

# Reforma a vapor de biogás usando catalisadores de óxidos mistos Ni-Mg-Al obtidos a partir de hidrotalcitas

*Itânia Pinheiro Soares<sup>1</sup>, Felipe Heimer Correia<sup>2</sup>, Isabela C. Curado<sup>3</sup>,  
Emerson Leo Schultz<sup>4</sup>*

## Resumo

Um dos gases que têm mais influência no atual cenário catastrófico referente ao aquecimento global é o metano. Após um período de 100 anos, uma quantidade emitida de metano é até 25 vezes mais poluente do que a mesma quantidade emitida de dióxido de carbono. Uma forma comum de emissão de metano é através do biogás, sendo necessário tratar este gás. A reforma a vapor do metano é uma das possíveis formas de se adaptar um processo existente para se utilizar o biogás. O processo consome o poluente metano e gera como produtos o hidrogênio e o monóxido de carbono. O presente trabalho teve como objetivo a avaliação do uso de catalisadores de óxidos mistos Ni-Mg-Al com diferentes teores de níquel na reforma a vapor de biogás. Os resultados mostraram que a conversão de metano ficou acima de 98% e a razão  $H_2/CO$  variou entre 2,64 e 3,47.

## Introdução

A problemática do aquecimento global é considerada como um dos maiores desafios a serem superados no século 21. Os níveis de emissão de gases do efeito estufa continuam crescendo ano após ano e um dos maiores desafios encontrados pelo mercado atual de energia é como se adaptar a uma crescente demanda pelo corte dessas emissões. É imperativo que as emissões de metano sejam reduzidas tendo em vista a previsão de um cenário catastrófico no futuro caso nada seja feito. As atuais consequências geradas pela poluição do ar, que já é a causa de 6,5 milhões de mortes prematuras no mundo, podem ser acentuadas

---

<sup>1</sup> Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

<sup>2</sup> Graduando em Engenharia de Energia, Universidade de Brasília, felippe.heimer@gmail.com

<sup>3</sup> Engenheira de Energia, Universidade de Brasília, isabelaccurado@gmail.com

<sup>4</sup> Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, emerson.schultz@embrapa.br

caso os níveis de emissões de poluentes não sejam reduzidos (ESTADOS UNIDOS, 2016; INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2016).

Uma das formas de emissão de metano é uma mistura gasosa conhecida como biogás, proveniente da decomposição da matéria orgânica em condições anaeróbias. Os principais componentes do biogás são metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O biogás é emitido em pântanos e aterros sanitários, bem como pode ser produzido em plantas de tratamento de esgotos, dejetos animais e efluentes industriais em equipamentos conhecidos como biodigestores (ALVES et al., 2013).

Dessa forma, o aproveitamento do biogás é um meio importante para reduzir as emissões de gases do efeito estufa. Apesar de poder ser empregado diretamente para gerar energia, o biogás tem grande potencial para gerar produtos de maior valor agregado, por processos de reforma, que darão origem ao gás de síntese (mistura de hidrogênio e monóxido de carbono). Os processos são adaptados dos já utilizados para a reforma do gás natural, já que este é composto principalmente de metano. O método que é amplamente considerado como mais eficiente na reforma do gás natural emprega temperaturas entre 800-1.000 °C e pressão entre 30-40 bar, e é denominado de reforma a vapor. Essa reação é apresentada na equação 1, e normalmente é seguida pela reação de deslocamento, mostrada na equação 2 (ALVES et al., 2013; BEUERDEN, 2004).



O principal fator que pode viabilizar a utilização do processo de reforma a vapor em grande escala é a escolha do catalisador. Os catalisadores à base de níquel são a alternativa mais utilizada atualmente na indústria para realização da reforma a vapor. Para maximizar o desempenho desse catalisador, acredita-se que seria ideal inserir um suporte ou alguma matriz em sua estrutura para melhorar a dispersão do níquel e diminuir a formação de carbono na sua superfície.

A hidrotalcita ( $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) é uma argila aniônica formada por lâminas duplas de hidróxido de magnésio e alumínio, que pode ser usada como catalisador, precursor ou suporte para o catalisador e já foi testada com bons

resultados na reação de reforma a vapor. Outros íons  $M^{2+}$  podem ser incorporados na estrutura da hidrotalcita desde que tenham raio iônico similar ao  $Mg^{2+}$ , que é o caso do  $Ni^{2+}$ , para formar compostos tipo hidrotalcita. Após a calcinação desses compostos, óxidos mistos são formados, os quais possuem alta área superficial específica e boa estabilidade térmica (VILLANUEVA, 2005).

Portanto, neste artigo pretende-se testar a efetividade da reforma a vapor utilizando como catalisador uma mistura de óxidos provenientes da hidrotalcita composta com níquel em diferentes concentrações, visando encontrar a concentração que apresenta melhores resultados experimentais e seja mais viável para uso em grande escala.

