

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Matheus Vincenzo Corrente



REFORMA DO BIOGÁS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO
UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM
 $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

RIO DE JANEIRO

2023

Matheus Vincenzo Corrente

REFORMA DO BIOGÁS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO
CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Robinson Luciano Manfro
Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Rio de Janeiro

2023

CIP - Catalogação na Publicação

C824r Corrente, Matheus Vincenzo
Reforma do biogás para produção de hidrogênio
utilizando catalisadores de níquel suportados em
MgO/Al₂O₃ / Matheus Vincenzo Corrente. -- Rio de
Janeiro, 2023.
95 f.

Orientador: Robinson Luciano Manfro.
Coorientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello
Souza.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Reforma do biogás. 2. Catálise. 3.
Universidade Federal do Rio de Janeiro. I. Manfro,
Robinson Luciano, orient. II. Souza, Mariana de
Mattos Vieira Mello, coorient. III. Título.

Matheus Vincenzo Corrente

REFORMA BIOGÁS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO UTILIZANDO
CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADOS EM MgO/Al₂O₃

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Engenheiro
Químico.

Aprovado em 27 de julho de 2023.

Robinson Luciano Manfro, D. Sc., UFRJ

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D. Sc., UFRJ

Carlos Alberto das Chagas Jr., D. Sc., UFRJ

Thiago Marconcini Rossi, D. Sc., UFRJ

Rio de Janeiro
2023

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Adalberto Vincenzo e Cristiani Carvalho,
e aos amigos que sempre estiveram ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por iluminar minhas ideias e me conceder a força necessária para superar todos os obstáculos ao longo da minha jornada.

Aos meus pais, Adalberto Vincenzo Corrente e Cristiani de Carvalho Corrente, que sempre foram fonte de inspiração e apoio incondicional ao longo de toda a minha jornada educacional. Sou profundamente grato pela oportunidade que me concederam de seguir em frente nos estudos. Amo vocês!

À minha família por todos os momentos que compartilhamos juntos. Sua presença constante sempre foi fonte de confiança e motivação para que eu pudesse prosseguir em busca dos meus objetivos.

Aos amigos da faculdade, da vizinhança e do eletrônico, pelos momentos de descontração.

Em especial aos meus amigos Victor Guilherme, Laís Monteiro e Pedro Felner, por estarem ao meu lado desde o início até o fim de nossa jornada acadêmica. Sem vocês, tudo teria sido muito mais difícil do que foi e, mesmo que nossos caminhos possam divergir, saibam que vocês já são como irmãos para mim. Muito obrigado!

Aos professores da UFRJ, em especial da Escola de Química, por todo conhecimento passado a mim. Cada professor com seus diferentes métodos, desenvolvi a habilidade de me adaptar e conhecer a melhor maneira que eu tenho de aprender.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologias do Hidrogênio (LabtecH) por toda troca de conhecimento e por toda ajuda. Cada momento de interação no laboratório foi enriquecedor e memorável. Minha eterna gratidão a vocês!

Aos meus orientadores, Robinson Manfro e Mariana Mattos, por todo apoio e orientação. Gostaria de expressar minha profunda gratidão por terem me dado a oportunidade de aprender com vocês.

Ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GREENTEC) pelas análises de dessorção de N_2 (BET).

À FAPERJ pelo apoio financeiro.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

Leonardo Da Vinci

RESUMO

CORRENTE, Matheus Vincenzo 1. **Reforma do biogás para produção de hidrogênio utilizando catalisadores de níquel suportados em MgO/Al₂O₃**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023).

O hidrogênio tem sido apontado como possível fonte de energia para o futuro, uma vez que é um combustível limpo, ou seja, não produz nenhum gás de efeito estufa quando utilizado. Assim, para obter o hidrogênio de forma sustentável, deve-se desenvolver tecnologias que utilizem matérias-primas renováveis. Dessa forma, a rota reacional de conversão do biogás, que contém principalmente metano e dióxido de carbono, apresenta-se como uma alternativa promissora. Porém, um dos grandes desafios da reforma do biogás é o desenvolvimento de catalisadores resistentes à deposição de coque. Neste projeto foi avaliada a conversão do biogás em diferentes temperaturas, bem como a estabilidade de catalisadores de Ni suportados em alumina promovida com MgO (10 % MgO/Al₂O₃). Os catalisadores foram sintetizados utilizando três metodologias distintas: impregnação úmida, método do citrato (Pechini) e coprecipitação. Também foi sintetizado um catalisador sem adição de promotor de MgO para avaliar seu efeito nas propriedades morfológicas do catalisador e sua influência na deposição de carbono na superfície catalítica. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), fisissorção de N₂, redução a temperatura programada (TPR), dessorção a temperatura programada de NH₃ (TPD-NH₃) e CO₂ (TPD-CO₂) e análise termogravimétrica (ATG). Os testes catalíticos foram realizados em unidade reacional de fluxo contínuo empregando reator de leito fixo com vazão de alimentação de 100 mLmin⁻¹ da mistura 10 % CH₄/He e 100 mLmin⁻¹ da mistura 10 % CO₂/He. A massa de catalisador usada foi 0,05 g de catalisador diluídos em 0,25 g de carvão de silício (SiC). Inicialmente foram executadas reações em diferentes temperaturas, variando de 450 °C à 800 °C, em intervalos de 50 °C. Posteriormente, os catalisadores foram avaliados quanto a estabilidade durante 100 h, utilizando as mesmas condições reacionais. O aumento da temperatura reacional revelou que valores acima de 700 °C já não produzem mudanças significativas na conversão do CH₄ e CO₂ e elevam a produção de coque, sendo essa, portanto, a temperatura utilizada nos testes de estabilidade. O catalisador preparado por impregnação úmida apresentou melhor desempenho catalítico, com conversões de CH₄ variando de 94 % a 91 % e conversões de CO₂ variando de 95 % a 93 %, ao fim das 100 h. O catalisador preparado por coprecipitação também apresentou elevada estabilidade, com conversões de CH₄ variando de 81 % a 76 % e conversões de CO₂ variando de 87 % a 82 %. Por outro lado, foi nítida a desativação do catalisador sintetizado pelo método do citrato, com uma diminuição na conversão de CH₄ de 87,3 % para 62,2 % e uma queda na conversão de CO₂ de 90,5 % para 69,2 %.

Palavras-chave: Hidrogênio; Reforma; Biogás; Catálise; Níquel.

ABSTRACT

CORRENTE, Matheus Vincenzo 1. **Reforma do biogás para produção de hidrogênio utilizando catalisadores de níquel suportados em MgO/Al₂O₃**. Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Hydrogen has been pointed out as a possible energy source for the future, as it is a clean fuel, meaning it does not produce any greenhouse gases when used. Therefore, technologies that utilize renewable raw materials must be developed to obtain hydrogen sustainably. In this way, the reaction route for converting biogas, which mainly contains methane and carbon dioxide, emerges as a promising alternative. However, one of the significant challenges in biogas reforming is the development of coke-resistant catalysts. This project evaluated the conversion of biogas at different temperatures and the stability of nickel catalysts supported on MgO-promoted alumina (10 % MgO/Al₂O₃). The catalysts were synthesized using three different methods: wet impregnation, citrate (Pechini), and coprecipitation. A catalyst was also synthesized without the addition of MgO promoter to evaluate its effect on the morphological properties of the catalyst and its influence on carbon deposition on the catalytic surface. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), N₂ physisorption, temperature-programmed reduction (TPR), temperature-programmed desorption of NH₃ (TPD-NH₃) and CO₂ (TPD-CO₂), and thermogravimetric analysis (TGA). Catalytic tests were performed in a continuous flow reactor unit using a fixed bed reactor with a feed flow rate of 100 mLmin⁻¹ of a 10 % CH₄/He mixture and 100 mL/min of a 10 % CO₂/He mixture. The catalyst mass employed was 0.05 g of catalyst diluted in 0.25 g of silicon carbide (SiC). Initially, reactions were carried out at different temperatures ranging from 450 °C to 800 °C in 50 °C intervals. Subsequently, the catalysts were evaluated for stability over 100 hours using the same reaction conditions. Increasing the reaction temperature revealed that values above 700 °C no longer produce significant CH₄ and CO₂ conversion changes and elevate coke production. Therefore, this was the temperature used in the stability tests. The catalyst prepared by wet impregnation showed the best catalytic performance, with CH₄ conversions from 94 % to 91 % and CO₂ conversions from 95 % to 93 % at the end of 100 h. The catalyst prepared by coprecipitation also showed high stability, with CH₄ conversions ranging from 81 % to 76 % and CO₂ conversions ranging from 87 % to 82 %. On the other hand, the catalyst synthesized by the citrate method clearly showed deactivation, with a decrease in CH₄ conversion from 87.3 % to 62.2 % and a drop in CO₂ conversion from 90.5 % to 69.2 %.

Keywords: Hydrogen; Reforming; Biogas; Catalysis; Nickel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1 – DEMANDA GLOBAL DE HIDROGÊNIO NA INDÚSTRIA, 2015-2030.	22
FIGURA 2.2 – DEMANDA GLOBAL DE HIDROGÊNIO NA INDÚSTRIA, 2015-2030.....	23
FIGURA 2.3 – NÚMERO DE NOVOS PROJETOS PARA PRODUÇÃO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS E MATERIAS-PRIMAS A PARTIR DE HIDROGÊNIO ELETROLÍTICO.....	24
FIGURA 2.4 – ESQUEMA GENERALIZADO DO FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA DE COMBUSTÍVEL.....	28
FIGURA 2.5 – ESQUEMÁTICA DE FUNCIONAMENTO DE UMA TURBINA A GÁS EM CICLO COMBINADO.....	30
FIGURA 2.6 – DIFERENTES MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	31
FIGURA 2.7 – CORES REFERENTES AO HIDROGÊNIO PRODUZIDO A PARTIR DE DIFERENTES PROCESSOS.	32
FIGURA 2.8 – ESQUEMA DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR ELETRÓLISE UTILIZANDO ENERGIA SOLAR.....	33
FIGURA 2.9 – PLANTA DE PRODUÇÃO DE BIOGÁS UTILIZANDO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS	36
FIGURA 3.1 – PREPARO DO CATALISADOR NiMGAL-IMP, UTILIZANDO O MÉTODO DA IMPREGNAÇÃO ÚMIDA.	46
FIGURA 3.2 – PREPARO DO CATALISADOR NiMGAL-COP, UTILIZANDO O MÉTODO DA COPRECIPITAÇÃO.	47
FIGURA 3.3 – PREPARO DO CATALISADOR NiMGAL-CIT, UTILIZANDO O MÉTODO DO CITRATO (PECHINI).....	48
FIGURA 3.1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA UNIDADE CATALÍTICA.	52
FIGURA 4.1: ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂ PARA OS CATALISADORES CALCINADOS A 500 °C POR 3 HORAS.....	58
FIGURA 4.2 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO DE N ₂ PARA OS CATALISADORES REDUZIDOS <i>EX SITU</i> A 800 °C POR 1 HORA.....	59
FIGURA 4.3 – DIFRATOGRAMAS DO CATALISADOR NiMGAL-IMP CALCINADO A 500 °C, REDUZIDO A 800 °C E PÓS-REAÇÃO DE ESTABILIDADE (100 H).	60
FIGURA 4.4 – DIFRATOGRAMAS DO CATALISADOR NiMGAL-COP CALCINADO A 500 °C, REDUZIDO A 800 °C E PÓS-REAÇÃO DE ESTABILIDADE (100 H).	61
FIGURA 4.5 – DIFRATOGRAMAS DO CATALISADOR NiMGAL-CIT CALCINADO A 500 °C, REDUZIDO A 800 °C E PÓS-REAÇÃO DE ESTABILIDADE (100 H).	61

FIGURA 4.6 – DIFRATOGRAMAS DO CATALISADOR NiAl-IMP CALCINADO A 500 °C, REDUZIDO A 800 °C E PÓS-REAÇÃO DE ESTABILIDADE (100 H).	62
FIGURA 4.7 – PERFIS DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES CALCINADOS	65
FIGURA 4.8 – PERFIS DE DESSORÇÃO DE NH ₃ DOS CATALISADORES CALCINADOS A 500 °C E REDUZIDOS <i>IN SITU</i> À 800 °C POR 1 H.....	67
FIGURA 4.9 – PERFIS DE DESSORÇÃO DE CO ₂ DOS CATALISADORES CALCINADOS A 500 °C REDUZIDOS <i>IN SITU</i> A 800 °C POR 1 H.	69
FIGURA 4.10 – CONVERSÃO DE CH ₄ NA REFORMA A SECO DO METANO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS CATALISADORES NiMGAL-CIT, NiMGAL-COP, NiMGAL-IMP E NiAl-IMP. CONDIÇÕES REACIONAIS: WHSV = 240.000 cm ³ H ⁻¹ G ⁻¹ , RAZÃO MOLAR CH ₄ /CO ₂ = 1.	71
FIGURA 4.11 – CONVERSÃO DE CO ₂ NA REFORMA A SECO DO METANO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA OS CATALISADORES NiMGAL-CIT, NiMGAL-COP, NiMGAL-IMP E NiAl-IMP. CONDIÇÕES REACIONAIS: WHSV= 240.000 cm ³ H ⁻¹ G ⁻¹ , RAZÃO MOLAR CH ₄ /CO ₂ = 1.	72
FIGURA 4.12 – RAZÃO H ₂ /CO OBTIDA NA REFORMA A SECO DO METANO, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA TODOS OS CATALISADORES. CONDIÇÕES REACIONAIS: WHSV= 240.000 cm ³ H ⁻¹ G ⁻¹ , RAZÃO MOLAR CO ₂ /CH ₄ = 1.....	73
FIGURA 4.13 – CONVERSÃO DE CH ₄ NA REFORMA A SECO DO METANO AO LONGO DE 100 H, PARA OS CATALISADORES NiMGAL-CIT, NiMGAL-COP, NiMGAL-IMP E NiAl-IMP. CONDIÇÕES REACIONAIS: WHSV= 240.000 cm ³ H ⁻¹ G ⁻¹ , RAZÃO MOLAR CO ₂ /CH ₄ = 1.	75
FIGURA 4.14 – CONVERSÃO DE CO ₂ NA REFORMA A SECO DO METANO AO LONGO DE 100 H, PARA OS CATALISADORES NiMGAL-CIT, NiMGAL-COP, NiMGAL-IMP E NiAl-IMP. CONDIÇÕES REACIONAIS: WHSV= 240.000 cm ³ H ⁻¹ G ⁻¹ , RAZÃO MOLAR CH ₄ /CO ₂ = 1.	76
FIGURA 4.15 – RAZÃO H ₂ /CO OBTIDA NA REFORMA A SECO DO METANO, EM FUNÇÃO DO TEMPO, PARA TODOS OS CATALISADORES. CONDIÇÕES REACIONAIS: WHSV = 240.000 cm ³ H ⁻¹ G ⁻¹ , RAZÃO MOLAR CH ₄ /CO ₂ = 1.....	77
FIGURA 4.15 – PERFIS DE TGA PARA OS CATALISADORES NiMGAL-CIT, NiMGAL-COP, NiMGAL-IMP E NiAl-IMP APÓS REAÇÃO DE ESTABILIDADE (100H).	79

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO HIDROGÊNIO	21
TABELA 2.2 – COMPARAÇÃO DO CONTEÚDO ENERGÉTICO PRESENTE EM COMBUSTÍVEIS SELECIONADOS.	27
TABELA 3.1 – CONDIÇÕES DE TRABALHO USADAS NO CROMATÓGRAFO A GÁS.....	53
TABELA 3.2 – TEMPO DE RETENÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS NA REAÇÃO DE REFORMA DO BIOGÁS.	53
TABELA 4.1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS CATALISADORES SINTETIZADOS (EM % MÁSSICA)...	56
TABELA 4.2 – ÁREA ESPECÍFICA, VOLUME DE POROS E DIÂMETRO MÉDIO DE POROS REFERENTE AOS CATALISADORES CALCINADOS E REDUZIDOS.	57
TABELA 4.3 – TAMANHO MÉDIO DE CRISTALITOS DE NÍQUEL METÁLICO E DISPERSÃO METÁLICA DOS CATALISADORES REDUZIDOS E PÓS-REAÇÃO (100 H).	63
TABELA 4.4 – GRAU DE REDUÇÃO DO NiO E CONSUMO DE H ₂ CALCULADO ATRAVÉS DA ANÁLISE DE REDUÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA.....	66
TABELA 4.5 – QUANTIFICAÇÃO, DENSIDADE E DISTRIBUIÇÃO DOS SÍTIOS ÁCIDOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE TPD-NH ₃	68
TABELA 4.6 – QUANTIFICAÇÃO, DENSIDADE E DISTRIBUIÇÃO DOS SÍTIOS BÁSICOS OBTIDOS A PARTIR DA ANÁLISE DE DESSORÇÃO A TEMPERATURA PROGRAMADA DE CO ₂	70
TABELA 4.7 – TAXA DE FORMAÇÃO DE COQUE DURANTE AS REAÇÕES DE ESTABILIDADE PARA OS CATALISADORES NiMGAL-CIT, NiMGAL-COP, NiMGAL-IMP E NiAL-IMP.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmett e Teller
DRX	Difração de raios X
FRX	Fluorescência de raios X
TPR	Temperatura de redução
TPD	Temperatura de dessorção
ATG	Análise termogravimétrica
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MME	Ministério de Minas e Energia
MCTIC	Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações
RWGS	<i>Reverse water-gas shift</i>
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
IEA	<i>International Energy Agency</i>
DRI	<i>Direct Reduced Iron</i>
GNL	Gás natural liquefeito
GLP	Gás liquefeito do petróleo
PEMFC	Célula de combustível com eletrólito polimérico
MCFC	Célula de combustível de carbonato fundido
SOFC	Célula de combustível de óxido sólido
CCGT	<i>Combined Cycle Gas Turbines</i>
IPIECA	<i>International Petroleum Industry Environmental Conservation Association</i>
HRSG	Heat Recovery Steam Generator
CCUS	<i>Carbon Capture, Utilization and Storage</i>
VOC	<i>Volatile Organic Compound</i>
FSA	Fibra de Sílica e Alumina
AC	Ácido Cítrico
JCPDS	<i>Joint Committee of Powder Diffraction Standards</i>
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH_0	Entalpia de reação (kJ mol^{-1})
D_{hkl}	Diâmetro médio dos cristais (Å)
k	Constante que depende da forma das partículas (-)
λ	Comprimento de onda da fonte de raios X (Å)
β	Largura do pico a meia altura (rad)
θ	Ângulo de difração (rad)
D	Dispersão (-)
V_m	Volume atômico (nm^3)
A_m	Área superficial de um átomo (nm^2)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 HIDROGÊNIO	20
2.1.1 Hidrogênio como matéria-prima.....	21
2.1.1.1 Produção de hidrocarbonetos sintéticos	23
2.1.1.2 Produção de amônia.....	24
2.1.1.3 Produção de metanol	25
2.1.1.4 Processo de redução direta de minério de ferro (DRI)	25
2.1.2 Hidrogênio como fonte de energia	26
2.1.2.1 Células de combustível.....	28
2.1.2.2 Turbinas a gás em ciclo combinado (CCGT)	29
2.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO.....	31
2.2.1 Produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água	33
2.2.2 Produção de hidrogênio a partir da biomassa	34
2.2.2.1 Processos termoquímicos	34
2.2.2.2 Processos biológicos.....	35
2.3 BIOGÁS	35
2.3.1 Reforma do biogás	37
2.3.2 Condições catalíticas e reacionais para reforma do biogás	39
2.3.3 Catalisadores de metais nobres	41
2.3.4 Catalisadores a base de níquel.....	43
3 METODOLOGIA.....	45
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES	45
3.1.1 Método de impregnação úmida	45
3.1.2 Método de coprecipitação	46
3.1.3 Método de citrato (Pechini)	47
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	48
3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)	48
3.2.2 Propriedades Texturais.....	48
3.2.3 Difração dos Raios X (DRX).....	49
3.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)	50
3.2.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	50

3.3 TESTES CATALÍTICOS.....	51
3.3.1 Efeito da temperatura	52
3.3.2 Teste de estabilidade.....	52
3.3.3 Análise dos produtos	52
3.3.5. Desempenho catalítico	54
3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	54
4 RESULTADOS	56
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	56
4.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)	56
4.1.2 Propriedades Texturais.....	56
4.1.3 Difração de Raios X (DRX).....	59
4.1.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)	63
4.1.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD).....	66
4.1.5.1 Dessorção de NH ₃ à Temperatura Programada (TPD-NH ₃)	66
4.1.5.2 Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada (TPD-CO ₂).....	68
4.2 TESTES CATALÍTICOS.....	70
4.2.1 Efeito da temperatura	70
4.2.2 Teste de estabilidade.....	73
4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)	77
5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES	82
5.1 CONCLUSÕES	82
5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	83
6 REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

O aumento da demanda energética presenciado mundialmente tem conduzido a necessidade de elevação constante na produção global de petróleo e gás natural. Como resultado, também é crescente a liberação de gases do efeito estufa, em particular o dióxido de carbono (CO₂), que é gerado a partir da queima de combustíveis fósseis. Paralelo a isso, a finitude das reservas comerciais de petróleo/gás natural intensifica a discussão de como o sistema energético global se desenvolverá nos próximos anos (HÖÖK E TANG, 2013).

Neste contexto de crescente conscientização ambiental e busca por soluções sustentáveis, o desenvolvimento de fontes renováveis de energia começa a ganhar um amplo destaque e se torna uma prioridade global. Dentre essas fontes de energia alternativas destacam-se as energias hidráulica, solar, eólica, geotérmica e biomassa (STOUGIE *et al.*, 2018).

O hidrogênio também tem ganhado notável atenção como uma das mais promissoras fontes de energia do futuro por vários fatores. Além de ser o elemento mais leve conhecido, também é o mais abundante, representando cerca de 90 % do universo visível e cerca de 70 % da superfície terrestre. Além disso, o hidrogênio possui alto conteúdo energético representando cerca de três vezes mais que a gasolina (por unidade de peso), por exemplo (VALLADARES, 2017).

O hidrogênio também é amplamente utilizado no processo de refino de petróleo, atuando como removedor de impurezas, como enxofre, para melhorar a qualidade dos produtos derivados, como gasolina, diesel e óleos lubrificantes, e na reação de síntese de Fischer-Tropsch, em que transforma gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos. Além disso, o hidrogênio é matéria-prima importante no processo Haber-Bosch para síntese de amônia, que é amplamente utilizada na fabricação de fertilizantes nitrogenados (ABDIN *et al.*, 2020).

O interesse no hidrogênio tem aumentado devido aos avanços tecnológicos em células a combustível, potencial sucessor das centrais de energia, dos motores de combustão interna e das baterias portáteis em eletrônicos. As células a combustível são equipamentos capazes de converter a energia química de certos combustíveis, sobretudo o hidrogênio, em energia elétrica, sem a necessidade de combustão, com maior eficiência e menores emissões de poluentes que os equipamentos atuais.

Apesar de abundante, a obtenção de hidrogênio na forma elementar não é simples. Atualmente, 95 % da produção mundial de hidrogênio são provenientes dos combustíveis fósseis, sendo que 48 % são produzidos a partir do gás natural. Cerca de 4 % são produzidos pela eletrólise da água, que apresenta um custo bem superior aos processos baseados em

combustíveis fósseis, e apenas 1 % a partir de fontes de biomassa, como o biogás (SOUZA, 2018).

Com a finalidade de se obter o hidrogênio de forma sustentável, deve-se desenvolver tecnologias que utilizem matérias-primas renováveis. A utilização de compostos derivados de biomassa para a produção de hidrogênio é altamente vantajosa do ponto de vista ambiental, pois pode-se reduzir ou mesmo suprimir as emissões de CO₂. Além disso, a utilização de uma fonte renovável como matéria-prima permite diminuir a dependência em relação aos combustíveis fósseis e gerar créditos no mercado mundial de carbono. Dentro desse cenário, destaca-se o aproveitamento do biogás para a produção de hidrogênio.

O biogás é composto principalmente por metano (entre 55 e 70 %) e dióxido de carbono (entre 30 e 45 %) em seu volume, associado a pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio, amônia, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e vapor d'água. Sua formação ocorre pela decomposição resultante da digestão anaeróbia da biomassa residual vinda de diversas fontes, como resíduos de cana-de-açúcar, por exemplo (ALVES *et al.*, 2013).

As primeiras tentativas documentadas de utilizar biogás como fonte de energia datam de meados do século XIX, quando digestores alimentados por lodo de esgoto foram instalados na Nova Zelândia e Índia para energizar lâmpadas de rua. Em 1920, na Alemanha, foi estabelecida a primeira estação de tratamento de esgoto que fornecia biogás para o abastecimento público de gás, enquanto em 1950, no mesmo país, surgia a primeira planta agrícola de biogás. No entanto, a produção energética proveniente do biogás só começou a ganhar força a partir da década de 1970 com a alta dos preços do petróleo incentivaram a busca por fontes alternativas de energia (HE, 2010). No Brasil seu uso se intensificou no final dos anos 1990 como alternativa para redução das emissões dos gases de efeito estufa por meio do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL).

O “Roteiro para a Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil” (MME, 2005) já previa a valorização de diferentes rotas tecnológicas para a produção de hidrogênio, nas quais o Brasil pudesse ter vantagens competitivas, como o etanol e outras biomassas, incluindo-se o biogás. Recentemente, o interesse pelo biogás para a produção de hidrogênio foi destacado no “Plano de Ciência, Tecnologia e Inovação para Energias Renováveis e Biocombustíveis 2018-2022” publicado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) em 2018. Segundo a nota técnica “Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio” (EPE, 2021), o hidrogênio produzido a partir de fontes renováveis compõe a estratégia energética brasileira no Plano Nacional de Energia 2050, aprovado em dezembro de 2020 pelo Ministério de Minas e Energia (MME).

Por ser rico em metano e dióxido de carbono, o biogás pode ser utilizado na reação de reforma a seco do metano (eq. 1.1). Como resultado, é obtido o chamado gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. Paralelo a reforma a seco do metano, ocorre também a reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS- “reverse water-gas shift”) (eq. 1.2), o que torna a conversão de dióxido de carbono maior que a conversão de metano, formando um gás de síntese com baixa razão molar H_2/CO (IZQUIERDO *et al.*, 2013; ALVES *et al.*, 2013).



No entanto, a grande quantidade de energia requerida por este processo acaba se tornando a principal desvantagem, não só pelo gasto energético, mas a tendência a deposição de carbono na superfície do catalisador em altas temperaturas. Para contornar este problema, pode ser adicionado vapor d’água ou ar ao sistema, convertendo o metano excedente no biogás com a ocorrência das reações de reforma a vapor (eq. 1.3) e oxidação parcial (eq. 1.4), podendo até ser acrescentado ambos ao sistema (SCHULTZ E SOARES, 2014).



Por outro lado, a reforma a seco do metano tem importante relevância ambiental, principalmente por consumir gases que contribuem para o efeito estufa (CH_4 e CO_2), sendo bastante estudada como uma alternativa para a reforma a vapor (ALVES *et al.*, 2013). Dessa forma, um dos grandes desafios na reforma a seco do metano é o desenvolvimento de catalisadores resistentes à deposição de coque e a sinterização da fase metálica. Catalisadores que utilizam metais nobres (Pt, Pd, Ru, Rh e Ir) tem apresentado melhor atividade e menor sensibilidade a deposição de coque, no geral. No entanto, o maior custo e a limitada disponibilidade limitam a utilização dos metais nobres, sendo mais econômico do ponto de vista comercial sintetizar catalisadores que utilizam metais não nobres (DAMYANOVA *et al.*, 2011).

Catalisadores a base de níquel têm sido amplamente investigados como uma alternativa aos que utilizam metais nobres por sua alta atividade catalítica em quebrar ligações C-H

(SEHESTED, 2006). No entanto, esses catalisadores são acompanhados por uma alta taxa de formação de coque e sinterização das partículas metálicas. (DAMYANOVA *et al.*, 2011).

Alguns estudos apresentados na literatura buscam evitar a formação de coque modificando as propriedades da superfície catalítica em catalisadores de níquel suportados em alumina. Um dos suportes mais utilizados nas reações de reforma devido a sua elevada área específica, a alumina proporciona uma boa dispersão da fase ativa metálica. No entanto, a formação de coque pelas reações de craqueamento e polimerização é favorecida em seus sítios ácidos, o que leva a desativação do catalisador. Uma das formas de reduzir a formação de coque e melhorar o desempenho do catalisador é pela modificação do suporte com promotores básicos, como MgO e CaO (ALIPOUR *et al.*, 2014; MIN *et al.*, 2015).

