

Reforma seca de biogás usando óxidos mistos de Ni-Al e Co-Ni-Al para produção de gás de síntese

Jéssica de Souza Silva¹, André Luiz Alvarenga Marinho,² Fábio Bellot Noronha³
Grace Ferreira Ghesti⁴, Emerson Léo Schultz⁵, Itânia Pinheiro Soares⁶

Resumo

Catalisadores à base de óxidos mistos de cobalto (Co), níquel (Ni) e alumínio (Al) foram avaliados no processo de reforma seca de biogás. Os óxidos mistos foram preparados por coprecipitação, seguida pelas etapas de filtração, lavagem, secagem e calcinação. Foram utilizados os teores de cobalto de 0%, 5%, 10% e 15%. Todos os catalisadores sofreram desativação ao longo do tempo, e os catalisadores Ni-Al e 15Co-Ni-Al desativaram com 30 minutos de reação. A conversão inicial de metano (CH₄) foi de 78,4% e 90,9% para os óxidos com 5% e 10% de cobalto, respectivamente, ocorrendo redução significativa da conversão ao longo das 24 horas de reação. A conversão inicial de dióxido de carbono (CO₂) foi maior que a de CH₄, em virtude da ocorrência da reação reversa de deslocamento. Por isso, a razão H₂/CO foi menor que 1. Os resultados mostram que óxidos mistos Co-Ni-Al possuem potencial para aplicação na reforma seca de biogás, mas ajustes na formulação desses catalisadores se fazem necessários para aumentar a conversão e diminuir a sua desativação, tais como a adição de outros metais.

Palavras-chave: catalisadores. biogás. óxidos mistos.

Introdução

O biogás é obtido pela digestão anaeróbia de efluentes industriais, dejetos de animais e lodo de esgoto, constituído principalmente por metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂). O processo é realizado em equipamentos conhecidos como biodigestores. O CH₄ é um gás combustível e por isso o biogás é muito usado para geração de energia. No entanto, o biogás possui potencial para geração de produtos de maior valor agregado pela sua conversão em gás de síntese por processos de reforma. Esses processos incluem a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial e a reforma autotérmica (SAIMURA et al., 2017; LUNEAU et al., 2017). O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) que possui diversas

¹ Engenheira de energia, mestranda em Materiais de Integridade da Engenharia, Universidade de Brasília, jessica.souza.unb@gmail.com.

² Engenheiro químico, doutorando em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, andremarinho.eq@gmail.com.br

³ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, fabio.bellot@int.gov.br

⁴ Química, doutora em Química, Universidade de Brasília, grace@unb.br

⁵ Engenheiro químico, doutor em Engenharia química pela Universidade Federal de Santa Catarina, emerson.schultz@embrapa.br

⁶ Química, doutora em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais, itania.soares@embrapa.br

aplicações, como a produção de metanol, hidrogênio e hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (YANG et al., 2014; OLAH et al., 2013; SPATH; DAYTON, 2003). Além disso, o uso do gás de síntese em células a combustível também vem sendo estudado. Catalisadores à base de níquel, como Ni/Al₂O₃, são os mais empregados na reforma a vapor de metano, devido ao baixo custo e maior disponibilidade (SON et al., 2013). Cobalto é outro metal ativo para reações de reforma de metano, sendo que Co suportado em MgO apresenta considerável atividade para reforma seca de metano (RUCKENSTEIN; WANG, 2000; OMATA et al., 2004; BUDIMAN et al., 2012). Neste trabalho, catalisadores de Ni-Al e Co-Ni-Al foram preparados e usados na reforma seca de biogás.

Materiais e Métodos

Preparo dos Catalisadores

Hidróxidos duplos lamelares de Ni-Al e Co-Ni-Al foram preparados pelo método da coprecipitação. Foi utilizada razão $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ igual a 0,25 e teores de cobalto de 0%, 5%, 10% e 15%. Hidróxido de sódio foi usado como agente precipitante.

Foram preparadas duas soluções: Solução A contendo nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O), nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O - VETEC) e nitrato de alumínio nonaidratado (Al(NO₃)₃·9H₂O - Fluka Analytical), e a solução B contendo hidróxido de sódio (NaOH - VETEC) e carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃ - VETEC).

