

Camilla Daniela Moura Nickel

**REFORMA DE BIOGÁS UTILIZANDO CATALISADORES EM
AEROGEL DE NÍQUEL, ÍTRIA E ALUMINA (Ni-Y₂O₃-Al₂O₃)**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. rer. nat. Humberto Jorge José
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária
da UFSC.

Moura Nickel, Camilla Daniela

Reforma de Biogás Utilizando Catalisadores em Aerogel de Níquel, Ítria e Alumina (Ni-Y₂O₃-Al₂O₃) / Camilla Daniela Moura Nickel ; orientador, Humberto Jorge José, coorientadora, Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, 2018.

131 p.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. Reforma de Biogás. 3. Produção de Gás de Síntese. 4. Catalisadores em Aerogel. 5. Níquel, Ítria e Alumina. I. José, Humberto Jorge. II. Moreira, Regina de Fátima Peralta Muniz. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

Camilla Daniela Moura Nickel

**REFORMA DE BIOGÁS UTILIZANDO CATALISADORES EM
AEROGEL DE NÍQUEL, ÍTRIA E ALUMINA (Ni-Y₂O₃-Al₂O₃)**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutora em Engenharia Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Florianópolis, 05 de dezembro de 2018.

Prof.^a Cíntia Soares, Dr.^a
Coordenadora do Curso

Prof. Humberto Jorge José, Dr. rer. nat.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, Dr.^a
Coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina

Banca Examinadora:

José Luciano Soares, Dr.
Companhia Catarinense de Águas e Saneamento

Prof.^a Sandra Regina Salvador Ferreira, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.^a Cláudia Sayer, Dr.^a
Universidade Federal de Santa Catarina

A Deus, por ser o meu bem maior e me
constranger com seu infinito amor e
graça em todas as áreas da minha vida.
Ao meu esposo Felipe, companheiro de
vida, por me incentivar a lutar pelos
meus sonhos e fazer deles os seus. À
minha querida família, em especial
meu pai Sérgio e minha mãe Lucinéia,
por serem meu apoio, minha fortaleza e
me sustentarem com suas orações.

AGRADECIMENTOS

A Deus, o único digno de toda honra, glória e louvor, por sua presença e graça, por me permitir realizar este grande sonho. Não há impossíveis para Deus, com Ele tudo é possível.

Ao meu esposo Felipe, meu amor, por dividir comigo todo o peso desta trajetória, me dando forças para continuar e proporcionando felicidade, mesmo nos dias mais difíceis.

À minha família, meu pai Sérgio, minha mãe Lucinéia, minha avó De, meu irmão Victor e meus sobrinhos, por me amarem incondicionalmente, por serem o meu porto seguro e me incentivarem a alcançar meus objetivos.

À igreja Bola de Neve Floripa, em especial ao ministério de teatro Em Chamas, por serem a conversa com o treinador antes do jogo e não me deixarem esquecer o real propósito da vida.

Ao meu orientador Dr. rer. nat. Humberto Jorge José e a minha coorientadora Dr.^a Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira, pelos conselhos e conversas, me recebendo sempre com muito carinho e atenção, por se esforçarem junto comigo, me dando suporte para que a pesquisa fosse concluída com êxito.

Às minhas amigas, Andreia, Ellen, Fernanda, Jaqueline e Jéssica que foram minhas companheiras de todas as horas e fundamentais para que eu chegasse até o fim.

Aos colegas do Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA), em especial Michele, Diniara, Suélen, Rosangela, Jean, Camila e Jéssica, pelo apoio, parceria e por fazer do ambiente de trabalho um segundo lar.

Ao Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC), por conceder a infraestrutura para a secagem dos catalisadores e à Mirelle, pelo treinamento e discussões sobre secagem supercrítica.

Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) e à Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, e aos técnicos Américo e Leandro, respectivamente, pelas análises prestadas.

À Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por me permitir fazer parte deste time e desta história.

À coordenadora Dr.^a Cíntia Soares e ao secretário Edevilson Silva do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por serem pacientes, queridos e me atenderem prontamente sempre que solicitados.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo apoio financeiro. Em especial ao CNPq, pela oportunidade única de realizar este trabalho e por me conceder a bolsa de estudo (Processo CNPq N°. 140698/2015-9).

Enfim, obrigada a todos que de uma forma ou outra contribuíram com esta pesquisa.

Porque a nossa leve e momentânea tribulação produz para nós cada vez mais abundantemente um eterno peso de glória; não atentando nós nas coisas que se veem, mas sim nas que se não veem; porque as que se veem são temporais, enquanto as que não se veem são eternas (2 Co 4: 17-18).