O presente projeto tem como principal objetivo avaliar a produção de hidrogênio a partir da reforma do biogás utilizando catalisadores de níquel, suportados em alumina e promovidos com óxido de magnésio (Ni/MgO/Al₂O₃). Além disso, tem-se como objetivo avaliar o efeito de diferentes metodologias de síntese dos catalisadores (impregnação úmida, método do citrato (Pechini) e coprecipitação). Para avaliar o desempenho dos catalisadores, os mesmos foram avaliados em diferentes temperaturas (450-800 °C) e em testes catalíticos com longa duração (100 h), a fim de avaliar a estabilidade catalítica. A partir dos testes catalíticos de longa duração, a resistência a formação de coque foi avaliada. Por fim, foi investigado a influência da adição do promotor nas propriedades morfológicas do catalisador e sua capacidade de reduzir a deposição de carbono na superfície catalítica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 HIDROGÊNIO

O hidrogênio é o elemento químico mais elementar dentre todos os descobertos até o presente momento. Composto por um núcleo e um elétron, o hidrogênio é o bloco de construção fundamental de todos os outros elementos químicos, sendo o elemento mais abundante de todo o universo, e o quarto maior em nosso planeta (VALLADARES, 2017). Suas características são de extrema importância, destacando-se sua alta reatividade, que o capacita a formar uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

A descoberta do hidrogênio data-se do século XVI, quando o médico e alquimista Paracelsus, sem saber, descobriu que um gás inflamável era liberado quando um metal era dissolvido em ácido. No entanto, o gás foi confundido com outros gases inflamáveis. Em 1766, Henry Cavendish, químico e físico inglês, demonstrou que o hidrogênio, então chamado de ar inflamável, era distinto de outros gases combustíveis devido à sua densidade e à quantidade que se liberava a partir de uma determinada quantidade de ácido e metal. Em 1781, Cavendish confirmou observações anteriores de que a água era formada quando o hidrogênio era queimado, e Antoine-Laurent Lavoisier, considerado o pai da química moderna, nomeou o hidrogênio utilizando as palavras gregas "hydro" (água) e "genes" (gerador) para descrever a natureza da substância (JOLLY, 2023).

A possibilidade de utilizar o hidrogênio como fonte de energia tem sido amplamente debatida, tendo em vista seu elevado poder calorífico, e pesquisada ao longo dos anos, porém seu verdadeiro potencial ainda está sendo desvendado. A compreensão de suas propriedades, reações químicas e aplicações possíveis está em constante evolução, impulsionada por avanços tecnológicos e pela busca por fontes de energia mais limpas e renováveis. Na Tabela 2.1 estão listadas algumas propriedades do hidrogênio.

Tabela 2.1 – Propriedades físico-químicas do hidrogênio

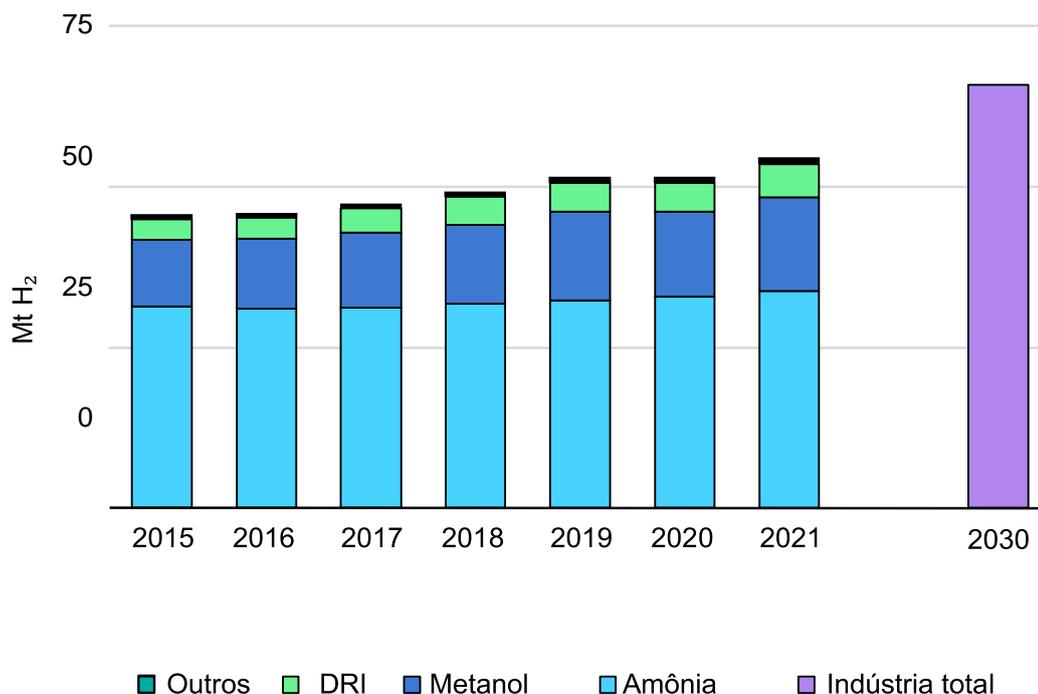
Propriedade	Valor
Fórmula molecular	H ₂
Estado físico	Gasoso
Peso molecular (g mol ⁻¹)	2
Ponto de fusão (°C)	-259,13
Ponto de ebulição (°C)	-252,88
Densidade (g L ⁻¹)	0,0899 (0 °C, 1 atm)
Solubilidade (mg L ⁻¹)	1,37 (20 °C, 1 atm)
Pressão crítica (MPa)	12,8
Temperatura crítica (°C)	33,2
Volume molar (L mol ⁻¹)	22,4 (CNTP)
Pressão de vapor (Pa)	209 (23 K)
Calor específico (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	14304
Calor de combustão (kJ mol ⁻¹)	286

Fonte: Adaptado de *Encyclopedia Britannica*.

2.1.1 Hidrogênio como matéria-prima

Apesar de apresentar um futuro promissor como potencial sucessor das fontes de energia, o hidrogênio possui grande relevância como matéria-prima de diversos processos atualmente. Na indústria, destaca-se sua utilização para produção de amônia, nas refinarias e para a produção de metanol e ferro de redução direta (IEA, 2022). A Figura 2.1 apresenta a distribuição da demanda global de hidrogênio por indústria (excluindo as refinarias) ao longo do tempo e a projeção da demanda de hidrogênio, realizada pela IEA, para 2030.

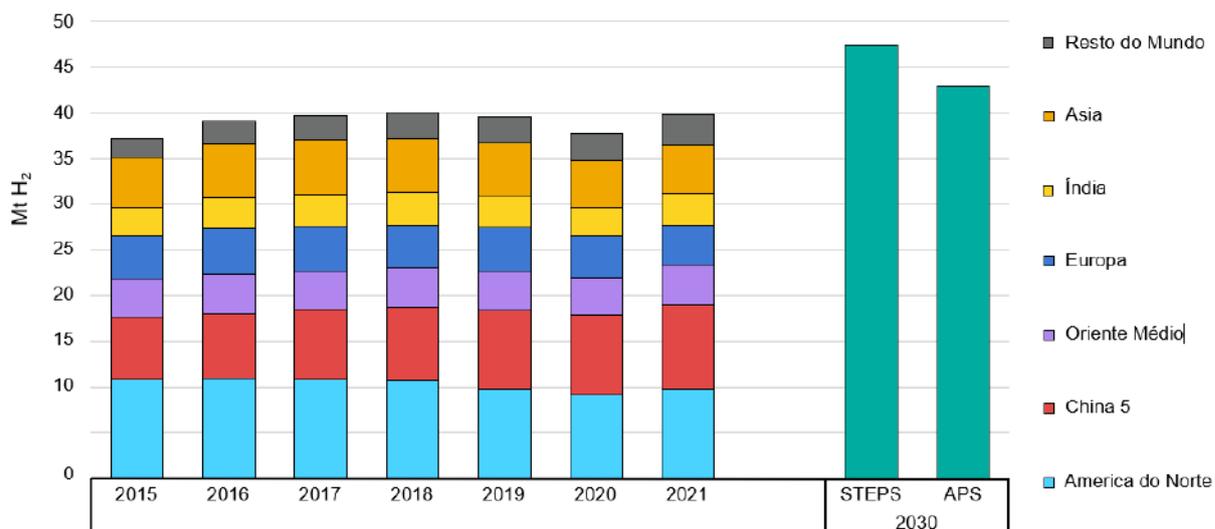
Figura 2.1 – Demanda global de hidrogênio na indústria, 2015-2030.



DRI = Ferro de redução direta (*Direct reduced iron*). Amônia excluindo aplicações de combustível.
 Fonte: Adaptado de IEA, 2022.

O hidrogênio é utilizado em ampla escala em refinarias para remoção de impurezas, principalmente enxofre, e para converter frações mais pesadas do petróleo em produtos mais leves. Em menor escala o hidrogênio é utilizado para produção de uma ampla gama de produtos químicos orgânicos e inorgânicos, como plásticos, tintas, fibras sintéticas, ácidos e muitos outros, e para fabricação de produtos eletrônicos, como semicondutores, displays de tela plana e células solares. A demanda global de hidrogênio em refinarias alcançou seu máximo histórico em 2018, chegando a 40 Mt de H₂, apresentando queda nos anos seguintes por conta da pandemia da COVID-19 e retornando a crescer em 2021, como é apresentado na Figura 2.2 (IEA, 2022).

Figura 2.2 – Demanda global de hidrogênio nas refinarias, 2015-2030.



STEPS = Cenário de Políticas Estabelecidas (*Stated Policies Scenario*). APS = Cenário de Promessas anunciadas (*Announced Pledges Scenario*).

Fonte: Adaptado de IEA, 2022.

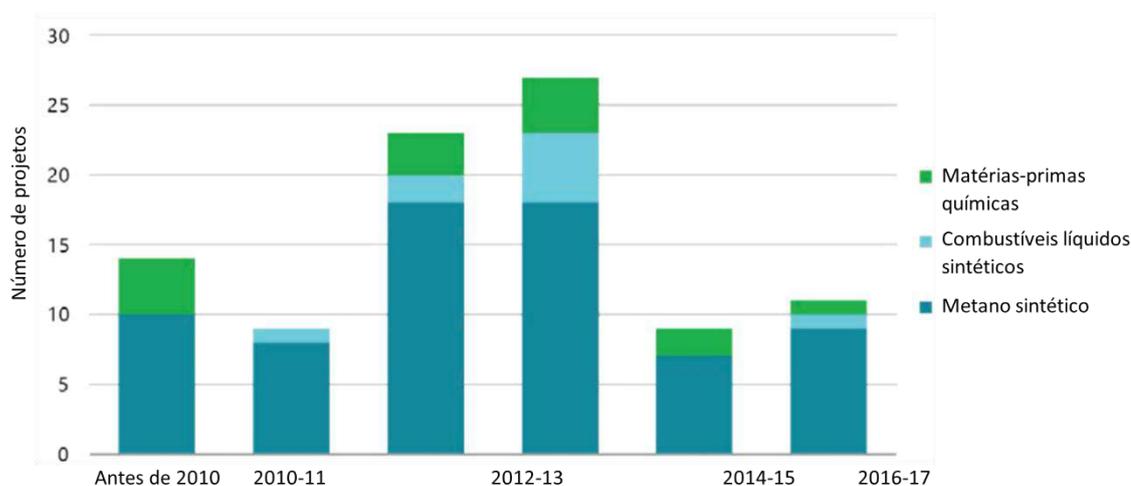
2.1.1.1 Produção de hidrocarbonetos sintéticos

O hidrogênio tem papel fundamental na síntese de Fischer-Tropsch, onde é combinado com monóxido de carbono (CO) para produção de hidrocarbonetos mais complexos. O desenvolvimento desta tecnologia ocorreu na Alemanha durante a década de 1920, com o objetivo de produzir combustíveis líquidos a partir do carvão. Este processo requer elevadas pressões e temperatura, além de ocorrer de forma lenta (IEA, 2019). Por outro lado, a síntese de Fischer-Tropsch demonstra a capacidade de fornecer combustíveis líquidos a preços competitivos em relação ao petróleo (SUPPES e STORVICK, 2016). Por conta disso, o volume de pesquisas relacionadas a síntese de Fischer-Tropsch tem crescido significativamente (NIPPES, 2023).

O hidrogênio também é utilizado em processos de metanação do CO₂, produzindo metano sintético diretamente. Nesta reação, também conhecida como reação de Sabatier, normalmente são utilizados catalisadores a base de níquel, em pressões até 100 bar e temperaturas entre 150 °C e 600 °C, acima desta faixa pode ocorrer a desativação do catalisador por deposição de carbono (REFAAT *et al.*, 2023). O processo de metanação do CO₂ apresenta-se como uma solução promissora para evitar a emissão global de dióxido de carbono que está em constante expansão (REFAAT *et al.*, 2023). Neste contexto, o objetivo da maioria dos projetos relacionados a combustíveis e matérias-primas derivados do hidrogênio tem sido

voltada para a produção de metano sintético, contando com a existência de aproximadamente 70 plantas pilotos como exemplificado pela IEA na Figura 2.3.

Figura 2.3 – Número de novos projetos para produção de diferentes combustíveis e matérias-primas a partir de hidrogênio eletrolítico.



Fonte: IEA, 2019.

2.1.1.2 Produção de amônia

A produção de amônia é responsável pelo maior consumo individual de hidrogênio, representando aproximadamente 50% da demanda global de H₂ (LI *et al.*, 2023). Durante a Primeira Guerra, a produção de amônia foi impulsionada por sua utilização na síntese de compostos utilizados para produção de explosivos e, devido à sua importância na fabricação de fertilizantes, a amônia continua sendo produzida em larga escala (RIBEIRO, 2013). A síntese da amônia ocorre pelo processo conhecido como Haber-Bosch, no qual o hidrogênio reage com nitrogênio na presença de um catalisador, em condições de alta pressão (~200 bar) e temperaturas de aproximadamente 450 °C.

Um dos principais desafios da utilização do hidrogênio é seu armazenamento em grandes quantidades, por necessitar de altas pressões e temperaturas extremamente baixas para transformá-lo em uma forma líquida. Uma das possíveis soluções discutidas leva em consideração seu transporte e armazenamento na forma amônia, que é considerada um armazenador natural de hidrogênio. A amônia se liquefaz a -33 °C a pressão atmosférica, o que facilita seu transporte. Além disso, mais de 80 % da amônia produzida mundialmente é utilizada na fabricação de fertilizantes, o que significa que já existe um sistema completo de transporte

para esse composto. Nesse contexto, a amônia possui um grande potencial para o armazenamento de hidrogênio, podendo ser utilizada diretamente para produção de energia, ou se decompor para a produção de hidrogênio (LI *et al.*, 2023).

2.1.1.3 Produção de metanol

Uma aplicação industrial importante do hidrogênio é a síntese do metanol. O metanol é utilizado principalmente na síntese do formaldeído, ele também desempenha um papel crucial na fabricação de resinas utilizadas nas indústrias de construção, automotiva e de bens de consumo. Além disso, o metanol é amplamente empregado como combustível, seja diretamente ou após ser convertido em outros compostos, como o metil-terc-butil éter. Na China, o metanol é utilizado como intermediário na produção de produtos químicos de alto valor a partir do carvão, oferecendo uma alternativa às rotas tradicionais baseadas em petróleo (IEA, 2022). Atualmente, 60 % do metanol é produzido a partir de gás de síntese, as equações 2.1 a 2.2 explicitam o processo (SHEPPARD *et al.*, 2023).



O gás de síntese utilizado para produção do metanol vem, quase em sua totalidade, do gás natural, o que o torna altamente dependente das fontes provenientes do petróleo. Nesse contexto, a produção de gás de síntese a partir do biogás tem sido considerada, por resolver questões de demanda de energia, gerenciamento de resíduos e emissões de poluentes (DALENA *et al.*, 2018). Além disso, a produção de metanol por meio da hidrogenação de CO₂ (Eq. 2.2) também se apresenta como uma alternativa sustentável, uma vez que reduz as emissões de CO₂, ao mesmo tempo em que sintetiza um produto químico de alto valor agregado, apesar de necessitar de elevada quantidade de energia (DALENA *et al.*, 2018). A produção de hidrogênio por eletrólise juntamente com o uso de CCUS (captura e armazenamento de carbono) também são consideradas como chave para redução de emissões de CO₂ na síntese de metanol (IEA, 2022).

2.1.1.4 Processo de redução direta de minério de ferro (DRI)

O hidrogênio possui elevada importância na indústria siderúrgica no processo de redução direta do minério de ferro, atuando como gás redutor. A tecnologia convencional de DRI utiliza o gás de síntese proveniente da reforma do gás natural para reduzir quimicamente o minério de ferro na fabricação de aço, seguindo as equações 2.3 a 2.5 (IEA, 2022). Este processo é realizado a partir das tecnologias HYL I (mais antigo), HYL II, HYL III e Midrex, sendo este último o mais utilizando, com 2/3 da produção total (a *et al.*, 2022).



O hidrogênio produzido de forma sustentável possui grande potencial para reduzir as emissões dos processos de produção de aço existentes. Ele pode ser misturado às unidades convencionais de DRI, substituindo o gás natural e o carvão com apenas pequenas modificações no equipamento, dependendo do projeto do forno e da composição desejada, ou então ser misturado ao gás de síntese possibilitando seu uso nos altos-fornos sem qualquer modificação (IEA, 2022). É vantajoso ter proporções cada vez maiores de H₂ no gás redutor para produzir ferro de redução direta (DRI), pois a reação emitirá uma quantidade equivalente de vapor/água na atmosfera em vez de CO₂ (KUMAR *et al.*, 2022).

2.1.2 Hidrogênio como fonte de energia

O hidrogênio apresenta um potencial significativo para atender à demanda energética global de maneira sustentável. Ao contrário do petróleo, gás natural ou carvão, o hidrogênio gera água como único subproduto da combustão, mitigando os impactos ao meio ambiente. Além disso, o hidrogênio se destaca por ser o elemento mais abundante do universo, não ser tóxico e apresentar uma quantidade de energia significativamente maior por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido (VARGAS *et al.*, 2006; BECHERIF *et al.*, 2015). Estudos revelam que a energia contida em 1 kg de hidrogênio é de aproximadamente 120 MJ (33,33 kWh), o que é mais do que o dobro da maioria dos combustíveis convencionais (HWANG *et al.*, 2014). A Tabela 2.2 apresenta a comparação do conteúdo energético do hidrogênio e de outros combustíveis.

Tabela 2.2 – Comparação do conteúdo energético presente em combustíveis selecionados.

Combustível	Conteúdo energético (MJ kg ⁻¹)	
	Mínimo	Máximo
Hidrogênio gasoso	119,96	141,88
Hidrogênio líquido	120,04	141,77
Gás natural	47,13	52,21
Gás natural liquefeito (GNL)	48,62	55,19
Óleo cru	42,68	45,53
Gás liquefeito do petróleo (GLP)	46,60	50,14
Gasolina convencional	43,44	46,52
Diesel convencional	42,78	45,76
Diesel com baixo teor de enxofre	42,60	45,56
Carvão úmido	22,73	23,96
Carvão betuminoso úmido	26,12	27,26
Coque (úmido)	28,60	29,86
Metanol	20,09	22,88
Etanol	26,95	29,84

Fonte: Adaptado de ABE *et al.* (2019).

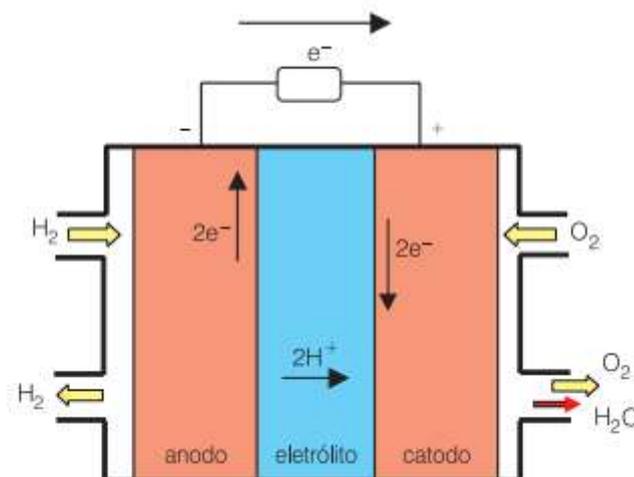
No entanto, embora o hidrogênio tenha despertado interesse como uma potencial fonte de energia limpa, o hidrogênio ainda não alcançou a relevância necessária para se tornar um combustível amplamente adotado em todo o setor energético. No panorama atual, sua contribuição para a geração global de eletricidade representa menos de 0,2 % do total. Atualmente, o hidrogênio é principalmente utilizado em misturas gasosas com alta concentração desse elemento, que são provenientes de processos industriais, como a produção de aço, refinarias, plantas petroquímicas e resíduos gasosos da indústria de cloro e soda, conforme relatado pela Agência Internacional de Energia. Embora existam avanços promissores na pesquisa e no desenvolvimento de tecnologias relacionadas ao hidrogênio, ainda há desafios a serem superados antes que ele possa desempenhar um papel significativo na transição energética global (IEA, 2022). Apesar dos desafios associados à utilização do hidrogênio como fonte de energia, estão sendo desenvolvidas tecnologias capazes de gerar

eletricidade por meio desse recurso, e algumas delas já estão disponíveis comercialmente. Alguns projetos atuais de motores a gás de combustão interna e turbinas a gás são capazes de operar com gases com elevado teor de hidrogênio ou até mesmo com hidrogênio puro (IEA, 2022). Na Coreia do Sul, por exemplo, a planta petroquímica de Daesan, pertencente e operada pela Samsung General Chemicals (SGC), tem operado rotineiramente, ao longo de 25 anos, utilizando gases com até 95 % de hidrogênio como combustível principal por meio de turbinas a gás de 40 MW produzidas pela GE Energy Products Europa.

2.1.2.1 Células a combustível

A estrutura fundamental de todas as células a combustível é similar: a célula unitária é composta por dois eletrodos porosos, cuja composição varia de acordo com o tipo de célula, separados por um eletrólito e conectados através de um circuito externo. Os eletrodos são expostos a um fluxo de gás (ou líquido) para fornecer os reagentes (combustível e oxidante). A Figura 2.4 apresenta um esquema de uma célula a combustível de hidrogênio/oxigênio.

Figura 2.4 – Esquema generalizado do funcionamento de uma célula a combustível.



Fonte: Portal de Biosistemas, USP.

As células de combustível despertam um grande interesse em termos de simplicidade, modularidade e proteção ambiental, especialmente no que diz respeito à geração de energia, possuindo a capacidade de converter hidrogênio em eletricidade e calor, atingindo eficiências elétricas entre 50-60 %. Além disso, essa elevada eficiência pode ser mantida mesmo durante a operação com carga parcial de hidrogênio (IEA, 2022). Entre elas, as células de combustível com eletrólito polimérico (PEMFC) têm sido amplamente estudadas e mostram um potencial

significativo. Essas células podem fornecer uma faixa de potência que varia de alguns quilowatts a centenas de quilowatts, sendo aplicáveis tanto em residências como em ambientes industriais (NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2015). Enquanto isso, as células de combustível de carbonato fundido (MCFC) e as células de combustível de óxido sólido (SOFC) possuem capacidade de produzir algumas centenas de kW a dezenas de MW de energia, podendo serem utilizadas para geração distribuída e cogeração industrial (CONTE, 1999).

Conforme relatado pela Agência Internacional de Energia, no ano de 2021 foram adicionados 347 MW de capacidade de produção de energia global por células de combustível estacionárias utilizando hidrogênio. Com isso, a partir de 2007 até 2021, o aumento da capacidade instalada das células a combustível chegou a aproximadamente 2,5 GW, o que evidencia a relevância crescente das células de combustível estacionárias como uma alternativa promissora de produção de energia. No entanto, é importante ressaltar que nem todas as unidades estão em pleno funcionamento, e apenas cerca de 90 MW utilizam hidrogênio como combustível, enquanto a maioria delas opera com gás natural, indicando que ainda há espaço para avanços na adoção do hidrogênio como fonte de combustível nessas unidades.

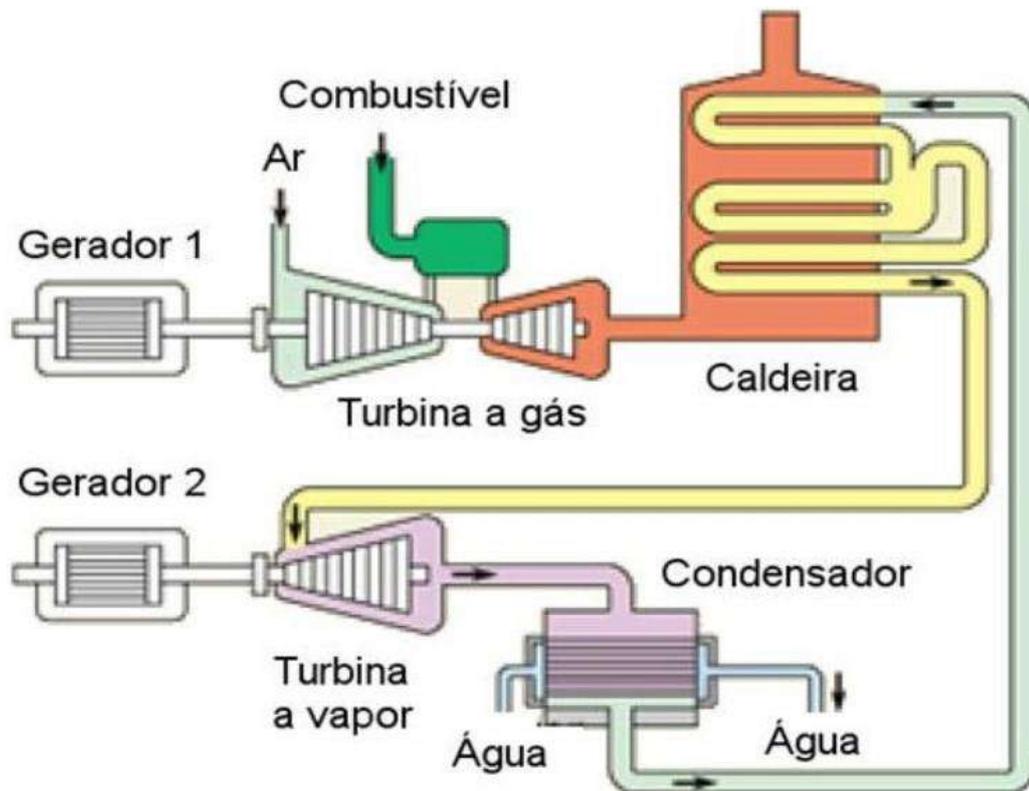
2.1.2.2 Turbinas a gás em ciclo combinado (CCGT)

A utilização de turbinas a gás é uma solução amplamente adotada na indústria de geração de energia por serem dispositivos altamente eficientes que convertem a energia térmica de um combustível em energia mecânica rotativa, utilizando a expansão de gases de combustão em uma série de estágios de compressão e expansão. Essa tecnologia é bastante utilizada por conta de sua flexibilidade operacional, rápida partida e parada, além de possuir um tamanho compacto em relação a outras alternativas de geração de energia. Além disso, as turbinas a gás podem ser facilmente integradas a sistemas de ciclo combinado, em que o calor residual dos gases de exaustão é aproveitado para alimentar uma segunda turbina, denominada turbina a vapor. Essa combinação aumenta significativamente a eficiência geral do sistema, resultando em uma maior geração de energia a partir do mesmo combustível (IPIECA, 2022).

A turbina a gás de ciclo combinado (CCGT), representada na Figura 2.5, utiliza o calor de exaustão das turbinas a gás para gerar vapor com um gerador de vapor de recuperação de calor (HRSG). O vapor produzido é então alimentado a uma turbina a vapor para fornecer energia adicional, operando um gerador ou como um acionamento mecânico. Por conta do progresso em materiais e tecnologias de resfriamento, essas turbinas a gás trabalhando em configuração de ciclo combinado fornecem uma das tecnologias mais eficientes disponíveis atualmente para geração de energia em larga escala (MONTES *et al.*, 2013; SAINI *et al.*, 2012).

No entanto, a maioria das turbinas a gás em ciclo combinado utilizam gás natural e óleo combustível como fonte primária de energia. Essa dependência dos combustíveis fósseis, juntamente com as regulamentações cada vez mais rigorosas sobre emissões de gases nocivos, especialmente óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono, além dos possíveis limites de emissões de CO_2 , elevaram o interesse de se utilizar o hidrogênio em substituição aos combustíveis fósseis (TAAMALLAH *et al.*, 2015).

Figura 2.5 – Esquemática de funcionamento de uma turbina a gás em ciclo combinado.



