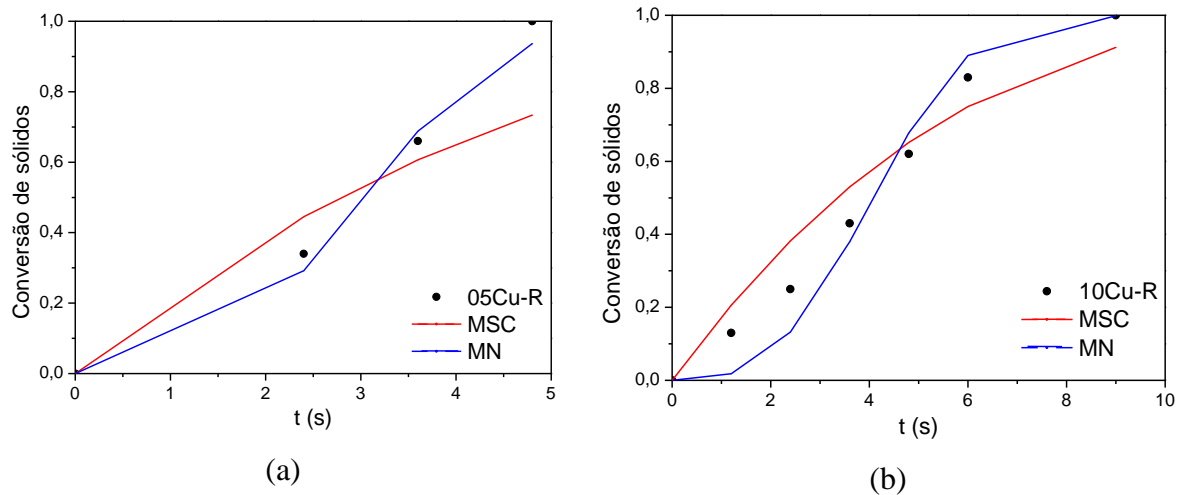


Figura 4.8 Conversão de sólidos na etapa de redução, a 850 °C, dos TSOs à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: (a) 4% de cobre* (05Cu-R), (b) 6% de cobre* (10Cu-R). Modelo *shrinking core* (—), modelo de nucleação (—) e dados experimentais de reatividade (•).

(*concentrações mássicas reais de cobre adicionadas no suporte, conforme Tabela 4.1)

A partir da Figura 4.8, observa-se que o modelo de nucleação mostrou melhor ajuste aos pontos experimentais, já sendo esperado pelo fato de apresentar bons coeficientes de correlação (0,9954 e 0,885, para o TSO à base de cobre a 4 e 6%, respectivamente). O modelo de *shrinking core* apresentou um melhor coeficiente de correlação para o TSO 10Cu-R (0,9100 para o modelo de *shrinking core* e 0,8851 para o modelo de nucleação), entretanto, o m obtido pela inclinação da reta $\ln(-\ln(1 - X))$ versus $\ln(t)$, foi maior que dois, indicando que os processos de nucleação são a etapa controladora, sendo assim, o modelo de nucleação correlacionou melhor os dados experimentais. O fato deste modelo descrever com melhor eficiência os dados de reatividade de TSO com baixa concentração de cobre, deve estar ligado ao fato que os sítios ativos estão bem distribuídos em toda a superfície, de forma que a reação ocorre de forma bastante rápida e uniforme na interface superficial.

A Figura 4.9 apresenta a comparação entre os modelos testados (*shrinking core* e nucleação) e os pontos experimentais para os TSOs 15Cu-R e 10Cu/Ce-R, a 850 °C.

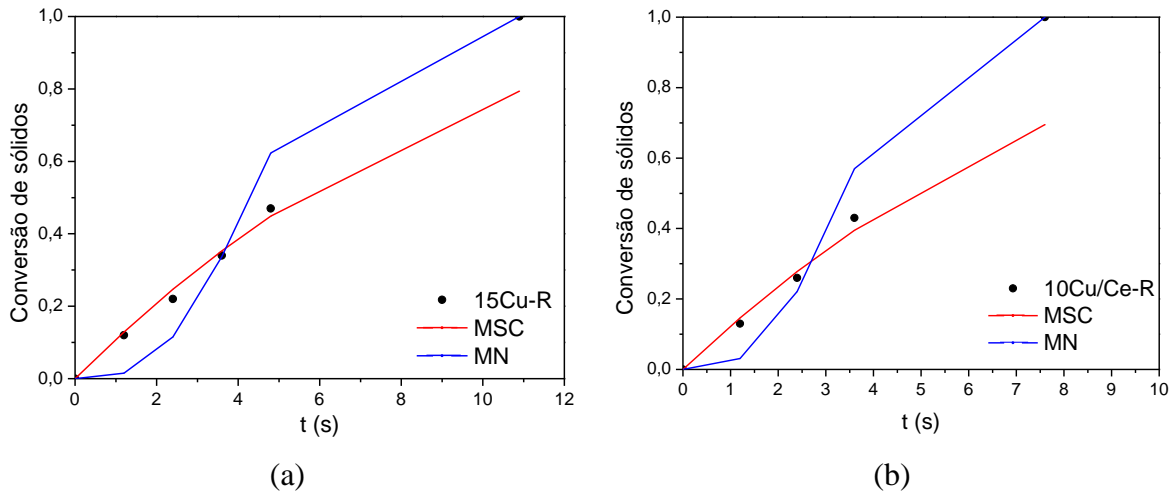


Figura 4.9. Conversão de sólidos na etapa de redução, a 850 °C, dos TSOs à base de cobre a diferentes concentrações mássicas: (a) 8% de cobre* (15Cu-R); (b) e na presença de cério (10Cu/Ce-R) no suporte. Modelo *shrinking core* (—), modelo de nucleação (—) e dados experimentais de reatividade (•).

(*concentrações mássicas reais de cobre adicionadas no suporte, conforme Tabela 4.1)

A partir da Figura 4.9, observa-se que o modelo *shrinking core* mostrou melhor ajuste aos pontos experimentais, já sendo esperado pelo fato do R^2 ser maior para este modelo do que para o modelo *shrinking core* (0,9865 e 0,9850, respectivamente). O fato deste modelo descrever com melhor eficiência os dados de reatividade de TSO para maiores concentrações de cobre pode ser pela tendência ao cobre aglomerar quando presente em maiores concentrações. A maior quantidade de cobre promove sua entrada nos poros, diminuindo os sítios ativos presentes na superfície, sendo a reação iniciada na interface superficial, movendo-se para a zona central da partícula, formando uma camada de produtos na superfície.

Abad *et al.* (2007a) estudou a cinética de reação para um TSO à base de cobre a 10%, suportado em γ -alumina, onde o modelo de *shrinking core* foi o mais adequado para descrever os dados experimentais. Luo *et al.* (2014), utilizando a mesma metodologia de experimental para determinação da constante cinética, encontraram que o modelo de *shrinking core* correlacionou melhor os dados experimentais para a reação de redução do TSO à base de ferro.

4.3.2. Cinética de reação do TSO à base de níquel

A Figura 4.10 apresenta as linearizações da função $g(x)$ e o tempo, para todos os TSOs à base de níquel, onde cada ponto representa o cálculo da função para cada conversão de sólidos, na temperatura de 900 °C, apresentados na Figura 4.5.

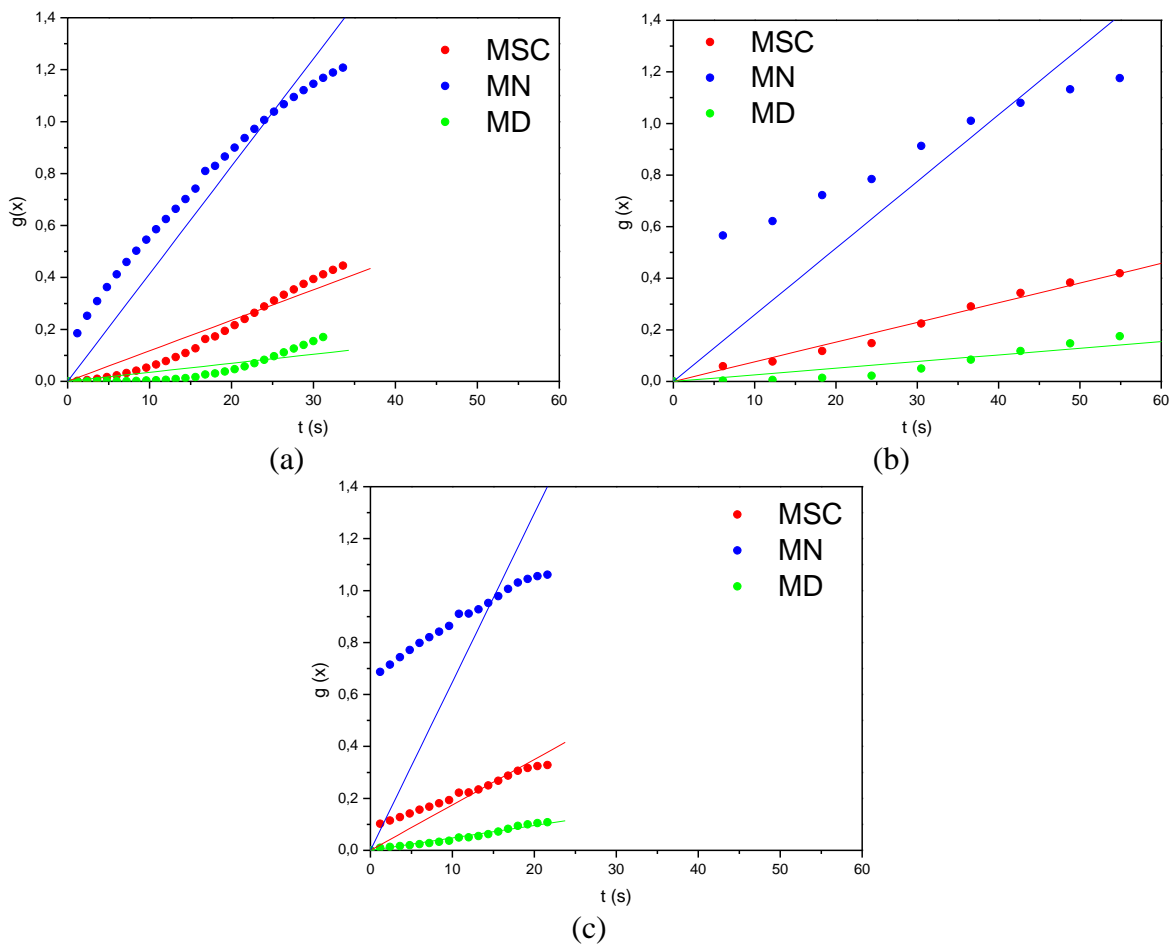


Figura 4.10. Linearização da função $g(x)$ com o tempo para o TSO à base de níquel: (a) para a reação com 22% de H_2 como combustível; (b) para a reação com 10% de CH_4 como combustível; (c) para a reação com 10% de CH_4 e 20% de H_2O como combustível. Sendo MSC o modelo *shrinking core*, MN o modelo de nucleação e MD o modelo de difusão.