RESUMO

A reforma de biogás é um processo de grande interesse ambiental e industrial que utiliza gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) para obtenção de gás de síntese (H_2 e CO). Durante a reforma, o catalisador comercial de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sofre com a excessiva deposição de coque. Para aumentar o desempenho catalítico e minimizar a desativação por coque são estudados diferentes métodos de preparo de catalisadores e o uso de promotores. Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores em aerogel com níquel, ítria e alumina ($\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) pelo método sol-gel empregando óxido de propileno como agente geleificante e secagem supercrítica com dióxido de carbono. Os catalisadores foram avaliados quanto à produção de gás de síntese e à resistência ao coque nas reações de reforma de biogás e regeneração com CO_2 . As técnicas de caracterização utilizadas foram: adsorção física de nitrogênio, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia de energia dispersiva e na região do infravermelho com transformada de Fourier. As reformas ocorreram na faixa de 500 a 800 °C, pressão atmosférica por 5 h, e as regenerações de 650 a 850 °C por 3 h e mesma pressão. A realização das reações em termobalança possibilitou a execução de um único procedimento experimental que medisse a produção H_2 , CO e coque. Foram obtidos catalisadores nanométricos e mesoporosos com elevada área superficial específica. Os catalisadores mantiveram a estrutura amorfa com alta dispersão metálica. As reações de reforma comprovaram a eficiência do Y_2O_3 no aumento do desempenho catalítico e na minimização de coque. Pela primeira vez, foram determinados, simultaneamente, os perfis do crescimento de coque e da produção de gás de síntese durante as reações de reforma e regeneração. As maiores produções de hidrogênio foram em 600 e 700 °C e com a inserção de ítria. A resistência ao coque diminuiu na ordem: $\text{NiY}_2.5\text{Al} > \text{NiY}_5\text{Al} > \text{NiAl} > \text{NiY}_{10}\text{Al}$. As menores formações ocorreram a 700 e 800 °C. $\text{NiY}_2.5\text{Al}$ apresentou uma redução de 58,67% em massa de coque comparado ao NiAl a 700 °C. A melhor temperatura de reforma e regeneração foi 700 °C. O desempenho catalítico dos catalisadores em aerogel foi superior ao xerogel e ao comercial. Por fim, os catalisadores em aerogel de $\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ são uma alternativa promissora para o aumento da produção de gás de síntese e redução de coque, permanecendo ativos e estáveis ao final das reações de reforma de biogás e regeneração com CO_2 .

Palavras-chave: Reforma a seco de metano. Gás de síntese. Hidrogênio. Coque. Regeneração. Utilização de CO_2 .

ABSTRACT

Biogas reforming is a process of great environmental and industrial interest that uses greenhouse gases (CH_4 and CO_2) to obtain syngas (H_2 and CO). During reforming, the commercial $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst suffers with excessive coke deposition. To increase the catalytic performance and to minimize the effects of coke deactivation, different methods of catalyst preparation and the use of promoters are studied. In this work, aerogel catalysts were synthesized with nickel, yttria and alumina ($\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$) by the sol-gel method employing propylene oxide as a gelling agent and drying with supercritical carbon dioxide. The catalysts were evaluated for syngas production and for coke resistance in biogas reforming and CO_2 regeneration reactions. The characterization techniques used were: physical adsorption of nitrogen, X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy, dispersive energy spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. Biogas reforming reactions occurred in the range of 500 to 800 °C, atmospheric pressure for 5 h, and regeneration of 650 to 850 °C for 3 h and the same pressure. The realization of the reactions in thermobalance allowed the execution of a single experimental procedure that measured H_2 , CO and coke production. Nanoscale and mesoporous with high specific surface area catalysts were obtained. The catalysts maintained an amorphous structure with high metallic dispersion. Biogas reforming reactions proved the Y_2O_3 efficiency in increasing catalytic performance and minimizing coke. For the first time, profiles of coke growth and syngas were determined simultaneously during reforming and regeneration reactions. The highest hydrogen yields were at 600 and 700 °C and with the yttria insertion. Coke resistance decreased in the order: $\text{NiY2.5Al} > \text{NiY5Al} > \text{NiAl} > \text{NiY10Al}$. The smallest formations occurred at 700 and 800 °C. NiY2.5Al showed a 58.67wt% reduction in coke compared to NiAl at 700 °C. The best reforming and regeneration temperature was 700 °C. The catalytic performance of aerogel catalysts was higher than xerogel and commercial. Finally, $\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ aerogel catalysts are a promising alternative for increasing syngas production and coke reduction, remaining active and stable at the end of the biogas reforming and CO_2 regeneration reactions.

