

**ÓXIDOS MISTOS OBTIDOS DE COMPOSTOS TIPO HIDROTALCITA CONTENDO  
METAIS DE TERRAS RARAS E SEU USO NA REFORMA A VAPOR DE BIOGÁS**

**Emerson L. Schultz<sup>a,\*</sup>, João V. N. Correia<sup>b</sup>, Pedro J. S. Correa<sup>b</sup>, Leonardo F. Valadares<sup>a</sup>, Itânia P. Soares<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Embrapa Agroenergia, Brasília - DF, Brasil*

<sup>b</sup> *Universidade de Brasília, Brasília – DF, Brasil*

\*E-mail: [emerson.schultz@embrapa.br](mailto:emerson.schultz@embrapa.br)

**Resumo**

O biogás é uma mistura gasosa, contendo principalmente metano (CH<sub>4</sub>) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), que pode ser usada para produção de gás de síntese, por processos de reforma. O gás de síntese, por sua vez, é usado para obtenção de hidrogênio, metanol e hidrocarbonetos líquidos. Óxidos mistos NiMgAl contendo praseodímio (NiMgAlPr) e gadolínio (NiMgAlGd) foram preparados e usados na reforma a vapor de biogás simulado. Estes catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios X (FRX), difração de raios X e adsorção de nitrogênio. Os teores de níquel dos óxidos mistos obtidos por FRX foram maiores que os valores calculados. As áreas superficiais BET variaram entre 163-167 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. As conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> na reforma a vapor de biogás simulado obtidas foram em torno de 97% e 58%, respectivamente, mostrando que estes catalisadores são promissores para reforma de biogás. A razão molar de H<sub>2</sub>/CO foi próxima de três, indicando que o processo é mais apropriado para produção de hidrogênio.

**Palavras chave:** biogás, reforma a vapor, óxidos mistos, níquel. Desejo enviar o trabalho para o volume especial dedicado à CICAT 2020.

**Abstract**

Biogas is gaseous mixture containing methane (CH<sub>4</sub>) and carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) that can be used for the production of synthesis gas by reforming processes. Synthesis gas is used for the production of hydrogen, methanol and liquid hydrocarbons. Mixed oxides NiMgAl containing praseodymium (NiMgAlPr) and gadolinium (NiMgAlGd) were prepared and used in steam reforming of simulated biogas. These catalysts were characterized by X ray fluorescence (XRF), X ray diffraction (XRD) and nitrogen adsorption. The nickel content of the mixed oxides obtained by XRF were higher than the calculated values. The BET surface area are between 163-167 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. The conversions of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> obtained in the steam reforming of simulated biogas were around 97% and 58%, respectively, showing that these catalysts are promising for biogas reforming. The molar ratio of H<sub>2</sub>/CO obtained was around three, indicating that the process is more appropriated for the production of hydrogen.

**Keywords:** biogas, steam reforming, mixed oxides, nickel.

*Após as palavras-chave, você deve indicar claramente se deseja enviar seu trabalho ao volume especial dedicado à CICAT 2020 em qualquer uma das revistas internacionais: Catalysis Today ou Topics in Catalysis, caso os revisores e o comitê científico selecionem seu trabalho*

## 1. Introdução

Biogás é uma mistura gasosa constituída, principalmente, por metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), sendo obtida por meio da digestão anaeróbia de materiais orgânicos, como, por exemplo, dejetos animais, resíduos de alimentos e agrícolas e efluentes industriais [1].

Processos de reforma convertem o biogás em gás de síntese, que é uma outra mistura gasosa, contendo hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ). Dentre estes processos está a reforma a vapor, aplicada industrialmente ao gás natural [2].

Catalisadores a base de níquel são usados nos processos de reforma, devido ao baixo custo e disponibilidade [2]. Estes catalisadores podem ser preparados a partir de compostos tipo hidrotalcita. A adição de promotores, como metais de terras raras, diminui a desativação do catalisador pela deposição de carbono [3].

No presente trabalho, catalisadores obtidos de precursores tipo hidrotalcita NiMgAl com metais de terras raras, praseodímio (Pr) e gadolínio (Gd) foram preparados, caracterizados e empregados na reforma a vapor de biogás simulado.

## 2. Experimental

Compostos tipo hidrotalcita foram preparados por coprecipitação a pH variável de soluções aquosas de nitratos de Ni, Mg, Al, Pr e/ou Gd e de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH. A calcinação a  $750^\circ\text{C}$  destes compostos resultou em óxidos mistos (OM) NiMgAlX (X = Pr ou Gd) com 15% de níquel e 1% de Pr ou Gd.