Assim como foi feito para os TSOs à base de cobre, a constante cinética (K) foi obtida pelo valor do coeficiente angular da reta. Os valores de K para o TSO à base de níquel com

diferentes combustíveis são apresentados na Tabela 4.6, assim como o erro e o coeficiente de correlação (R^2) e o m obtido pela equação da reta $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln t$ (Figura A.3).

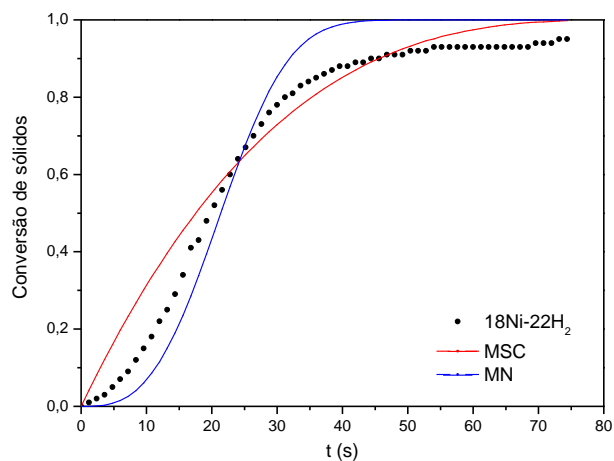
Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos da reação de redução dos TSOs à base de níquel, utilizando diferentes combustíveis.

TSO	m	Modelo <i>Shrinking core</i>			Modelo de Nucleação			Modelo de Difusão		
		K	Desvio	R^2	K	Desvio	R^2	K	Desvio	R^2
18Ni-22H ₂	1,555	0,0114	0,0004	0,9113	0,043	0,001	0,8872	0,0035	0,0003	0,7009
18Ni-10CH ₄	1,108	0,0076	0,0004	0,9850	0,026	0,002	0,6062	0,0026	0,0002	0,8392
18Ni-10CH ₄ +20H ₂ O	0,477	0,0175	0,0008	0,7818	0,065	0,006	0,0	0,0048	0,0001	0,9712

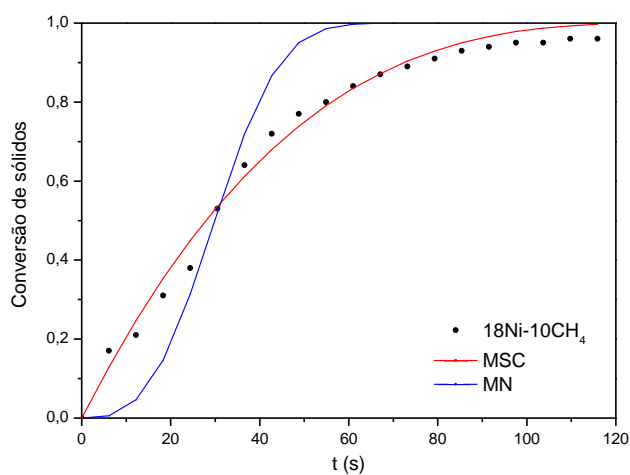
K (s⁻¹): reação de ordem zero, independente da concentração dos reagentes.

De acordo com a Tabela 4.6, as constantes cinéticas para todas as reações, obtidas pelo modelo *shrinking core*, obtiveram um desvio muito baixo (menor que 0,001), e os coeficientes de correlação foram bastante elevados (maiores que 0,91). Estes resultados vão de acordo com o m encontrado, evidenciando que as resistências associadas a reação química são as limitantes. O modelo de nucleação apresentou ser menos satisfatório, com exceção da reação com H₂ que obteve um R^2 bem próximo ao do modelo *shrinking core* (0,8872 e 0,911, respectivamente). Entretanto, o desvio atribuído à constante cinética foi bastante superior em relação ao desvio de K encontrado pelo modelo *shrinking core* (0,001 e 0,0004, respectivamente). Assim como o modelo de nucleação, o modelo de difusão também não apresentou um bom ajuste para os dados experimentais, com exceção para CH₄ + H₂O, que obteve um coeficiente de correlação de 0,9712. Este resultado deve estar relacionado ao m encontrado, sendo menor que 1 (0,477), indicando processos de difusão como sendo a resistência limitante.

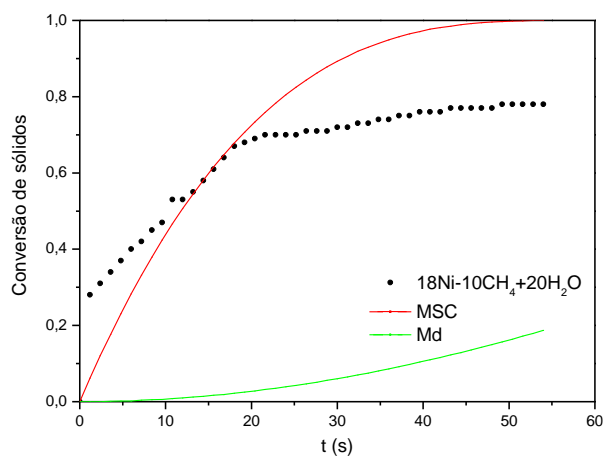
A Figura 4.11 mostra relação dos dados experimentais e os calculados pelos modelos testados, que obtiveram melhores ajustes, (*shrinking core* e nucleação para H₂ e CH₄ e *shrinking core* e difusão para CH₄ + H₂O) para o TSO à base de níquel utilizando os diferentes combustíveis, a 900 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11. Conversão de sólidos na etapa de redução, a 900 °C, do TSO à base de níquel a diferentes combustíveis: (a) 22% de H₂; (b) 10% de CH₄; (c) 10% de CH₄ e 20% de H₂O. Modelo *shrinking core* (—), modelo de nucleação (—), modelo de difusão (—) e dados experimentais de reatividade (•).

De acordo com a Figura 4.11.a, observa-se que ambos os modelos podem ser utilizados para descrever o comportamento cinético da reação satisfatoriamente. Entretanto, o modelo de nucleação apresenta um melhor ajuste nos dados de baixa conversão (menor que 0,8), porém, ele não consegue descrever os dados com conversão superior a 0,8. Isto pode estar ligado ao fato de, com o crescimento de sítios ativos na superfície impedirem prováveis sítios ativos em potencial para a reação, fazendo com que a velocidade de reação diminua.

De acordo com a Figura 4.11.b, o modelo *shrinking core* descreve de forma adequada os dados experimentais para a redução do TSO à base de níquel com CH₄ como combustível. Assim o modelo pode ser utilizado para prever dados de conversão e tempo, sendo útil para cálculos de projetos.

A partir da Figura 4.11.c, observa-se que os modelos testados não descrevem o comportamento cinético da reação de CH₄ + H₂O para a redução do TSO à base de níquel, o que já era esperado para o modelo de *shrinking core*, devido ao baixo valor de m obtido pela linearização da função e o tempo (0,477), indicando que modelos de difusão podem representar melhor os dados experimentais. Entretanto, o modelo de difusão, que obteve um bom coeficiente de correlação para a constante cinética (0,9712, conforme Tabela 4.6), não conseguiu descrever satisfatoriamente os dados experimentais. A falta de ajuste deste modelo deve estar associada a falta de exatidão dos dados experimentais, ocasionada por uma perturbação provocada pela forma como a água foi introduzida no reator durante o processo (como discutido anteriormente), não obtendo bons resultados.

A Figura 4.12 apresenta as linearizações da função $g(x)$ e o tempo, para o TSO à base de níquel, utilizando H₂ a 10% com combustível, a diferentes temperaturas. Para cada ponto experimental de conversão, calculou-se $g(x)$ utilizando os três modelos (*shrinking core*, nucleação e difusão).