Keywords: Dry reforming of methane. Syngas. Hydrogen. Coke. Regeneration. CO_2 utilization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Possibilidades de utilização do gás de síntese.	36
Figura 2 - Produtos obtidos a partir das possíveis rotas do processo sol-gel.....	43
Figura 3 - Fluxograma esquematizando a formação de coque sobre a superfície do catalisador de níquel na reação de reforma do metano. ...	47
Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação dos catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	58
Figura 5 - Fluxograma da unidade de extração supercrítica.....	59
Figura 6 - Ilustração do corte longitudinal do extrator supercrítico para a secagem dos géis.	61
Figura 7 - Termobalança Dyntherm HP-ST (Rubotherm) instalada no LEMA/EQA/UFSC.	66
Figura 8 - Esquema ilustrativo da termobalança Dyntherm HP-ST (Rubotherm).	66
Figura 9 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a - 196 °C dos catalisadores NiAl (A); NiY2.5Al (B); NiY5Al (C) e NiY10Al (D). ...	79
Figura 10 - Difractogramas de raios X dos catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ calcinados a 700 °C por 5 h.	80
Figura 11 - Imagens de MEV dos catalisadores NiAl (A); NiY2.5Al (B); NiY5Al (C) e NiY10Al (D) nas escalas de 100 μm (1), 50 μm (2) e 10 μm (3).....	82
Figura 12 - Espectros de dispersão de energia dos catalisadores NiAl (A); NiY2.5Al (B); NiY5Al (C) e NiY10Al (D).	83
Figura 13 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	84
Figura 14 - Produção de H ₂ após 5 h de reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	85
Figura 15 - Produção de CO após 5 h de reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	86
Figura 16 - Razão H ₂ /CO na reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	86
Figura 17 - Produção de gás de síntese na reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	89
Figura 18 - Razão H ₂ /CO na reforma de biogás a 500 °C (A); 600 °C (B); 700 °C (C) e 800 °C (D) utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	90
Figura 19 - Formação de coque após 5 h de reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	91

Figura 20 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 500 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	92
Figura 21 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 600 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	92
Figura 22 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 700 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	93
Figura 23 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 800 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	93
Figura 24 - Imagens de MEV dos catalisadores NiAl (A) e NiY2.5Al (B) após as reações de reforma de biogás a 500 °C (1); 600 °C (2); 700°C (3) e 800 °C (4).....	97
Figura 25 - Imagens de MET dos catalisadores NiAl (A) e NiY2.5Al (B) após reforma de biogás a 700 °C nas escalas de 100 nm (1) e 50 nm (2).	98
Figura 26 - Ensaio de longa duração da produção de gás de síntese na reforma de biogás a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.....	99
Figura 27 - Ensaio de longa duração da formação de coque na reforma de biogás a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.	99
Figura 28 - Imagens de MEV do catalisador NiY2.5Al após as reações de reforma de biogás a 700 °C: 5 h (A) e 48 h (B).	100
Figura 29 - Imagens de MET do catalisador NiY2.5Al após as reações de reforma de biogás a 700 °C: 5 h (A) e 48 h (B) nas escalas de 100 nm (1) e 50 nm (2).	101
Figura 30 - Regeneração com CO ₂ entre reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al: avaliação da massa de coque.	102
Figura 31 - Regeneração com CO ₂ após reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al: avaliação da massa de coque em porcentagem.	103
Figura 32 - Produção de H ₂ na regeneração com CO ₂ entre reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al.....	104
Figura 33 - Produção de CO na regeneração com CO ₂ entre reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al.....	104
Figura 34 - Ciclos de regeneração com CO ₂ a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al: avaliação da massa de coque.....	107
Figura 35 - Produção de gás de síntese nos ciclos de regeneração com CO ₂ a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.....	107
Figura 36 - Imagens de MEV do catalisador NiY2.5Al após os ciclos de regeneração a 700 °C nas escalas de 10 μm (A), 5 μm (B) e 2 μm (C).	108

Figura 37 - Imagens de MET do catalisador NiY2.5Al após os ciclos de regeneração a 700 °C nas escalas de 100 nm (A) e 50 nm (B).....	108
Figura 38 - Produção de gás de síntese, razão H ₂ /CO e deposição de coque após 5 h de reforma de biogás a 700 °C utilizando os catalisadores em aerogel, xerogel e comercial.....	109
Figura 39 - Imagens de MEV do catalisador NiAl após as reações de reforma de biogás a 500 °C (A); 600 °C (B); 700°C (C) e 800 °C (D) nas escalas de 10 µm (1), 5 µm (2) e 2 µm (3).....	128
Figura 40 - Imagens de MEV do catalisador NiY2.5Al após as reações de reforma de biogás a 500 °C (A); 600 °C (B); 700°C (C) e 800 °C (D) nas escalas de 10 µm (1), 5 µm (2) e 2 µm (3).....	129
Figura 41 - Perfil da produção de gás de síntese nos ciclos de regeneração com CO ₂ a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.	131