## 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-Al (denominados 5% NiMO550, 10% NiMO550 e 15% NiMO550 – óxidos mistos com teores de níquel 5%, 10% e 15%, respectivamente).

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

O biogás foi simulado pela mistura dos gases metano e dióxido de carbono. Os catalisadores utilizados foram sintetizados segundo Villanueva (2005) e calcinados a 550 °C. Os testes de reforma a vapor foram realizados em um reator PID Eng&Tech conectado a um cromatógrafo gasoso Shimadzu, GC-2014, com detector de condutividade térmica e coluna Carboxen 1000 a uma temperatura de 150 °C. Foram pesados 100 mg do catalisador e 100 mg de carbeto de silício (SiC), utilizado para homogeneizar a temperatura no leito catalítico, em balança analítica AB265-S/FACTDU, Mettler Toledo. Em seguida, foram misturados e depositados em um reator de leito fixo de Hastelloy, com uma camada de lã de quartzo colocada sobre um suporte de aço inox para evitar o arraste da mistura de catalisador e SiC durante o experimento. A reação durou 360 minutos, tendo sido realizada a uma temperatura de 750 °C e a pressão atmosférica. A análise foi feita com injeções periódicas (em intervalos de 30 minutos) de 1 uL do produto no cromatógrafo gasoso durante a reação.

## Resultados e discussão

A conversão do metano e do dióxido de carbono foi calculada conforme as equações 3 e 4:

$$\text{Conversão } CH_4 = \frac{(\%CH_{4,in} - \%CH_{4,out})}{\%CH_{4,in}} \times 100 \quad \text{eq. 3}$$

$$\text{Conversão } CO_2 = \frac{(\%CO_{2,in} - \%CO_{2,out})}{\%CO_{2,in}} \times 100 \quad \text{eq. 4}$$

em que:  $\%CH_{4,in}$  e  $\%CO_{2,in}$  é a concentração percentual do metano e do dióxido de carbono no reagente e  $\%CH_{4,out}$  e  $\%CO_{2,out}$  é a concentração percentual do metano e do dióxido de carbono no produto.

As seletividades dos produtos ( $H_2$  e  $CO$ ) foram calculadas de acordo com a eq. 5.

$$\text{Seletividade Produto } (H_2 \text{ ou } CO) = \frac{\% \text{ Produto } (\%H_2 \text{ ou } \%CO)}{\sum \text{Produtos } (\%H_2 + \%CO)} \times 100 \quad \text{eq. 5}$$

em que:  $\%H_2$  é a concentração percentual do hidrogênio,  $\%CO$  é a concentração percentual do monóxido de carbono obtida na análise cromatográfica. A seletividade de um produto representa a tendência que os reagentes têm para formar esse produto em relação ao total de produtos formados.

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 1.

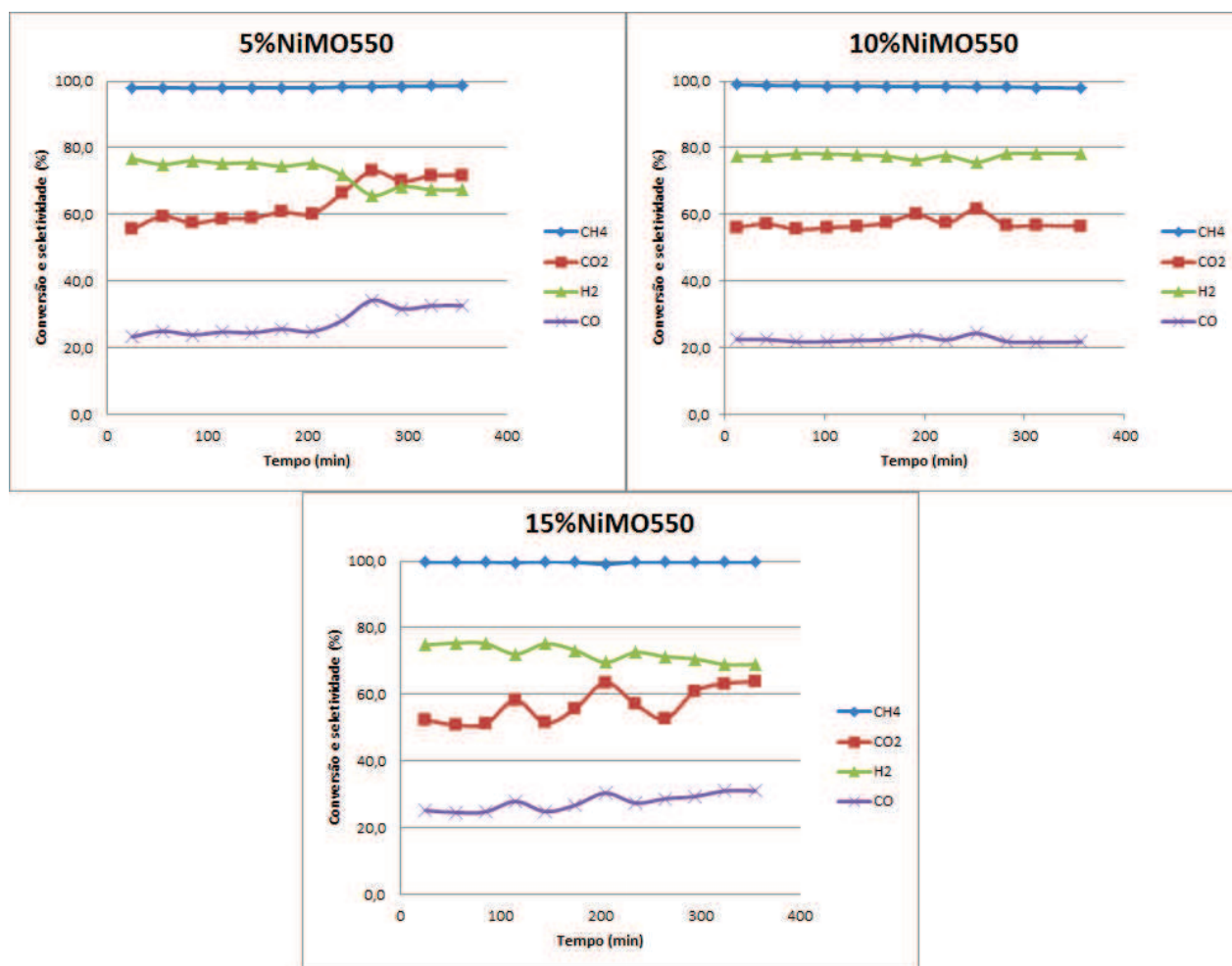
**Tabela 1.** Valores médios da conversão de metano, dióxido de carbono e razão  $H_2/CO$ .