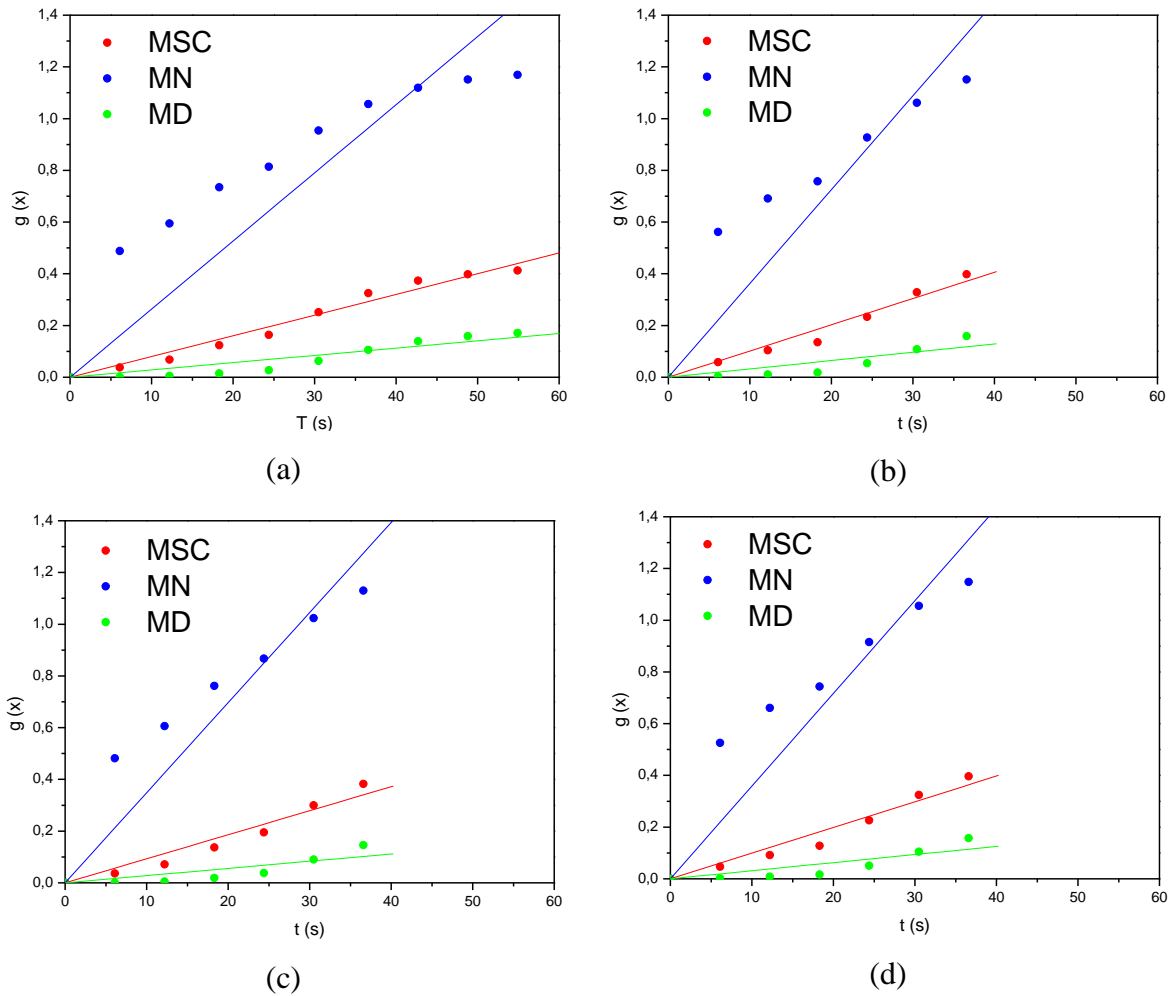


Figura 4.12. Linearização da função $g(x)$ (modelo de *shrinking core*) com o tempo para o TSO à base e de níquel, utilizando 10% de H_2 como combustível a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C. sendo MSC o modelo *shrinking core*, MN o modelo de nucleação, e MD o modelo de difusão.

A Tabela 4.7 apresenta os valores de m (inclinação da reta retirada da Figura A.4), K e o erro, assim como o coeficiente de correlação (R^2).

Tabela 4.7. Parâmetros cinéticos (modelo *shrinking core*) da reação de redução do TSO à base de níquel, utilizando 10% de H₂ como combustível, a diferentes temperaturas.

T (°C)	m	Modelo <i>Shrinking core</i>			Modelo Nucleação			Modelo Difusão		
		K	Desvio	R ²	K	Desvio	R ²	K	Desvio	R ²
800	0,932	0,0080	0,0002	0,9761	0,026	0,002	0,6754	0,0028	0,0002	0,8648
850	0,864	0,0101	0,0004	0,9665	0,036	0,003	0,7500	0,0032	0,0005	0,7730
900	0,838	0,0093	0,0006	0,9472	0,035	0,003	0,8354	0,0028	0,0005	0,7303
950	0,777	0,0099	0,0005	0,9559	0,036	0,001	0,7962	0,0031	0,0005	0,7568

K (s⁻¹): reação de ordem zero, independente da concentração dos reagentes.

A partir dos resultados observados na tabela 4.7, o modelo *shrinking core* apresenta boa correlação com os dados experimentais, apresentando coeficiente de correlação elevado (superior a 0,94) e o desvio associado à constante cinética foi inferior a 0,001. Já o modelo de nucleação não apresentou resultados satisfatórios, quando comparados ao modelo *shrinking core*. O modelo de difusão também não apresentou bons ajustes, entretanto, o valor de m encontrado foi menor que 1 para todas as temperaturas. Assim, processos de difusão também ocorrem, sendo limitante para a reação, o que justifica a escolha deste modelo para fins de comparação com o modelo de *shrinking core* que será feita mais adiante.

A Figura 4.13 apresenta a relação entre os dados experimentais e os calculados pelos modelos *shrinking core* e difusão para o TSO à base de níquel utilizando H₂ a 10% como combustível, a diferentes temperaturas.

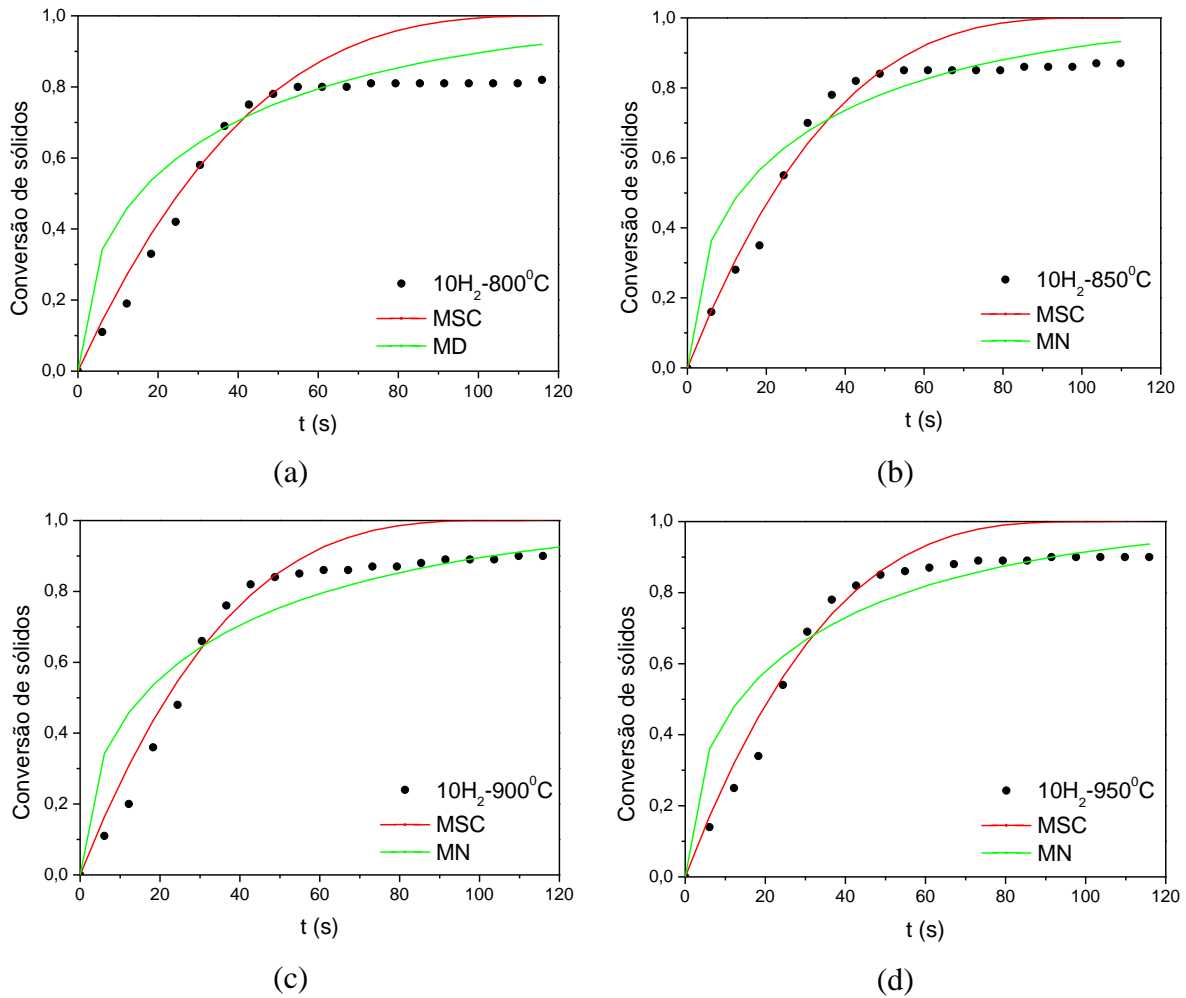


Figura 4.13. Conversão de sólidos na etapa de redução, do TSO à base de níquel, com H₂ a 10%, a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C. Modelo *shrinking core* (—), modelo de difusão (—) e dados experimentais de reatividade (•).

De acordo com a Figura 4.13, observa-se que o modelo *shrinking core* é adequado para descrever o comportamento da velocidade de reação de redução do TSO à base de níquel, com H₂ a 10% como combustível. Entretanto, a altas conversões (maiores que 0,8), o modelo não descreveu os dados experimentais. Isto pode estar associado ao fato de outro fenômeno passar a ser a resistência limitante, necessitando de um modelo combinado. Dueso *et al.* (2012), estudou a cinética das reações de redução do TSO à base de níquel, com H₂, e observaram que um modelo de encolhimento de núcleo (*shrinking core*) com a etapa controladora sendo a reação química, não descrevia os dados experimentais, sendo necessário um modelo que se combina as resistências de difusão e reação química, sendo esta última nos primeiros passos e a difusão em uma determinada conversão. Para melhorar a capacidade de previsão das curvas

experimentais, os autores consideraram o coeficiente de difusão da camada de produtos como sendo uma função da conversão. Observando o modelo de difusão presente na Figura 4.13, para todas as temperaturas estudadas, observa-se que este correlacionou mais satisfatoriamente os dados a altas conversões, quando comparado ao modelo *shrinking core*. Isto evidencia ainda mais a hipótese de que o processo é controlado por duas resistências, reação química na primeira etapa (conversões menores que 0,8) e difusão na segunda etapa (conversões maiores que 0,8).