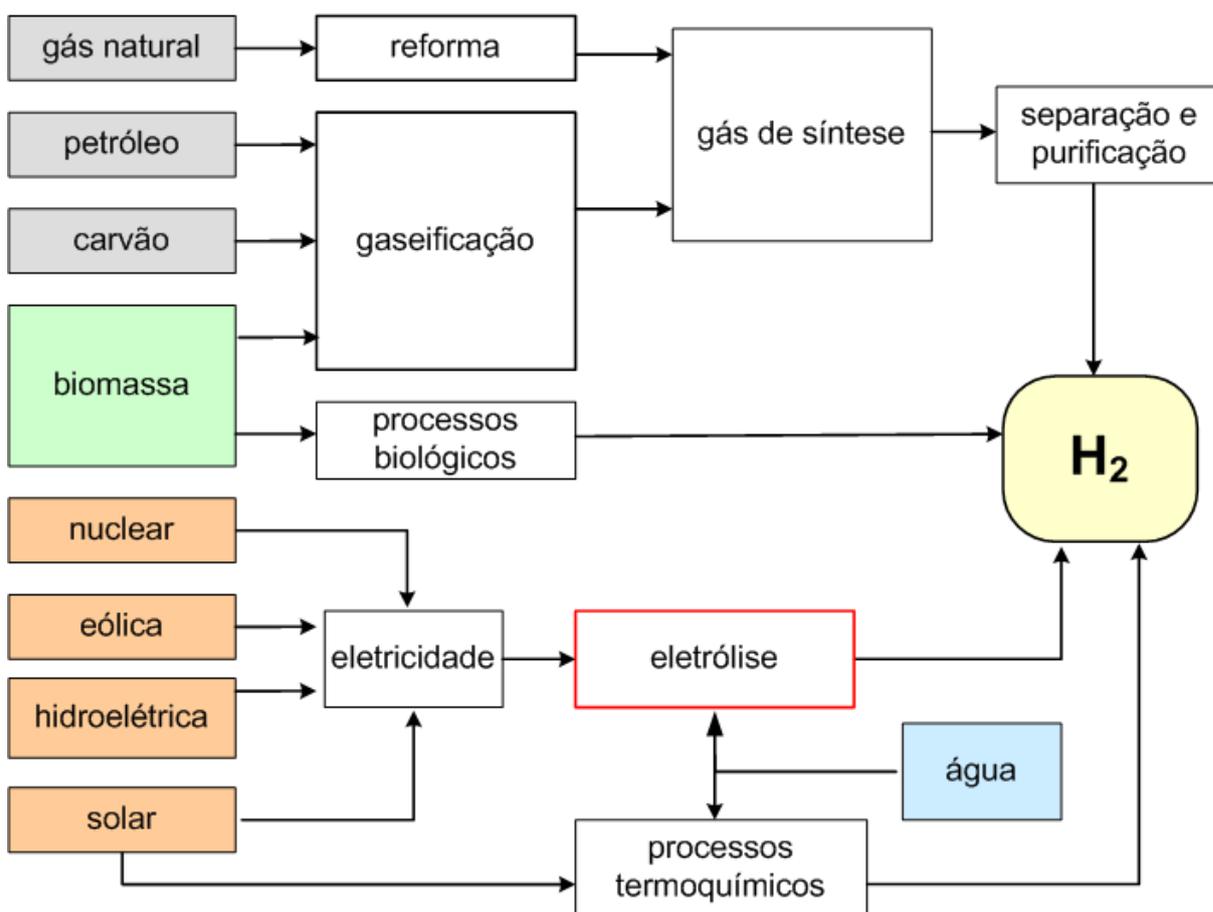
Fonte: Mitsubishi Power.

Segundo a IEA, vários projetos de usinas termelétricas movidas a hidrogênio foram anunciados ou estão em desenvolvimento globalmente, podendo representar cerca de 3.500 MW de capacidade nas usinas em todo mundo até 2030, se concretizados. Cerca de 85 % desses projetos focam no uso de hidrogênio em turbinas a gás de ciclo combinado ou ciclo aberto, 10 % focam na utilização do hidrogênio em células de combustível e 6 % referem-se a co-combustão utilizando amônia. A maioria dos projetos de turbinas a gás começam, inicialmente, com uma parcela de hidrogênio, na faixa de 5-10 % em termos energéticos (15-30 % em volume), no combustível, mas planejam aumentar essa participação no longo prazo e, em alguns casos, utilizar 100 % do combustível sendo hidrogênio.

2.2 PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Existem várias tecnologias de processo disponíveis que podem ser aplicadas na produção de hidrogênio, tais como processos biológicos, fotocatalíticos, químicos e termoquímicos. Para isso, diferentes matérias-primas, incluindo carvão, gás natural e fontes de energia renovável, como biomassa, têm sido exploradas para a produção de hidrogênio. A Figura 2.6 apresenta uma visão geral dos métodos utilizados na produção de hidrogênio.

Figura 2.6 – Diferentes métodos de produção de hidrogênio.



Fonte: SOUZA, 2018.

Um sistema de cores foi estabelecido para identificar a origem e processo de produção do hidrogênio. É importante ressaltar que as cores podem variar de país para país. Além disso, devido à interseção entre impactos ambientais e aspectos econômicos, alguns tipos de processos de produção de hidrogênio tornam-se inviáveis, apesar das várias formas de geração, armazenamento e uso disponíveis (ECOTX, 2022). A Figura 2.7 apresenta a tabela de classificação do hidrogênio por cores em relação aos diferentes processos de produção de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2021).

Figura 2.7 – Cores referentes ao hidrogênio produzido a partir de diferentes processos.

Cor	Resumo do processo de produção do hidrogênio
Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito ¹) sem CCUS ²
Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha ³) sem CCUS
Cinza	Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
Azul	Reforma a vapor do gás natural com CCUS
Turquesa	Pirólise do metano ⁴ sem gerar CO ₂
Verde	Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis com ou sem CCUS
Rosa	Fonte de energia nuclear
Amarelo	Energia da rede elétrica, composta de diversas fontes
Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

Notas: 1 - Dos tipos menos ricos para os mais ricos em carbono: turfa, linhito, hulha e antracito, este último possui mais de 86% de carbono 2 - CCUS - *Carbon Capture, Utilization and Storage*. 3 - A hulha possui entre 69 e 86% de carbono 4 – Entende-se pirólise de metano como pirólise de gás natural, visto que este é o principal componente do gás natural.

Fonte: Empresa de Pesquisa Energética, 2021.

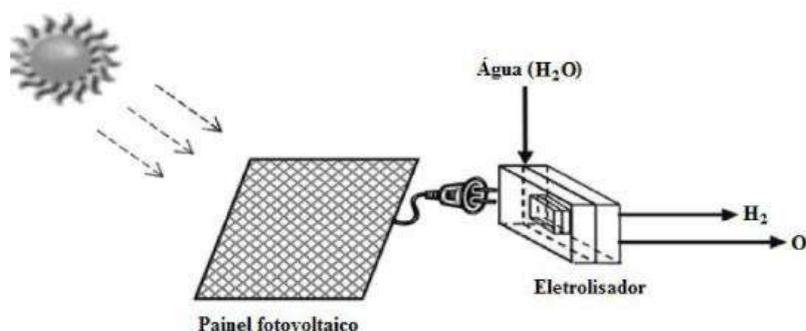
Atualmente, a reforma de gás natural é o método predominantemente empregado na produção de hidrogênio, representando a maior parcela (SOUZA, 2018). A reforma de gás natural, sem captura e armazenamento de carbono (CCUS), referente ao hidrogênio cinza, é a principal rota produtiva, representando cerca de 62 % da produção de hidrogênio conforme dados apresentados pela IEA em 2022. O hidrogênio também é produzido como subproduto do processo de reforma de nafta em refinarias, o que representa 18 % da produção global total, a segunda maior fonte de hidrogênio (IEA, 2022). Apesar dos benefícios do uso de combustíveis fósseis, como alta capacidade produtiva e eficiência, a tendência aponta para a redução gradativa da utilização dessas matérias-primas no momento em que há um aumento no desenvolvimento de diferentes configurações baseadas em energia renovável para a produção de hidrogênio por conta dos significativos impactos ambientais gerados. A seguir serão discutidas algumas das tecnologias mais promissoras para produção de hidrogênio.

2.2.1 Produção de hidrogênio a partir da eletrólise da água

A eletrólise da água é uma das técnicas mais promissoras dentre as alternativas renováveis de produção de hidrogênio, pois permite a obtenção desse gás de forma limpa e sustentável. Essa abordagem não só possibilita a obtenção de um combustível limpo, que pode ser utilizado em células de combustível para gerar eletricidade sem emissões de gases de efeito estufa, como também oferece a vantagem de utilizar a água, um recurso abundante e amplamente disponível. Embora as células industriais de eletrólise da água estejam estabelecidas há mais de um século, essa tecnologia é utilizada apenas em casos específicos que demandam hidrogênio altamente puro. Nos últimos anos, ela tem sido considerada mais como um complemento do que uma alternativa às fontes de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio (WANG *et al.*, 2014). Em contrapartida, tem havido um aumento significativo no interesse pelo hidrogênio eletrolítico, impulsionado pela redução dos custos da energia solar fotovoltaica e eólica, conforme relatado por Oliveira (2022).

A Figura 2.8 apresenta um esquema simples da eletrólise da água utilizando energia solar. A eletrólise da água consiste na aplicação de uma corrente elétrica em uma solução aquosa, onde ocorre a separação dos componentes da água, com a liberação de oxigênio no ânodo e a produção de hidrogênio no cátodo. A eficiência deste processo varia entre 60 % e 81 %, dependendo da tecnologia empregada e do fator de carga (ALBRECH *et al.*, 2020). Em média, são necessários cerca de 9 litros de água para produzir 1 kg de H₂, produzindo 8 kg de oxigênio como subproduto. A principal desvantagem deste processo reside na elevada demanda energética, sendo necessários 4,5-5 kwh por metro cubico de hidrogênio (WANG *et al.*, 2014).

Figura 2.8 – Esquema de produção de hidrogênio por eletrólise utilizando energia solar.



Fonte: Suleman *et al.*, 2015.

2.2.2 Produção de hidrogênio a partir da biomassa

2.2.2.1 Processos termoquímicos

Os processos termoquímicos desempenham um papel fundamental na conversão da biomassa em gases ricos em hidrogênio. Dos processos termoquímicos em desenvolvimento atualmente, destacam-se principalmente a pirólise e a gaseificação. Ambos os processos de conversão geram, entre outros produtos gasosos, CH₄ e CO₂, que podem ser posteriormente processados para a produção de hidrogênio por meio da reforma do biogás (LIU *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015). Além dessas técnicas também é possível produzir hidrogênio a partir da combustão e a liquefação da biomassa, no entanto, são métodos menos preferíveis atualmente devido à baixa eficiência na produção de hidrogênio. Além disso, a combustão gera subprodutos poluentes, enquanto a liquefação requer condições operacionais extremas, com pressões entre 5 e 20 MPa na ausência de ar (NI *et al.*, 2016).

A gaseificação da biomassa é uma alternativa promissora ao processo realizado com carvão, ocorre na presença de um agente gaseificante, em temperaturas de 500 °C a 1400 °C, com pressão de operação variando desde a atmosférica até 33 bar, dependendo do tamanho da planta e da aplicação final do gás de síntese produzido. Os tipos de reatores utilizados normalmente variam dependendo da velocidade do agente gaseificante utilizado, normalmente sendo de leito fixo, leito fluidizado ou gaseificadores indiretos (IRIBARREN *et al.*, 2014). Os estudos relativos à gaseificação da biomassa abordam principalmente dois aspectos que dificultam este processo: projetar um gaseificador adequado e melhorar a qualidade da biomassa utilizada (GOEL *et al.*, 2022). Além disso, a formação de alcatrões no processo de gaseificação torna inviável a utilização de catalisadores por causar seu envenenamento (IEA, 2022).

Já a pirólise da biomassa é um processo termoquímico que envolve o aquecimento da biomassa a temperaturas de 350 °C a 550 °C, com pressão de operação variando desde a atmosférica até 5 bar, na ausência total de oxigênio, resultando na geração de óleos líquidos, carvão sólido e compostos gasosos (DEMIRBAŞ, 2001). Durante a pirólise, ocorre a produção de metano e outros gases hidrocarbonetos, que podem ser submetidos à reforma do metano para maximizar a produção de hidrogênio. Além disso, o monóxido de carbono formado neste processo pode passar pela reação de deslocamento do gás de água (Water Gas Shift) produzindo dióxido de carbono e hidrogênio (NIKOLAIDIS *et al.*, 2015).

2.2.2.2 Processos biológicos

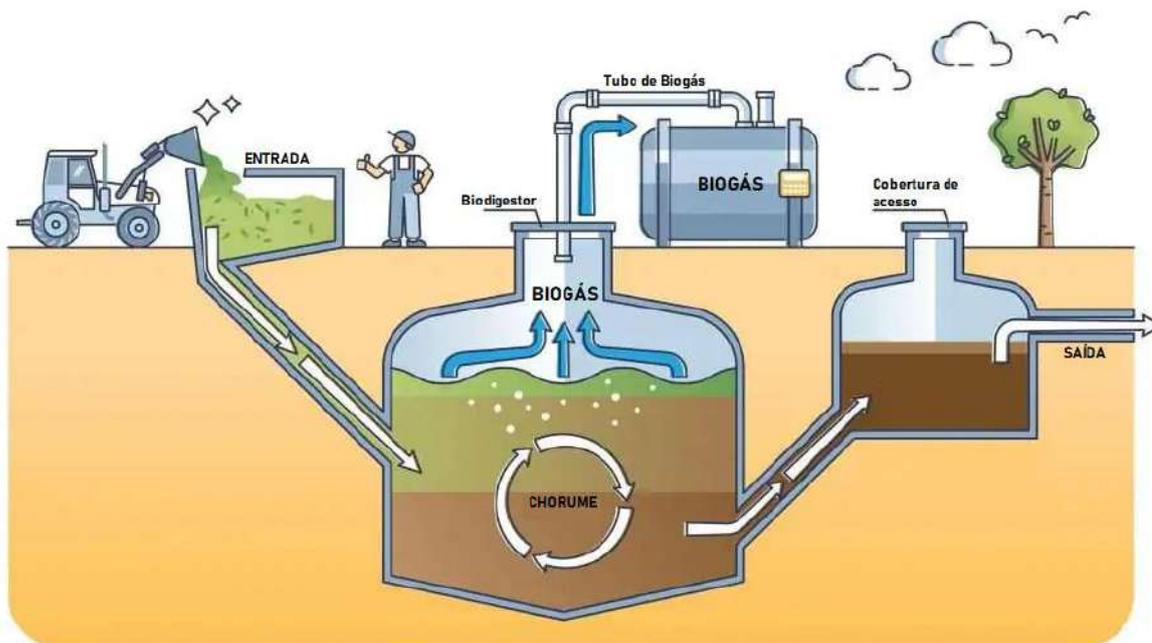
A partir da biomassa também pode ser realizada por processos biológicos para produção de bio-hidrogênio. Estes processos possuem como característica serem menos intensivos em consumo energético já que normalmente operam em menores condições de temperatura e pressão (NIKOLAIDIS *et al.*, 2015). Dos processos biológicos em desenvolvimento atualmente, destacam-se a biofotólise direta e indireta, bioeletrólise, fotofermentação e fermentação escura (LATOCHESKI, 2022).

Embora represente uma solução promissora entre as opções de combustíveis sustentáveis, o desenvolvimento de tecnologias de produção de bio-hidrogênio ainda se encontra em estágios embrionário. Dessa forma, há desafios a superar para a implantação de sistemas em larga escala. Nesse contexto, existem diversos desafios que precisam ser superados para viabilizar a implantação dessa tecnologia. Atualmente, várias pesquisas estão sendo conduzidas com o objetivo de aumentar o desempenho e reduzir os custos desse processo. Alguns aspectos em destaque são o design dos biorreatores, a prospecção e seleção de microrganismos com maior capacidade produtiva, bem como a aplicação da engenharia genética e metabólica como ferramentas para otimizar as rotas de produção de H₂ (LATOCHESKI, 2022).

2.3 BIOGÁS

O biogás é uma mistura de gases que normalmente é composta por cerca de 55-70 % de metano (CH₄), 35-40 % de dióxido de carbono (CO₂) e, em menor quantidade, sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH₃). Sua composição é influenciada por fatores como o tipo e a concentração do material orgânico digerido e as condições operacionais (NOYOLA *et al.*, 2006). O biogás é produzido através da digestão anaeróbia da biomassa, realizada por bactérias anaeróbicas em condições controladas de temperatura e umidade que decompõem o material orgânico. A produção de biogás ocorre em reatores chamados biodigestores ou digestores anaeróbicos. (ALVES *et al.*, 2013). A Figura 2.9 apresenta um esquema simplificado da produção do biogás a partir de biodigestores.

Figura 2.9 – Planta de produção de biogás utilizando de resíduos orgânicos.



Fonte: Shalom-education.

Por ser formado majoritariamente por metano, o biogás possui um grande potencial como alternativa aos combustíveis fósseis (ALVES *et al.*, 2013). O conteúdo energético mínimo do metano é cerca de $50,4 \text{ MJ kg}^{-1}$ em condições normais de temperatura e pressão. No entanto, o poder calorífico do biogás é inferior devido aos outros gases que o compõem, para o biogás com teor de metano na faixa de 60-65 %, o poder calorífico é aproximadamente de $20\text{-}25 \text{ MJ m}^{-3}$ (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). Além disso, a presença de siloxanos no biogás, mesmo em concentrações mínimas, geram resíduos pegajosos que se depositam em válvulas e motores de combustão danificando os equipamentos que trabalham com estes gases (ABATZOGLOU E BOIVIN, 2009).

Atualmente, há diversos métodos de tratamento disponíveis para remover os compostos indesejados presentes no biogás, a fim de torná-lo adequado para uso. Esses tratamentos visam principalmente a remoção de compostos prejudiciais e/ou tóxicos, principalmente focando a remoção do H_2S . Normalmente esse tratamento é realizado a partir da oxidação biológica do H_2S por bactérias aeróbicas oxidantes de sulfato. Além disso, em menor escala, são realizadas remoções de compostos como Si, compostos orgânicos voláteis (VOCs), siloxanos, CO e NH_3 (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). Caso o biogás seja purificado de acordo com os padrões existentes para o gás natural, o produto final é chamado de biometano (KOUGIAS *et al.*, 2017).

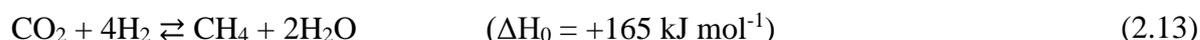
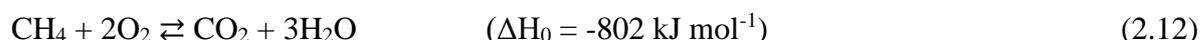
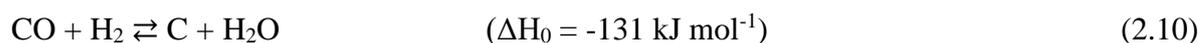
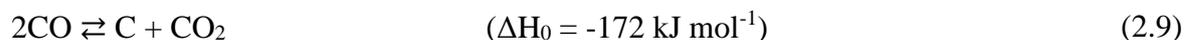
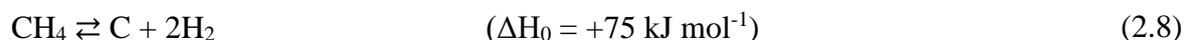
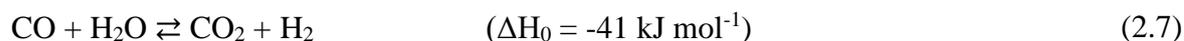
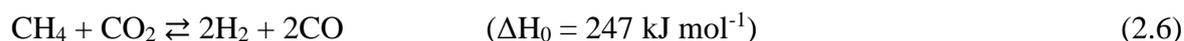
Outra técnica empregada consiste em aumentar o baixo valor calorífico do biogás através da conversão do biogás em combustíveis de qualidade superior, como o hidrogênio (SUN *et al.*, 2015).

2.3.1 Reforma do biogás

Nos últimos anos, houve um aumento significativo no interesse pela transformação do biogás em produtos de maior valor agregado (SCHULTZ E SOARES, 2014). Dentre as diversas pesquisas, destaca-se a reforma do biogás para produção de gás de síntese rico em hidrogênio, um gás com maior potencial energético e que ainda é utilizado como matéria-prima de muitos outros processos, como visto nos tópicos anteriores. Além disso, as tecnologias utilizadas na reforma do biogás são as mesmas utilizadas no processamento de gás natural já que ambos são constituídos principalmente por metano. Os tipos de tecnologias de reforma do biogás são: reforma a vapor, oxidação parcial, autotérmica e reforma a seco (DAMYANOVA *et al.*, 2011). Na literatura também é comum encontrar pesquisas que combinam e formam variações dessas tecnologias, tais como a bi-reforma, que utiliza vapor de água e CO₂, a reforma autotérmica, que utiliza vapor de água e O₂, ou até mesmo a tri-reforma, que combina a reforma a vapor, a seco e a oxidação parcial. (ASENCIOS *et al.*, 2013; IZQUIERDO *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2010).

Dos processos destacados, apenas a reforma a vapor tem sido utilizada em escala industrial para geração de hidrogênio (GAO *et al.*, 2018). Neste processo o vapor de água que tem a função de reagir com o metano, na presença de um catalisador, formando o gás de síntese. Um dos principais problemas de reformar o metano é a deposição de carbono (coque), que pode diminuir a atividade dos catalisadores até sua completa desativação (SCHULTZ E SOARES, 2014).

A reação de reforma a seco do metano é altamente endotérmica (Eq. 2.6), requerendo condições elevadas de temperatura, normalmente em pressão ambiente. A reforma a seco do metano tem como principal vantagem em relação aos outros métodos, a utilização tanto o metano quanto o dióxido de carbono, os dois principais componentes do biogás. Ao utilizar CO₂ para produção de gás de síntese, a reforma a seco do metano oferece uma solução para a emissão em grande escala de CO₂ que ocorre nos principais processos de produção de gás de síntese atualmente, como a reforma a vapor (SCHULTZ E SOARES, 2014). As reações 2.6 a 2.13 apresentam a reação de reforma a seco do metano e as principais reações paralelas que ocorrem neste processo (OLIVEIRA, 2021; GAO *et al.*, 2018).



Durante a reforma a seco do metano, a formação de coque ocorre por meio de diferentes reações. A decomposição do CH_4 (Eq. 2.8), a reação de Boudouard (Eq. 2.9) e a hidrogenação de CO_2 (Eq. 2.10) e CO (Eq. 2.11) são responsáveis por esse processo. Nessas reações, os gases contendo carbono produzem carbono sólido, que se acumula na superfície catalítica. Esse acúmulo de carbono compromete a atividade catalítica por impedir a passagem dos reagentes pelos sítios ativos do catalisador. (GAO *et al.*, 2018).

De acordo com Wang *et al.* (1996), os cálculos da energia livre de Gibbs indicam que a reação decomposição do CH_4 ocorre predominantemente em temperaturas acima de $553 \text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a reação de Boudouard é favorecida abaixo dos $700 \text{ }^\circ\text{C}$. Portanto, nessa faixa de temperatura, ocorre um aumento significativo na taxa de formação de coque na reforma a seco do metano.

De acordo com Yoo *et al.* (2023), a formação de coque está relacionada à proporção CO_2/CH_4 . Em seu estudo recente, eles observaram que o uso de gases com razões CO_2/CH_4 de 1,0 e 1,2 resultou em uma conversão estável de CH_4 de 96 % e 98 %, respectivamente, ao longo de um período de 10 horas, sem desativação significativa. Por outro lado, gases com proporções maiores de CH_4 em relação ao CO_2 , como é comum no biogás, apresentaram alta formação de coque, principalmente devido à decomposição do metano excedente (Eq. 2.8). Quando a razão CO_2/CH_4 foi ajustada para 0,8, a atividade catalítica diminuiu, resultando em uma queda na

conversão de CH_4 de 80 % para 73 % nas primeiras 2 horas, que se manteve constante ao longo da reação. Os autores concluíram que ocorreu uma desativação drástica no início devido à formação e deposição significativa de carbono, que posteriormente foi consumido pela reação de Boudouard reversa, retardando a degradação e estabilizando a conversão de CH_4 .

Além disso, um dos principais fatores analisados nas reações de reforma do biogás é a composição do produto. A razão H_2/CO do gás de síntese é de fundamental importância na produção de metanol, e na síntese de Fischer-Tropsch para a produção de hidrocarbonetos líquidos (DAMYANOVA *et al.*, 2011). O tipo de reforma tem grande influência nesse quesito, na reforma do biogás com vapor e remoção do CO_2 , a razão H_2/CO é próxima de 3 e sem remoção de CO_2 , a razão H_2/CO é próxima de 2 (SCHULTZ E SOARES, 2014). Já na reforma do biogás, essas razões ficam próximas a 1 (DAMYANOVA *et al.*, 2011). De acordo com Lígia (2021), a razão H_2/CO do gás de síntese produzido a partir da reforma do biogás depende da razão CH_4/CO_2 , do processo utilizado, assim como das variáveis reacionais e do tipo de catalisador empregado.

2.3.2 Condições catalíticas e reacionais para reforma do biogás

A reação de reforma a seco do metano é extremamente endotérmica como foi visto (Eq. 2.6) e, por conta disso, o aumento da temperatura reacional desloca o equilíbrio no sentido dos produtos, ou seja, a conversão do metano é proporcionalmente maior. Por outro lado, o aumento da temperatura também pode aumentar a taxa de produção de coque afetando a atividade catalítica com o tempo. Por conta disso, a temperatura reacional utilizada para a reforma a seco do metano varia em uma faixa de 600 °C a 900 °C, como relatado por Oliveira (2021). Além disso, conforme a temperatura aumenta, há um aumento na razão H_2/CO do gás de síntese, no entanto essa razão normalmente é inferior a unidade por conta da ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água representada pela Eq. 1.2 (GAO *et al.*, 2018).

No que diz respeito aos efeitos da pressão, observa-se uma redução na conversão de CH_4 e no rendimento de H_2 à medida que a pressão aumenta, o que indica que altas pressões não são adequadas para a reforma a seco de metano. Huang *et al.* (2022) realizaram testes de desempenho catalítico dos catalisadores Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO na reforma a seco de CH_4 variando a pressão em uma faixa de 1 a 10 bar em diferentes temperaturas. Os resultados revelaram que as conversões de CH_4 e CO_2 , bem como a estabilidade do catalisador, diminuiriam com o aumento da pressão de reação.

A temperatura de calcinação dos catalisadores utilizados na reforma do biogás é outro parâmetro importante a ser observado, ela possui grande influência nas propriedades texturais

e, conseqüentemente, na atividade catalítica. Rajput e Das (2022) perceberam que o aumento da temperatura de calcinação elevou o tamanho dos cristaltos de todas as fases presentes no catalisador ($\text{Ni}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}/\text{Al}_2\text{O}_3$, com 40 % de Ni em massa). Kaviani *et al.* (2022) verificaram que a atividade catalítica melhorou gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação de 600 a 800 °C, enquanto houve uma diminuição na área BET de 128 para 99 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e aumento nos tamanhos dos cristaltos de níquel. Em temperaturas superiores, já não apresentava acréscimos significativos nas conversões de CH_4 e CO_2 . Chen *et al.* (2009) também pesquisaram o efeito da temperatura de calcinação (300-750 °C) nos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Eles observaram que as temperaturas de 300-450 °C apresentaram uma atividade catalítica mais elevada em comparação com as temperaturas de 600-750 °C. Isso se deve ao fato de que altas temperaturas de calcinação resultam na coalescência do NiO e na formação de estruturas espinélicas, como o aluminato de níquel (NiAl_2O_4). Além disso, também foi observado a redução da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação.

Além dos parâmetros já mencionados, a temperatura de redução oferece uma influência significativa na reforma do biogás, já que esta etapa é responsável pela conversão dos óxidos metálicos nas estruturas metálicas que formarão a fase ativa do catalisador. Sokefun *et al.* (2022), ao alterar a temperatura de redução de 300 para 400 °C, para os catalisadores de XRu-NiMg/CZO ($X = 0,08-0,32$ % em massa, CZO = céria-zircônia) utilizados na reforma a seco do metano, verificaram que a atividade do catalisador com menor carga de Ru (0,08 %) aumentou, enquanto o efeito oposto foi observado nas amostras com cargas mais altas (0,16 % e 0,32 % em peso de Ru). O resultado positivo obtido pelo 0,08Ru-NiMg/CZO foi atribuído ao aumento dos sítios ativos disponíveis com o aumento da temperatura e, para catalisadores com cargas mais altas de Ru, o resultado negativo foi atribuído à aglomeração de partículas. Usman e Daud (2016) também investigaram os efeitos da temperatura de redução (550-800 °C) em catalisadores de Ni/MgO e perceberam elevada perda de atividade catalítica pela sinterização do catalisador devido a temperaturas de redução elevadas.