Catalisador	$X_{CH_4}$ (%)	$X_{CO_2}$ (%)	Razão $H_2/CO$
5%NiMO550	98,2	63,6	2,69
10%NiMO550	98,4	57,3	3,47
15%NiMO550	99,7	56,8	2,64

Os resultados apresentados na Tabela 1 dizem respeito aos valores médios de conversão e razão  $H_2/CO$ , obtidos durante a reação. A conversão do metano foi ligeiramente maior com o catalisador 15%NiMO550, enquanto a conversão do dióxido de carbono foi maior com o 5%NiMO550. No entanto, considerando o hidrogênio como produto principal, a reação que apresentou maior razão  $H_2/CO$

foi a reação que utilizou catalisador com 10% de níquel. Uma maior razão  $H_2/CO$  é o resultado desejado, pois indica maior formação de hidrogênio após a reação, que é o produto com maior valor agregado.

Na Figura 1 são apresentados os valores de conversão para metano e dióxido de carbono, bem como os resultados de seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono ao longo de 360 minutos de reação.



**Figura 1.** Conversão e seletividade durante 360 minutos de reação.

Considerando a seletividade do hidrogênio, na reação com o catalisador 5%NiMO550 ocorreu diminuição por volta de 260 minutos, enquanto com 10%Ni a seletividade ficou mais estável durante todo o período da reação e com 15%Ni a seletividade oscilou entre 75% e 69%, com aparente declínio nos 100 minutos finais. Pode-se observar também que, quando a seletividade de  $H_2$  diminui, ocorre um aumento na conversão de  $CO_2$ , que possivelmente está relacionado com a diminuição na ocorrência da reação de deslocamento (eq. 2). Já considerando a

conversão de metano, esta se apresentou bem estável com todos os catalisadores testados, e esteve próxima de 100%.

## Conclusão

Os resultados da reforma utilizando os óxidos mistos se mostraram promissores, indicando potencial na sua utilização. A conversão de  $\text{CH}_4$  ficou acima de 98%, enquanto a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  ficou em torno de 3, que é um valor desejável. Além disso, deve-se prosseguir com testes alterando parâmetros reacionais, por exemplo, tentando diminuir a quantidade de vapor usada na reação, bem como com modificações no catalisador, como empregar outra temperatura de calcinação do catalisador.

## Apoio financeiro

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, Cód SEG 02.12.08.004.00.00).

## Referências

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**, Oxford, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

BEURDEN, P. van. **On the catalytic aspects of steam-methane reforming**: a literature survey. Petten: Energy research Centre of the Netherlands, 2004. Technical Report ECN-I--04-003. Disponível em: <<http://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/i04003.pdf>>. Acesso em: 30 ago. 2016.

ESTADOS UNIDOS. Environmental Protection Agency. **Overview of greenhouse gases**. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/ch4.html>>. Acesso em: 27 jul. 2016.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy and Air Pollution 2016 - World Energy Outlook Special Report**. Disponível em: <<http://www.worldenergyoutlook.org>>. Acesso em: 30 maio 2016.

VILLANUEVA, S. B. L. Preparação e caracterização de hidrotalcitas Mg/Al calcinadas e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol. 2005. 238 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, SP.