A capacidade de transporte de oxigênio (R_{Oc}), que expressa a quantidade de oxigênio presente em forma de óxido metálico disponível para a reação de redução, foi calculada, através da Equação 4, obtendo valores de 0,032 para as temperaturas de 800 °C, 0,033 para a temperatura de 850 °C, e 0,035 para a temperatura 900 e 950 °C. Há uma diminuição no valor do R_{Oc} em relação ao valor teórico (0,039), evidenciando a diminuição da capacidade de redução completa do TSO.

A partir das constantes cinéticas obtidas para cada temperatura na reação de redução do TSO à base de níquel com 10% de H_2 , foi possível calcular os valores da energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A_0), através da Equação 15. A Figura 14, apresenta reta obtida pela linearização da Equação 15.

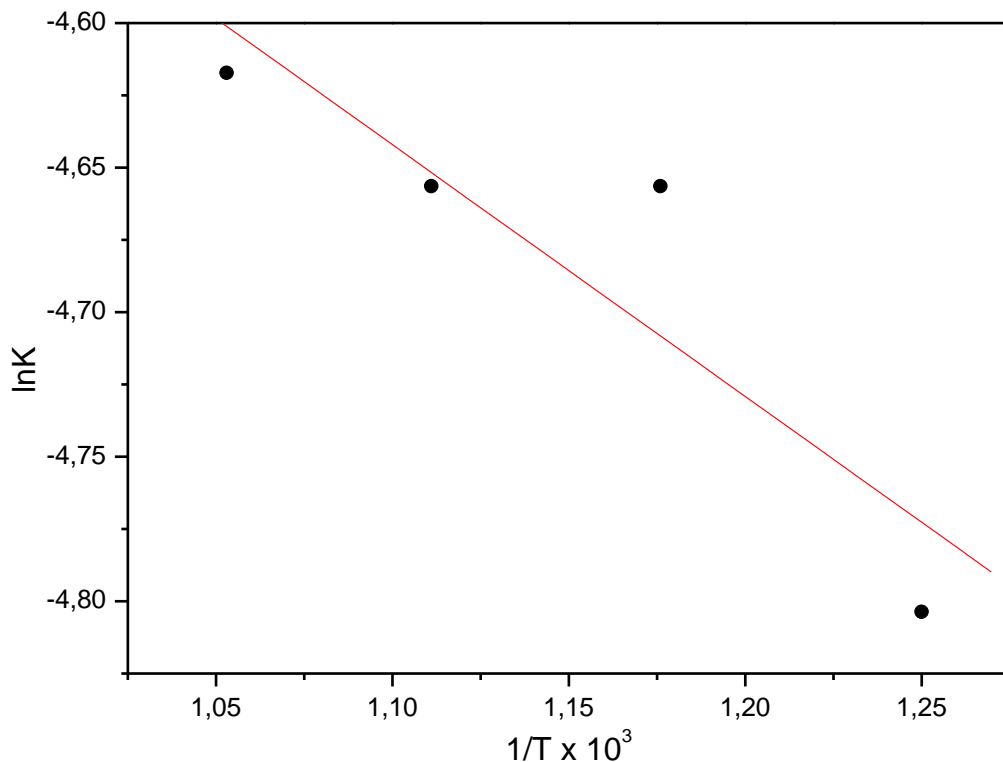


Figura 4.14. Linearização da equação de Arrhenius para a reação de redução do TSOs à base de níquel, a diferentes temperaturas, com H_2 a 10%.

Os valores foram obtidos, a partir da equação da reta, para a energia de ativação e o fator exponencial forma 7,24 kJ/mol e $2,21 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. O coeficiente de correlação da reta obtida foi de 0,89, o que é satisfatório, sendo possível utilizar os dados de E_a e A_0 , para determinar o valor da constante cinética a diferentes temperaturas, possibilitando a simulação de velocidade de conversão. A baixa energia de ativação mostra que a velocidade de reação não apresenta forte dependência com a temperatura. Isto também fica evidente ao se observar a Figura 4.6, onde percebe-se que com a variação de temperatura, não se tem uma variação na velocidade de reação, apenas na conversão de sólidos.

Abad *et al.* (2007a), utilizando o modelo *shrinking core*, que melhor correlacionou os dados experimentais, obtiveram valores de energia de ativação e fator pré-exponencial de 26 kJ/mol e $9,3 \times 10^{-3} \text{ mol}^{1-n} \text{ m}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$, respectivamente, para um TSO à base de níquel a 40% em massa utilizando H_2 como combustível. Os resultados não diferem muito dos encontrados neste trabalho, tendo em vista que foi utilizada uma maior concentração de níquel no suporte γ -alumina (40% e neste trabalho foi 18%). Dueso *et al.* (2012), utilizaram um TSO à base de níquel a 21% em massa, e estudaram sua velocidade de reação de redução, obtendo resultados semelhantes aos deste trabalho, sendo a energia de ativação de 5 kJ/mol e fator pré-exponencial de $1,5 \times 10^{-1} \text{ mol}^{1-n} \text{ m}^{3n-2} \text{ s}^{-1}$, utilizando um modelo combinado.

4.4. Análise termodinâmica

Além das análises de reatividade dos TSOs, é importante que seja feito um estudo termodinâmico para averiguar se o TSO é termodinamicamente estável e capaz de converter todo o reagente em produto.

A Figura 4.15 apresenta a análise termodinâmica através da constante de equilíbrio (K_{eq}) em função da temperatura para a reação de combustão do etanol.

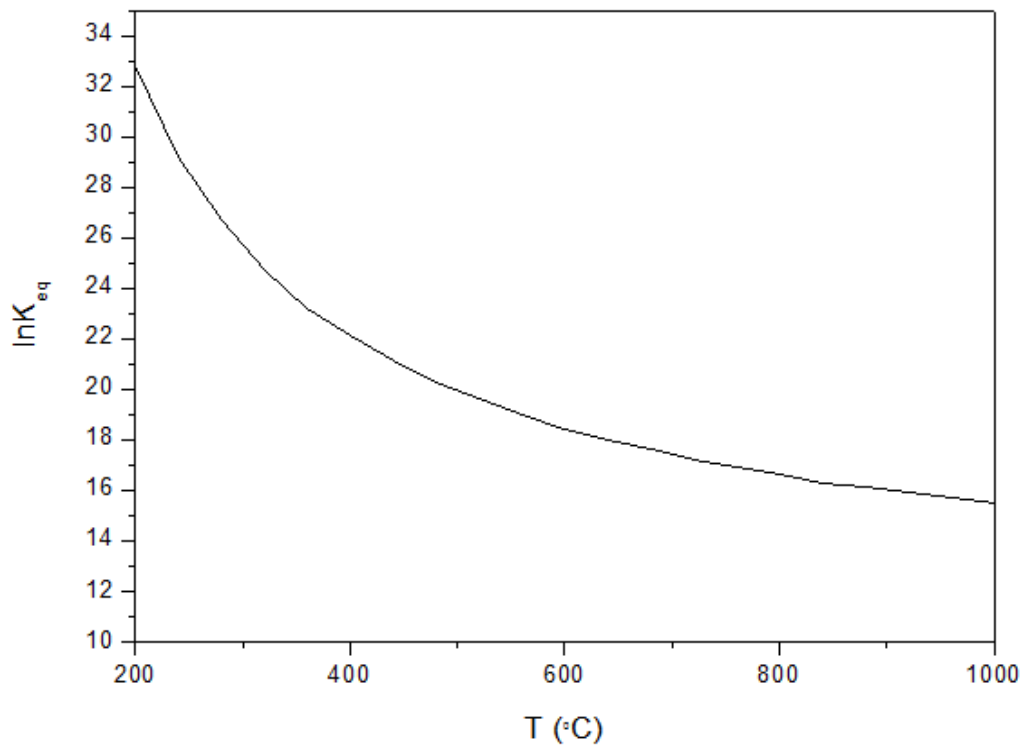


Figura 4.15. Constante de equilíbrio em função da temperatura para a reação de combustão do etanol utilizando TSO à base de cobre.

Observa-se, através da Figura 4.15, que valores altos da constante de equilíbrio ($\ln K_{eq} > 16$) foram obtidos para as temperaturas investigadas (200 a 1000 °C), mostrando que a conversão completa dos combustíveis foi obtida. Resultados semelhantes foram obtidos por Jerndal *et al.* (2006), utilizando CH_4 , H_2 e CO_2 como combustíveis. O aumento da temperatura provoca uma diminuição da constante de equilíbrio, porém altas temperaturas são necessárias, uma vez que a completa redução do TSO ocorre a altas temperaturas, como visto na redução a temperatura programada.

A Figura 4.16 apresenta uma análise termodinâmica da reação de combustão do etanol em termos de energia livre de Gibbs variando com a temperatura para o TSO à base de cobre.

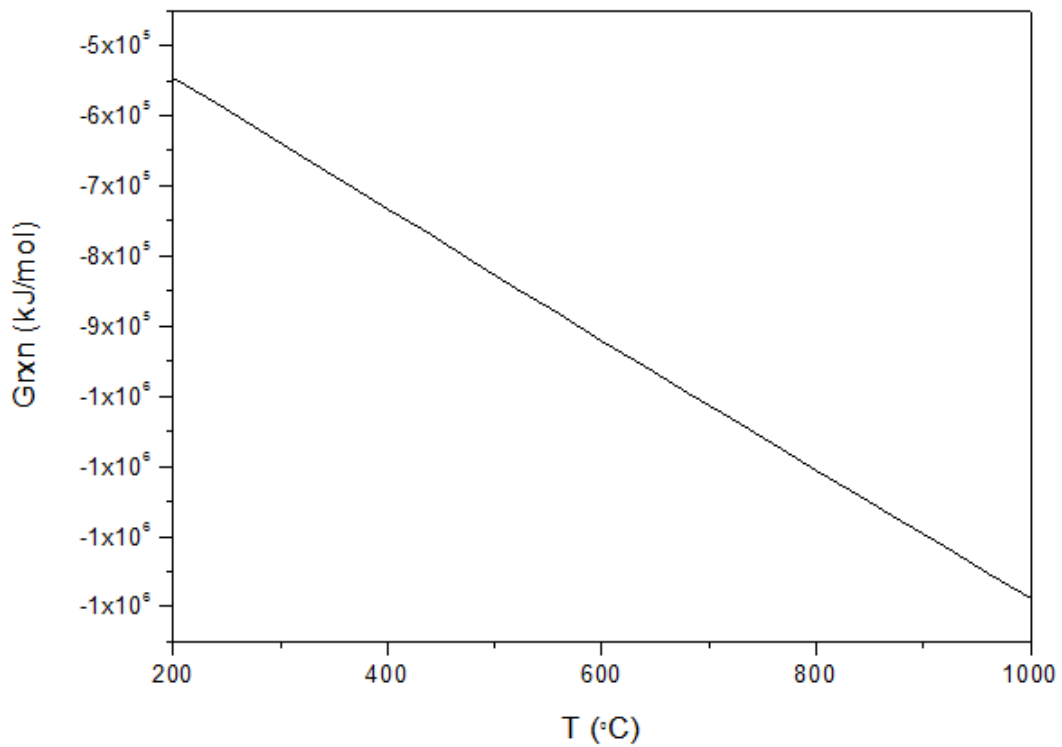


Figura 4.16. Variação da energia de Gibbs com a temperatura para a reação de combustão do etanol utilizando TSO à base de cobre.

