

# Reforma a vapor do biogás usando catalisadores de óxidos mistos Ni/Mg-La para produção de gás de síntese

*Gustavo Alves da Costa<sup>1</sup>, Vannia Cristina dos Santos<sup>2</sup>, Emerson Léo Schultz<sup>3</sup>, Itânia Pinheiro Soares<sup>4</sup>*

## Resumo

O biogás é uma mistura gasosa produzida a partir da digestão anaeróbia, processo biológico em que a matéria orgânica é degradada na ausência de oxigênio molecular. Composto majoritariamente por metano ( $\text{CH}_4$ ), esse gás, quando descartado na atmosfera causa inúmeros danos ao meio ambiente. Nesse sentido, novas alternativas ao uso do biogás têm sido estudadas, incluindo a reforma a vapor do biogás, obtendo-se o gás de síntese que pode ser usado para a geração de hidrogênio. O hidrogênio obtido de fontes renováveis, como o biogás, é considerado uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo investigar o uso de catalisadores de óxidos mistos à base de Ni/MgLa com diferentes razões de Mg/La na reação de reforma a vapor do biogás. Os resultados mostraram que o catalisador estruturado Ni<sub>10</sub>/1Mg<sub>5</sub>La-poroso apresentou maior conversão de metano e maior estabilidade no decorrer da reação.

**Palavras-chave:** biogás, hidrogênio, catalisadores.

## Introdução

Com o aumento da demanda energética e o declínio das reservas naturais, cresce a cada dia a necessidade de desenvolvimento de tecnologias utilizando novas fontes energéticas com a finalidade de reduzir o impacto ambiental causado pelo uso dos combustíveis fósseis.

O biogás, composto basicamente por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), é produzido por meio da decomposição anaeróbia da matéria orgânica proveniente de diversas fontes (resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, resíduos animais, lixo doméstico, resíduos industriais, esgoto, entre outras), e pode ser usado diretamente para a geração de energia elétrica, bem como fonte de energia para o aquecimento de instalações industriais e na secagem de grãos (na área agrícola) (NOYOLA et al., 2006; ALVES et al., 2013). Entretanto, a utilização direta do biogás apresenta alguns inconvenientes, como a presença de impurezas ( $\text{H}_2\text{S}$ , água e  $\text{NH}_3$ ) (ALONSO-VICARIO et al., 2010) e o elevado teor de  $\text{CO}_2$  na sua composição o que reduz o seu poder calorífico (FERREIRA, 2010). Diante disso, diversos estudos vêm sendo desenvolvidos

<sup>1</sup> Graduando em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, gustavo.alves@colaborador.embrapa.br.

<sup>2</sup> Química, doutora em Química, Embrapa Agroenergia, vannia.cristina@colaborador.embrapa.br

<sup>3</sup> Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, emerson.schultz@embrapa.br

<sup>4</sup> Química, doutora em Química Analítica, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

para converter o biogás em produtos de maior valor agregado e de maior aplicação, como o gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) Essa mistura gasosa pode ser aplicada na síntese *Fischer-Tropsch* (DIEHL; KHODAKOV, 2009; YATES; SATTERFIELD, 1991;) para obtenção de hidrocarbonetos, na obtenção de hidrogênio e na produção de metanol. O hidrogênio pode ser utilizado como combustível; em diversas aplicações na indústria e possui grande potencial para utilização em células a combustível (ANGELI et al., 2014; ZANOTELI et al., 2014). As principais reações para produção de hidrogênio a partir do biogás estão mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Principais reações para produção de hidrogênio a partir do metano.

Reação	$H_{298K}$ (KJ/mol)	Equação
Reforma a vapor	206	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$
Reforma com $CO_2$	247	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$
Oxidação parcial	-36	$CH_4 + 1/2O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$

Além dos processos citados, existe ainda a reforma autotérmica, que é a combinação da oxidação parcial com a reforma a vapor. Industrialmente, o hidrogênio tem sido produzido pela reforma a vapor do gás natural. Devido ao caráter endotérmico desse processo, há a necessidade de condições mais drásticas de temperatura, geralmente na faixa de 800 °C, o que tende a elevar os custos do processo (ZANOTELI et al., 2014). Outra forma de se produzir gás de síntese e, conseqüentemente, hidrogênio seria a partir da reforma do biogás. Para tanto, devem ser utilizados catalisadores que sejam ativos, estáveis em condições de fluxo, resistentes a depósitos de carbono e à temperatura, além de apresentarem baixo custo (ZANOTELI et al., 2014; QUIROGA; LUNA, 2010).