Os OM foram caracterizados por fluorescência de raios X (Panalytical), difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio líquido e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Testes de reforma a vapor de biogás simulado foram realizados em um reator de leito fixo, da marca PID Eng&Tech, na temperatura de  $750^\circ\text{C}$  e pressão atmosférica, utilizando 20 mg de OM misturado com 20 mg de carbeto de silício, por um período 24 h. O biogás foi simulado usando razão molar  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  de 2,33:1 (70/30%). A razão vapor/carbono (S/C) de 3,2 foi usada nos testes.

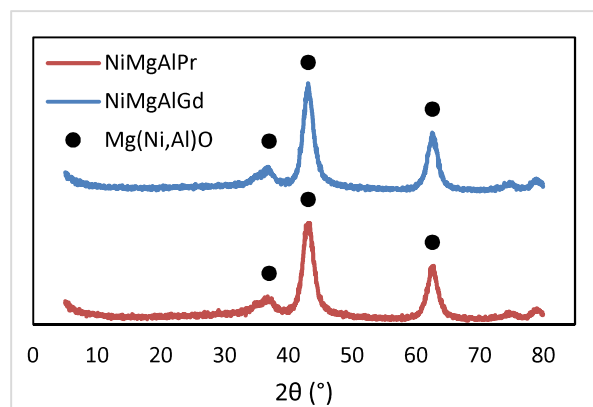
## 3. Resultados e discussão

Os teores de Ni, Pr e Gd dos OM são apresentados na Tabela 1. Os teores de níquel estão acima dos teores nominais. Isto pode ter ocorrido devido à lavagem da lama com água destilada levemente ácida durante o preparo, causando a dissolução seletiva de compostos de magnésio [4].

**Tabela 1.** Teores de Ni, Gd e Pr dos OM.

| Óxido misto (OM) | Metal (% massa) |     |     |
|------------------|-----------------|-----|-----|
|                  | Ni              | Pr  | Gd  |
| NiMgAlPr         | 17,8            | 1,1 | --- |
| NiMgAlGd         | 18,5            | --- | 1,0 |

Os difratogramas dos OM NiMgAlX são apresentados na Figura 1. Os picos em torno de  $44^\circ$  e  $63^\circ$  correspondem à solução sólida NiO-MgO. O alumínio foi inserido na rede cristalina dos óxidos mistos, pois fases cristalinas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  não foram formadas [5].

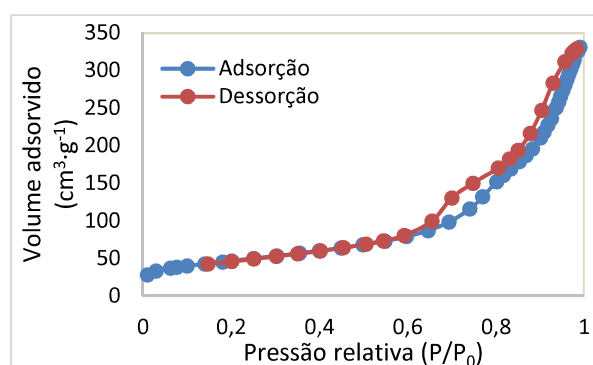


**Figura 1.** Difratogramas dos OM.

A partir da adsorção de nitrogênio foram obtidas isotermas de adsorção (Figura 2), área superficial BET (AS), volume e diâmetro dos poros (VP e DP) (Tabela 2).

**Tabela 2.** Propriedades da estrutura porosa dos OM NiMgAlX.

| OM       | AS ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | VP ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) | DP (nm) |
|----------|---------------------------------------|--|---------|
| NiMgAlPr | 163,2                                 | 0,50                                   | 9,0     |
| NiMgAlGd | 167,5                                 | 0,52                                   | 10,1    |