A variação da energia de Gibbs, de acordo com a Figura 4.16, é mínima para as temperaturas relevantes (700 a 950 °C) para recirculação química para combustão, indicando que a reação de combustão ocorre de maneira espontânea.

Tendo em vista que o níquel é mais adequado para a recirculação química para reforma, uma análise termodinâmica em termos de constante de equilíbrio foi realizada para o sistema redox NiO/Ni.

A Figura 4.17 apresenta a análise termodinâmica através da constante de equilíbrio em função da temperatura para a reação de reforma dos combustíveis CH_4 e $CH_4 + H_2O$.

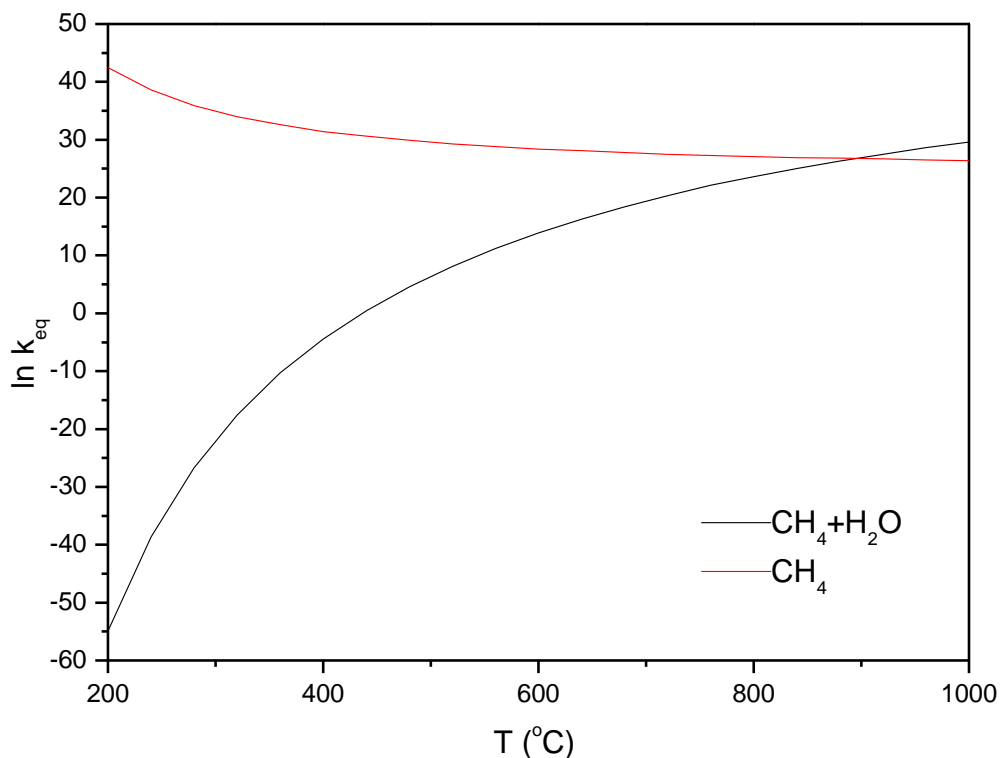


Figura 4.17. Constante de equilíbrio em função da temperatura para a reação de reforma dos gases CH₄ e CH₄ + H₂O utilizando TSO à base de níquel.

De acordo com a Figura 4.17, para a reforma do CH₄ utilizando TSO à base de níquel, foram encontradas altas constantes de equilíbrio ($\ln K_{eq} > 20$) para o processo, mostrando que a conversão praticamente completa do combustível em H₂ e CO é obtida.

A adição de H₂O ao CH₄ é de fundamental importância para evitar a formação de coque e desativação do TSO. A baixas temperaturas para recirculação química (< 500 °C), a constante de equilíbrio para a reforma do CH₄ + H₂O é muito pequena, mostrando que o equilíbrio se desloca a favor dos reagentes como pode ser visto na Figura 4.17. O aumento da temperatura favorece a formação dos produtos com o aumento da constante de equilíbrio. Na temperatura onde ocorre a RQR (950 °C) utilizando um TSO à base de níquel, elevada constante de equilíbrio é obtida indicando que a reação é favorável para a formação de H₂ e CO (produtos da reação).

A Figura 4.18 apresenta a análise termodinâmica através da variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura para a reação de reforma dos combustíveis CH₄ e CH₄ + H₂O.

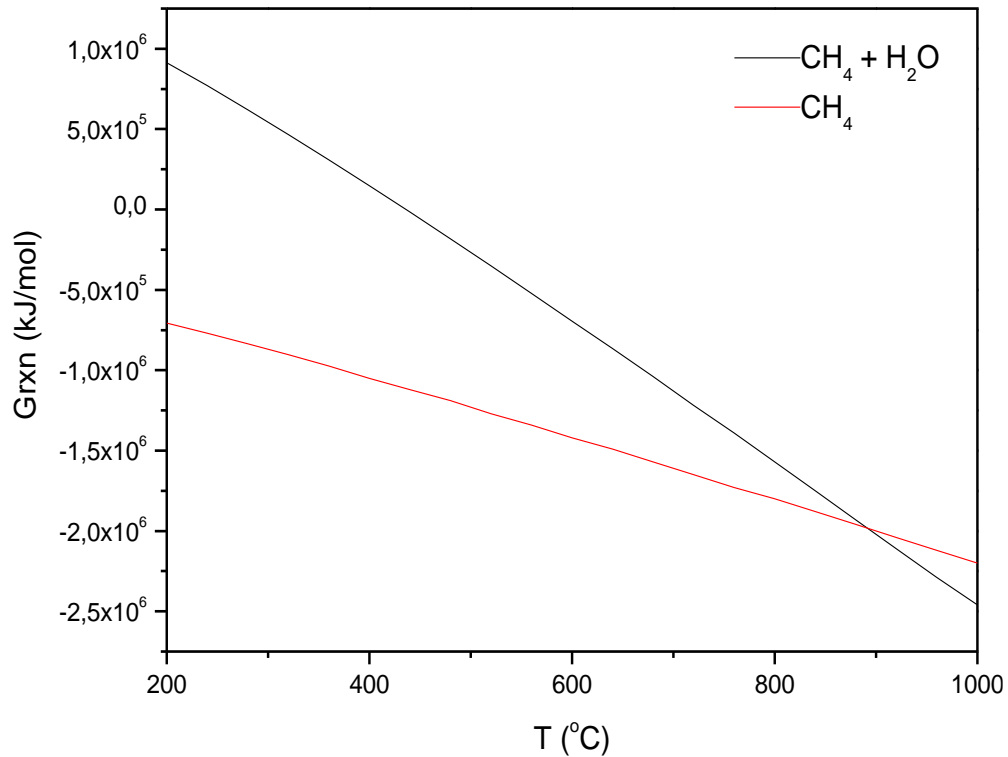


Figura 4.18. Variação da energia de Gibbs com a temperatura para a reação de reforma dos gases CH₄ e CH₄ + H₂O utilizando TSO à base de níquel.

Em relação a energia livre de Gibbs, apresentada na Figura 4.18, observa-se que o processo de reforma do metano com o TSO a base de níquel foi favorável termodinamicamente para toda a faixa de temperatura (200 a 1000 °C), ocorrendo de forma espontânea (ΔG negativo). Já para o processo de reforma do metano utilizando água, para temperaturas abaixo de 500 °C o processo não foi espontâneo, visto que a variação da energia livre de Gibbs foi positiva.

A razão a ser utilizada no processo de vapor d'água e combustível (S/C) também tem influência no deslocamento do equilíbrio. Sabe-se que altas razões de vapor d'água/carbono podem comprometer a fluidização no reator de combustão e deslocar o equilíbrio de forma indesejada. Nos processos clássicos de reforma, razões de 1 a 5 são indicadas (Proll *et al.*, 2010).

A Figura 4.19 apresenta uma relação entre a constante de equilíbrio com a razão vapor d'água/combustível (S/C).