Outro ponto importante destacado pela literatura envolve o tipo de reator utilizado na reforma do biogás. Normalmente são utilizados reatores de leito fixo contínuo, já que são reatores de menor custo. No entanto, também são encontrados trabalhos que avaliam a reforma a seco do metano utilizando reatores de membrana de leito fluidizado. Jing *et al.* (2006) fizeram um estudo comparativo entre reatores de leito fluidizado e leito fixo na reforma de metano com CO_2 e O_2 para produzir gás de síntese. Em seus resultados, foi constatado a maior deposição de coque utilizando reator de leito fixo, fazendo com que as conversões de CH_4 e CO_2 fossem

menores do que as previstas pelo equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, o reator de leito fluidizado apresentou melhor resistência a deposição de coque.

A influência da velocidade espacial também é uma preocupação frequente nos estudos de reforma de biogás, uma vez que é um parâmetro operacional significativo que afeta o desempenho catalítico (GAO *et al.*, 2015). Normalmente, uma velocidade espacial mais elevada pode resultar em uma diminuição na atividade catalítica devido ao tempo de contato reduzido entre as fases gasosa e sólida ser reduzido, levando a maior presença de reagentes após passarem pelo catalisador. Além disso, pode causar uma reação distante do equilíbrio termodinâmico, o que leva a uma diminuição nas conversões dos reagentes (AKBARI *et al.*, 2017). Influências do aumento da velocidade espacial na reforma a seco do metano podem ser encontradas no trabalho de Akbari *et al.* (2017), onde foi percebido a menor conversão da mistura reacional à medida que foi elevada a vazão dos reagentes.

Os catalisadores desempenham um papel fundamental na reforma do biogás, dentre todas as condições de operação analisadas anteriormente, o catalisador é onde se concentram as maiores quantidades de pesquisas. Dentre os catalisadores encontrados na literatura, aqueles que possuem metais nobres em sua estrutura, incluindo Ru, Rh e Pt, apresentam melhores resultados, tanto na taxa de conversão do biogás quanto no controle da deposição de coque (GAO *et al.*, 2018). Por outro lado, o custo elevado desses catalisadores pode inviabilizar seu uso em escala industrial. Como alternativa, muitos trabalhos sugerem o desenvolvimento de catalisadores a base de níquel por se mostrarem promissores na conversão do biogás. Apesar de conseguir conversões elevadas na reforma do biogás, os catalisadores a base de níquel apresentam elevada taxa de produção de coque quando comparado aos catalisadores de metais nobres (GAO *et al.*, 2018). Outros assuntos recorrentemente pesquisados na reforma a seco do metano envolvem variações de suporte e promotores catalíticos, a utilização de catalisadores bimetalicos e os métodos de síntese dos catalisadores (SCHULTZ E SOARES, 2014).

2.3.3 Catalisadores de metais nobres

Al-Doghachi *et al.* (2015) avaliaram a produção de hidrogênio na reforma do biogás utilizando os catalisadores $\text{Pt/Mg}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = 0,03; 0,07; 0,15$) com 1 % em peso de Pt, preparado pelo método de coprecipitação. Os catalisadores foram submetidos a testes de longa duração (200 h) para avaliar a estabilidade catalítica. Utilizando temperatura reacional de 900 °C, e razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2$, a ordem de conversão de CO_2 e CH_4 foi a seguinte: $\text{Pt/Mg}_{0,85}\text{Ni}_{0,15}\text{O} > \text{Pt/Mg}_{0,93}\text{Ni}_{0,07}\text{O} > \text{Pt/Mg}_{0,97}\text{Ni}_{0,03}\text{O} > \text{Pt/MgO}$. Os resultados mostraram que a adição de NiO ao suporte de MgO contribuiu para elevar a conversão da mistura reacional, além disso foi

constatado a elevada resistência a deposição de coque dos catalisadores contendo platina e, consequentemente, aumentando sua vida útil.

Moral *et al.* (2018) sintetizaram catalisadores a base de Rh suportados diferentes óxidos (γ -Al₂O₃, SiO₂ e CeO₂) na reforma a seco e oxidativa do metano, o desempenho catalítico foi comparado com o catalisador comercial de Rh/Al₂O₃. O catalisador utilizado como referência obteve o melhor desempenho catalítico na reforma a seco do metano, com 50 % de conversão de CH₄, em temperatura reacional de 700 °C e mistura reacional contendo 54 % de CH₄, 40 % de CO₂ e 6 % de inerte (N₂). Os catalisadores de Rh suportados em γ -Al₂O₃, SiO₂ e CeO₂ obtiveram conversão inicial de CH₄ de 42 %, 28 % e 20 %, respectivamente. No entanto, todos os catalisadores apresentaram desativação inicial que foi se estabilizando no decorrer das 2 horas iniciais de reação. Em uma segunda análise, os autores avaliaram o efeito da velocidade espacial (30-300 L_{CH4} g_{cat}⁻¹ h⁻¹) na atividade catalítica e concluíram que seu aumento reduz a conversão de CH₄. Os autores destacaram que a quantidade de coque formado não foi excessiva, apesar das velocidades espaciais relativamente altas e da temperatura de reação, comprovando o desempenho e as vantagens do uso de metais nobres como o ródio na preparação de catalisadores para esse processo.

Androulakis *et al.* (2023) sintetizaram catalisadores a base de Rh e Ru em diferentes suportes (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ e YSZ) para serem utilizados na reforma a seco do metano, com temperatura reacional de 750 °C, razão CH₄/CO₂ = 1. Foram realizados testes de longa duração (30 h) para avaliar a estabilidade dos metais nobres suportados em ZrO₂. Para o catalisador Rh/ZrO₂, a conversão dos reagentes permanece estável ao longo de 30 horas de reação, com conversão de CH₄ entre 54 % e 60 % e CO₂ entre 68 % e 73 %. O mesmo foi observado com a razão H₂/CO, que oscilou entre 0,88 e 0,95 durante todo o período investigado. Por outro lado, o catalisador Ru/ZrO₂ apresentou uma pequena redução constante na conversão de CH₄ e CO₂ de 73 % para 59 % e de 83 % para 72 %, respectivamente. Da mesma forma, a razão molar H₂/CO diminuiu de 1 para 0,87 durante as primeiras 25 h de reação e depois estabilizou em 0,93 nas últimas 5 horas. Os autores constataram que os resultados implicam que os efeitos de desativação estão fortemente relacionados com a fase metálica em vez do suporte utilizado.

Wu *et al.* (2014) investigaram os efeitos da adição de metais nobres (Au e Pt; 0,2 % em massa) em catalisadores com 4 % em massa de Ni suportados em alumina para reforma a seco do metano. Foi verificado que a adição facilitou a redução das espécies de NiO e a diminuição do tamanho das partículas, de 11 nm do NiAl-red para 6.6 e 6.2 nm com adição de Au e Pt, respectivamente. Foi também sintetizado um catalisador com ambos os metais nobres (NiAuPtAl-red) e o tamanho dos cristalitos metálicos foi 6.1 nm. O desempenho catalítico e a

resistência a deposição de carbono foram testadas em reações de 24 h em 750 °C, com razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$ e velocidade espacial de 60.000 mL g⁻¹ h⁻¹. O NiAuPtAl apresentou maior atividade e estabilidade, com conversão inicial de 93 % e 92 % de CO_2 e CH_4 , respectivamente, e queda de aproximadamente 3 % ao fim das 30 h avaliadas. Os catalisadores bimetálicos apresentaram conversões semelhantes, iniciando próximo a 88 % de CO_2 e 84 % de CH_4 , com queda de apenas 5 % nas conversões em 30 h de reação. A melhoria da atividade catalítica e estabilidade obtida para o catalisador NiAuPtAl trimetálico foi atribuída à formação de nanopartículas de Ni-Au-Pt altamente ativas.

2.3.4 Catalisadores a base de níquel

Georgiadis *et al.* (2023) sintetizaram catalisadores do tipo Ni/LnOx (Ln = La, Ce, Sm ou Pr, denotados como LNO, CNO, SNO e PNO, respectivamente) por meio do método de sol-gel de citrato, e foram caracterizados e avaliados na reforma do biogás, em reações de 7 h de duração, utilizando temperatura reacional de 750 °C, velocidade espacial de 200.000 mL g⁻¹ h⁻¹ e razão $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2,5/1,5$. O catalisador LNO e SNO apresentaram resultados semelhantes, com conversão inicial próxima a 50 % de CH_4 e 83 % de CO_2 , para ambos, apresentando queda de aproximadamente 5 % na atividade ao fim das 7 h. A queda da conversão, no entanto, foi mais acentuada para o catalisador PNO com conversões iniciais de CH_4 de 40 % e de CO_2 de 75 %, que foram reduzidas a 20 % de CH_4 e 40 % de CO_2 em 7 h. O CNO apresentou a pior atividade com conversões iniciais de CH_4 de 20 % e de CO_2 de 38 %, aproximadamente, mostrando que o CeO_2 não foi um bom suporte nesses testes. A desativação foi atribuída à extensa deposição de coque sobre os catalisadores. O coque depositado foi encontrado tanto na forma de carbono mais desordenado/amorfo, quanto na forma de nanotubos de carbono altamente cristalinos e de múltiplas camadas.

Saché *et al.* (2019) buscaram avaliar o efeito da variação das composições de biogás ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1; 1,25; 1,5; 1,85$) utilizando catalisadores bimetálicos de Ni-Sn suportados em óxidos mistos de cério e alumínio ($\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Em reações elevando a temperatura (550-850 °C) a conversão de CO_2 foi maior utilizando razão molar CH_4/CO_2 de 1,5 para toda faixa avaliada, iniciando com 45 % e terminando próximo a 100 %, o que está de acordo com a termodinâmica do processo. A conversão de CH_4 diminuiu, em toda a faixa de temperatura, com o aumento da razão CH_4/CO_2 já que o CO_2 age como reagente limitante. Além disso, foi observado que em temperaturas mais baixas (550-600 °C), o aumento da razão CH_4/CO_2 resultou em uma maior razão H_2/CO . Enquanto, em temperaturas mais altas (700-850 °C), a

razão H_2/CO foi maior utilizando razão molar de CH_4/CO_2 de 1:1. Também foram realizados testes de 20 h com temperatura estável em $650\text{ }^\circ\text{C}$. Utilizando razão $CH_4/CO_2 = 1$ obteve-se 79 % de conversão de CO_2 e 60 % de conversão de CH_4 , com uma leve desativação equivalente a uma perda de conversão de 5 %. Por outro lado, quando a razão molar de alimentação CH_4/CO_2 foi aumentada para 1,5, a conversão foi muito menor, resultando em uma redução de 10 % na conversão do CO_2 e de 15 % na conversão do CH_4 . A maior desativação utilizando razão $CH_4/CO_2 = 1,5$ foi atribuída ao excesso de metano que promoveu a reação de decomposição elevando a formação de coque no catalisador.

Owgi *et al.* (2023) avaliaram o efeito de diferentes promotores (Ce, Sr, Cs e Sm) na atividade catalítica e formação de coque em catalisadores de Ni suportados em FSA (fibra de sílica e alumina). Os testes foram realizados a $750\text{ }^\circ\text{C}$, durante 50 h, com razão $CH_4/CO_2 = 1$. O catalisador promovido com Cs apresentou os melhores resultados, com conversão estável de CH_4 e CO_2 , próximas de 95 %. Por outro lado, a adição de Sm foi prejudicial para a eficiência do catalisador em 50 h de teste reacional, com redução na conversão de CH_4 (de 91 % para 75%) e CO_2 (de 90 % para 53 %). Os autores concluíram que a presença de Sm reduziu a interação entre os sítios ativos de Ni e o suporte, acelerando a sinterização do Ni durante a reação e levando à desativação do catalisador. Os catalisadores promovidos com Ce e Sr também apresentaram elevada desativação, a qual os autores atribuíram a elevada formação de coque apresentada por eles. Com isso, a sequência de desativação em todas as amostras ao longo da reação foi $Sm-Ni/FSA > Ce-Ni/FSA > Sr-Ni/FSA > Cs-Ni/FSA$.

Xie *et al.* (2023) avaliaram o efeito do teor de níquel (5, 7 e 10 % em massa) em catalisadores de Ni suportados em encapsulados de zeólita e sílica para a reforma a seco do metano. Em testes de 52 h a $700\text{ }^\circ\text{C}$, com razão $CH_4/CO_2 = 1$ e velocidade espacial $60.000\text{ mL h}^{-1}\text{ g}^{-1}$, as conversões de CH_4 e CO_2 , assim como a relação molar H_2/CO , apresentaram um ponto máximo com o aumento do teor de Ni. Entre eles, houve apenas 33,5 % de conversão de CH_4 , 41,6% de conversão de CO_2 e uma razão molar H_2/CO de 0,80 para catalisador com 5% Ni. Quando a carga de níquel aumentou para 7%, as conversões de CH_4 e CO_2 obtidas aumentaram para 60,1% e 94,3%, respectivamente, enquanto a razão molar H_2/CO foi aumentada para 0,94. No entanto, quando a carga de níquel foi elevada para 10%, esses dados apresentaram uma diminuição significativa. Por conta disso, o catalisador com 7 % Ni obteve as maiores conversões de CH_4 e CO_2 , assim como a maior razão molar H_2/CO , confirmando que a atividade catalítica pode ser afetada pelo teor de Ni. Os autores explicaram o melhor desempenho catalítico desse catalisador às suas propriedades superiores observada nas caracterizações, como a melhor redutibilidade e capacidade de adsorção de CO_2 .

3 METODOLOGIA

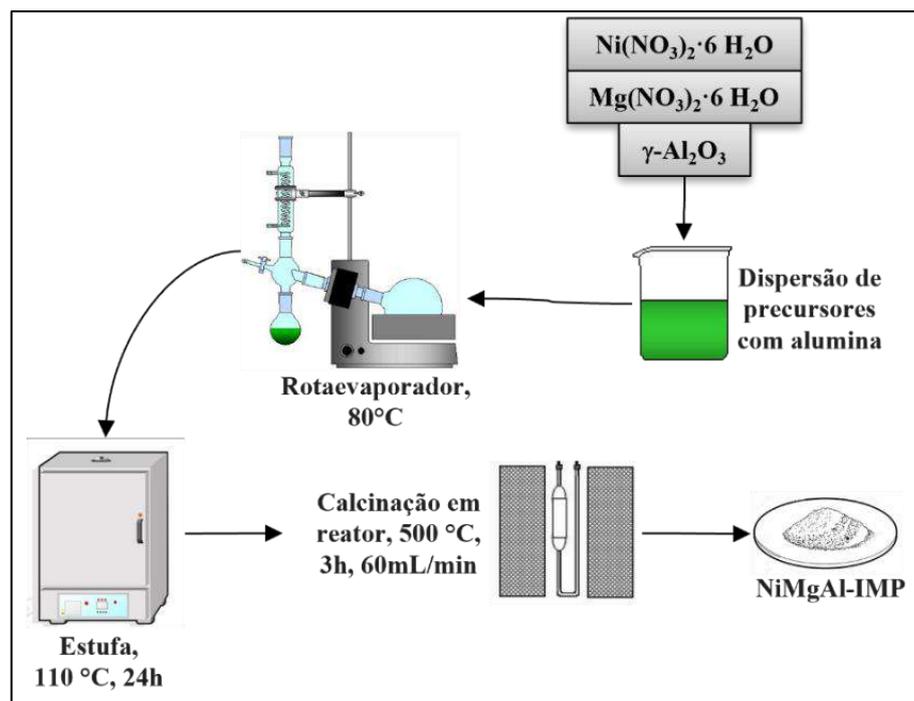
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES

Foram preparados três catalisadores contendo 20 % m/m de NiO e 10 % m/m de MgO suportados em γ -Al₂O₃, além de um catalisador contendo 20 % m/m de NiO suportado em γ -Al₂O₃, sem a presença do óxido de magnésio. Os catalisadores foram sintetizados pelos métodos de impregnação úmida, coprecipitação e citrato (método de Pechini). Esses catalisadores serão chamados de NiMgAl-IMP, NiMgAl-COP e NiMgAl-CIT, respectivamente. O catalisador contendo apenas NiO suportado em γ -Al₂O₃ foi preparado pelo método de impregnação úmida (NiAl-IMP).

3.1.1 Método de impregnação úmida

A Figura 3.1 é um esquema representativo do método de impregnação úmida. Primeiramente foi necessário realizar a pesagem dos nitratos precursores, nitrato de magnésio (Mg(NO₃)₂.6H₂O) e nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O), e da γ -Al₂O₃, de forma a obter o teor desejado no catalisador calcinado. Os nitratos foram dissolvidos com água e, então, colocados em contato com a γ -Al₂O₃ (BASF) não calcinada. A mistura foi adicionada em um balão que foi acoplado a um rotaevaporador (IKA RV 10 Digital) onde foi deixado em rotação (120 rpm) durante 1 h para homogeneização. Em seguida, o excesso de água foi removido por evaporação a 80 °C sob vácuo. Posteriormente, o catalisador foi seco em estufa a 100 °C por 24 h e, por fim, calcinado a 500 °C por 3 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mLmin⁻¹.

Figura 3.1 – Preparo do catalisador NiMgAl-IMP, utilizando o método da impregnação úmida.



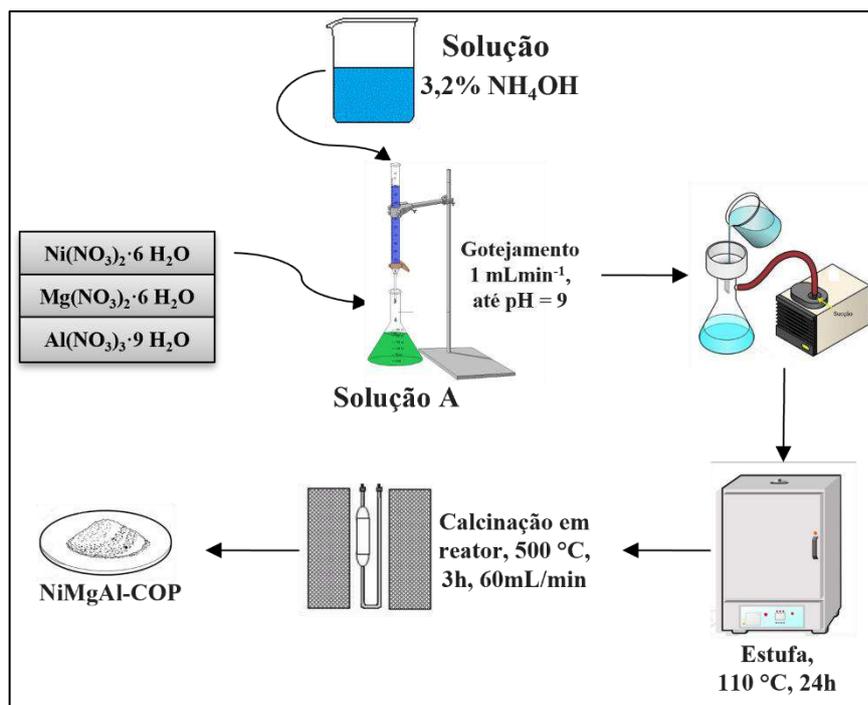
Fonte: elaboração própria.

Para síntese do catalisador NiAl-IMP foram realizadas as mesmas etapas, sem a adição do nitrato de magnésio. Dessa forma, sendo necessário apenas a adição de nitrato de níquel e da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de forma a obter o teor desejado no catalisador calcinado.

3.1.2 Método de coprecipitação

A Figura 3.2 é um esquema representativo do método de coprecipitação. Inicialmente foi realizado a pesagem dos nitratos precursores, nitrato de magnésio, nitrato de níquel e nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), na proporção desejada. Em seguida, preparou-se uma solução A contendo os nitratos precursores e uma solução B contendo o agente precipitante hidróxido de amônio (3,2 % de NH_4OH). A solução B foi gotejada sobre a solução A com o auxílio de uma bomba peristáltica a uma taxa de 1 mLmin^{-1} , a temperatura ambiente e sob agitação vigorosa. O pH foi monitorado ao longo da precipitação e o processo foi finalizado quando o pH atingiu um valor em torno de 9. O precipitado foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até atingir um pH igual a 7. Em seguida, o sólido remanescente é seco em estufa a 100°C por 24 h e, posteriormente, calcinado a 500°C por 3 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mLmin^{-1} .

Figura 3.2 – Preparo do catalisador NiMgAl-COP, utilizando o método da coprecipitação.

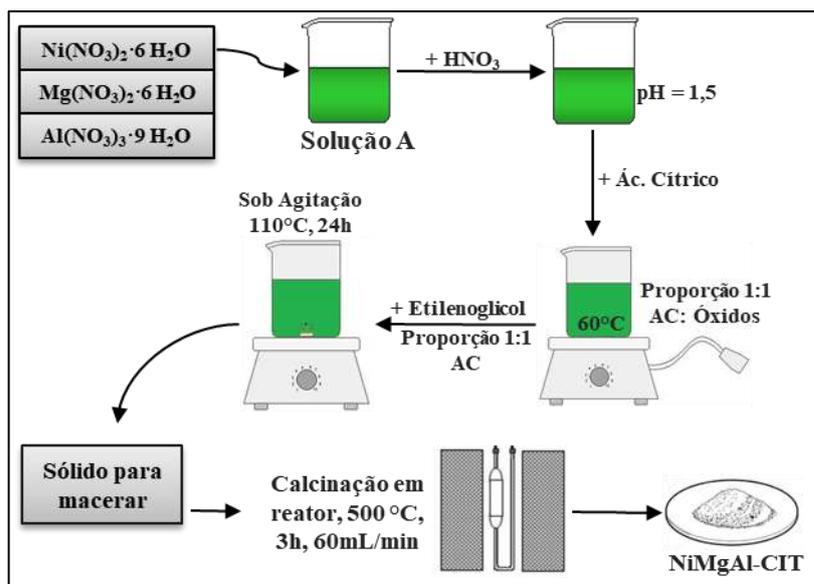


Fonte: elaboração própria.

3.1.3 Método de citrato (Pechini)

A Figura 3.3 é um esquema representativo do método do citrato. Inicialmente foi feita a solução contendo nitrato de níquel, nitrato de magnésio e nitrato de alumínio nas mesmas proporções desejadas. Em seguida, adicionou-se ácido nítrico (HNO_3) a esta solução até atingir pH igual a 1,5. Com o auxílio de uma placa de aquecimento, a solução foi mantida a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ e, em seguida, ácido cítrico foi adicionado na proporção molar de 1:1 em relação aos óxidos metálicos para formação dos quelatos. A essa solução adicionou-se etilenoglicol na mesma proporção molar do ácido cítrico (AC) para que ocorresse a esterificação. O material foi mantido sob agitação até a formação de uma solução homogênea, em seguida a temperatura foi elevada para $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h para a evaporação do solvente e formação de uma resina de alta viscosidade. Esse material foi então desagregado e cominuído e, posteriormente, calcinado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h sob fluxo de ar, com vazão de 60 mLmin^{-1} .

Figura 3.3 – Preparo do catalisador NiMgAl-CIT, utilizando o método do citrato (Pechini).



Fonte: elaboração própria.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

Para determinação da composição química dos catalisadores sintetizados foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X (FRX), na qual os átomos presentes no material são bombardeados por raios X, e nesse processo ocorre a emissão da radiação características dos elementos presentes na amostra, com isso, é possível identificar e quantificar os elementos. As análises de FRX foram realizadas utilizando um espectrômetro da marca Rigaku modelo Primini, dotado de tubo gerador de raios X de paládio.

3.2.2 Propriedades Texturais

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas por fisissorção de N_2 . A análise foi realizada num equipamento TriStar 3000. A área específica foi obtida utilizando o método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o volume de poros pelo método BJH a partir da isoterma de dessorção. A análise foi feita com o catalisador calcinado e reduzido *ex situ* nas mesmas condições usadas antes da reação, a temperatura de redução foi determinada a partir dos resultados da análise de redução a temperatura programada (TPR). A amostra após a pesagem foi submetida a um tratamento térmico de secagem a 250 °C sob vácuo, por um período de 24 h. Em seguida, a amostra foi novamente pesada e iniciava-se a análise numa

temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, obtendo assim as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 em diferentes pressões parciais de N_2 .

3.2.3 Difração dos Raios X (DRX)

A análise de difração dos raios X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada para investigar a estrutura cristalina dos materiais. A partir da difração dos raios X dos materiais, formam-se diferentes padrões de difração que são utilizados para identificar as diferentes fases cristalinas presentes em uma amostra. As medidas de DRX foram executadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação de $\text{CuK}\alpha$ (30 kV e 15mA). A faixa de análise foi de $5 \leq 2\theta \leq 90^{\circ}$ com passo de $0,05^{\circ}$, utilizando tempo de contagem de 2 segundos por passo. Como referência para identificação das fases, foi utilizada a base de dados do ICDD (International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS - Joint Committee of Powder Diffraction Standards).

Além disso, com os difratogramas de raios X dos catalisadores reduzidos, *ex-situ* e sem passivação, é possível determinar o diâmetro médio dos cristais de níquel formados utilizando a Eq. de Scherrer (Eq. 3.1).

$$D_{hkl} = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos(\theta)} \quad (3.1)$$

Onde:

D_{hkl} = Diâmetro médio dos cristais;

k = Constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,90);

λ = Comprimento de onda da fonte de raios X (para $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=1,5488\text{ \AA}$);

β = Largura do pico a meia altura, em radianos;

θ = Ângulo de difração.

Dessa forma, de acordo com Anderson (1975), pode ser realizada uma estimativa da dispersão da fase ativa dos catalisadores (Eq. 3.2).

$$D = \frac{6 \times V_m}{D_{hkl} \times A_m} \quad (3.2)$$

Onde:

D_{hkl} = Diâmetro médio dos cristais de Ni (nm);

V_m = Volume atômico do Ni ($0,0109 \text{ nm}^3$);

A_m = Área superficial de um átomo de Ni ($0,0649 \text{ nm}^2$);

3.2.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A análise de redução a temperatura programada (TPR) nos permite obter o perfil de redução dos catalisadores sintetizados, além de determinar seu grau de redução a partir do consumo do gás redutor. Essa técnica consiste em um aumento programado de temperatura enquanto uma mistura gasosa redutora flui através da amostra a ser analisada.

Para a realização das análises são necessários 10 mg da fase ativa (NiO), o que equivale a 50 mg de catalisador, a qual é inserida em um reator de quartzo com bulbo. O reator é acoplado a um sistema composto por forno com controle de temperatura, linhas de gases que alimentam o sistema com a mistura de hidrogênio e argônio (2 % H_2/Ar) e argônio puro (Ar), válvulas micrométricas para controlar a vazão de alimentação e um detector de condutividade térmica (TCD).

O processo consiste em uma primeira etapa de pré-tratamento em que as amostras são aquecidas até $150 \text{ }^\circ\text{C}$ permanecendo por 30 min, sob fluxo de 30 mLmin^{-1} de argônio puro para remoção de qualquer umidade presente. Em seguida, após as amostras atingirem a temperatura ambiente, iniciava-se o aquecimento até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ com isoterma de 30 min, empregando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, sob fluxo de 30 mLmin^{-1} da mistura 2 % H_2/Ar .

3.2.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

A análise de dessorção a temperatura programada (TPD) nos permite obter informações sobre acidez e basicidade dos catalisadores, sobre a força dos sítios ácidos/básicos e sua distribuição. Essa técnica consiste em adsorver uma molécula, na superfície catalítica e, posteriormente, realizar a dessorção com o aumento programado da temperatura. Neste projeto, as moléculas utilizadas para adsorção/dessorção foram amônia (TPD- NH_3), para investigar os sítios ácidos, e dióxido de carbono (TPD- CO_2), para investigar os sítios básicos.

Para a realização das análises foi necessário 150 mg de catalisador, que é inserido em um reator de quartzo com bulbo. O reator é acoplado a um sistema composto por forno com controle de temperatura, linhas de gases que alimentam o sistema com a mistura de 4 % NH_3/He , para TPD- NH_3 , ou 10 % CO_2/He , para o TPD- CO_2 , utilizando hélio puro (He) como referência e um espectrômetro de massa QMG-220 (Pfeiffer). As razões $m/z = 15$ e 44 foram utilizadas para monitorar a dessorção da NH_3 e do CO_2 , respectivamente.