A solução A foi inserida numa bureta e adicionada à solução B em aproximadamente 2 mL min⁻¹, sob agitação de 750 rpm a 30 °C. Após a adição, a mistura continuou sob agitação por 30 minutos e posteriormente mantida em repouso por 21 horas. A suspensão obtida foi filtrada a vácuo e lavada para remover os íons Na⁺. Por fim, o sólido foi seco em estufa, a 110 °C por 18 horas, e moído e peneirado com granulometria <0,425 mm.

A calcinação da amostra foi realizada em mufla com a seguinte programação:

- Aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C, a uma taxa de 5 °C min⁻¹, mantendo essa temperatura por 1 hora.
- Aquecimento de 150 °C até 300 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, mantendo essa temperatura por 1 hora.
- Aquecimento de 300 °C até 750 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, mantendo essa temperatura por 2 horas.

Caracterização dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores foi determinada por meio de um espectrômetro da marca Shimadzu, modelo EDX-720, o qual assiste à faixa de elementos do sódio (₁₁Na) ao urânio (₉₂U), com tubos de raios X com alvo de ródio.

Análises termogravimétricas dos catalisadores após a reação de reforma seca do metano foram realizadas em um equipamento TA Instruments (SDT Q600). O procedimento consiste no aquecimento de 10 mg de amostra sob fluxo de ar da temperatura ambiente até 1000 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹, monitorando a variação de massa.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados na temperatura de 800 °C e pressão atmosférica, utilizando um reator de quartzo. A massa de catalisador utilizada nos experimentos foi de 20 mg, diluída em 30 mg de carvão de silício, evitando a formação de pontos quentes no leito catalítico.

Primeiramente, as amostras foram reduzidas in-situ da temperatura ambiente até 750 °C, sob taxa de 10 °C min⁻¹ e fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. Após o processo de redução ocorreu a purga do sistema por 30 minutos sob fluxo de N₂ (30 mL min⁻¹).

A mistura reacional foi composta por 50 mL min⁻¹ de CH₄ e 50 mL min⁻¹ de CO₂, totalizando 100 mL/min e razão molar CH₄/CO₂ igual a 1,0. O gás produzido no reator foi analisado em linha, utilizando um cromatógrafo Agilent 6890A, equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna Carboxen 1010 (Supelco).

A conversão dos reagentes (X_R) e a distribuição dos produtos (S_P) foram calculadas a partir das equações 1 e 2, respectivamente, sendo n_{Ri} o número de mols do reagente R na entrada do reator, n_{Rf} o número de mols do reagente R na saída do reator, n_p o número de mols do produto P formado e n_{total} a soma do número de mols dos produtos formados em base seca.

Resultados e Discussão

A composição química dos óxidos mistos com diferentes teores de Co está apresentada na Tabela 1. Os resultados de fluorescência de raios X mostram que os teores de Co estiveram um pouco abaixo dos valores nominais (Co: 5, 10, 15%).

A conversão inicial de metano e dióxido de carbono, bem como a razão H₂/CO, para os quatro catalisadores estudados, é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores.

Amostra	Composição Química			
	Co	Al ₂ O ₃	Ni	Al/(Al+Co+Ni)
NiAl	0	14,4	66,5	0,20
5CoNiAl	4,1	14,5	62,6	0,21
10CoNiAl	8,3	15,0	57,5	0,23
15CoNiAl	12,3	14,5	53,2	0,24

Tabela 2. Conversão inicial de metano, dióxido de carbono e razão inicial de H₂/CO

Catalisador	Conversão CH ₄ (%)	Conversão CO ₂ (%)	Razão H ₂ /CO
NiAl	83,3	84,6	0,95
5CoNiAl	78,4	81,3	0,94
10CoNiAl	90,9	92,5	0,97
15CoNiAl	95,0	95,1	0,98

Considerando os dados apresentados, poderíamos julgar que os catalisadores com 10% e 15% de cobalto seriam os mais promissores para a reforma. No entanto, esse perfil sofreu variação ao longo das 24 horas de monitoramento da reação. Os catalisadores Ni-Al e 15CoNiAl desativaram em 30 minutos de reação, ocorrendo bloqueio do leito catalítico.