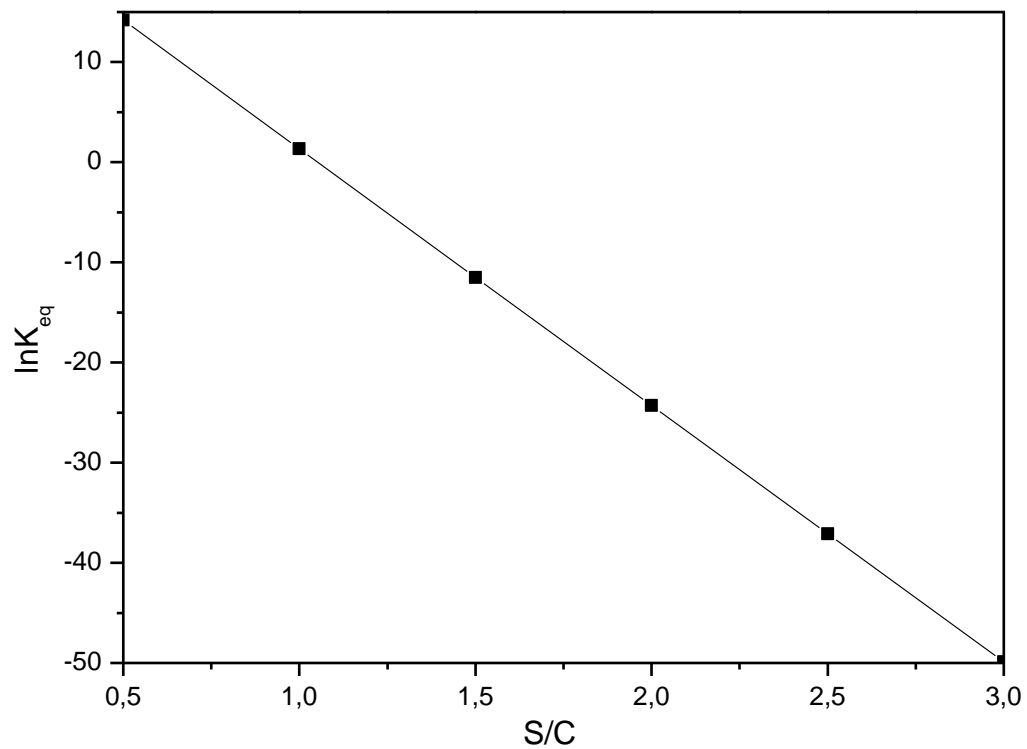


Figura 4.19. Relação da constante de equilíbrio com a razão S/C a 950 °C.

De acordo com a Figura 4.19, o aumento da razão (S/C) provoca o deslocamento do equilíbrio para a formação dos reagentes, evidenciada pela baixa constante de equilíbrio ($\ln K_{eq} < 0$) após uma razão S/C superior a 1. Isto se deve ao fato que mais oxigênio estaria sendo fornecido para a reação através da água, aumentando assim a razão de oxigênio/carbono, contribuindo para o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação dos reagentes.

Capítulo 5

Conclusão

5. CONCLUSÕES

Foi possível realizar o estudo dos TSOs à base de cobre e níquel, onde verificou-se que estes, são bastantes reativos para os combustíveis utilizados (etanol para cobre e hidrogênio, metano para o níquel), sendo aptos para uso em recirculação química para combustão e reforma.

A impregnação úmida por rotavapor foi eficaz na impregnação do metal ativo para o TSO à base de cobre a 5% e satisfatório para a concentração mássica de 10% com adição de cério no suporte. A perda de área superficial foi maior para os TSOs com maior porcentagem mássica de metal ativo, apresentando maior aglomeração no TSO. A temperatura de redução não sofreu mudanças quanto ao aumento da porcentagem de cobre, porém uma maior concentração provocou maior interação metal-suporte, apresentando 5 eventos na redução a temperatura programada (RTP). Alta temperatura de redução foi necessária para completa redução, em torno de 750 °C, estando de acordo com a literatura. Interação metal-suporte pode ser observada mediante os eventos 2, 3 e 4 na RTP. A adição de cério provocou uma maior distribuição do metal no suporte, promovendo uma maior reatividade ao TSO.

Os TSOs à base de cobre apresentaram alta reatividade quanto ao combustível etanol, atingindo conversão de 1. Menores concentrações de cobre no TSO, promoveu uma maior velocidade de reação. A adição de cério, melhorou o desempenho do TSO, em termos de velocidade de reação, onde observou-se uma conversão completa mais rápida e sem redução na velocidade no final da conversão.

O TSO à base de níquel foi bastante reativo, atingindo conversões altas, superiores a 0,8, para todos os combustíveis utilizados (hidrogênio e metano). O aumento da temperatura não provocou grandes mudanças na velocidade de reação, entretanto afetou positivamente a conversão de sólidos. Maiores temperaturas (900 e 950 °C) promoveram conversões próximas de 1.

Para os TSOs à base de cobre, o modelo de nucleação apresentou melhor correlação com os dados experimentais, quando a concentração de cobre no TSO foi baixa, já o modelo de *shrinking core* descreveu melhor os resultados para os TSOs com concentração de cobre mais elevada. Para o TSO à base de níquel, o modelo *shrinking core* correlacionou de forma satisfatória os dados experimentais. Entretanto, para conversões maiores que 0,8, o modelo de difusão apresentou melhor ajuste aos dados experimentais, evidenciando que o processo apresenta duas resistências, *i.e.*, reação química na fase inicial (conversões menores que 0,8) e difusão na fase final (conversões maiores que 0,8). Sendo assim, é possível realizar uma

simulação do comportamento da velocidade de reação dos TSOs, que está diretamente relacionada com a velocidade de circulação dos TSOs utilizada em uma planta de RQC e RQR, e inventários de sólidos. Uma baixa energia de ativação foi encontrada, mostrando a baixa dependência da velocidade de reação com a temperatura.

As constantes de equilíbrio obtidas para a faixa de temperatura trabalhada em uma planta de RQC e RQR (800 a 950 °C) para a reação de combustão do etanol e reforma de metano, respectivamente, indicaram que os óxidos de cobre e níquel foram termodinamicamente favoráveis, convertendo praticamente todo o combustível em CO₂ e H₂O na combustão e H₂ e CO na reforma. O aumento da razão S/C não favoreceu a formação dos produtos na reforma de metano, pois aumentou a razão oxigênio/carbono, deslocando o equilíbrio para formação dos reagentes. Razões de até 1 são recomendadas para os processos industriais de RQR.

Referências Bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, A.; ADÁNEZ, J.; DE DIEGO, L.F.; GAYÁN, P.; GARCÍA-LABIANO, F. Design of chemical-looping combustion systems using syngas and Application of Cu, Fe and Ni based oxygen carriers' reactivity. In: Proc. Int Conf on Coal Sci and Technol (ICCS&T). Nottingham, UK; 2007a.
- 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. *Efeito da adição de CeO₂ no catalizador Ni/Al₂O₃ aplicado as reações de reforma a vapor e com dióxido de carbono no metano*. 2007. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos.
- ADÁNEZ, J.; DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; ABAD, A.; PALACIOS, J.M. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy Fuels*, v. 18, p. 371–377, 2004.
- ADÁNEZ, J.; GAYÁN, P.; CELAYA, J.; DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; ABAD, A. Chemical looping combustion in a 10 kW prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion. *Ind Eng Chem Res*, v. 45, p. 6075-80, 2006a.
- ADÁNEZ, J.; DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; ABAD, A. **Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Transportador sólido de oxígeno de NiO/Al₂O₃ útil para el reformado de metano, procedimiento de obtención y sus aplicaciones**. CI. 2 324 852 B1. ES, 2006b.
- ADÁNEZ, J.; ABAD, A.; GARCIA-LABIANO, F.; GAYAN, P.; DE DIEGO, L.F. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming Technologies, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, p. 215-282, 2012.
- ARNOLD, C. **Process for the production of carbon monoxide and hydrogen**. UK Patent 636,206 (1950).
- AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *J. Chem. Phys.* v. 7, p. 1103, 1939.
- BARBOSA, R.D. *Influência dos parâmetros reacionais e da composição dos transportadores de oxigênio, aplicáveis aos processos de combustão e reforma do metano com recirculação química*. 2015. 126 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena.
- BRITISH PETROLEUM. BP Statistical review of world energy. P. 41, 2013. Disponível em < bp.com/statisticalreview>. Acesso em: 28 novembro 2015.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CARVALHO, F.C. *Transportadores sólidos de oxigênio à 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.
- CHUANG, S.Y.; DENNIS, J.S.; HAYHURST, A.N.; SCOTT, S.A. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Combust Flame*, v. 154, p. 109-121, 2008.
- CHO, P. Development and characterization of oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion. PhD Thesis. Göteborg, Sweden: Chalmers University of Technology, 2005.
- DE DIEGO, L.F.; 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.1749–57, 2004.
- DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; CELAYA, J.; PALACIOS, J.M.; ADÁNEZ, J. Operation of a 10 kWth chemical-looping combustor during 200 h with a CuO-Al₂O₃ oxygen carrier. *Fuel*, v. 86, p. 1036-1045, 2007.
- DE DIEGO, L.F.; 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.
- FAN, L.S. Chemical looping systems for fossil energy conversions. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc; 2010.
- FAN, L.S.; LI, F. Chemical looping technology and its fossil energy conversion application. *Industrial Engineering Chemistry Research*. V. 49, p.10200-10211, 2010.
- 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.
- GAYÁN, P.; ADÁNEZ-RUBIO, I.; ABAD, A.; DE DIEGO, L.F.; GARCÍA-LABIANO, F.; ADÁNEZ, J. Development of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping with oxygen uncoupling (CLOU) process. *Fuel*, v. 96, p. 226–238, 2012.
- HANCOCK, J.D.; SHARP, J.H. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 55, p. 74-77, 1972.
- HOSSAIN, M. M.; DE LASA, H. I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separation – a review. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 4433-4451, 2008.
- IPCC (International Panel on Climate Change), 2005: IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [METZ, B.; DAVIDSON, O.; CONINCK, H. C.; LOOS, M.; MEYER, L.