Catalisadores a base de níquel tem se mostrado bastante adequados na reação de reforma a vapor de hidrocarbonetos, por serem consideravelmente mais baratos e apresentarem atividade catalítica similar aos catalisadores à base de platina (Pt), ródio (Rh) e paládio (Pd) (ZHANG; VERYKIOS, 1996). Catalisadores de Ni em alumina tem sido utilizados comercialmente na reação de reforma a vapor do metano. No entanto, observam-se a indesejada formação de coque limitando a conversão do metano (SON et al., 2013). Para que os catalisadores a base de níquel sejam ativos nas reações é importante que as partículas de níquel estejam altamente dispersas na superfície de um suporte estável termicamente e com elevada área superficial e porosidade para facilitar o contato dos gases reagentes com os sítios ativos. Os suportes mais comumente investigados são baseados em misturas de óxidos de alumínio, silício, magnésio, lantânio, cálcio entre outros (NI et al., 2013). Os óxidos de Mg e La têm sido considerados uma excelente alternativa como suporte para a impregnação de espécies ativas de Ni, em virtude da basicidade do suporte e forte interação que tende a promover uma maior estabilidade em altas temperaturas (NI et al., 2013). Outra característica que pode aumentar a atividade catalítica de sólidos à base de Ni está relacionada com o tamanho das partículas. De maneira geral, quanto menor o tamanho das partículas de Ni maior a sua atividade catalítica. Um método simples e eficiente para a obtenção de partículas pequenas e altamente dispersas é por coimpregnação com aditivos orgânicos como o etilenoglicol (QIU et al., 2013).

Dessa forma, a utilização de sistemas catalíticos mais eficientes e/ou a otimização de desempenho em processos tradicionais são de fundamental importância para tornar o processo de reforma de biogás viável técnica e economicamente. Sendo assim, neste trabalho foi avaliado o desempenho de óxidos mistos de Ni/MgLa na reação de reforma a vapor do biogás para a produção de gás de síntese. Além disso, investigou-se a influência das propriedades texturais do suporte e dispersão das espécies ativas de Ni na superfície no desempenho catalítico.

## Materiais e Métodos

### Materiais utilizados

Nas reações foram utilizados: água destilada, gases (hidrogênio, metano, hélio, argônio e dióxido de carbono) de pureza 99,99%, carbeto de silício e óxidos mistos Ni-Mg-La [denominados Ni10/1Mg5La, Ni10/1Mg5La-EG (elilenoglicol)], Ni10/1Mg5La-poroso. Utilizou-se uma razão molar Mg:La de 1:5 e 10% de níquel em massa).

### Procedimento experimental para a reforma a vapor do biogás

Os óxidos mistos de Mg-La utilizados como suportes foram sintetizados segundo Podila et al. (2015) e calcinados a 500 °C por 4 horas (taxa de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup>). As espécies ativas de Ni foram depositadas na superfície do suporte por impregnação aquosa sem e com a adição do etilenoglicol levando à formação dos sólidos Ni10/1Mg5La e Ni10/1Mg5La-EG, respectivamente. Além disso, o sólido Ni10/1Mg5La-poroso foi preparado de maneira similar, porém com algumas modificações, na tentativa de promover a formação de um sólido estruturado. Substituiu-se a mistura de NaOH/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por NH<sub>4</sub>OH/NH<sub>4</sub>CO<sub>2</sub>. Além disso, adicionou-se na etapa de preparação do suporte o sólido de sílica mesoestruturado MCM-41, para atuar como uma *hard template*, sendo este removido após a formação do sólido por uma solução de NaOH a quente (ROMBI et al., 2016). As espécies ativas de Ni foram depositadas na superfície do suporte por impregnação aquosa à adição do etilenoglicol.