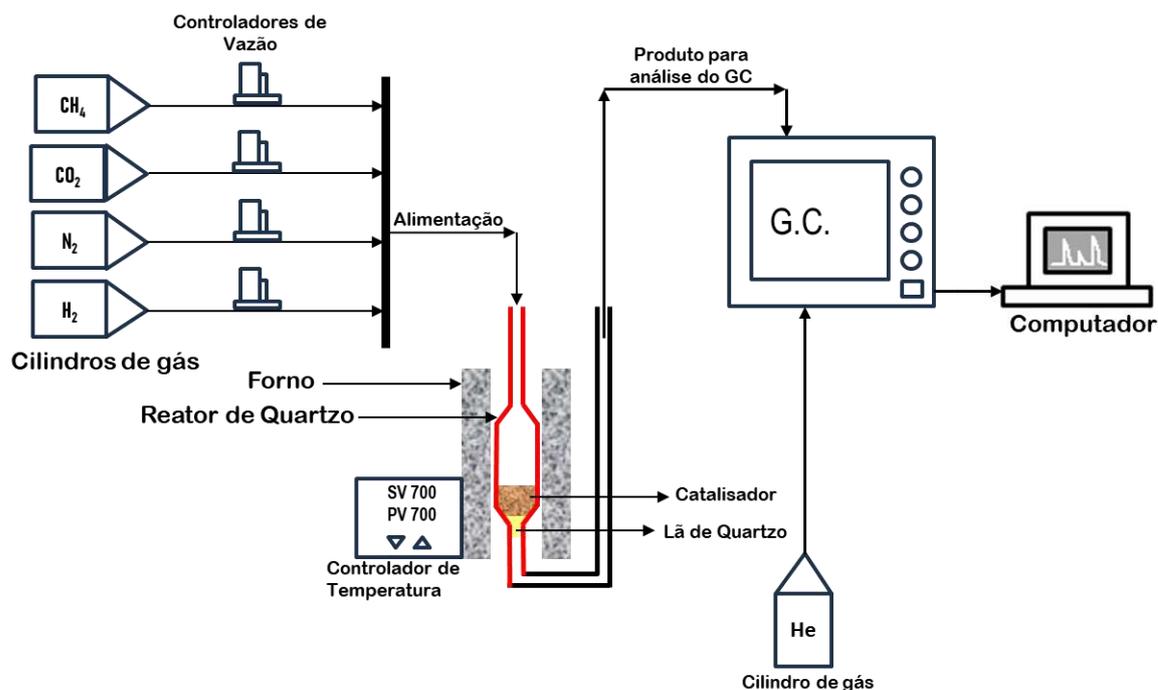
As amostras foram reduzidas *in situ* nas mesmas condições usadas antes da reação, porém com a mistura 2 % H₂/Ar e fluxo de 30 mLmin⁻¹ e então resfriadas até a temperatura ambiente em atmosfera de hélio puro. Para o TPD-CO₂ a adsorção foi realizada em temperatura ambiente utilizando a mistura 10 % CO₂/He, a uma vazão de 30 mLmin⁻¹, durante 30 min, seguido por 30 mLmin⁻¹ de He por 60 min para retirada de CO₂ fisissorvido. A dessorção do CO₂ quimissorvido foi realizada posteriormente, com aquecimento até 1000 °C a uma taxa de 20 °Cmin⁻¹, sob vazão de 30 mLmin⁻¹ de hélio. Para o TPD-NH₃ a adsorção foi realizada a temperatura de 70 °C utilizando a mistura 4 % NH₃/He. Em seguida, o mesmo processo descrito no TPD-CO₂ foi realizado.

3.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram conduzidos a pressão atmosférica utilizando uma unidade reacional com reator de quartzo de leito fixo e linhas aquecidas a 140 °C. Para realizar os testes catalíticos, foi utilizada uma massa de 50 mg de catalisador, o qual foi previamente peneirado (mesh 115-150), diluída em 250 mg de carvão de silício. A unidade também comportava um forno com controle de temperatura, linhas com os gases necessários e controladores de vazão. Um esquema representativo do funcionamento da unidade catalítica pode ser encontrado na Figura 3.1.

Antes de cada reação os catalisadores foram reduzidos *in situ* a 800 °C durante 1 h, com taxa de aquecimento de 10 °Cmin⁻¹, empregando uma mistura redutora composta por 33 % H₂/N₂ com vazão de 90 mLmin⁻¹. A temperatura de redução foi definida com base nos resultados obtidos a partir da análise do TPR. Os testes reacionais foram realizados utilizando 100 mLmin⁻¹ da mistura 10 % CH₄/He e 100 mLmin⁻¹ da mistura 10 % CO₂/He, isto é, com a razão molar CO₂/CH₄ = 1, resultando uma velocidade espacial 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹.

Figura 3.1 – Representação esquemática da unidade catalítica.



Fonte: elaboração própria.

3.3.1 Efeito da temperatura

O primeiro conjunto de reações buscou avaliar a atividade catalítica dos catalisadores em diferentes temperaturas. Para isso, as temperaturas avaliadas foram de 450 °C a 800 °C, a um passo de 50 °C. Com o objetivo de evitar interferências, a temperatura permaneceu constante por 30 min em cada ponto analisado, a fim de estabilizar o sistema, antes de cada injeção no cromatógrafo.

3.3.2 Teste de estabilidade

Para avaliação da estabilidade dos catalisadores foram realizados testes reacionais de longa duração (100 h), a fim de acompanhar sua atividade no decorrer do tempo e, posteriormente, avaliar sua resistência, tanto a sinterização e quanto a deposição de coque. A análise das reações realizadas em diferentes temperaturas foi fundamental para a escolha da temperatura reacional no teste de estabilidade.

3.3.3 Análise dos produtos

Os produtos da reação foram analisados *on-line* por cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo da Shimadzu, modelo GC - 2014, equipado com colunas Carboxen 1010 e detector de condutividade térmica (TCD). A Tabela 3.1 apresenta as condições de trabalho usadas no cromatógrafo.

Tabela 3.1 – Condições de trabalho usadas no cromatógrafo a gás.

Variável	Valor
Temperatura da coluna	35 °C – 150 °C
Temperatura do TCD	250 °C
Temperatura do injetor	100 °C
Gás de Arraste	He
Fluxo na Coluna	3,0 mLmin ⁻¹

Fonte: elaboração própria.

A injeção dos produtos gasosos nos testes de estabilidade era realizada de maneira automática. Tinha início quando a temperatura da coluna chegava em 35 °C, permanecia nesta temperatura por 12 min para análise dos reagentes e produtos, então iniciava a fase de aquecimento até 150 °C com taxa de 4 °Cmin⁻¹, mantendo esta temperatura por 13 min para remover quaisquer resquícios da injeção. Após isso, a temperatura da coluna retornava a 35 °C para realização de uma nova injeção, resultando em um tempo total de análise de aproximadamente 60 min. Para os testes de temperatura, as injeções foram feitas de modo manual, a cada 30 min, nas mesmas condições citadas. A Tabela 3.2 indica os tempos de retenção dos produtos obtidos pelas reações de reforma do biogás.

Tabela 3.2 – Tempo de retenção dos produtos obtidos na reação de reforma do biogás.

Composto	Tempo de retenção (min)
Hidrogênio	0,73
Monóxido de Carbono	1,66
Metano	3,99
Dióxido de Carbono	10,66

Fonte: elaboração própria.

3.3.4 Desempenho catalítico

O desempenho dos catalisadores foi avaliado a partir das conversões de metano e dióxido de carbono e quanto a razão molar dos produtos.

- Calculo de conversão do metano (eq. 3.3):

$$\text{Conv}_{CH_4}(\%) = \frac{M_{CH_4}^{\text{Carga}} - M_{CH_4}^S}{M_{CH_4}^{\text{carga}}} \times 100 \quad (3.3)$$

Sendo:

$M_{CH_4}^{\text{Carga}}$ = vazão molar de CH_4 na carga;

$M_{CH_4}^S$ = vazão molar de CH_4 na saída do reator;

- Calculo de conversão do dióxido de carbono (eq. 3.4):

$$\text{Conv}_{CO_2}(\%) = \frac{M_{CO_2}^{\text{Carga}} - M_{CO_2}^S}{M_{CO_2}^{\text{carga}}} \times 100 \quad (3.4)$$

Sendo:

$M_{CO_2}^{\text{Carga}}$ = vazão molar de CO_2 na carga;

$M_{CO_2}^S$ = vazão molar de CO_2 na saída do reator;

- Calculo da razão molar dos produtos (eq. 3.5):

$$\text{Razão } H_2/CO = \frac{M_{H_2}}{M_{CO}} \quad (3.5)$$

Sendo:

M_{CO} = concentração molar de CO ;

M_{H_2} = concentração molar de H_2 ;

3.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

Para quantificar a taxa de produção de coque nos catalisadores foram realizadas análises termogravimétricas e análises térmicas diferenciais. Com o auxílio de um equipamento da marca TA, modelo SDT Q600, aproximadamente 10 mg de amostra dos catalisadores pós-reação foram aquecidas até 1000 °C com uma taxa de 10 °Cmin⁻¹, em fluxo de 100 mLmin⁻¹ de ar sintético, sendo possível medir a perda de massa da amostra. Como a queima de coque é um processo exotérmico, a perda de massa da amostra referente ao coque formado está associado a elevações nos perfis da análise térmica diferencial.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores está representada na Tabela 4.1. Considerando a natureza semiquantitativa da análise de FRX, os resultados apresentados mostraram boa aproximação em relação aos valores nominais. Os catalisadores NiMgAl-IMP e NiMgAl-COP foram os que representaram maior distanciamento em relação ao teor de MgO, estes desvios podem estar relacionados a pesagem, excesso de umidade presente no nitrato precursor e/ou erro de medição do equipamento.

Tabela 4.1 – Composição química dos catalisadores sintetizados (em % mássica).

Catalisador	NiO (%)		MgO (%)		Al ₂ O ₃ (%)	
	Teórico	Real	Teórico	Real	Teórico	Real
NiMgAl-IMP	20	20,6	10	6,2	70	73,2
NiMgAl-COP	20	20,9	10	5,4	70	73,7
NiMgAl-CIT	20	19,5	10	10,5	70	70
NiAl-IMP	20	19,4	-	-	80	80,6

Fonte: elaboração própria.

4.1.2 Propriedades Texturais

A análise textural dos catalisadores calcinados e reduzidos foi realizada a partir da fisissorção de N₂. Os resultados de área específica, volume e diâmetro médio de poros obtidos são apresentados na Tabela 4.2. Os catalisadores promovidos preparados por impregnação e coprecipitação, após redução, apresentaram notáveis semelhanças entre si, tanto em área específica quanto em volume e diâmetro médio de poros, e muito superiores ao NiMgAl-CIT, preparados pelo método de Pechini. Além do volume e diâmetro de poros inferiores aos demais catalisadores, o NiMgAl-CIT apresentou a menor área específica, o que pode ser explicado pela diferença no método de preparo. Uskov *et al.* (2018) utilizaram o método de Pechini para sintetizar catalisadores contendo 30 % de NiO, suportados em γ - Al₂O₃, com diferentes

promotores (Cr_2O_3 , CeO_2 , MgO) obtendo áreas específicas próximas a $100 \text{ m}^2\text{gcat}^{-1}$, bem inferiores aos $168 \text{ m}^2\text{gcat}^{-1}$ do NiMgAl-COP e $252 \text{ m}^2\text{gcat}^{-1}$ do NiMgAl-IMP, preparados neste trabalho. Comparando os valores das áreas obtidas pelos diferentes métodos de síntese, observa-se claramente que uma desvantagem de preparar os catalisadores por método de Pechini é a menor área obtida.

Observa-se redução da área específica dos catalisadores após a redução. Como os catalisadores são reduzidos a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, é provável que esta etapa promova um processo de sinterização parcial e, conseqüentemente, uma redução da área específica. O catalisador NiMgAl-IMP reduzido apresentou menor área específica em relação ao catalisador NiAl-IMP. Resultados semelhantes foram observados por Koo *et al.* (2008), onde o acréscimo no teor do promotor de MgO , de 3 % até 28 %, em catalisadores contendo 12 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ reduziu a área superficial de $101 \text{ m}^2\text{gcat}^{-1}$ para $58 \text{ m}^2\text{gcat}^{-1}$. Damyanova *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhantes ao NiAl-IMP, para o mesmo catalisador sintetizado por impregnação úmida, com área específica de $203 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, volume de poros de $0,66 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e diâmetro médio de poros de 129 \AA .

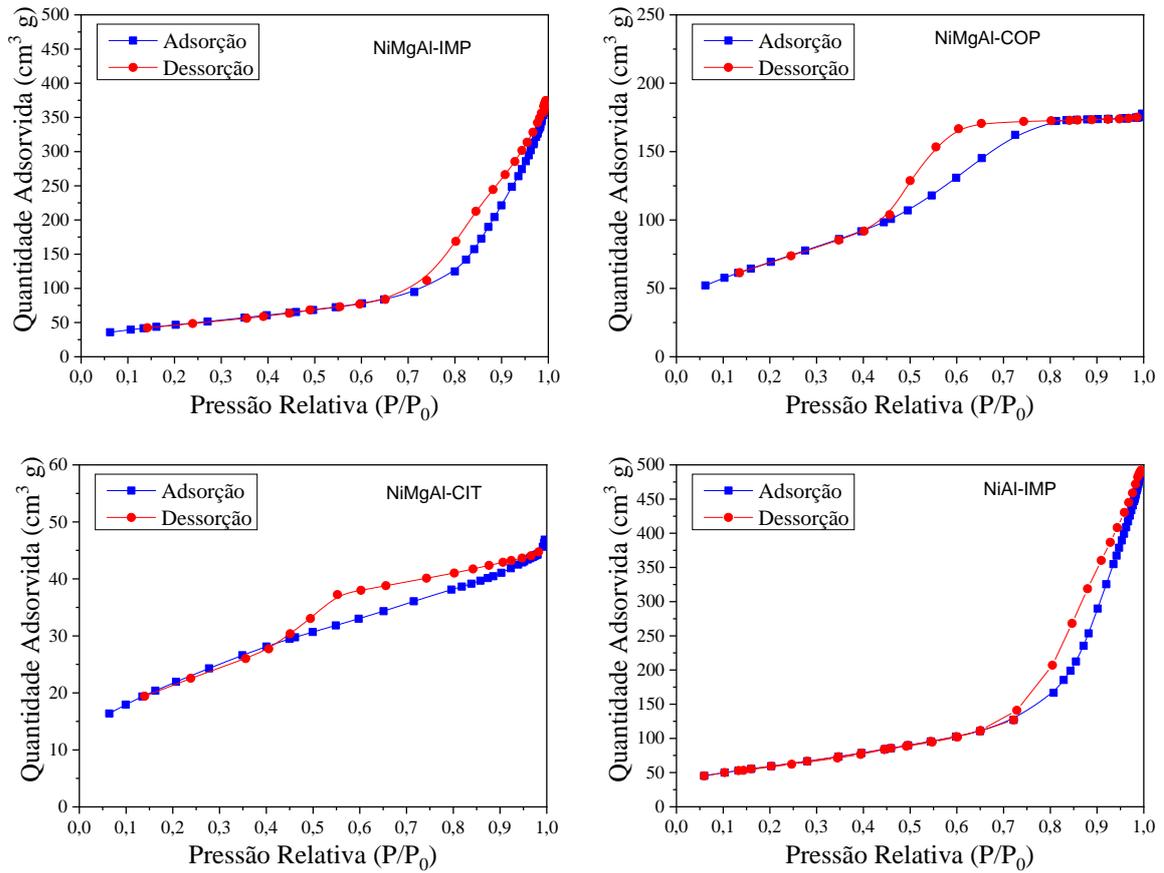
Tabela 4.2 – Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros referente aos catalisadores calcinados e reduzidos.

Catalisador	Área BET ($\text{m}^2 \text{ gcat}^{-1}$)		Volume de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)		Diâmetro médio de poros (\AA)	
	Calc.	Red.	Calc.	Red.	Calc.	Red.
NiMgAl-IMP	252	149	0,27	0,55	40	124
NiMgAl-COP	168	140	0,51	0,52	118	129
NiMgAl-CIT	79	51	0,05	0,07	40	42
NiAl-IMP	214	175	0,69	0,65	119	128

Fonte: elaboração própria.

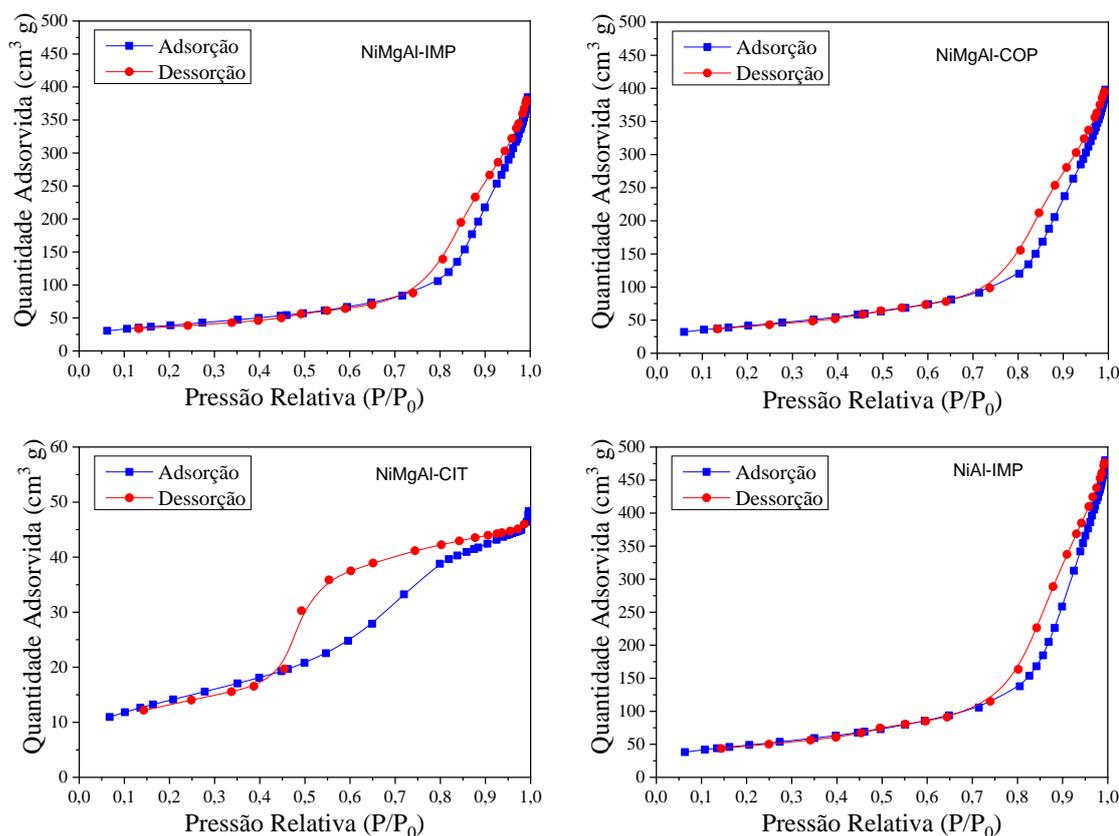
As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio para os catalisadores calcinados e reduzidos estão apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2, respectivamente. Foram exibidos padrões semelhantes às isotermas do tipo IV, com loop de histerese em H3. Materiais com tamanhos de poros entre 20 a 500 \AA , classificados como mesoporosos, tem como característica apresentarem isotermas do tipo IV e a histerese do tipo H3 está associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda.

Figura 4.1: Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os catalisadores calcinados a 500 °C por 3 horas.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.2 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para os catalisadores reduzidos *ex situ* a 800 °C por 1 hora.



Fonte: elaboração própria.

4.1.3 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados obtidos nas análises de difração de raios X estão indicados nas Figuras 4.3 a 4.6. As análises foram realizadas para os catalisadores calcinados (500 °C por 3 h), e para os catalisadores reduzidos *ex situ* (800 °C por 1 h) e após os testes de estabilidade. No geral, as fases cristalinas esperadas para cada etapa foram identificadas, evidenciando a eficiência dos processos de calcinação e redução dos catalisadores. No entanto, algumas particularidades foram identificadas para os diferentes métodos de preparo dos catalisadores.

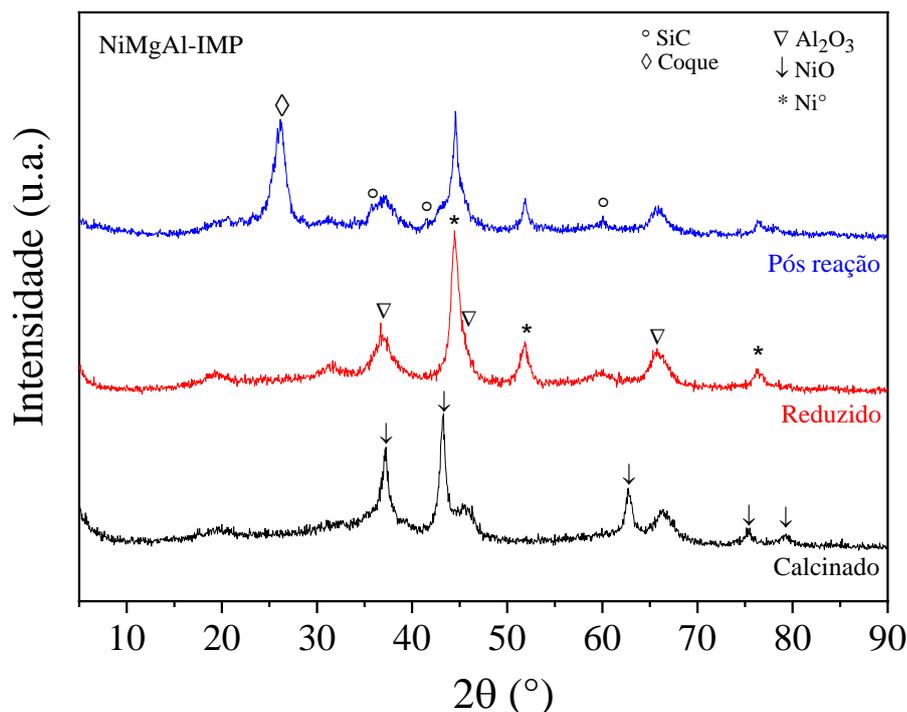
Os catalisadores calcinados apresentaram picos de difração nos ângulos 2θ iguais a 37,3°, 43,3°, 62,9°, 75,5° e 79,5° referentes ao NiO (JCPDS 47-1049) confirmando a conversão do nitrato de níquel em óxido de níquel. Observa-se, também, nos difratogramas dos catalisadores reduzidos o surgimento dos picos referentes ao níquel metálico nos ângulos 2θ iguais a 44,5°, 51,9° e 76,4° (JCPDS 04-0850), juntamente com o desaparecimento dos picos de NiO, comprovando a eficiência do processo de ativação dos catalisadores. Para o catalisador

NiMgAl-COP (Figura 4.4), no entanto, não é possível observar os picos de NiO, possivelmente por se encontrar amorfo e/ou disperso na superfície do suporte. Além disso, não foi identificada fases contendo magnésio nos catalisadores promovidos, o que indica que o MgO está bem disperso na superfície da alumina.

É possível observar nos difratogramas dos catalisadores pós-reação, exceto para o catalisador NiMgAl-COP, picos referentes ao carbeto de silício (JCPDS 29-1131), nos ângulos 2θ iguais a $34,2^\circ$, $35,7^\circ$, $41,5^\circ$, $60,2^\circ$ e $72,0^\circ$. Embora, tenha-se realizado um peneiramento dos catalisadores pós-reação, a separação do conjunto SiC e catalisador não foi perfeita. Os difratogramas dos catalisadores pós-reação mostraram que a fase reduzida do níquel foi mantida, indicando uma boa estabilidade da fase ativa durante as 100 horas.

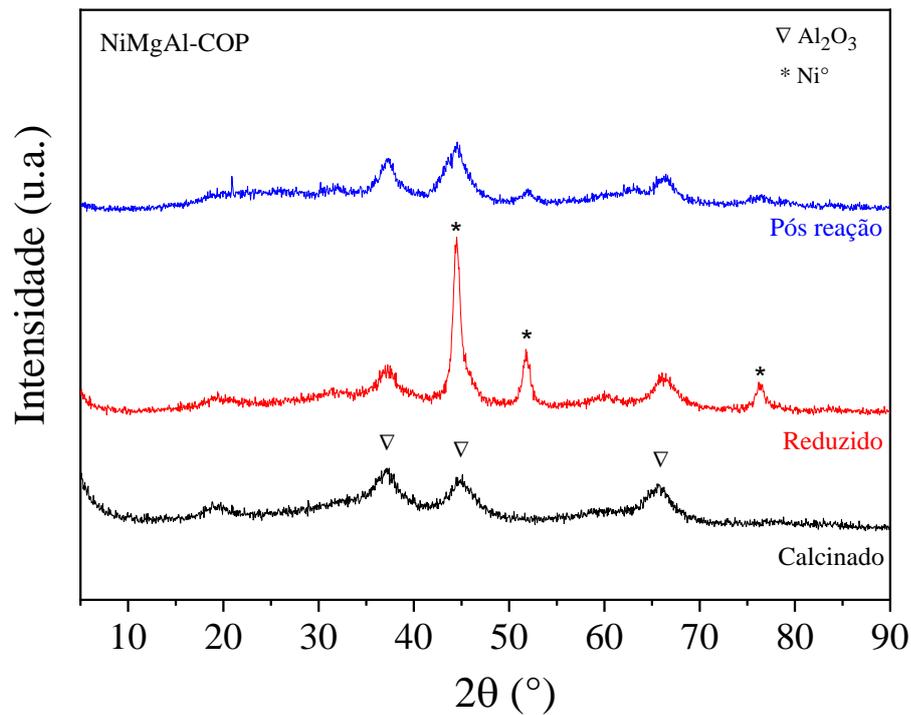
A partir do DRX dos catalisadores pós-reação é possível observar picos largos em torno do ângulo 2θ igual a 26° , referente ao coque depositado sobre a superfície catalítica. No entanto, não foi observado este pico no difratograma do catalisador NiMgAl-COP, o que indica menor formação de coque neste catalisador ou uma boa dispersão do coque formado durante a reação.

Figura 4.3 – Difratogramas do catalisador NiMgAl-IMP calcinado a 500°C , reduzido a 800°C e pós-reação de estabilidade (100 h).



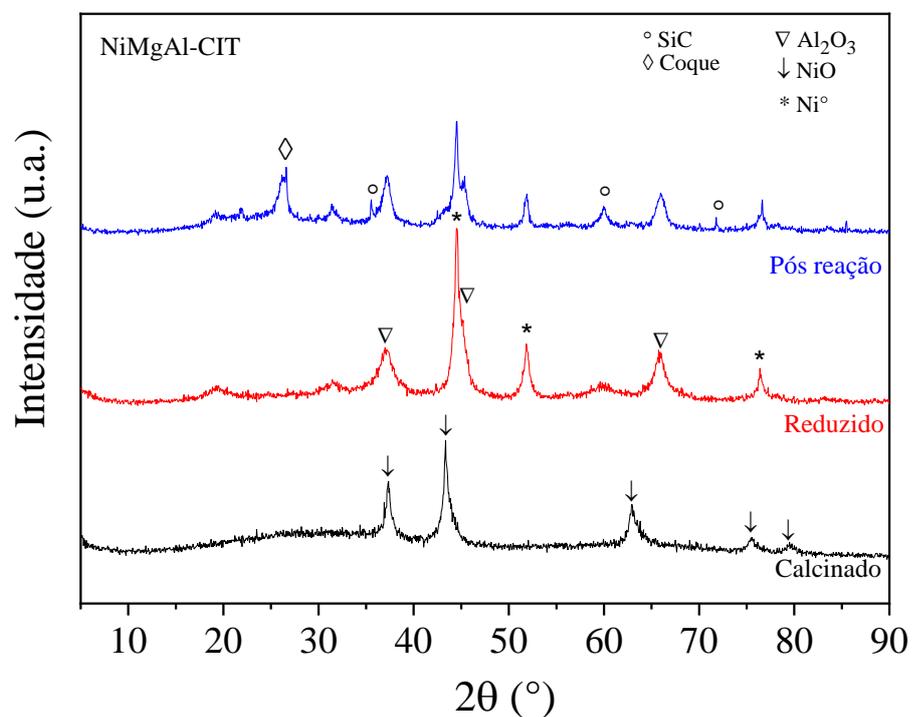
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.4 – Difratomogramas do catalisador NiMgAl-COP calcinado a 500 °C, reduzido a 800 °C e pós-reação de estabilidade (100 h).