- A. (eds.]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.
- 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.
- ISHIDA, M.; JIN, H. A new advanced power-generation system using chemical looping combustion. *Energy*, v. 19, p. 415-422, 1994a.
- ISHIDA, M.; JIN, H. A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics. *J Chem Eng Jpn.* v. 27, p. 296-301, 1994b.
- J.D. Hancock, J.H. Sharp, *J. Am. Ceram. Soc.* v. 55, p. 74-77, 1972.
- JANDER, W. Reactions in the solid state at high temperatures, *Z. Anorg. Al/gem. Chem.*, v. 163, p. 1-30, 1927.
- JERNDAL, E.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Thermal analysis of chemical-looping combustion. *Chem Eng Res Des.* v. 84, p. 795-806, 2006.
- KALE, G.R.; KULKARNI, B.D.; BHARADWAJ, K.V.; Chemical looping reforming of ethanol for syngas generation: a theoretical investigation, *Int. J. Energy Res*, v. 37, p. 645–656, 2013.
- 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.
- LEION, H.; MATTISSON T, LYNGFELT A. Use of ores and industrial products as oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Energ Fuel*, v. 23, p. 2307-2315, 2009.
- LEWIS, W.K.; GILLILAND, E.R. Production of pure carbon dioxide. Patent 2665972, 1954.
- 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.
- MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Proceedings of the 2nd Nordic Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Göteborg, Sweden, 2001.
- MATTISSON, T.; ZAFAR, Q.; LYNGFELT, A.; GEVERT, B. Integrated hydrogen and power production from natural gas with CO₂ capture. In: *Proceedings of the 15th World Hydrogen Energy Conference*, Yokohama, Japan, 2004.
- MELO, F.; MORLANÉS, N.; Naphtha steam reforming for hydrogen production. *Catalysis Today*, p. 458–466, 2005.
- MENDES, A. C. L. Aplicação das Técnicas de Redução a Temperatura Programada (RTP) e Dessorção a Temperatura Programada de amônia (DTP NH₃) em Catalisadores de Níquel, 2012. Monografia (Conclusão do curso de Bacharelado em Química Tecnológica) – Departamento de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- MOLDENHAUER, P.; RYDEN, M.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Chemical-looping

- combustion and chemical-looping reforming of kerosene in a circulating fluidized-bed 300 W laboratory reactor, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 9, p. 1–9, 2012.
- ORTIZ, M.; DE DIEGO, L.F.; ABAD, A.; GARCÍA-LABIANO, F.; GAYÁN, P.; ADÁNEZ, J. Hydrogen production by auto-thermal chemical-looping reforming in a pressurized fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, p. 151–160, 2010.
- 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.
- PRITZKER; MARK, D. Shrinking-core model for systems with facile heterogeneous and homogeneous reactions. *Chem. Eng. Sci.* v. 51, p. 3631 – 3645, 1996.
- 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.
- PRÖLL, T.; KOLBITSCH, P.; BOLHÀR-NORDENKAMPF, J.; HOFBAUER, H. Chemical looping pilot plant results using a nickel-based oxygen carrier. *Oil & Gas Sci Technol*; v. 66, p. 173-180, 2011.
- RIAHI, K.; RUBIN, E.S.; TAYLOR, M.R.; SCHRATTENHOLZR, L.; HOUNSHELL, D. Technological learning for carbon capture and sequestration technologies. *Energy Economics*, v. 26 (4), p. 539-564, 2004.
- RICHTER, H.J.; KNOCHE, 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.
- RYDÉN, M. Hydrogen production with carbon dioxide capture by reforming of natural gas using chemical-looping technologies. Licentiate Thesis. Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2006a.
- RYDÉN, M.; LYNKFELT, A.; MATTISSON, T. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a continuously operating laboratory reactor. *Fuel*, v. 85, p. 1631–1641, 2006b.
- RYDÉN, M.; LYNKFELT, A.; MATTISSON, T.; DE CHEN, HOLMEN, A.; BJØRGUM, E. Novel oxygen-carrier materials for chemical-looping combustion and chemical-looping reforming; $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3\text{S}_{1-\delta}$ perovskites and mixed-metal oxides of NiO, Fe_2O_3 and Mn_3O_4 , *international journal of greenhouse gas control*, v. 2, p. 21 – 36, 2008.
- RYDÉN, M.; RAMOS, P. H_2 production with CO_2 capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO as CO_2 sorbent, *Fuel Processing Technology*, v. 96 p. 27–36, 2012.
- SANDLER, S.I. *Chemical Equilibrium Constant Calculation Program*. Dept. of Chemical Engineering, University of Delaware, Newark, de 19716 U.S.A., 2004.

- SEDOR, K; HOSSAIN, M.M; DE LASA, H.I. Reduction kinetics of fluidizable nickel-alumina oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Can J Chem Eng*; v. 86: p. 323-34, 2008.
- SILVA, E.M.F. *Materiais Estruturados à base de Níquel, Cobalto, Cobre e Manganês para Combustão de Metano por Recirculação Química*. 2014. 92f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), – Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- WANG, W. Thermodynamic investigation on hydrogen production via self-sufficient chemical looping reforming of glycerol (CLRG) using metal oxide oxygen carriers. *Journal of the Energy Institute*, v. 87, p. 152–162, 2014.
- WOLF, J.; ANHEDEN, M.; YAN, J. Performance analysis of combined cycles with chemical looping combustion for CO₂ capture. *Proceedings of the 18th Annual International Pittsburg Coal Conference, NewCastle, New South Wales, Australia*, p. 1122–1139, 2001.
- YAHOM, A.; POWELL, J.; PAVARAJARN, V.; ONBUDDHA, P.; CHAROJROCHKUL, S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; Simulation and thermodynamic analysis of chemical looping reforming and CO₂ enhanced chemical looping reforming, *chemical engineering research and design*, 2014.
- YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, v. 20, p. 14–27, 2008.
- ZAFAR, Q.; MATTISSON, T.; GEVERT, B. Integrated hydrogen and power production with CO₂ capture using chemical looping reforming—redox reactivity of particles of CuO, Mn₂O₃, NiO, and Fe₂O₃ using SiO₂ as a support. *Ind. Eng. Chem. Res*, v. 44, p. 3485–3498, 2005.

Anexos

ANEXO 1

A Figura A.1 apresenta a interface inicial do software Chemical Equilibrium Constant Program.

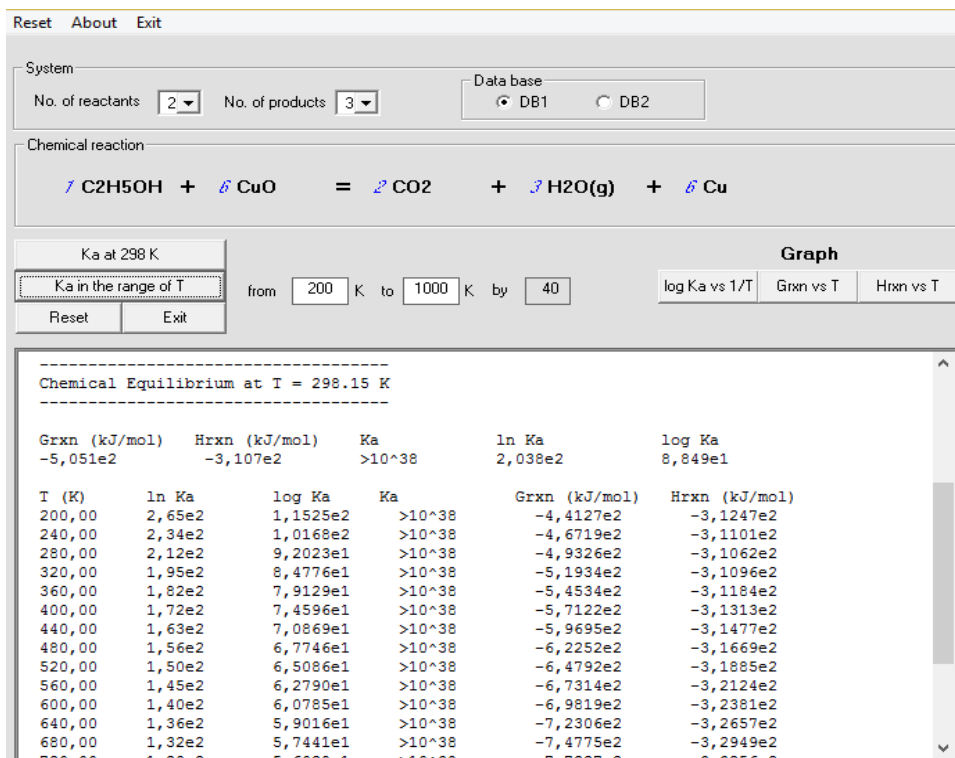


Figura A. 1. Painel principal do Chemical Equilibrium Constant Calculation Program.

ANEXO 2

A Tabela A1 apresenta os parâmetros utilizados nos cálculos da constante de equilíbrio, contidos no banco de dados do software Chemical Equilibrium Constant Calculation Program.

Tabela A.1. Parâmetros termodinâmicos

Espécie química	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	Z _c	ω	A	10 ³ B	10 ⁶ C	10 ⁹ D	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ)
H ₂	33	12,9	64,3	0,303	-0,21	27,14	9,274	-13,8	7,645	0	0
CH ₄	190,4	46	99,2	0,288	0,011	19,25	52,13	11,97	- 11,32	-74,9	-50,87
C ₂ H ₅ O	513,9	61,4	167,1	0,24	0,644	9,014	214,1	-83,9	1,373	-235	-168,4
H ₂ O	647,3	221,2	57,1	0,235	0,344	32,24	1,924	10,55	- 3,596	-242	-228,8
O ₂	154,6	50,4	73,4	0,288	0,025	28,11	-0,00368	17,46	- 10,65	0	0
CO	132,9	35	93,2	0,295	0,066	30,87	-12,85	27,89	- 12,72	-110,6	-137,4
CO ₂	304,1	73,8	93,9	0,274	0,239	19,8	73,44	- 56,02	17,15	-393,8	-394,6

ANEXO 3

A Figura A.2 apresenta os gráficos $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln t$, para obtenção do valor de m , representado pela inclinação da reta, para os diferentes TSOs à base de cobre.