Na Figura 1, são mostrados os dados da conversão de metano e dióxido de carbono e a seletividade para hidrogênio e monóxido de carbono durante a reforma seca do metano, utilizando os catalisadores com 5% e 10% de cobalto.

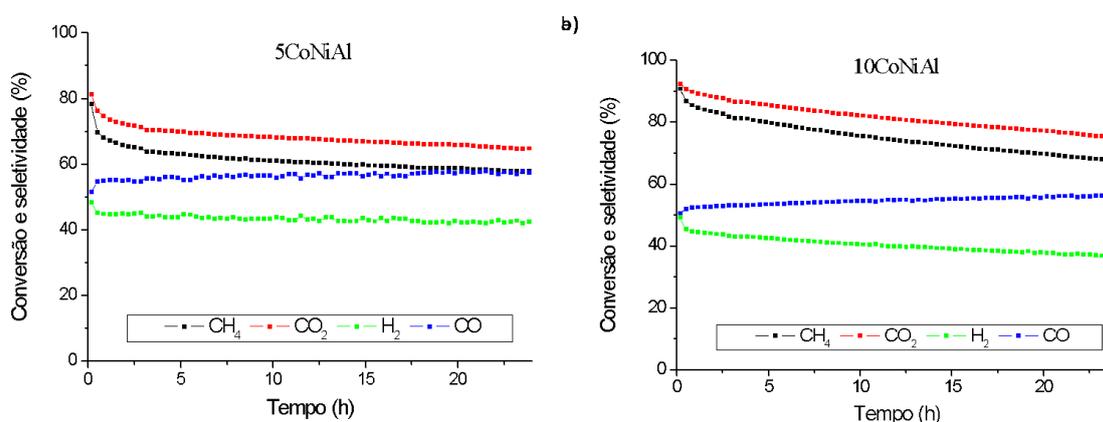


Figura 1. Conversão de metano e dióxido de carbono e seletividade de hidrogênio e monóxido de carbono obtidos na reforma seca do metano para os catalisadores a) 5CoNiAl e b) 10CoNiAl ($T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, Razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0$).

O aumento do teor de 5% para 10% de cobalto favoreceu o aumento da conversão inicial de reagentes, entretanto o mesmo perfil de desativação ao longo das 24 horas de reação é observado para ambos catalisadores. A razão H_2/CO decaiu conforme o catalisador foi desativando ao longo do teste de estabilidade. A conversão do CO_2 foi maior que a do metano, indicando a presença da reação reversa de deslocamento.

A Figura 2 apresenta as curvas de variação de massa em função da temperatura da análise termogravimétrica (TGA) e a termogravimetria derivada (DTG) dos resíduos de reação. Foram identificados picos de oxidação em torno de $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cerca de 830 K), associados a espécies mais estáveis de carbono, como carbono grafítico ou nanotubos de carbono de parede múltipla (KITIYANAN et al., 2000). A Tabela 3 mostra a quantidade de carbono formada ao longo da reação para os catalisadores 5CoNiAl e 10CoNiAl.

Tabela 3. Quantidade de carbono formada (determinada por meio das análises de ATG), após a reforma seca do metano a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Amostras	Taxa de formação de carbono ($\text{mgC}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
5CoNiAl	56,4
10CoNiAl	55,6