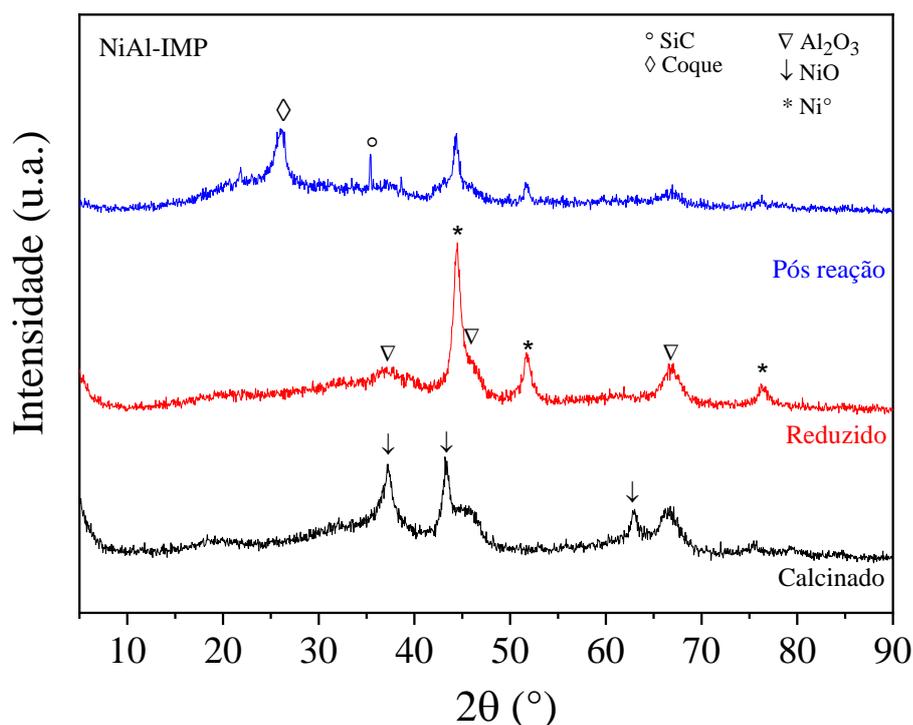
Fonte: elaboração própria.

Figura 4.5 – Difratomogramas do catalisador NiMgAl-CIT calcinado a 500 °C, reduzido a 800 °C e pós-reação de estabilidade (100 h).



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.6 – Difratogramas do catalisador NiAl-IMP calcinado a 500 °C, reduzido a 800 °C e pós-reação de estabilidade (100 h).



Fonte: elaboração própria.

A partir dos difratogramas dos catalisadores reduzidos e pós-reação foi possível calcular o diâmetro médio dos cristalitos de Ni^0 . Para isso, foi aplicada a equação de Scherrer utilizando o segundo pico de maior intensidade ($2\theta = 51,8^\circ$), correspondendo ao plano (200), já que o pico principal ($2\theta = 44,5^\circ$) possui uma sobreposição parcial do pico referente a alumina. Os resultados obtidos estão listados na Tabela 4.3.

O catalisador NiMgAl-IMP reduzido apresentou menor tamanho de cristalito e, conseqüentemente, obteve maior dispersão da fase metálica (14 %). O catalisador NiAl-IMP apresentou menor tamanho de cristalito em relação aos catalisadores preparados pela metodologia de coprecipitação e citrato, portanto, podemos inferir que utilizando a metodologia da impregnação úmida pode-se conseguir melhores dispersões da fase ativa. Por outro lado, o catalisador NiMgAl-CIT mostrou tamanhos de cristalitos muito superiores aos demais, proporcionando uma menor dispersão da fase metálica, o que também pode estar relacionado a sua menor área específica (Tabela 4.2). Analisando o tamanho médio dos cristalitos pós-reação podemos observar um aumento significativo dos cristalitos de níquel nos catalisadores NiMgAl-CIT e NiAl-IMP. Isso pode ser decorrente da sinterização dos cristais de níquel metálico durante o teste de estabilidade. O catalisador preparado por coprecipitação foi o único

que não apresentou aumento em seu tamanho de cristalito após a reação, o que indica sua boa resistência a sinterização sendo uma vantagem dos catalisadores sintetizados por este processo.

O tamanho de cristalito obtido para o catalisador de referência (NiAl-IMP) é inferior ao observado por Claude *et al.* (2020) preparado pelo método sol-gel (12 nm) para um catalisador contendo 10 % NiO/Al₂O₃, utilizando o pico com 2θ igual a 51,8°, o mesmo utilizado neste trabalho. Senseri *et al.* (2016) também utilizaram o método sol-gel no preparo do mesmo catalisador, contendo 20 % de NiO, e obtiveram 18,9 nm de tamanho de cristalito. Mészáros *et al.* (2013) prepararam catalisadores com Ni suportados em MgO/Al₂O₃ utilizando o método da coprecipitação e analisaram o tamanho dos cristalitos em diferentes temperaturas de calcinação (400 °C – 600 °C, por 24 h). Foram reportados resultados levemente inferiores (7,70 nm) ao NiMgAl-COP sintetizado neste trabalho.

Tabela 4.3 – Tamanho médio de cristalitos de níquel metálico e dispersão metálica dos catalisadores reduzidos e pós-reação (100 h).

Catalisador	Após redução		Após reação	
	Tamanho de Cristalito (nm)	Dispersão (%)	Tamanho de Cristalito (nm)	Dispersão (%)
NiMgAl-IMP	7,2 ± 0,4	14,0	11,2 ± 1,5	9,0
NiMgAl-COP	9,4 ± 0,6	10,7	6,3 ± 0,9	16,0
NiMgAl-CIT	12,8 ± 0,8	7,9	23,5 ± 2,9	4,3
NiAl-IMP	8,5 ± 0,6	11,9	18,5 ± 4,7	5,4

Fonte: elaboração própria.

4.1.4 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A Figura 4.7 apresenta os perfis de redução a temperatura programada para os catalisadores calcinados a 500 °C, por 3 horas. Os resultados obtidos exibiram notáveis diferenças entre os catalisadores preparados por metodologias distintas, mostrando que o método de preparo utilizado influencia na interação entre a fase de níquel e o suporte catalítico.

São reportados, na literatura, três tipos de espécies de níquel frequentemente observadas no suporte de alumina: NiO mássico (bulk), que é o óxido de níquel com menor interação com

a alumina, e apresenta picos de redução abaixo de 400 °C; NiO com interação com alumina, com picos de redução também entre 400 °C e 700 °C; e NiO incorporado na alumina, formando aluminato de níquel (NiAl_2O_4) com estrutura de espinélio com picos de redução acima dos 700 °C (ZHU *et al.*, 2010; RYNKOWSKI *et al.*, 1993). Min *et al.* (2015) avaliaram a influência da razão mássica $\text{MgO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ como suporte de catalisadores contendo 15 % Ni. Foi relatado que a adição de MgO ao Ni- Al_2O_3 resulta na formação do espinélio MgAl_2O_4 , a substituição do Ni^0 por íons Mg^{2+} na estrutura do espinélio favoreceu a formação de níquel redutível. No entanto, à medida que o teor de MgO aumenta, o pico se desloca para temperaturas mais altas, indicando uma forte interação entre NiO e MgO causada pela formação de uma solução sólida NiO-MgO. Também é considerado uma fase com estrutura de espinélio não estequiométrica (NiAl_xO_y , $x > 2$) que diminui a redutibilidade do catalisador (YANG *et al.*, 2009).

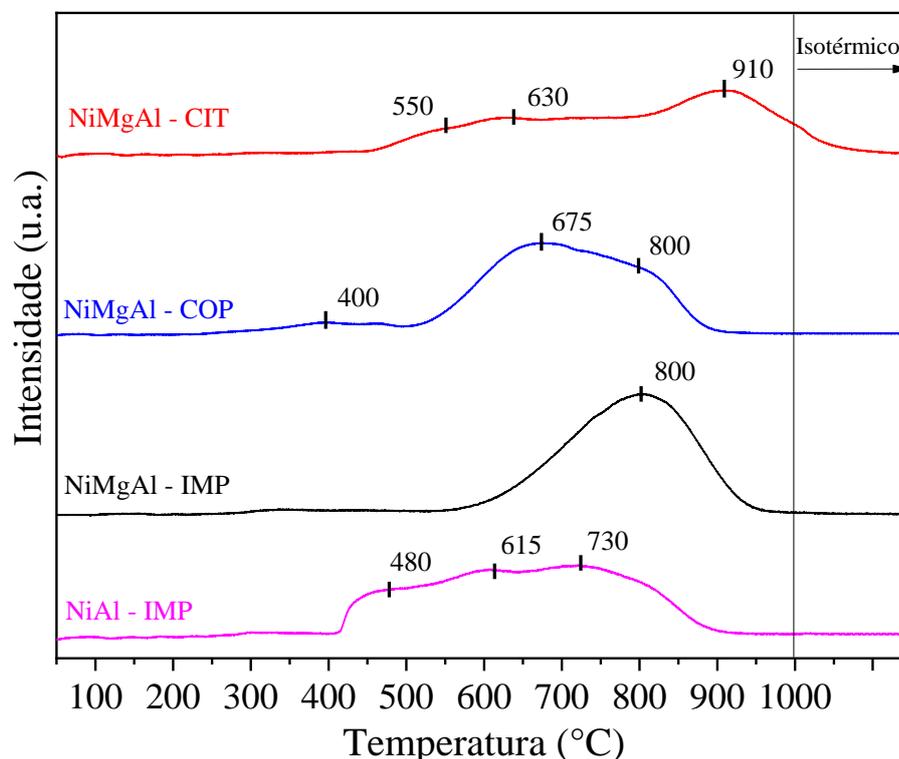
O catalisador promovido e preparado por impregnação úmida, NiMgAl-IMP, exibiu um pico único de redução próximos a 800 °C indicando a presença de uma fase com forte interação do níquel com o suporte, podendo ter se incorporado na alumina para formação de aluminato de níquel (NiAl_2O_4). A presença dessa fase cristalina não foi observada pelos difratogramas apresentados anteriormente. No entanto, há possibilidade de o aluminato de níquel ser formado durante a análise de TPR ou, então, estar bem disperso na superfície catalítica, explicando sua ausência nas análises de DRX (MENEZES *et al.*, 2018).

Os catalisadores NiAl-IMP e NiMgAl-COP apresentaram picos em diferentes temperaturas, entre 400 °C e 800 °C, evidenciando as diferentes interações do NiO com o suporte. Picos de redução em menores temperaturas tem relação com a fraca interação do NiO com a alumina, possivelmente devido a redução do NiO mássico. Já o catalisador preparado pelo método do citrato, NiMgAl-CIT, apresentou uma ampla faixa de temperatura de redução (450-1000 °C), com pico principal de redução em 910 °C, demonstrando que as principais fases de NiO apresentam uma forte interação com o suporte. Li *et al.* (2006) estudaram diferentes interações de NiO com suportes de alumina e mostraram que estruturas com fortes interações contribuem para uma melhor dispersão da fase metálica. No entanto, essas fortes interações prejudicam a redutibilidade dos catalisadores.

A ausência do promotor de MgO evidenciou notável diferença entre os catalisadores preparados por impregnação úmida. Enquanto o NiAl-IMP apresentou picos de redução em ampla faixa de temperatura (400-800 °C) com intensidades semelhantes, o catalisador NiMgAl-IMP apresentou pico único de redução em 800 °C, mostrando que a adição de promotor

contribuiu para a formação de uma fase de óxido de níquel homogênea, inibindo a presença do NiO mássico.

Figura 4.7 – Perfis de redução dos catalisadores calcinados.



Fonte: elaboração própria.

O consumo de hidrogênio experimental foi obtido a partir da integração das áreas abaixo das curvas de TPR, enquanto o consumo teórico foi obtido a partir da estequiometria de redução do NiO para Ni⁰ (considerando o teor de NiO obtido por FRX). O grau de redução foi calculado a partir da razão entre o consumo experimental e o consumo teórico, e os resultados encontram-se na Tabela 4.4.

Os catalisadores preparados por impregnação úmida apresentaram maior grau de redução, sendo reduzidos completamente, seguidos por NiMgAl-CIT e NiMgAl-COP com grau de redução de 92 % e 85 %, respectivamente. Apesar de, no geral, os catalisadores apresentarem picos de redução em temperaturas elevadas, os catalisadores preparados por impregnação obtiveram 100 % de grau de redução. A presença do promotor de MgO, que pode ter contribuído para formação de fase de NiO homogênea de forte interação com alumina, não prejudicou a redutibilidade do catalisador impregnado. No entanto, os catalisadores obtidos por coprecipitação e pelo método de Pechini apresentaram resultados de grau de redução mais

baixos, o que pode influenciar negativamente a atividade desses catalisadores nos testes reacionais, sendo uma desvantagem dos catalisadores preparados por esses métodos.

Tabela 4.4 – Grau de redução do NiO e consumo de H₂ calculado através da análise de redução a temperatura programada.

Catalisador	Grau de Redução (%) ^a	Consumo de H ₂ (mmol H ₂ g _{cat} ⁻¹)	
		Experimental	Teórico
NiMgAl-IMP	100	2,76	2,76
NiMgAl-COP	85	2,38	2,80
NiMgAl-CIT	92	2,40	2,61
NiAl-IMP	100	2,59	2,59

Fonte: elaboração própria.

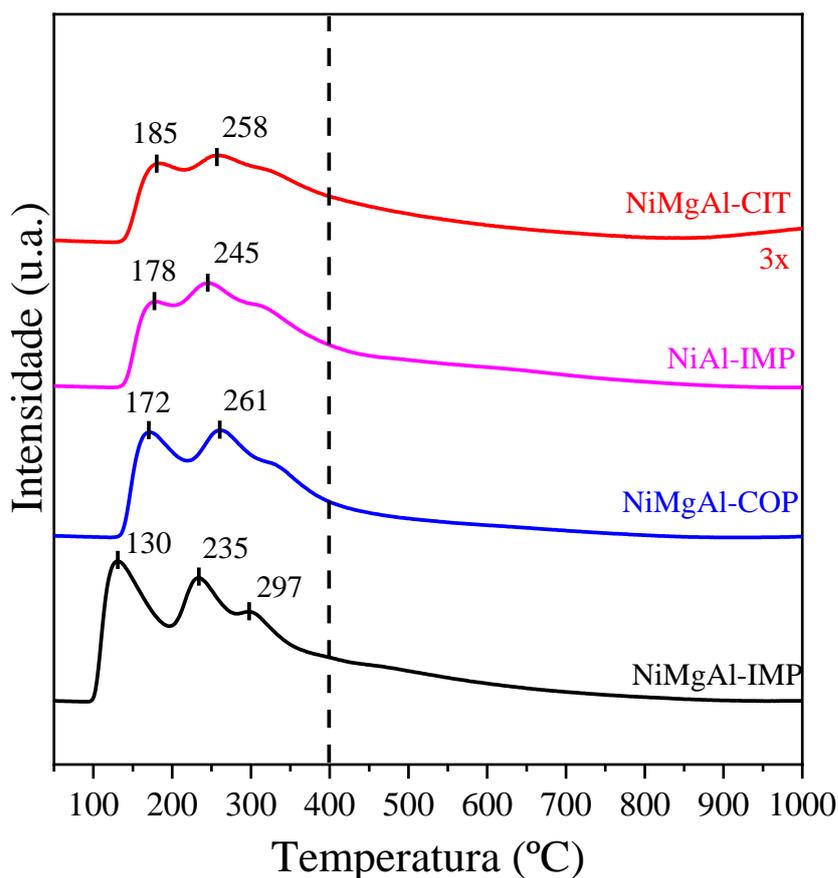
$$a: \text{Grau de redução (\%)} = \frac{H_2^{\text{experimental}}}{H_2^{\text{teórico}}} \times 100$$

4.1.5 Dessorção a Temperatura Programada (TPD)

4.1.5.1 Dessorção de NH₃ à Temperatura Programada (TPD-NH₃)

Os perfis obtidos da análise de TPD-NH₃ para os catalisadores reduzidos *in situ* estão apresentados na Figura 4.8. Segundo a literatura, os picos de dessorção de amônia abaixo de 400 °C são provenientes de sítios ácidos fracos, sendo a dessorção acima desta temperatura os sítios são classificados como fortes (RIBEIRO *et al.*, 2005). Todos os catalisadores exibiram picos de dessorção semelhantes, estando mais concentrados na região dos sítios ácidos fracos.

Figura 4.8 – Perfis de dessorção de NH₃ dos catalisadores calcinados a 500 °C e reduzidos in situ à 800 °C por 1 h.



Fonte: elaboração própria.

A quantificação da acidez total do catalisador foi realizada a partir da integração dos seus perfis de dessorção, apresentados na Figura 4.8. Além disso, a densidade dos sítios ácidos pode ser determinada utilizando a área específica obtida pelas análises texturais (Tabela 4.2). Os resultados estão apresentados na Tabela 4.5.

Os catalisadores apresentaram similaridades em suas distribuições de sítios ácidos fracos (70-78 %) e fortes (22-30 %), com uma variação mínima. O NiMgAl-CIT apresentou a menor quantidade de amônia dessorvida, o que era esperado por conta de sua baixa área específica. O NiAl-IMP obteve $415 \mu\text{mol g}^{-1}$, maior dessorção de amônia por massa de catalisador, como era esperado, já que a ausência do promotor MgO confere a este catalisador maior acidez. No entanto, foi observado que a adsorção de amônia por área superficial dos catalisadores foi ligeiramente maior na ausência do promotor, embora os valores tenham sido bastante similares, indicando que o MgO não exerceu uma grande influência nessa análise.

Tabela 4.5 – Quantificação, densidade e distribuição dos sítios ácidos obtidos a partir da análise de TPD-NH₃.

Catalisador	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$	$\mu\text{molNH}_3/\text{m}^2$	Sítios ácidos (%)	
			Fraco	Forte
NiMgAl-IMP	399	2,85	77	23
NiMgAl-COP	392	2,63	78	22
NiMgAl-CIT	133	2,60	71	29
NiAl-IMP	415	2,37	70	30

Fonte: elaboração própria.

4.1.5.2 Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada (TPD-CO₂)

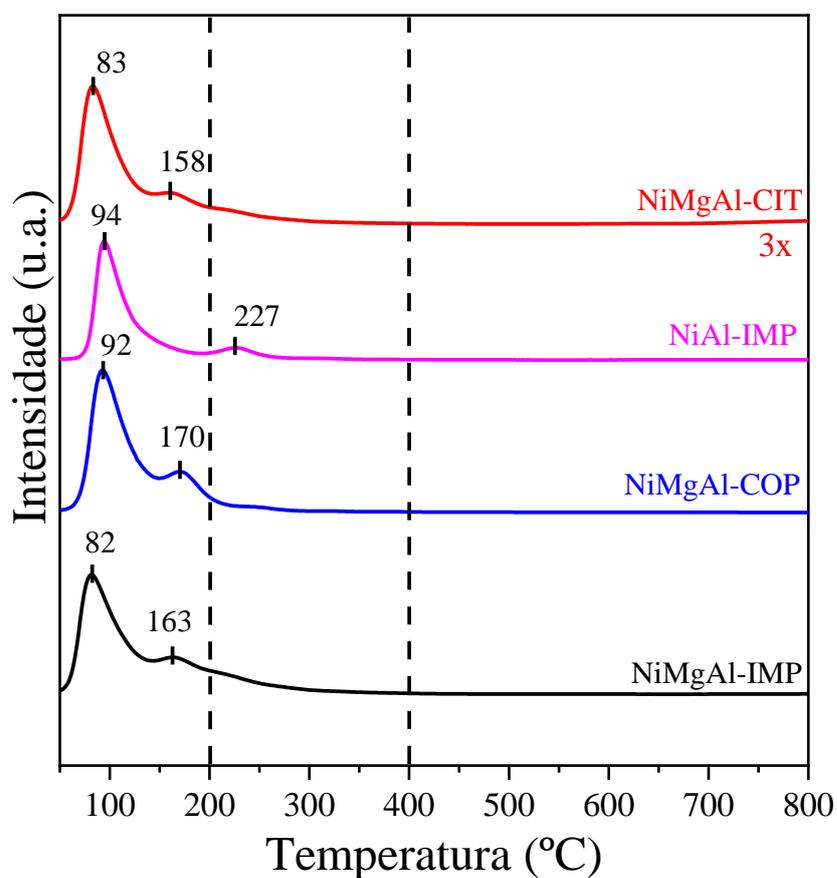
A análise de dessorção a temperatura programada foi repetida utilizando o dióxido de carbono para investigar a basicidade dos sítios presentes nos catalisadores. O CO₂ dessorvido abaixo de 200 °C é proveniente de sítios básicos fracos, na faixa de 200 °C a 400 °C, são classificados como sítios de força média e acima dos 400 °C se referem aos sítios básicos fortes (ARAMENDÍA *et al.*, 2004). Os perfis de dessorção encontram-se na Figura 4.9. Todos os catalisadores exibiram padrões de dessorção bem similares, localizados majoritariamente na região dos sítios ácidos fracos e com maiores picos de dessorção entre 82 °C e 94 °C.

A Tabela 4.6 exhibe a basicidade dos catalisadores, normalizados por massa de catalisador e por área específica, além da distribuição dos sítios. Assim como observado no TPD-NH₃, o NiMgAl-CIT apresentou menor adsorção de CO₂, que provavelmente está relacionado com sua baixa área específica. A ausência do promotor no catalisador NiAl-IMP não apresentou diferenças significativas quanto ao número total de sítios básicos. No entanto, a densidade básica foi aumentada com a adição de MgO. É relatado que catalisadores com basicidade maior podem elevar a adsorção de CO₂, fornecendo oxigênio a superfície catalítica e, conseqüentemente, diminuindo a deposição de coque (Li *et al.*, 2005; Koo *et al.*, 2008).

Koo *et al.* (2008) estudaram a influência do MgO como promotor em catalisadores preparados por impregnação úmida, contendo 12 % de NiO/Al₂O₃. Os perfis de dessorção de CO₂ obtidos, apesar de possuírem maior intensidade, assemelharam-se aos encontrados neste

trabalho, com picos de dessorção abaixo de 120 °C. A quantificação de CO₂ dessorvido nos catalisadores mostrou redução do número de sítios básicos do NiAl (0,57 mmolg⁻¹) para o 10 % Mg/NiAl (0,73 mmolg⁻¹). Seus resultados demonstraram que a basicidade dos catalisadores aumenta com a adição de MgO.

Figura 4.9 – Perfis de dessorção de CO₂ dos catalisadores calcinados a 500 °C reduzidos *in situ* a 800 °C por 1 h.



Fonte: elaboração própria.

Tabela 4.6 – Quantificação, densidade e distribuição dos sítios básicos obtidos a partir da análise de dessorção a temperatura programada de CO₂.

Catalisador	$\mu\text{mol CO}_2/\text{g}$	$\mu\text{mol CO}_2/\text{m}^2$	Sítios básicos (%)		
			Fraco	Médio	Forte
NiMgAl-IMP	100	0,71	85	15	0
NiMgAl-COP	76	0,51	95	5	0
NiMgAl-CIT	33	0,65	91	9	0
NiAl-IMP	84	0,48	88	12	0

Fonte: elaboração própria.

4.2 TESTES CATALÍTICOS

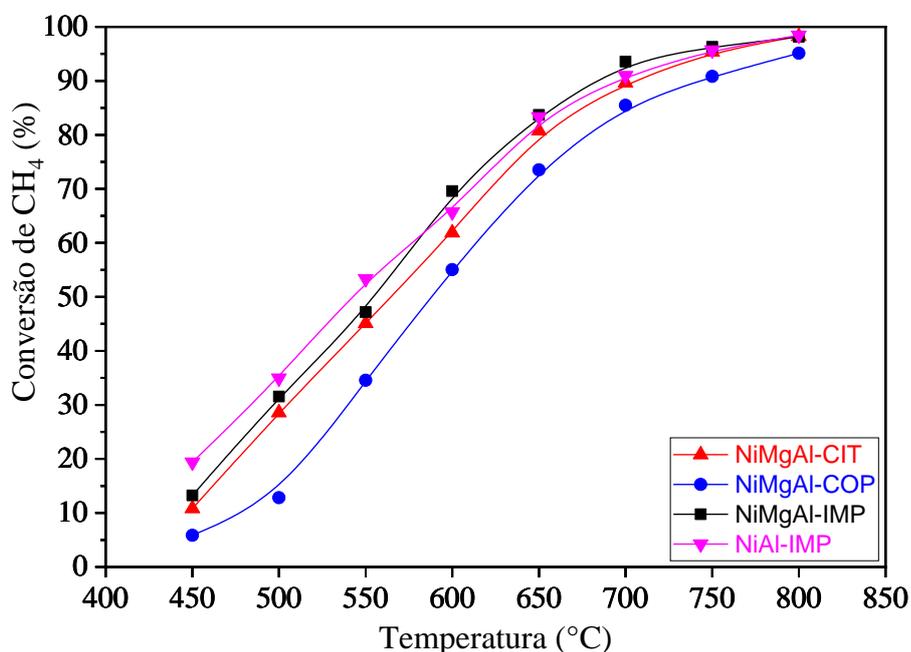
4.2.1 Efeito da temperatura

Para avaliar o efeito da temperatura na reforma do metano com CO₂, foram realizadas reações variando a temperatura de 450 °C a 800 °C com intervalos de 50 °C. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram que o aumento da temperatura de reação eleva as conversões de CH₄ e CO₂, respectivamente, o que é previsto pela termodinâmica da reação de reforma a seco metano. As conversões iniciais dos catalisadores variaram entre 5,9-19,4 % para o CH₄ e 11,6-23,3 % para o CO₂, em 450 °C. A partir de 700 °C, foram obtidas conversões elevadas, tornando o aumento adicional de temperatura menos relevante para aumento da conversão.

Os catalisadores preparados por impregnação úmida apresentaram as maiores conversões de CH₄ na faixa dos 450-700 °C. No intervalo dos 750-800 °C não houve diferenças significativas entre os catalisadores, exceto o catalisador NiMgAl-COP, o qual apresentou resultados inferiores aos demais catalisadores em toda a faixa de temperatura avaliada. O NiAl-IMP apresentou o maior desempenho catalítico, em relação aos demais catalisadores, em baixas temperaturas (450-550 °C), porém a partir dos 600 °C os catalisadores preparados por impregnação úmida demonstram desempenhos semelhantes. Já o catalisador preparado pelo método do citrato (NiMgAl-CIT), apresentou um perfil de conversão de CH₄ semelhante aos catalisadores preparados por impregnação úmida, porém com valores levemente inferiores. Tomando como referência a temperatura de 700 °C, tem-se a seguinte ordem de conversão de

CH₄: NiMgAl-IMP (93,6 %) > NiAl-IMP (90,9 %) > NiMgAl-CIT (89,6 %) > NiMgAl-COP (85,4 %).

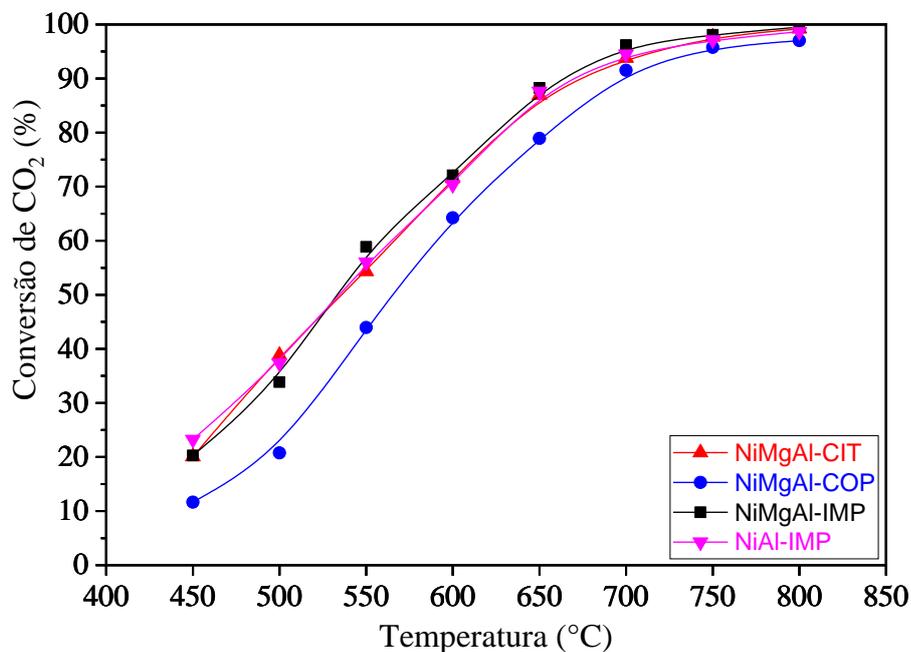
Figura 4.10 – Conversão de CH₄ na reforma a seco do metano em função da temperatura para os catalisadores NiMgAl-CIT, NiMgAl-COP, NiMgAl-IMP e NiAl-IMP. Cond. reacionais: WHSV = 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹, razão molar CH₄/CO₂ = 1, 700 °C.



Fonte: elaboração própria.

Observa-se em toda a faixa de temperatura avaliada que a conversão de CO₂ foi superior em relação as conversões obtidas para o CH₄, para todos os catalisadores estudados. Tal fato é atribuído à ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água (RWGS), conforme a Eq. 1.2 (WANG *et al.*, 2003). Dessa forma, uma parte do hidrogênio produzido durante a reforma a seco do CH₄ reage com o CO₂ formando CO e água.