A reação de reforma a vapor do biogás foi realizada usando uma mistura de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para simular o biogás proveniente de dejetos suínos, com 70% de CH<sub>4</sub> (15,68 ml min<sup>-1</sup>) e 30% de CO<sub>2</sub> (6,72 ml min<sup>-1</sup>). Os testes de reforma a vapor foram realizados em um reator PID Eng&Tech Microactivity Effi de leito fixo de aço inoxidável com volume de 19,51 ml (D.I. de 9,1 mm, L = 300 mm) conectado a um cromatógrafo gasoso Shimadzu, GC-2014, com detector de condutividade térmica e colunas Carboxen 1000 e Porapak N. A temperatura das colunas foi programada para manter a 100 °C por 4 min, seguido por uma rampa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup> até 150 °C e mantendo por 5 min. Foram pesados 50 mg do catalisador e 50 mg de carbeto de silício (SiC). Em seguida, foram misturados e depositados no leito com uma camada de lã de quartzo colocada sobre um suporte de aço inoxidável para evitar o arraste da mistura de catalisador e SiC durante o experimento. O tempo de redução do catalisador e da reação foi respectivamente de 2 h e 6 h. A reação foi realizada a uma temperatura de 750 °C e à pressão atmosférica. A pressão foi controlada pela válvula de saída do reator, não havendo variação significativa no decorrer da reação. A análise foi feita com injeções periódicas (em intervalos de 30 min) de 1 µL do produto no cromatógrafo gasoso acoplado em linha com o reator.

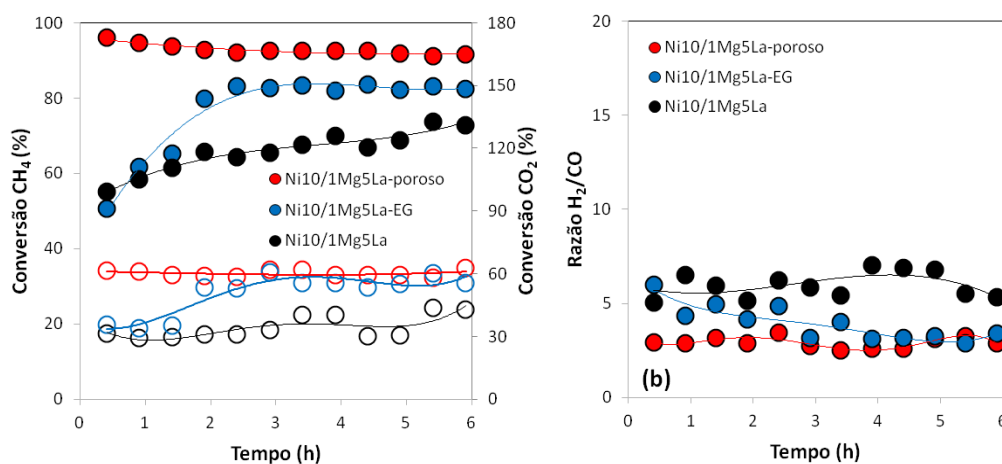
## Resultados e Discussão

A conversão do metano e do dióxido de carbono foi calculada pelas Equações 4 e 5, respectivamente.

$$\frac{(CH_4)_{entrada}}{(CH_4)_{saída}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$\frac{(CO_2)_{entrada}}{(CO_2)_{saída}} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:  $CH_4$ , entrada e  $CO_2$ , entrada significam a concentração do metano e do dióxido de carbono no reagente;  $CH_4$ , saída e  $CO_2$ , saída são a concentração do metano e do dióxido de carbono no produto.



**Figura 1.** (a) Conversão de  $CH_4$  e  $CO_2$ , (b) Razão  $H_2/CO$ , na reação de reforma a vapor utilizando os óxidos mistos Ni/MgLa como catalisadores.

Pode-se observar na Figura 1 (a) que todos os catalisadores foram ativos na reação de reforma a vapor do biogás alcançando conversões de  $CH_4$  superiores a 60%. A conversão do  $CO_2$  foi menor que a de  $CH_4$  (<40%), indicando maior ocorrência de reforma a vapor (Equação 1) que a reforma com  $CO_2$  (Equação 2). A adição de etilenoglicol na etapa de preparação dos catalisadores promoveu um aumento da atividade catalítica, se comparado ao sólido similar sem a adição do etilenoglicol Ni10/1Mg5La. No entanto, o catalisador Ni10/1Mg5La-EG, mesmo sendo superior ao Ni10/1Mg5La, levou aproximadamente 2 h para alcançar o máximo de conversão e estabilidade. O sólido estruturado Ni10/1Mg5La-poroso apresentou um desempenho ainda melhor, alcançando conversões próximas a 100% e estabilidade durante o decorrer da reação. Esse fato pode estar relacionado com as suas propriedades texturais, como a presença de elevada área superficial e porosidade, que pode ter facilitado a difusão dos reagentes e formação dos produtos, ou, ainda, promovido uma

melhor dispersão das espécies ativas de Ni na superfície, tornando-as mais disponíveis na superfície para atuarem na conversão do metano e formação do H<sub>2</sub> como produto.