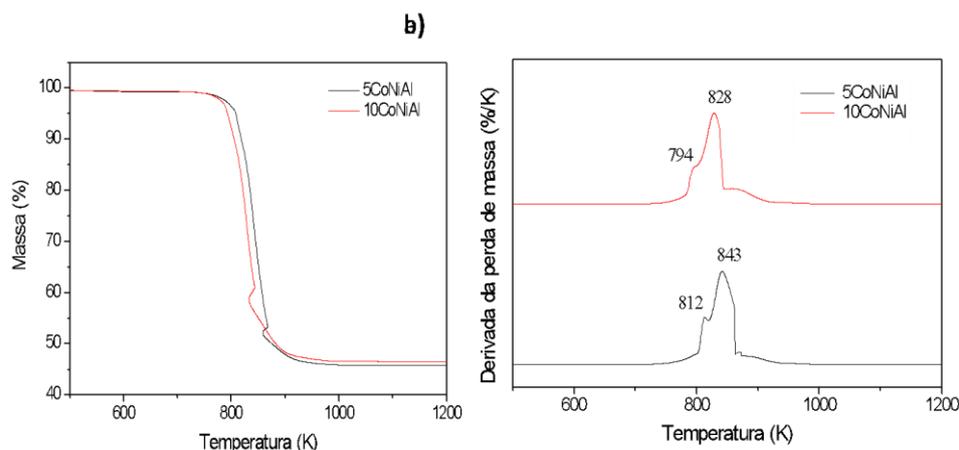


Figura 2. Curvas dos resíduos de reação a) ATG b) DTG.

Observa-se na Tabela 3 que os catalisadores, com 5% e 10% de cobalto apresentaram uma decomposição de carbono próxima, indicando, assim, que a desativação deve ocorrer na mesma magnitude.

Considerações Finais

A conversão inicial de metano foi de 78,4% e 90,9% para os óxidos mistos com 5% e 10% de cobalto, respectivamente. A conversão de CH_4 para esses catalisadores diminuiu durante as 24 h de reação, em decorrência da desativação dos catalisadores, provavelmente pela deposição de carbono, que apresentaram uma taxa de formação de carbono da ordem de $56 \text{ mgC g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. A conversão inicial de CO_2 foi maior que a de CH_4 , em virtude da ocorrência da reação reversa de deslocamento, resultando em uma razão H_2/CO menor que 1. Os catalisadores Ni-Al e 15CoNiAl desativaram em 30 minutos de reação, ocorrendo o bloqueio do leito catalítico. Os resultados indicam que ajustes na formulação dos óxidos mistos Co-Ni-Al devem ser realizados para torná-los mais ativos para reforma seca de biogás e diminuir a deposição de carbono, tais como a adição de outros metais.

Agradecimentos

À Embrapa e Itaipu – Projeto 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

BUDIMAN, A. W.; SONG, S.-H.; CHANG, T.-S.; SHIN, C.-H.; CHOI, M.-J. Dry reforming of methane over cobalt catalysts: a literature review of catalyst development. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 16, n. 4, p. 183-197, 2012.

KITIYANAN, B.; ALVAREZ, W. E.; HARWELL, J. H.; RESASCO, D. E. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of CO on bimetallic Co-Mo catalysts. **Chemical Physics Letters**, v. 317, n. 3-5, p. 497-503, 2000.

LUNEAU, M.; GIANOTTI, E.; MEUNIER, F. C.; MIRODATOS, C.; PUZENET, E.; SCHUURMAN, Y.; GUILHAUME, N. Deactivation mechanism of Ni supported on Mg-Al spinel during autothermal reforming of model biogas. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 203, p. 289-299, 2017.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; CZAUN, M.; PRAKASH, G. K. S. Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO+2H₂) for methanol and hydrocarbon synthesis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 2, p. 648-650, 2013.

OMATA, K.; NUKUI, N.; HOTTAIS, T.; YAMADA, M. Cobalt-magnesia catalyst by oxalate co-precipitation method for dry reforming of methane under pressure. **Catalysis Communications**, v. 5, n. 2, p. 771-775, 2004.

SAIMURA, A.; SHIRATORI, Y.; KITAOKA, T. Dual-layered paper-structured catalysts for sequential desulfurization and methane-steam reforming of simulated biogas containing hydrogen sulfide. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 1, p. 314-325, 2017.

SON, I. H.; LEE, S. J.; SOON, A.; ROH, H.-S.; LEE, H. Steam treatment on Ni/γ-Al₂O₃ for enhanced carbon resistance in combined steam and carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134-135, p. 103-109, 2013.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. **Preliminary screening: technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas**. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2003. Disponível em: <<http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf>>. Acesso em: abr. 2014.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Effect of calcination conditions on the species formed and reduction behavior of the cobalt-magnesia catalysts. **Catalysis Letters**, v. 70, n. 1-2, p. 15-21, 2000.

YANG, L.; GE, X.; WAN, C.; YU, F.; LI, Y. Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 1133-1152, 2014.