Figura 4.11 – Conversão de CO₂ na reforma a seco do metano, em função da temperatura, para os catalisadores NiMgAl-CIT, NiMgAl-COP, NiMgAl-IMP e NiAl-IMP. Cond. reacionais: WHSV= 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹, razão molar CH₄/CO₂ = 1, 700 °C.

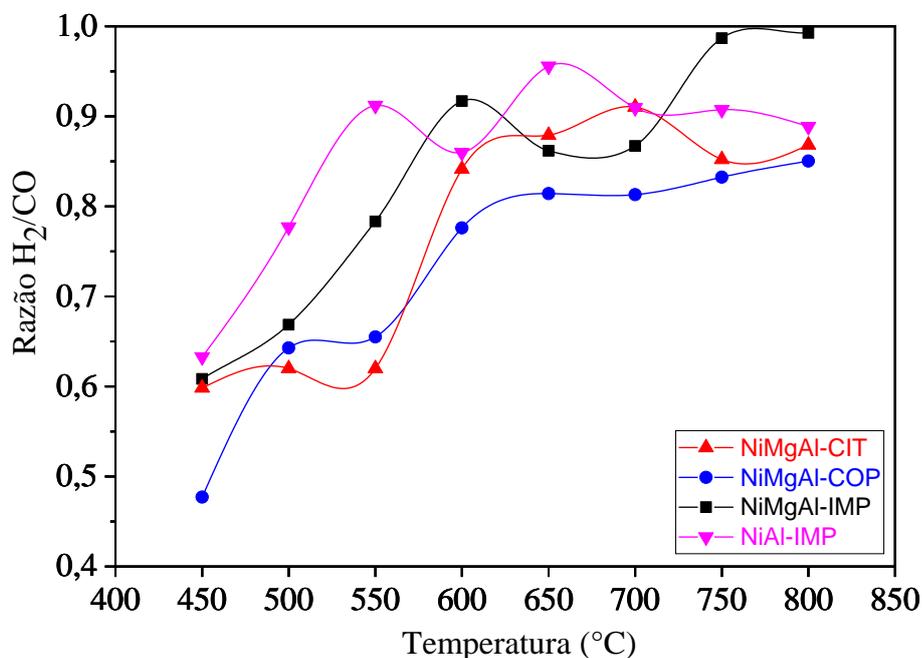


Fonte: elaboração própria.

A Figura 4.12 ilustra a variação da razão H₂/CO em função da temperatura para os catalisadores estudados. Embora a razão molar de H₂/CO na reação de reforma a seco do CH₄ seja teoricamente igual a 1 (Eq. 1.1), essa proporção é consistentemente inferior a 1 devido à ocorrência da RWGS. À medida que a temperatura aumenta, a razão se aproxima de 1, devido ao maior favorecimento da reação de reforma, por ser mais endotérmica que a reação RWGS.

Nesse contexto, o processo de reforma a seco do CH₄ revela-se extremamente vantajoso em temperaturas elevadas para a produção de gás de síntese, uma vez que a relação entre os produtos H₂/CO se aproxima de um, o que se mostra adequado para uso subsequente na produção de compostos oxigenados, bem como na síntese de Fischer-Tropsch para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos (DAMYANOVA *et al.*, 2011). Ao comparar os catalisadores, observa-se que em baixas temperaturas, o catalisador não-promovido apresenta as maiores razões H₂/CO, indicando que a presença do MgO favorece a RWGS. No entanto, em temperaturas mais elevadas, as maiores razões são obtidas com o catalisador NiMgAl-IMP.

Figura 4.12 – Razão H₂/CO obtida na reforma a seco do metano, em função da temperatura, para todos os catalisadores. Condições reacionais: WHSV= 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹, razão molar CO₂/CH₄ = 1, 700 °C.



Fonte: elaboração própria.

4.2.2 Teste de estabilidade

Foi adotada a temperatura de 700 °C como condição para a avaliação da estabilidade dos catalisadores em 100 h de reação. Tal escolha se baseou no fato de que, em baixas temperaturas, ocorrem limitações termodinâmicas que resultam em menores conversões de metano e, ao mesmo tempo, favorecem a reação reversa de deslocamento gás-água, como foi observado nos testes anteriores. Esses fatores combinados reduzem significativamente a produção de hidrogênio. A partir de 700 °C, os ganhos de conversão são baixos. Além disso, em temperaturas mais elevadas o processo de sinterização é acelerado prejudicando a atividade do catalisador (ANGELI *et al.*, 2016). As Figuras 4.13 e 4.14, apresentam as conversões de CH₄ e CO₂ obtidas nos testes de estabilidade.

Em 100 horas de reação, o catalisador NiMgAl-IMP apresentou as mais altas conversões, em comparação aos demais catalisadores, com uma conversão média de 92 % e 95 % para CH₄ e CO₂, respectivamente, sem qualquer indício de perda da atividade catalítica. O catalisador NiMgAl-COP apresentou resultados bastante estáveis, porém com níveis de conversão inferiores, em torno de 80 % e 84 % para CH₄ e CO₂, respectivamente. Min *et al.*

(2015) sintetizaram catalisadores por coprecipitação contendo 15 % Ni suportados em 12 % MgO/Al₂O₃ para reforma a seco do metano, com resultados bem próximos ao encontrado neste trabalho (79-75,5 % de CH₄; 85,5-82,5 % de CO₂), , utilizando razão CH₄:CO₂ = 1:1 e 800 °C de temperatura reacional por 40 h.

Em contraste, o teste catalítico realizado com catalisador NiMgAl-CIT apresentou conversões iniciais superiores ao NiMgAl-COP. No entanto, o catalisador NiMgAl-CIT apresentou uma rápida desativação inicial, e em seguida observou-se uma contínua e gradual perda de sua atividade catalítica, de modo que ao final das 100 horas, obteve-se 62 % e 69 % de conversão de CH₄ e CO₂, respectivamente. A perda da atividade catalítica desse catalisador pode ser atribuída ao processo de sinterização, que foi observado a partir do aumento dos tamanhos de cristalitos metálicos de Ni⁰ após a reação (Tabela 4.3), e à formação de coque, que será avaliada por meio das análises termogravimétricas (TGA) apresentadas posteriormente. Além disso, esse catalisador obteve menor área específica (Tabela 4.2), o que compromete sua atividade.

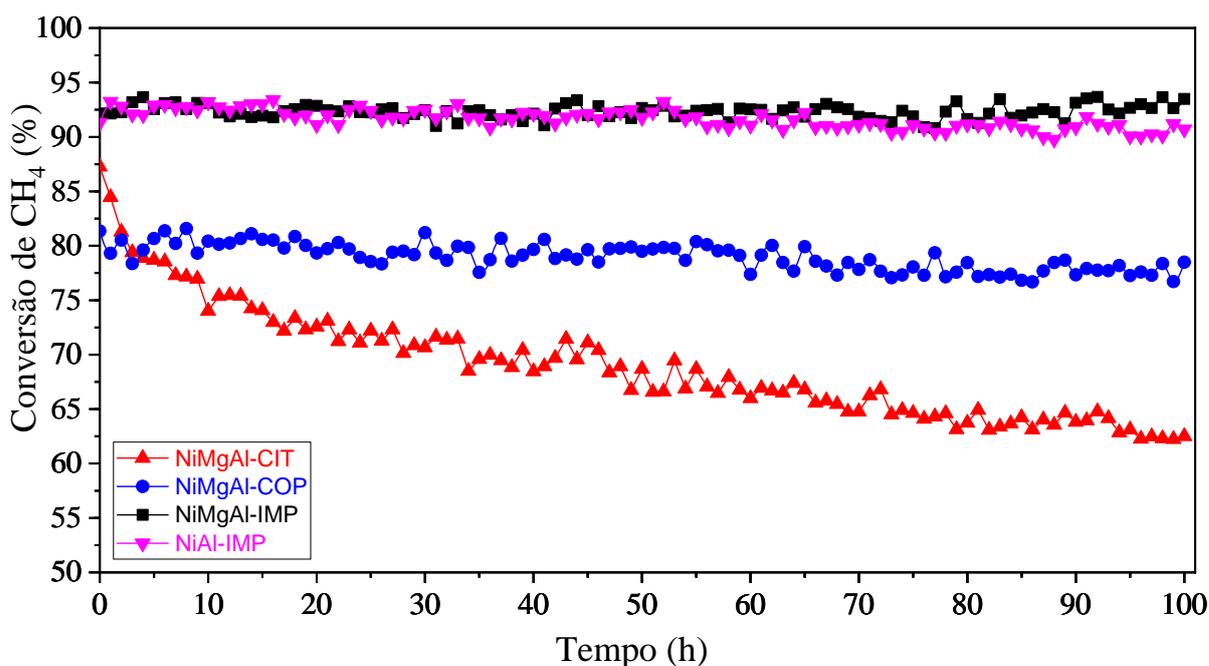
O teste catalítico realizado com o catalisador NiAl-IMP mostrou também uma excelente estabilidade, com conversão média de CH₄ e CO₂ igual a 92 % e 94 %, respectivamente. No entanto, o teste catalítico foi realizado utilizando a metade da massa de catalisador (25 mg de catalisador, em 250 mg de SiC), com a metade das vazões dos reagentes, pois na condição utilizada para os demais catalisadores houve uma grande formação de coque que causou o entupimento do leito catalítico em apenas 4 h de reação.

Realizando uma comparação entre os resultados obtidos nesse trabalho com outros da literatura que também avaliaram a reforma a seco do metano com catalisadores de níquel (sem a adição de outros metais) em testes de estabilidade, observa-se que os catalisadores preparados por coprecipitação e, principalmente, impregnação nesse trabalho tiveram desempenho bastante promissor em comparação com outros catalisadores de Ni, com a grande vantagem de se manter estável durante 100 h, um período mais longo do que na maioria dos testes reportados na literatura.

Nguyen *et al.* (2023) estudaram a razão Mg/Al em catalisadores de 5 % Ni suportados em MgO/Al₂O₃ sintetizados a partir do método de coprecipitação para a reforma a seco do metano. Em temperatura reacional de 727 °C e razão CH₄/CO igual a 1, o catalisador NiMg_{1.5}AlO_x obteve os melhores resultados, com conversão estável de 62 % de CH₄ em 120 h de reação. Comparado com os catalisadores NiMgAl, preparados no presente trabalho, a diminuição da atividade catalítica pode ser atribuída à baixa concentração da fase ativa de níquel.

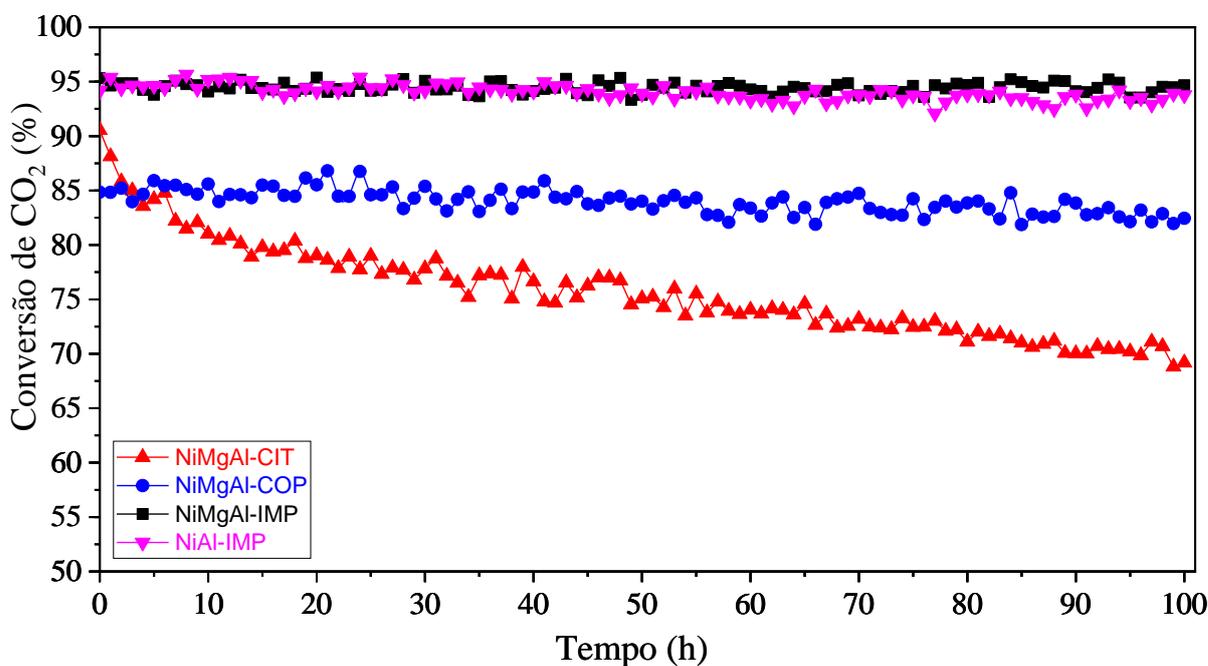
Xu *et al.* (2011) estudaram a reforma a seco do metano utilizando catalisadores 15 % Ni/MgO/Al₂O₃ sintetizados pela técnica EISA (*one pot evaporation induced self-assembly*), a qual é dito facilitar a produção de mesoporos. Reações de estabilidade de 100 h, com razão CH₄/CO₂ = 1 e 700 °C de temperatura reacional, apresentaram conversões de 78,12 % e 83,07 % de CH₄ e CO₂, respectivamente.

Figura 4.13 – Conversão de CH₄ na reforma a seco do metano ao longo de 100 h, para os catalisadores NiMgAl-CIT, NiMgAl-COP, NiMgAl-IMP e NiAl-IMP. Condições reacionais: WHSV= 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹, razão molar CO₂/CH₄ = 1, 700 °C.



Fonte: elaboração própria.

Figura 4.14 – Conversão de CO₂ na reforma a seco do metano ao longo de 100 h, para os catalisadores NiMgAl-CIT, NiMgAl-COP, NiMgAl-IMP e NiAl-IMP. Condições reacionais: WHSV= 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹, razão molar CH₄/CO₂ = 1, 700 °C.



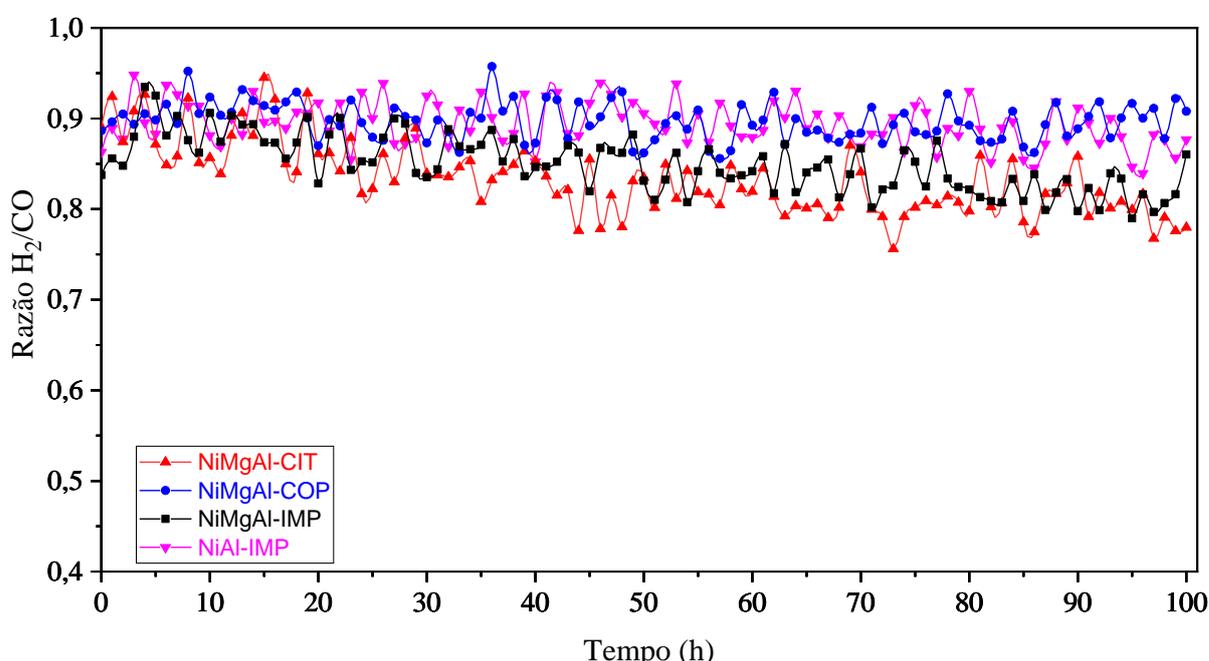
Fonte: elaboração própria.

Os resultados obtidos para a razão molar de H₂/CO nos testes de estabilidade podem ser visualizados na Figura 4.15. Os catalisadores NiMgAl-IMP e NiAl-IMP apresentaram razão molar de H₂/CO constante, com média de 0,89 e 0,85, respectivamente. Já o catalisador NiMgAl-COP também apresentou pouca variação na razão molar de H₂/CO, com média de 0,90. Apesar de ser menos ativo em comparação ao catalisador preparado por impregnação, foi demonstrado uma seletividade ligeiramente superior para a produção de H₂.

Por outro lado, o catalisador NiMgAl-CIT mostrou uma razão H₂/CO inicial semelhante aos outros catalisadores, com razão molar média de 0,89 nas primeiras 10 h. No entanto, ao longo do tempo, essa razão foi diminuindo, chegando a aproximadamente 0,78 ao final das 100 h de reação. Isso indica que a desativação do catalisador favoreceu a ocorrência da reação reversa de deslocamento gás-água em detrimento da reação de reforma a seco do metano. O mesmo pode ser visualizado no trabalho de Yu *et al.* (2014), em que foi apresentado o desempenho dos catalisadores de Ni/MgO promovidos com diferentes metais, em reações de reforma a seco do metano, a 760 °C por 100 h. O aumento na razão H₂/CO apresentou padrão semelhante ao perfil de conversão do catalisador Mn_{0,01}Ni_{0,1}Mg_{0,90}O, o mesmo foi observado para outros catalisadores preparados por esses autores, o que sugere que a atividade catalítica tem influência sobre a razão H₂/CO.

Akbari *et al.* (2017) realizaram testes de estabilidade variando o teor de Ni (2,5-15,0 % em massa) em catalisadores de Ni/MgO/Al₂O₃, com razão CO₂/CH₄ = 1, temperatura reacional de 700 °C e velocidade espacial de 18000 mLh⁻¹g_{cat}⁻¹. O catalisador contendo 15 % de Ni obteve conversão inicial e final de CH₄ de 75 % e 72 %, respectivamente, com razão H₂/CO inicial igual a 0,95 que decaiu com o tempo, chegando em 0,90 ao fim dos 700 min avaliados. Apesar de obter menores conversões na reforma a seco do metano, o trabalho apresentado por esses autores mostrou maiores razões H₂/CO em comparação aos resultados apresentados na Figura 4.15. Os autores também verificaram que maiores velocidades espaciais reduzem as conversões de CH₄ e CO₂. Eles atribuíram esta redução ao menor tempo de contato da mistura reacional com o catalisador heterogêneo, além de afastar a reação do equilíbrio termodinâmico.

Figura 4.15 – Razão H₂/CO obtida na reforma a seco do metano, em função do tempo, para todos os catalisadores. Condições reacionais: WHSV = 240.000 cm³h⁻¹g⁻¹, razão molar CH₄/CO₂ = 1, 700 °C.



Fonte: elaboração própria.

4.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

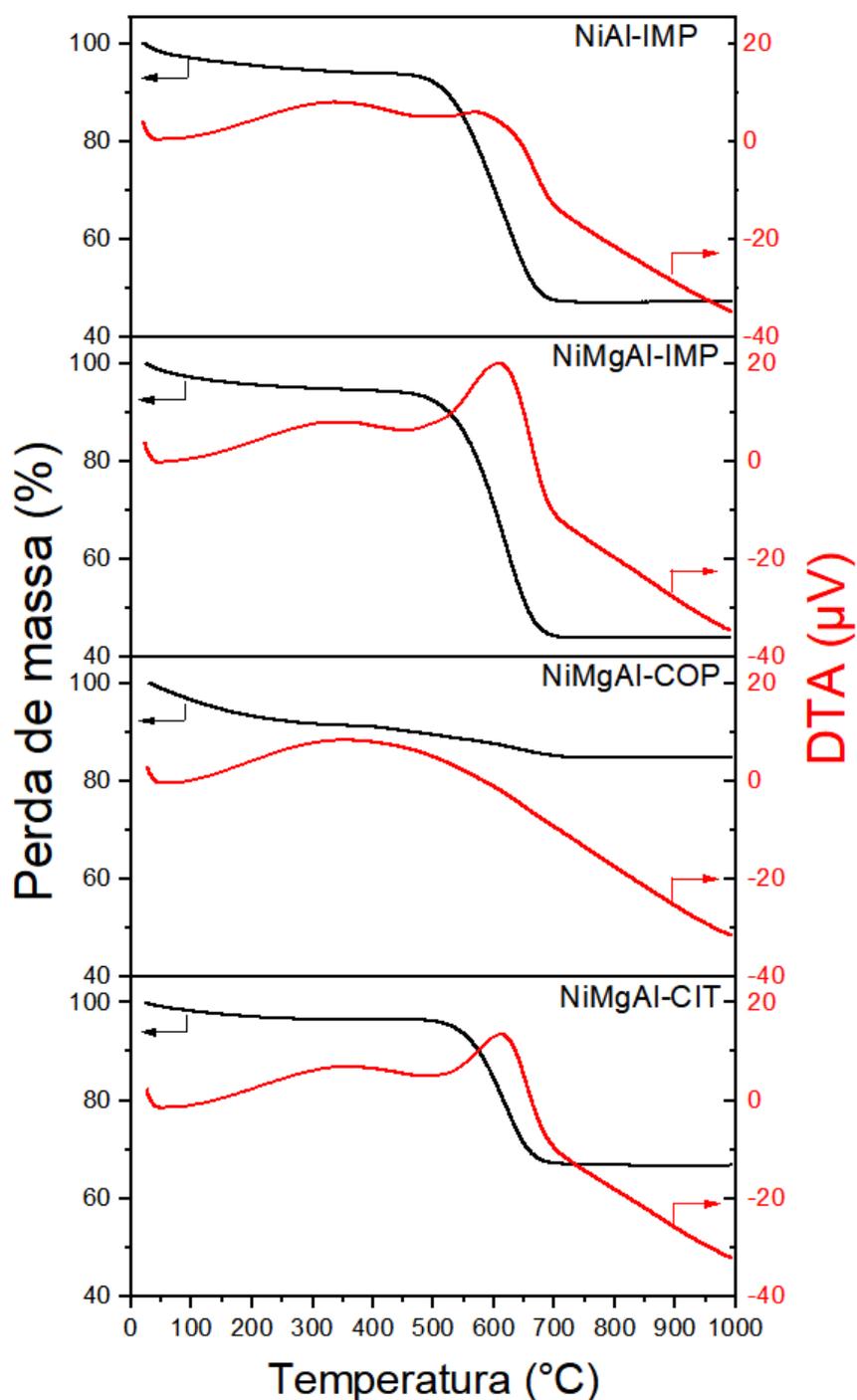
Os perfis de TGA e DTA obtidos a partir dos catalisadores após as reações de estabilidade são observados na Figura 4.15. Considerando que o aquecimento até 100 °C retirou apenas a umidade presente na amostra, a perda de massa após essa temperatura deve-se ao

coque depositado ao longo dos testes reacionais. Desconsiderando a perda de massa referente a umidade, o catalisador NiMgAl-COP foi o que obteve a melhor resistência a deposição de coque, apresentando uma perda de massa igual 11,75 %. Já a perda relativa ao catalisador NiMgAl-CIT foi de 31,61 %, aproximadamente o triplo ao apresentado pelo catalisador preparado pelo método de coprecipitação. Os catalisadores NiAl-IMP e NiMgAl-IMP, preparados por impregnação, apresentaram maior tendência a deposição de coque, com perdas de massa de 50,10 % e 53,22 %, respectivamente. A combustão do coque é um processo exotérmico que resulta na liberação de energia, o que é evidenciado pelos picos ascendentes observados na análise térmica diferencial, indicando uma temperatura superior no cadinho contendo a amostra em comparação com o cadinho de referência vazio.

Observando os resultados da análise térmica diferencial nota-se que os catalisadores NiAl-IMP, NiMgAl-IMP e NiMgAl-CIT apresentaram um pico próximo a 450 °C e um mais acentuado próximo a 600 °C. O primeiro pico (~ 450 °C) está associado a queima do coque filamentoso e o segundo pico (~ 600 °C) refere-se a queima do coque amorfo, já que este tipo de coque apresenta uma temperatura máxima de oxidação mais alta do que o coque filamentoso (MENEZES *et al.*, 2018; JACKSON *et al.*, 1981).

A análise de DTA para o catalisador NiMgAl-COP mostrou um pico único abaixo dos 600 °C com base larga, característico de catalisadores que apresentam menor deposição de coque. Um perfil semelhante obtido pela análise de DTA pode ser encontrado no catalisador sintetizado por Bian *et al.* (2016), em que foram preparados catalisadores de NiMg revestidos com nanotubos de filossilicato (PSNT) e não revestidos. Eles relataram que o catalisador revestido apresentou conversão alta e estável na reforma a seco do metano, durante 72 h a 750 °C e uma resistência a deposição de coque melhor do que o catalisador não revestido. Enquanto o catalisador revestido obteve um pico largo abaixo de 600 °C, o catalisador não revestido mostrou picos mais afiados acima de 600 °C, semelhantes aos apresentados pelo catalisador NiMgAl-IMP e NiMgAl-CIT, e apresentou menor resistência a deposição de coque.

Figura 4.15 – Perfis de TGA e DTA para os catalisadores NiMgAl-CIT, NiMgAl-COP, NiMgAl-IMP e NiAl-IMP após reação de estabilidade (100h).



Fonte: elaboração própria.

Com os parâmetros reacionais e os dados obtidos por TGA, foram calculadas as taxas de produção de coque dos catalisadores, e os dados foram expressos em micromol de carbono por grama de catalisador por hora e por mol de carbono convertido ($\mu\text{molC}_{\text{gcát}}^{-1} \text{h}^{-1} \text{molC}_{\text{conv}}^{-1}$).

¹); os resultados encontram-se na Tabela 4.7. Apesar da perda de massa dos catalisadores preparados pelo método de impregnação úmida se assemelharem, ressalta-se que o teste de estabilidade realizado utilizando o catalisador não promovido utilizou a metade da massa (25 mg de catalisador), com a metade das vazões dos reagentes. Dessa forma, normalizando esses fatores obtemos que a taxa de formação de coque para os catalisadores NiAl-IMP e NiMgAl-IMP foram de 397 e 223 $\mu\text{molC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molC}_{\text{conv}}^{-1}$, respectivamente, ou seja, na ausência do promotor MgO, a deposição de coque quase dobrou.

O catalisador NiMgAl-COP apresentou a menor taxa de formação de coque de 29 ($\mu\text{molC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molC}_{\text{conv}}^{-1}$), o que é condizente com o perfil de DTA obtido para o mesmo catalisador, apresentando desempenho bastante promissor em comparação com outros catalisadores de Ni encontrados na literatura. Yu *et al.* (2014) avaliaram a formação de coque em catalisadores de Ni/MgO promovidos com diferentes metais, em reações de reforma a seco do metano, a 760 °C por 100 h. O catalisador $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,90}\text{O}$ apresentou 129 $\mu\text{molC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molC}_{\text{conv}}^{-1}$, enquanto o $\text{Co}_{0,01}\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,90}\text{O}$, seu catalisador mais resistente, obteve taxa de formação de coque de 98 $\mu\text{molC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molC}_{\text{conv}}^{-1}$, ambos apresentaram atividade catalítica estável, com conversão média de metano próximo a 70 %. O catalisador NiMgAl-CIT apresentou resultados semelhantes a estes catalisadores, com 111 $\mu\text{molC gcat}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ molC}_{\text{conv}}^{-1}$, apesar de sua rápida desativação.

Kim *et al.* (2016) sintetizaram catalisadores de Ni/Al₂O₃ com elevada tolerância ao coque. O catalisador sintetizado com nanolâminas de alumina, não calcinado, apresentou conversão de 93 % de CH₄ estável em 100 h, mesmo com elevada deposição de carbono. Seu trabalho concluiu que a elevada tolerância ao coque no catalisador de nanolâminas foi atribuída aos meso e macroporos (100-1000 Å), que evitaram a obstrução dos poros pelo coque, o que é coerente com os resultados encontrados neste trabalho. Os catalisadores NiMgAl-IMP, NiAl-IMP, NiMgAl-COP apresentaram diâmetro médio de poros acima de 100 Å (Tabela 4.2) e pouca redução em suas atividades em 100 h, como observado nas Figuras 4.13 e 4.14.