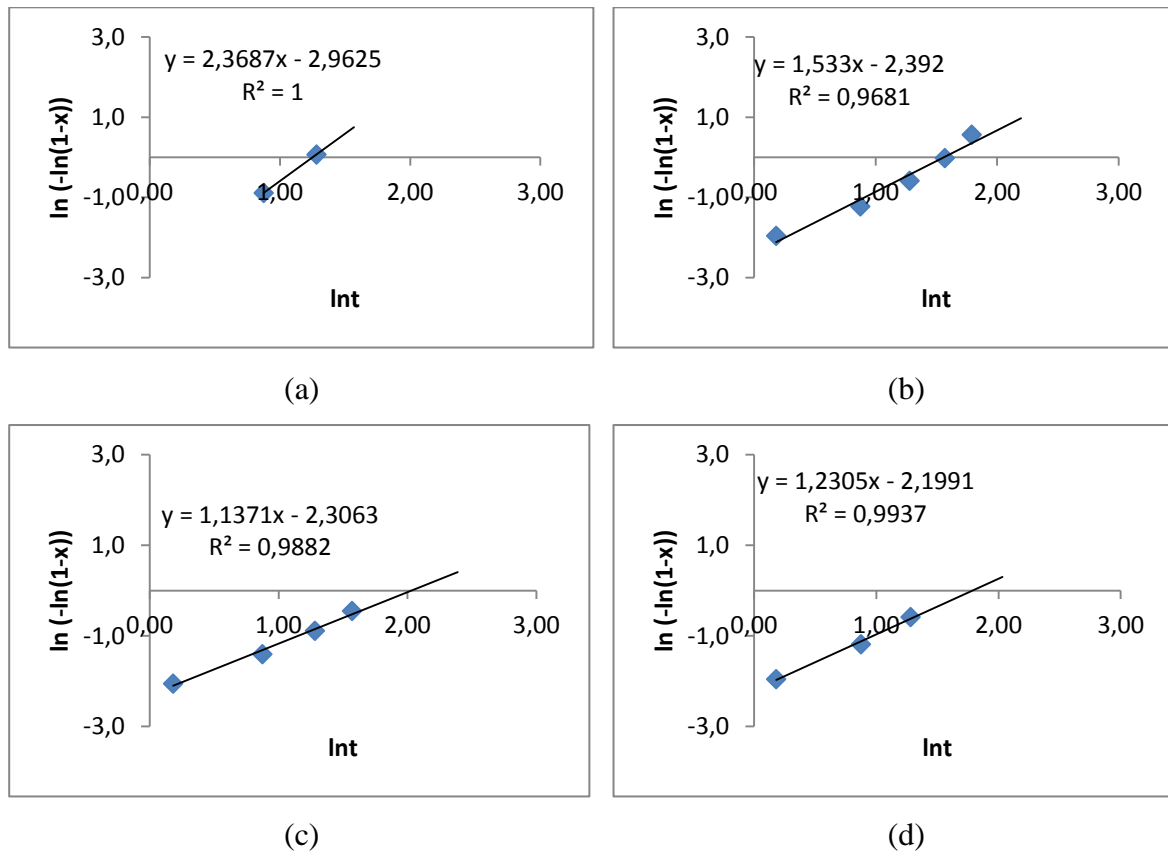


Figura A. 2. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ vs $\ln t$ para os diferentes TSOs à base de cobre: (a) 05Cu-R; (b) 10Cu-R; (c) 15Cu-R; (d) 10Cu/Ce-R.

ANEXO 4

A Figura A.3 apresenta os gráficos $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln t$, para obtenção do valor de m , representado pela inclinação da reta, para o TSO à base de níquel, com diferentes combustíveis.

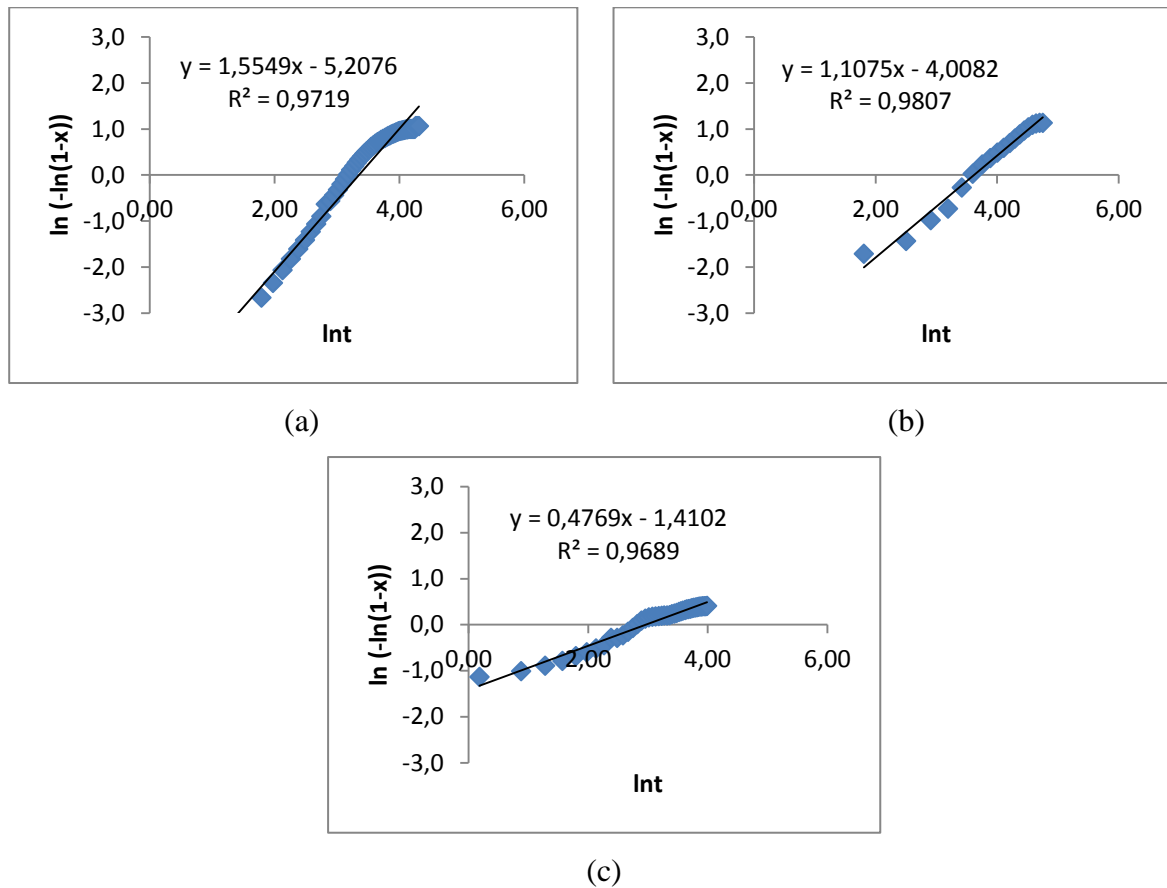


Figura A. 3. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ vs $\ln t$ para o TSO à base de níquel: (a) 18Ni-22H₂; (b) 18Ni-10CH₄; (c) 18Ni-10CH₄+20H₂O.

ANEXO 5

A Figura A.4 apresenta os gráficos $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln t$, para obtenção do valor de m , representado pela inclinação da reta, para o TSO à base de níquel, com hidrogênio como combustível, a diferentes temperaturas.

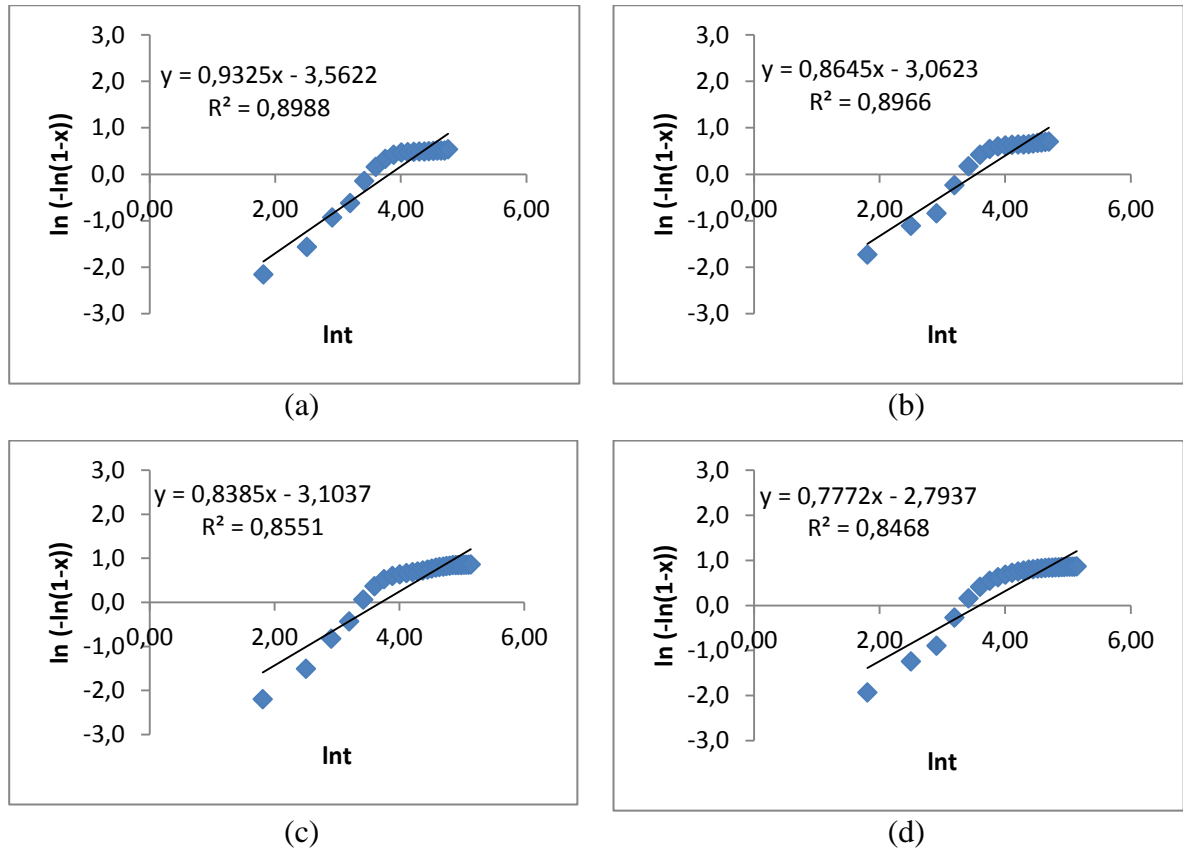


Figura A. 4. Gráfico $\ln(-\ln(1-x))$ vs $\ln t$ para o TSO à base de níquel, utilizando hidrogênio como combustível a diferentes temperaturas: (a) 800 °C; (b) 850 °C; (c) 900 °C; (d) 950 °C.