Com relação à seletividade para a produção de H<sub>2</sub>, pode-se observar na Figura 1 (b) que todos os catalisadores apresentam seletividade para a formação de H<sub>2</sub>, com razões H<sub>2</sub>/CO acima de 2, comparáveis com catalisadores comerciais, que apresentam razões H<sub>2</sub>/CO na faixa de 2,0-2,5 (SON, et al. 2013; IZQUIERO et al., 2012).

## Conclusões

Os resultados da investigação dos catalisadores à base de óxidos mistos de Ni/MgLa na reação de reforma a vapor se mostraram bastante promissores, indicando potencial na sua utilização no processo de reforma do biogás. Observaram-se conversões de CH<sub>4</sub> próximas a 100% quando se utilizou um catalisador estruturado Ni<sub>10</sub>/1Mg<sub>5</sub>La-poroso. Os catalisadores se mostraram seletivos para a produção de H<sub>2</sub> com relação ao CO. Além disso, deve-se prosseguir com testes alterando parâmetros reacionais, por exemplo, tentando reduzir a temperatura de reação ou ainda a quantidade de vapor utilizada na reação, bem como modificações no catalisador para promover uma melhor dispersão das espécies ativas de Ni na superfície dos suportes.

## Agradecimentos

Este trabalho foi conduzido com financiamento do projeto Embrapa/Itaipu – Tecnologias para produção e uso de biogás e fertilizantes a partir do tratamento de dejetos animais no âmbito do plano ABC (BiogasFert, Cod SEG 02.12.08.004.00.00).

## Referências

- ALONSO-VICARIO, A.; OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GIL-RÍO, S.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C. A.; TORRECILLA-SORIA, J.; DOMÍNGUEZ, A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 100-107, 2010.
- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.
- ANGELI, S. D.; MONTELEONE, G.; GIACONIA, A.; LEMONIDOU, A. State-of-the-art catalysts for CH<sub>4</sub> steam reforming at low temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 5, p. 1979-1997, 2014.
- DIEHL, F.; KHODAKOV, A. Y. Promotion of Cobalt Fischer-Tropsch Catalysts with Noble Metals: a review. **Oil & Gas Science and Technology - Revue d'IFP Energies Nouvelles**, v. 64, n. 1, p. 11-24, 2009.
- FERREIRA, O. L. S. **Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO<sub>2</sub> e a vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP. Orientadora: Elisabete Moreira Assaf.
- NI, J.; CHEN, L.; LIN, J.; SHREYER, M. K.; WANG, Z.; KAWI, S. High performance of Mg-La mixed oxides supported Ni catalysts for dry reforming of methane: The effect of crystal structure. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 31, p. 13631-13642, 2013.
- NOYOLA, A.; MORGA-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNANDEZ, J. E. Treatment of Biogas Produced in Anaerobic Reactors for Domestic Wastewater: Odor Control and Energy/Resource Recovery. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 5, n. 1, p. 93-114, 2006.

PODILA, S.; ALHAMED, Y. A.; ALZHRANI, A. A.; PETROV, L. A. Hydrogen production by ammonia decomposition using Co catalyst supported on Mg mixed oxide systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 45, p. 15411-15422, 2015.

QIU, S. B.; ZHANG, X.; LIU, Q. Y.; WANG, T. J.; ZHANG, Q.; MA, L. L. A simple method to prepare highly active and dispersed Ni/MCM-41 catalysts by co-impregnation. **Catalysis Communication**, v. 42, p. 73-78, 2013.

QUIROGA, M. M. B.; LUNA, A. E. C. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 6052-6056, 2010.

ROMBI, E.; CUTRUFELLO, M. G.; ATZORI, L.; MONACI, R.; ARDU, A.; GAZZOLI, D.; DEIANA, P.; FERINO, I. CO methanation on Ni-Ce mixed oxides prepared by hard template method. **Applied Catalysis A: General**, v. 515, p. 144-153, 2016.

SON, I. Z.; LEE, S. J.; SOON, A.; ROH, H. S.; LEE, H. Steam treatment on Ni/-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134, p. 103-109, 2013.

YATES, I. C.; SATTERFIELD, C. N. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. **Energy and Fuels**, v. 5, n. 1, p. 168-173, 1991.

ZHANG, Z.; VERYKIOS, X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 1, p. 109-133, 1996.