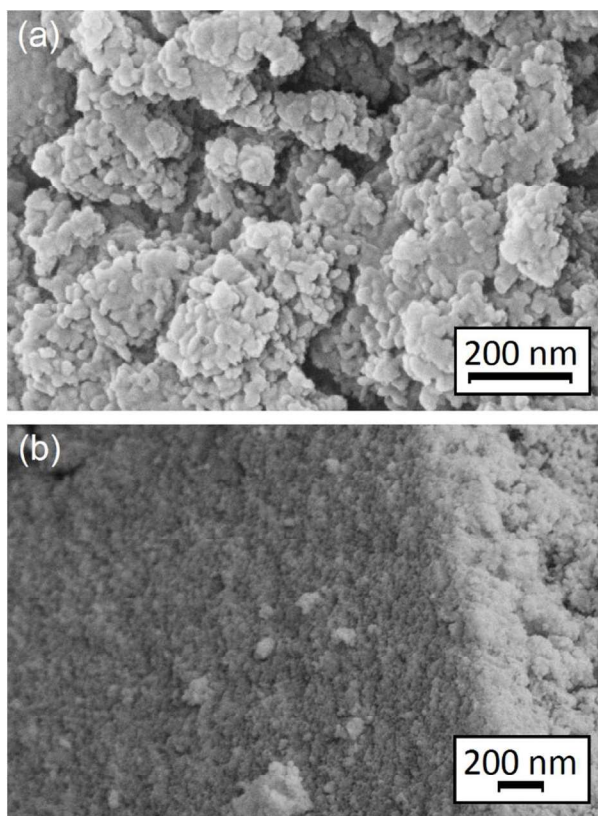


**Figura 2.** Isoterma de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  do OM NiMgAlGd.

O OM NiMgAlGd apresentou isoterma do tipo IV, conforme classificação da IUPAC, indicando a

presença de mesoporos. As áreas superficiais BET dos óxidos mistos variaram entre 163-167 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, valores próximos dos encontrados na literatura, para este tipo de compostos. O volume dos poros dos catalisadores variou entre 0,50-0,52 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, enquanto o diâmetro dos poros apresentou valores entre 9,0-10,1 nm. Estes valores também estão próximos dos encontrados na literatura [5, 6].

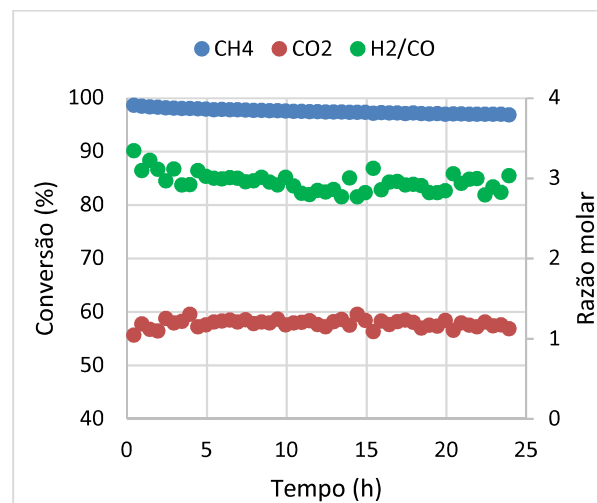
A Figura 3 apresenta imagens de MEV das superfícies dos catalisadores mostrando a natureza porosa desses materiais na escala nanométrica. Os catalisadores são formados por partículas constituída de grânulos pequenos. Os grãos possuem forma redonda e não são perfeitamente esféricos, como consequência da sua estrutura cristalina. A morfologia destes catalisadores sugere que eles possuem uma estrutura porosa contínua. As amostras são constituídas de uma rede tridimensional de material cerâmico frágil. As amostras apresentam as seguintes distribuição do tamanho do grão: NiMgAlPr (Figura 3a) = 22.6 ± 6.6 nm, e NiMgAlGd (Figura 3b) = 21.1 ± 6.7 nm. 100 grãos foram medidos em cada imagem da Figura 3.



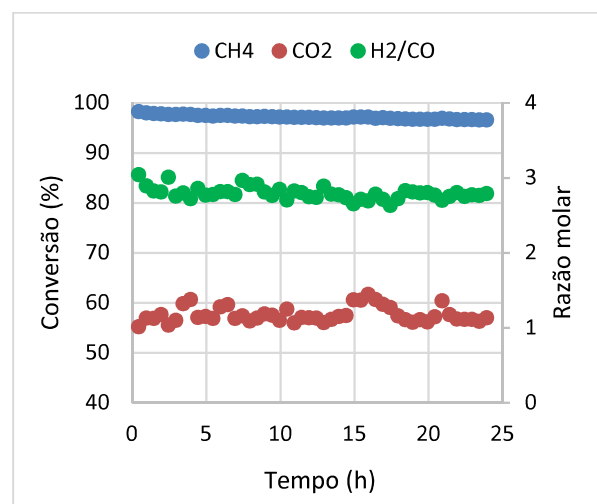
**Figura 3.** Imagens MEV: (a) NiMgAlPr e (b) NiMgAlGd.