Tabela 4.7 – Taxa de formação de coque durante as reações de estabilidade para os catalisadores NiMgAl-CIT, NiMgAl-COP, NiMgAl-IMP e NiAl-IMP.

Catalisador	Taxa de formação de Coque ($\mu\text{molC gcat}^{-1} \text{h}^{-1} \text{molC}_{\text{conv}}^{-1}$)
NiMgAl-IMP	223,1
NiMgAl-COP	29,2
NiMgAl-CIT	111,7
NiAl-IMP	397

Fonte: elaboração própria.

5 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

5.1 CONCLUSÕES

As sínteses por impregnação úmida, coprecipitação e citrato (Pechini) mostraram-se eficientes para produção dos catalisadores, com teores aproximados de NiO, MgO e Al₂O₃ relativamente próximos aos valores nominais (20 % NiO, 10 % MgO, 70 % Al₂O₃), confirmados pela análise de FRX. Apesar da composição semelhante, foi observado que diferentes métodos de sínteses influenciaram suas propriedades texturais, principalmente o catalisador preparado pelo método do citrato, que produziu um catalisador com menores valores de área específica, volume e diâmetro médio de poros em relação aos demais métodos de síntese avaliados.

A difração de raios X aplicada aos catalisadores possibilitou a identificação das fases cristalinas formadas, confirmando a eficácia da calcinação na formação do NiO e sua redução a Ni⁰ após redução. O catalisador NiMgAl-COP calcinado foi o único a não apresentar os picos de NiO, porém apresentou picos de difração referentes a fase metálica de níquel. A formação de coque pode ser vista pelos difratogramas dos catalisadores pós-reação, exceto para o catalisador NiMgAl-COP, que apresentou resistência a deposição de coque verificada posteriormente pela análise termogravimétrica.

Os perfis de TPR apresentados pelos catalisadores evidenciaram as diferentes interações do NiO com o suporte. O catalisador NiMgAl-IMP apresentou um único pico de redução em 800 °C, mostrando forte interação da fase ativa com o suporte e ausência de NiO mássico. Já os demais catalisadores apresentaram picos de redução em uma ampla faixa de temperatura, o que indica diferentes tipos de interações do Ni com o suporte. O catalisador preparado por coprecipitação obteve picos acima dos 900 °C, o que pode estar relacionado a presença de fases de baixa redutibilidade, como estruturas espinélicas, as quais podem estar dispersas na superfície, não sendo identificadas pelas análises de DRX e isso pode ter contribuído para o menor grau de redução (85 %) obtido neste catalisador.

Os perfis de TPD-CO₂ dos catalisadores apresentaram notáveis semelhanças, com praticamente todos os sítios básicos sendo caracterizados como fracos. A adição de MgO nos catalisadores promovidos não foi suficiente para apresentar diferenças significativas em relação aos sítios básicos, quando comparado ao catalisador não promovido. Por outro lado, sua adição mostrou-se fundamental na prevenção da deposição de coque. Os perfis de TPD-NH₃ também

se mostraram similares, com a dessorção da amônia acontecendo majoritariamente abaixo dos 400 °C, o que caracteriza boa parte dos sítios na região dos sítios ácidos fracos.

O primeiro conjunto de testes reacionais avaliou a atividade catalítica dos catalisadores em diferentes temperaturas. O catalisador preparado por coprecipitação, que apresentou menor grau de redução no TPR, também mostrou a menor atividade catalítica em toda a faixa de temperatura estudada. Além disso, em baixas temperaturas o NiAl-IMP obteve desempenho melhor, o que inverte após 600 °C, onde o NiMgAl-IMP passou a se destacar. Além disso, o aumento da temperatura reacional elevou a razão H_2/CO , porém esta razão sempre fica abaixo de 1 por conta da reação reversa de deslocamento gás-água.

Nos testes de estabilidade a 700 °C os catalisadores preparados por impregnação (NiMgAl-IMP e NiAl-IMP) apresentaram destaque em relação a atividade catalítica, com conversão média de CH_4 de 92 % e 91 %, respectivamente. O catalisador NiMgAl-COP também mostrou boa estabilidade por conta de sua resistência elevada a deposição de coque, por outro lado, obteve menor conversão média, 80 % de CH_4 . O catalisador NiMgAl-CIT desativou rapidamente nas primeiras horas de reação e continuou a perder atividade e reduzir sua razão H_2/CO no decorrer das 100 horas. Como esse catalisador não apresentou grande formação de coque, sua desativação deve estar relacionada principalmente a sinterização dos cristalitos de níquel, como visto pela redução de dispersão medida a partir do difratograma do catalisador pós-reação.

Com os dados de perda de massa obtidos na análise termogravimétrica foi possível calcular a taxa de formação de coque dos catalisadores. Apesar do catalisador NiAl-IMP apresentar perda de massa inferior ao NiMgAl-IMP, ele obteve a maior taxa de formação de coque. Portanto, a adição do promotor de MgO reduziu consideravelmente a formação de coque. O catalisador NiMgAl-COP mostrou elevada resistência de formação de coque, se destacando em relação aos outros catalisadores.

5.2 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realizar testes reacionais com adição de vapor d'água e O_2 para composições de CH_4 e CO_2 existentes no biogás.
- Avaliar o efeito da concentração do promotor de MgO nos catalisadores para reação de reforma a seco do biogás.

- Avaliar o efeito da concentração da fase ativa NiO nos catalisadores para reação de reforma a seco do biogás.
- Avaliar a adição de pequenas quantidades de metais nobres a catalisadores de níquel, visando aumentar a dispersão metálica e a atividade catalítica.
- Testar os catalisadores mais promissores com carga real de biogás, para investigar o efeito dos contaminantes presentes.

6 REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N., BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels**, Bioproducts and Biorefining, v. 3(1), p. 42-71, 2009. <https://doi.org/10.1002/bbb.117>.
- ABDIN, Z., ZAFARANLOO, A., RAFIEE, A., MÉRIDA, W., LIPÍŃSKI, W., KHALILPOUR, K. R. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109620, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109620>
- ABE, J. O., POPOOLA, A. P. I., AJENIFUJA, E., POPOOLA, O. M. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44(29), p. 15072-15086, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- AKBARI, E., ALAVI, S. M., REZAEI, M. Synthesis gas production over highly active and stable nanostructured Ni MgO Al₂O₃ catalysts in dry reforming of methane: Effects of Ni contents. **Fuel**, v. 194, p. 171–179, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.018>.
- ALBRECHT, U., BÜNGER, U., MICHALSKI, J., RAKSHA, T., WURSTER, R., ZERHUSEN, J. **International hydrogen strategies**. London: World Energy Council, 2020. Disponível em: < https://www.weltenergierrat.de/wp-content/uploads/2020/09/WEC_H2_Strategies_finalreport_200922.pdf >.
- AL-DOGHACHI, F. J., ZAINAL, Z., SAIMAN, M. I., EMBONG, Z., TAUFIQ-YAP, Y. H. Hydrogen Production from Dry-Reforming of Biogas over Pt/Mg_{1-x}Ni_xO Catalysts. **Energy Procedia**, v. 79, p. 18-25, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.460>.
- ALIPOUR, Z., REZAEI, M., MESHKANI, F. Effects of support modifiers on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CO₂ reforming of methane. **Fuel**, v. 129, p. 197–203, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.045>.
- 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. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215-5225, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.057>.
- ANDERSON, J. R., Structure of metallic catalysts, **Academic Press, London New York**, 1975.
- ANDROULAKIS, A., YENTEKAKIS, I. V., PANAGIOTOPOULOU, P. Dry reforming of methane over supported Rh and Ru catalysts: Effect of the support (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, YSZ) on the activity and reaction pathway. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.03.114>.

ANGELI, S. D., TURCHETTI, L., MONTELEONE, G., LEMONIDOU, A. A. Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 34-46, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.039>.

ANGELIDAKI, I., TREU, L., TSAPEKOS, P., LUO, G., CAMPANARO, S., WENZEL, H., KOUGIAS, P. G. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 36(2), p. 452-466, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>.

ARAMENDÍA, M. A., BORAU, V., JIMÉNEZ, C., MARINAS, A., MARINAS, J. M., RUIZ, J. R., URBANO, F. J. Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 218, n. 1, p. 81-90, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.006>.

ASENCIOS, Y.J.O., RODELLA, C.B., ASSAF, E.M. Oxidative reforming of model biogas over NiO–Y₂O₃–ZrO₂ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132–133, p. 1-12, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.10.032>.

BECHERIF, M., RAMADAN, H. S., CABARET, K., PICARD, F., SIMONCINI, N., BETHOUX, O. Hydrogen Energy Storage: New Techno-Economic Emergence Solution Analysis. **Energy Procedia**, v. 74, p. 371-380, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.629>.

BIAN, Z., SURYAWINATA, I. Y., KAWI, S. Highly carbon resistant multicore-shell catalyst derived from Ni-Mg phyllosilicate nanotubes@silica for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.001>.

BOND, T., TEMPLETON, M. R. History and future of domestic biogas plants in the developing world. **Energy for Sustainable Development**, v. 15, p. 347-354, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2011.09.003>.

CHEN, J., MA, Q., RUFFORD, T. E., LI, Y., ZHU, Z. Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni–Al₂O₃ catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers. **Applied Catalysis A: General**, v. 362(1-2), p. 1-7, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.025>.

CLAUDE, V., MAHY, J. G., DOUVEN, S., LOHAY, T., MICHELI, F., LAMBERT, S. D. Sol-gel Ni-based/ γ -Al₂O₃ as efficient catalysts for toluene reforming: Catalytic activity during long-term experiments and in presence of H₂S. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8(6), 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104528>.

CONTE, M., IACOBAZZI, A., RONCHETTI, M., VELLONE, R. Hydrogen economy for a sustainable development: state-of-the-art and technological perspectives. **Journal of Power Sources**, v. 100(1-2), p. 171-187, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00893-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00893-X).

DALENA, F., SENATORE, A., BASILE, M., KNANI, S., BASILE, A., IULIANELLI, A. Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology. **Membranes**, v. 8(4), p. 98, 2018. <https://doi.org/10.3390/membranes8040098>.

DAMYANOVA, S., PAWLEC, B., ARISHTIROVA, K., FIERRO, J.L.G. Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p. 10635-10647, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.098>.

DEMIRBAŞ, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, v. 42(11), p. 1357-1378, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00137-0](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00137-0).

ECOTX ENERGY DATA. Um guia para as cores do hidrogênio, Dez. 2022. Disponível em: <<https://www.ecotx.com.br/um-guia-para-as-cores-do-hidrogenio/>>

EPE (Empresa de Pesquisa Energética). Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio, Fev. 2021. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20%282%29.pdf>

GAO, Y., JIANG, J., MENG, Y., YAN, F., AIHEMAITI, A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conv. Manag.**, v. 171, p. 133–155, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>.

GEORGIADIS, A. G., SIAKAVELAS, G. I., TSIOTSIAS, A. I., CHARISIOU, N. D., EHRHARDT, B., WANG, W., SEBASTIAN, V., HINDER, S. J., BAKER, M. A., MASCOTTO, S., GOULA, M. A. Biogas dry reforming over Ni/LnOx-type catalysts (Ln = La, Ce, Sm or Pr). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48(52), p. 19953-19971, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.046>.

GOEL, A., MOGHADDAM, E. M., LIU, W., HE, C., KONTTINEN, J. Biomass chemical looping gasification for high-quality syngas: A critical review and technological outlooks. **Energy Conversion and Management**, v. 268, p. 116020, 2022. ISSN 0196-8904. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2022.116020>.

HAN, J., ZHAN, Y., STREET, J., TO, F., YU, F. Natural gas reforming of carbon dioxide for syngas over Ni–Ce–Al catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 18364–18374, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.131>.

HE, P. J. Anaerobic digestion: An intriguing long history in China. **Waste management (New York, N.Y.)**, vol. 30, p.549-550, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.01.002>.

HÖÖK, M., TANG, X. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. **Energy Policy**. v. 52, p. 797-809, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.10.046>.

HUANG, Y., LI, X., ZHANG, Q., VINOKUROV, V. A., HUANG, W. Carbon deposition behaviors in dry reforming of CH₄ at elevated pressures over Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO catalysts. **Fuel**, v. 310(Part C), p. 122449, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122449>.

HWANG, H. T., VARMA, A. Hydrogen storage for fuel cell vehicles. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 5, p. 42-48, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2014.04.004>.

IEA (International Energy Agency). Global Hydrogen Review, Set. 2022. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>>.

IEA (International Energy Agency). The Future of Hydrogen, Jun. 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>>.

IPIECA (International Petroleum Industry Environmental Conservation Association). Combined-cycle gas turbines, Nov. 2022. Disponível em: <<https://www.ipieca.org/resources/energy-efficiency-solutions/combined-cycle-gas-turbines-2022>>.

IRIBARREN, D., SUSMOZAS, A., PETRAKOPOULOU, F., DUFOUR, J. Environmental and exergetic evaluation of hydrogen production via lignocellulosic biomass gasification. **Journal of Cleaner Production**, v. 69, p. 165-175, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.068>.

IZQUIERDO, U., BARRIO, V. L., REQUIES, J., CAMBRA, J.F., GUMEZ, M.B., ARIAS, P. L. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, p. 7623-7631, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.107>.

JACKSON, S. D., THOMSON, S. J., WEBB, G. Carbonaceous deposition associated with the catalytic steam-reforming of hydrocarbons over nickel alumina catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 70(2), p. 249-263, 1981. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90338-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90338-9).

JING, Q., LOU, H., MO, L., ZHENG, X. Comparative study between fluidized bed and fixed bed reactors in methane reforming with CO₂ and O₂ to produce syngas. **Energy Conversion and Management**, v. 47(4), p. 459-469, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.05.006>.

JOLLY, W. L. hydrogen. **Encyclopedia Britannica**, Jun. 2023. Disponível em: <<https://www.britannica.com/science/hydrogen>>. Acesso em: 29 Junho de 2023.

KAVIANI, M., REZAEI, M., ALAVI, S. M., AKBARI, E. High coke resistance Ni-SiO₂@SiO₂ core-shell catalyst for biogas dry reforming: Effects of Ni loading and calcination temperature. **Fuel**, v. 330, p. 125609, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125609>.

KIM, W. Y., LEE, Y. H., PARK, H., CHOI, Y. H., LEE, M. H., LEE, J. S. Coke tolerance of Ni/Al₂O₃ nanosheet catalyst for dry reforming of methane. **Catalysis Science & Technology**, v. 6(7), p. 2060–2064, 2016. <https://doi.org/10.1039/c6cy00017g>.

KOO, K. Y., ROH, H. S., SEO, Y. T., SEO, D. J., YOON, W. L., PARK, S. B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process. **Applied Catalysis A: General**, v. 340, p. 183-190, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.009>.

KOUGIAS, P. G., TREU, L., PEÑAILILLO BENAVENTE, D., BOE, K., CAMPANARO, S., ANGELIDAKI, I. Ex-situ biogas upgrading and enhancement in different reactor systems. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 429-437, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.124>.

Kumar, T.K.S., Alatalo, J., Ahmed, H., BJÖRKMAN, B. Effect of Temperature and Gas Mixtures on Cementite Formation During the Carburization of Hydrogen-Reduced DRI. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 8, p. 1450–1464, 2022. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00601-0>.

LATOCHESKI, E., Bio-hidrogênio: a “promessa” dos combustíveis limpos. Profissão Biotec, Jun. 2022. Disponível em: <<https://profissaobiotec.com.br/bio-hidrogenio-promessa-combustivel-limpo/>>.

SACHÉ, E., JOHNSON, S., PASTOR-PÉREZ, L., AMINI HORRI, B., REINA, T. R. Biogas Upgrading Via Dry Reforming Over a Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ Catalyst: Influence of the Biogas Source. **Energies**, 12(6), 1007, 2019. <https://doi.org/10.3390/en12061007>.

LI, G., HU, L., HILL, J. M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, p. 16-24, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.013>.

LI, X., WU, M., LAI, Z., HE, F. Studies on nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 81-86, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.05.021>.

LI, G., MA, Z., ZHAO, J., ZHOU, J., PENG, S., LI, Y., WANG, B. Research progress in green synthesis of ammonia as hydrogen-storage carrier under ‘hydrogen 2.0 economy’. **Clean Energy**, v. 7(1), p. 116-131, 2023. <https://doi.org/10.1093/ce/zkac095>.

LIU, S., ZHU, J., CHEN, M., XIN, W., YANG, Z., KONG, L. Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system. **International Journal**

of **Hydrogen Energy**, v. 39(25), p. 13128-13135, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.06.158>.

LUISETTO, I., SARNO, C., FELICIS, D.D., BASOLI, F., BATTOCCHIO, C., TUTI, S., LUCOCCIA, S., BARTOLOMEO, E.D. Ni supported on γ -Al₂O₃ promoted by Ru for the dry reforming of methane in packed and monolithic reactors. **Fuel Processing Technology**, v. 158, p. 130–140, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.12.015>.

MENEZES, J. P. S. Q., MANFRO, R. L., SOUZA, M. M. V. M. Hydrogen production from glycerol steam reforming over nickel catalysts supported on alumina and niobia: Deactivation process, effect of reaction conditions and kinetic modeling. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43(32), p. 15064-15082, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.06.048>.

MÉSZÁROS, S., HALÁSZ, J., KÓNYA, Z., Sipos, P., PÁLINKÓ, I. Reconstruction of calcined MgAl- and NiMgAl-layered double hydroxides during glycerol dehydration and their recycling characteristics. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 245-248, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.010>.

MCTIC (Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações). Plano de ciência, tecnologia e inovação para energias renováveis e biocombustíveis: 2018-2022, Out. 2018. Disponível em: <<https://antigo.mctic.gov.br/mctic/export/sites/institucional/tecnologia/tecnologiasSetoriais/Plano-de-Ciencia-Tecnologia-e-Inovacao-Para-Energias-Renovaveis-e-Biocombustiveis.pdf>>

MIN, J. E., LEE, Y. J., PARK, H. G., ZHANG, C., JUN, K. W. Carbon dioxide reforming of methane on Ni–MgO–Al₂O₃ catalysts prepared by sol–gel method: Effects of Mg/Al ratios. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 375–383, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.012>.

MME (Ministério de Minas e Energia). Roteiro para Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil, 2005. Coordenação geral: MME - Ministério de Minas e Energia; Integração Técnica: MCT - Ministério de Ciência e Tecnologia; Operação: LACTEC/UFPR.

MORAL, A., REYERO, I., ALFARO, C., BIMBELA, F., GANDÍA, L. M. Syngas production by means of biogas catalytic partial oxidation and dry reforming using Rh-based catalysts. **Catalysis Today**, v. 299, p. 280-288, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.049>.

NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. **Fuel Processing Technology**, v. 87(5), p. 461-472, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.003>.

NGUYEN-PHU, H., KIM, T., KIM, Y., KANG, K. H., CHO, H., KIM, J., RO, I. Role of phase in NiMgAl mixed oxide catalysts for CO₂ dry methane reforming (DRM). **Catalysis Today**, v. 411–412, p. 113894, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2022.08.036>.

NIKOLAIDIS, P., POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 67, p. 597-611, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.044>.

NIPPES, R. P., MACRUZ, P. D., SCALIANTE, M. H. N. O., CARDOZO-FILHO, L. Fischer-Tropsch synthesis using cobalt catalysts supported on graphene materials: a systematic review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 49, p. 2025-2052, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11164-023-05006-6>.

OLIVEIRA, L. G., **Reforma a seco do biogás para obtenção de hidrogênio verde em unidade piloto utilizando catalisadores NI/SI-MCM-41**. Dissertação de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2021. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/73299>>

OLIVEIRA, R. C., Panorama do Hidrogênio no Brasil. **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**, 2022. <http://dx.doi.org/10.38116/td2787>.

OWGI, A.H.K., JALIL, A.A., AZIZ, M.A.A., ALHASSAN, M., HAMBALI, H.U., NABGAN, W., SARAVANAN, R., HATTA, A.H. Effect of promoters (Ce, Sr, Cs, and Sm) on the activity and coke formation of FSA support Ni in the dry reforming of methane. **Fuel**, v. 340, p. 127592, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127592>.

PRABHUKHOT, P. R., WAGH, M. M., GANGAL, A. C. A Review on Solid State Hydrogen Storage Material. **Advances in Energy and Power**, v. 4(2), p. 11-22, 2016. <https://doi.org/doi:10.13189/aep.2016.040202>.

RAJPUT, A. S., DAS, T. Production of syngas by methane dry reforming over the catalyst ZNi_{1-x}Ce_x: effects of catalyst calcination and reduction temperature. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 98(3), p. 691-705, 2023. <https://doi.org/10.1002/jctb.7276>.

REFAAT, Z., SAIED, M. E., NAGA, A. O. A. E., SHABAN, S. A., HASSAN, H. B., SHEHATA, M. R., KADY, F. Y. E. Efficient CO₂ methanation using nickel nanoparticles supported mesoporous carbon nitride catalysts. **Scientific Reports**, v. 13(1), p. 4855, 2023. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31958-1>.

RIBEIRO, D. Processo de Haber-Bosch. **Revista de Ciência Elementar**, v. 1, p. 29, 2013. Disponível em: <https://www.fc.up.pt/pessoas/jfgomes/pdf/vol_1_num_1_26_art_processoHaberBosch.pdf>. Acesso em: 30 de junho de 2023.

RIBEIRO, N. F. P., HENRIQUES, C. A., SCHMAL, M. Copper-based Catalysts for Synthesis of Methylamines: The Effect of the Metal and the Role of the Support. **Catalysis Letters**, v. 104(3), p. 111-119, 2005. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-7939-7>.

ROVIRA, A., MONTES, M. J., VARELA, F., GIL, M. Comparison of Heat Transfer Fluid and Direct Steam Generation technologies for Integrated Solar Combined Cycles. **Applied Thermal Engineering**, v. 52(2), p. 264-274, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.12.008>.

RYNKOWSKI, J. M., PARYJCZAK, T., LENIK, M. On the nature of oxidic nickel phases in NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 106, p. 73-82, 1993. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(93\)80156-K](https://doi.org/10.1016/0926-860X(93)80156-K).

SAINI, A., POLLOCK, T. High-temperature materials increase efficiency of gas power plants. **MRS Bulletin**, v. 37(6), p. 550-551, 2012. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.124>.

SCHULTZ, E. L., SOARES, I. P. Reforma do biogás – revisão. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2014. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/998908/reforma-do-biogas-revisao>>

SEHESTED, J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. **Catalysis Today**, v. 111, p. 103-110, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.002>.

SHEPPARD, A., DEL ANGEL HERNANDEZ, V., FAUL, C. F. J., FERMIN, D. J. Can We Decarbonise Methanol Production by Direct Electrochemical CO₂ Reduction? **ChemElectroChem**, 2023. <https://doi.org/10.1002/celec.202300068>.

SOKEFUN, Y. O., TROTTIER, J., YUNG, M. M., JOSEPH, B., KUHN, J. N. Low temperature dry reforming of methane using Ru-Ni-Mg/ceria-zirconia catalysts: Effect of Ru loading and reduction temperature. **Applied Catalysis A: General**, 645, 118842, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118842>.

SOUZA, M.M.V.M., Hidrogênio e Células a Combustível, **Ed. Synergia**, 2018.

STOUGIE, L., GIUSTOZZI, N., KOOI, H. V. D., STOPPATO, A. Environmental, economic and exergetic sustainability assessment of power generation from fossil and renewable energy sources. **International Journal of Energy Research**, v. 42, n. 9, p. 2916-2926, 2018. <https://doi.org/10.1002/er.4037>.

SULEMAN, F., DINÇER, I., AGELIN-CHAAB, M. Environmental impact assessment and comparison of some hydrogen production options. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40(21), p. 6976-6987, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.03.123>.

SUN, D., LI, X., JI, S., CAO, L. Effect of O₂ and H₂O on the trireforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19(4), p. 369-374, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(09\)60096-7](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(09)60096-7).

SUN, Q., LI, H., YAN, J., LIU, L., YU, Z., YU, X. Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521-532, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>.

SUPPES, G. J., STORVICK, T. S., Sustainable Power Technologies and Infrastructure, **Academic Press**, 2016.

TAAMALLAH, S., VOGIATZAKI, K., ALZAHRAI, F. M., MOKHEIMER, E. M. A., HABIB, M. A., GHONIEM, A. F. Fuel flexibility, stability and emissions in premixed hydrogen-rich gas turbine combustion: Technology, fundamentals, and numerical simulations. **Applied Energy**, v. 154, p. 1020-1047, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.044>.

USKOV, S.I., POTEMKIN, D.I., SNYTNIKOV, P.V., BELYAEV, V.D., BULAVCHENKO, O.A., SIMONOV, P.A., SOBYANIN, V.A. Ni-MO_x-Al₂O₃ (M = Mg, Cr, Ce) catalysts prepared by Pechini technique for low temperature steam reforming of light hydrocarbons into methane-rich gas. **Materials Letters**, v. 221, p. 18-21, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.03.010>.

USMAN, M., WAN DAUD, W. M. A. An investigation on the influence of catalyst composition, calcination and reduction temperatures on Ni/MgO catalyst for dry reforming of methane. **RSC Advances**, v. 6, p. 91603-91616, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6RA15256B>.

VALLADARES, M-R. Global Trends and Outlook for Hydrogen. **IEA Hydrogen**, 2017.

VARGAS, R. A., CHIBA, R., FRANCO, E. G., SEO, E. S. M. Hidrogênio: O Vetor Energético do Futuro? **Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)**, 2006. Disponível em: <<https://www.ipen.br/biblioteca/2006/eventos/15435.pdf>>. Acesso em: 29 de junho de 2023.

WANG, J. B., HSIAO, S. Z., HUANG, T. J. Study of carbon dioxide reforming of methane over Ni/yttria-doped ceria and effect of thermal treatments of support on the activity behaviors. **Applied Catalysis A: General**, v. 246(2), p. 197-211, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00054-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00054-1).

WANG, M., WANG, Z., GONG, X., GUO, Z. The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, p. 573-588, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.090>.

WANG, Z., HE, T., QIN, J., WU, J., LI, J., ZI, Z., LIU, G., WU, J., SUN, L. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. **Fuel**, 150, 386-393, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.056>.

WU, H., PANTALEO, G., LA PAROLA, V., VENEZIA, A. M., COLLARD, X., APRILE, C., LIOTTA, L. F. Bi- and trimetallic Ni catalysts over Al₂O₃ and Al₂O₃-MO_x (M=Ce or Mg) oxides for methane dry reforming: Au and Pt additive effects. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 156-157, p. 350-361, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.03.018>.

WU, Y. J., LI, P., YU, J.-G., CUNHA, A.F., RODRIGUES, A.E. Sorption-enhanced steam reforming of ethanol on NiMgAl multifunctional materials: Experimental and numerical

investigation. **Chemical Engineering Journal**, v. 231, p. 36-48, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.125>.

XIE, X., LIANG, D., CHEN, M., WANG, Y., LI, W., WANG, J., YUAN, L. Dry reforming of methane over silica zeolite-encapsulated Ni-based catalysts: Effect of preparation method, support structure and Ni content on catalytic performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48(20), p. 7319-7336, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.167>.

XU, L., SONG, H., CHOU, L. Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO–MgO–Al₂O₃ composite oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 108–109, p. 177-190, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.08.028>.

YANG, R., LI, X., WU, J., ZHANG, X., ZHANG, Z., CHENG, Y., GUO, J. Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al₂O₃ catalysts: Surface Ni species-catalytic activity correlation. **Applied Catalysis A: General**, v. 368, p. 105-112, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.08.021>.

YOO, E., CHOI, D.-S., KIM, J., KIM, Y.-H., KIM, N.-Y., JOO, J.B. Effects of Operating Parameters and Feed Gas Compositions on the Dry Reforming of Methane over the Ni/Al₂O₃ Catalyst. **Catalysts**, v. 13, p. 602, 2023. <https://doi.org/10.3390/catal13030602>.

YU, M., ZHU, K., LIU, Z., XIAO, H., DENG, W., ZHOU, X. Carbon dioxide reforming of methane over promoted Ni_xMgO (111) platelet catalyst derived from solvothermal synthesis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 148-149, p. 177-190, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.046>.

ZAREI SENSENI, A., MESHKANI, F., REZAEI, M. Steam reforming of glycerol on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts for H₂ production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41(44), p. 20137-20146, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.046>.

ZHU, X., HUO, P., ZHANG, Y.-P., CHENG, D.-G., LIU, C.-J. Structure and reactivity of plasma treated Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 81, p. 132-140, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.11.042>.

NOYOLA, A., SAGASTUME, M., MANUEL, J., HERNÁNDEZ, L., JORGE, 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(1), p. 93-114, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-2754-6>.