Os resultados da reforma a vapor de biogás simulado para o OM NiMgAlPr estão na Figura 4, enquanto para o OM NiMgAlGd estão na Figura 5.

Na Tabela 3 estão os valores médios da conversão de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> e da razão molar H<sub>2</sub>/CO para os dois OM.



**Figura 4.** Conversão de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub>, e razão molar H<sub>2</sub>/CO, na reforma a vapor de biogás simulado a 750 °C e razão S/C de 3,2, usando NiMgAlPr.



**Figura 5.** Conversão de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub>, e razão molar H<sub>2</sub>/CO, na reforma a vapor de biogás simulado a 750 °C e razão S/C de 3,2, usando NiMgAlGd.

**Tabela 3.** Valores médios da conversão de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> e da razão molar H<sub>2</sub>/CO na reforma a vapor de biogás simulado a 750 °C e razão S/C de 3,2.

| OM       | $\bar{X}_{CH_4}$ (%) | $\bar{X}_{CO_2}$ (%) | $\bar{R}_{H_2/CO}$ |
|----------|----------------------|----------------------|--------------------|
| NiMgAlPr | 97,5                 | 57,9                 | 3,0                |
| NiMgAlGd | 97,2                 | 57,7                 | 2,8                |

De acordo com as Figuras 4 e 5, os óxidos mistos se mostraram relativamente estáveis durante a reação.

A conversão média de CH<sub>4</sub> durante a reforma a

vapor de biogás foi em torno de 97%, enquanto a conversão de CO<sub>2</sub> foi em torno de 58%, para os dois óxidos mistos. Assim, a conversão de CH<sub>4</sub> foi maior que a conversão de CO<sub>2</sub>, por causa do excesso de H<sub>2</sub>O no meio reacional que favorece a reação de reforma de metano ao invés da reforma seca [7].

A razão molar de H<sub>2</sub>/CO obtida foi próxima de 3. A reforma a vapor de metano fornece razão molar de H<sub>2</sub>/CO em torno de 3, valor apropriado para produção de hidrogênio [8]. A razão molar H<sub>2</sub>/CO aumenta com o aumento da razão CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> na reforma a vapor de biogás, variando entre 2 e 3 para razões CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> entre 1 e 5 a 700 °C [9].

#### 4. Conclusões

Os óxidos mistos preparados possuem teor de Ni em torno de 18%, e de terras raras (Pr ou Gd) em torno de 1%. A área superficial BET variou entre 163-167 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

Os óxidos mistos se mostraram relativamente estáveis durante a reforma a vapor de biogás simulado. As conversões de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub> foram em torno de 97% e 58%, respectivamente. A razão molar de H<sub>2</sub>/CO foi próxima de 3, o que é mais apropriado para produção de hidrogênio.

Os resultados indicam que os óxidos mistos preparados podem ser aplicados na reforma a vapor de biogás, apresentando altas conversões e boa estabilidade.

#### 5. Agradecimentos

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), processo 0193.001586/2017, pelo apoio financeiro, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão de Bolsa PIBIC.

#### 6. Referências

- [1] S. Achinas, V. Achinas, G. J. W. Euverink, *Engineering*, 3 (2017) 299.
- [2] X. Zhao, B. Joseph, J. Kuhn, S. Ozcan, *iScience*, 23 (2020).
- [3] R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, M. E. Galvez, P. Da Costa, *Catalysts*, 7 (2017) 32.
- [4] A. Michalik, E. M. Serwicka, K. Bahranowski, A. Gawel, M. Tokarz, J. Nilsson, *Applied Clay Science*, 39 (2008) 86.
- [5] R. Debek, M. Radlik, M. Motak, M. E. Galvez, W. Turek, P. Da Costa, T. Grzybek, *Catalysis Today*, 257 (2015) 59.
- [6] Q. Wang, W. Ren, X. Yuan, R. Mu, Z. Song, X. Wang, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 11488.

[7] P. Kolbitsch, C. Pfeifer, H. Hofbauer, *Fuel*, 87 (2008) 701.

[8] H. J. Alves, C. Bley Junior, R. R. Niklevicz, E. P. Frigo, M. S. Frigo, C. H. Coimbra-Araújo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013) 5215.

[9] Q. T. P. Bui, Y. Kim, S. P. Yoon, J. Han, H. C. Ham, S. W. Nam, C. W. Yoon, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166 (2015) 335.