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Finalidade de cada segmento na reação de reforma de biogás.	70
Quadro 2 - Finalidade de cada segmento na regeneração do catalisador.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do biogás.	33
Tabela 2 - Principais reações dos processos de reforma.	40
Tabela 3 - Principais trabalhos na área de estudo.....	51
Tabela 4 - Reagentes empregados no preparo dos catalisadores em aerogel e gás para a secagem supercrítica.....	57
Tabela 5 - Características dos componentes da termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST (Rubotherm).....	67
Tabela 6 - Características do cromatógrafo a gás GC-TCD/FID GC-2014ATFSPL e do metanador MTN-1 (Shimadzu).	68
Tabela 7 - Gases utilizados para reforma de biogás na termobalança... 69	
Tabela 8 - Condições experimentais dos segmentos programados no software Messpro para as reações de reforma de biogás na termobalança.	70
Tabela 9 - Condições experimentais dos segmentos programados no software Messpro para a regeneração do catalisador na termobalança. 71	
Tabela 10 - Condições experimentais dos segmentos programados no software Messpro para os ciclos de regeneração.....	73
Tabela 11 - Condições experimentais empregadas na cromatografia gasosa.	74
Tabela 12 - Gases utilizados na operação do cromatógrafo.	75
Tabela 13 - Nomenclatura dos catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	77
Tabela 14 - Área superficial específica, volume e diâmetro de poros para os catalisadores em aerogel de Ni-Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	78
Tabela 15 - Conversão de CH ₄ e CO ₂ , razão molar H ₂ /CO e produção de gás de síntese após 5 h das reações de reforma de biogás.....	88
Tabela 16 - Formação de coque (mg) após 5 h das reações de reforma de biogás.	91
Tabela 17 - Principais resultados dos experimentos de regeneração com CO ₂ utilizando o catalisador NiY10Al.....	106
Tabela 18 - Área superficial específica, volume e diâmetro de poros para os catalisadores em aerogel, xerogel e comercial.....	110
Tabela 19 - Desvio padrão da produção de H ₂ após 5 h das reações de reforma de biogás utilizando o catalisador NiAl.....	125
Tabela 20 - Desvio padrão da produção de CO após 5 h das reações de reforma de biogás utilizando o catalisador NiAl.....	125
Tabela 21 - Desvio padrão de coque após 5 h das reações de reforma de biogás utilizando o catalisador NiAl.	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer, Emmet e Teller
BSM	Balança de Suspensão Magnética
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
cat	Catalisador
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EMC	Departamento de Engenharia Mecânica
EQA	Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GNL	Gás natural
ICP-OES	Espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
IMP	Impregnação
JCPDS	Join Committee on Power Diffraction Standards Data
LATESC	Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica
LCM	Laboratório de Caracterização Microestrutural
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LEMA	Laboratório de Energia e Meio Ambiente
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NiAl	10% Ni e 90% Al ₂ O ₃ (em massa)
NiAlX	10% Ni e 90% Al ₂ O ₃ (em massa) - xerogel
NiC	Catalisador comercial de reforma com fase ativa de níquel
NiY2.5Al	10% Ni, 2,5% Y ₂ O ₃ e 87,5% Al ₂ O ₃ (em massa)
NiY5Al	10% Ni, 5% Y ₂ O ₃ e 85% Al ₂ O ₃ (em massa)
NiY10Al	10% Ni, 10% Y ₂ O ₃ e 80% Al ₂ O ₃ (em massa)
OP	Oxidação parcial
	Óxido de propileno

ppm	Partes por milhão
RA	Reforma autotérmica
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
rpm	Rotações por minuto
RS	Reforma a seco
RV	Reforma a vapor
SDG	Sistema de Dosagem dos Gases
TPR	Redução à temperatura programada
u.a.	Unidade arbitrária
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
F_e	Vazão molar na entrada	$\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$
F_s	Vazão molar na saída	$\mu\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$
M_i	Medida específica	-
\bar{M}	Média das medidas	-
n	Número total de medidas	-
P	Pressão	bar
p/po	Pressão relativa	-
S_{BET}	Área superficial específica (método BET)	$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{reação}}$	Temperatura de reação	$^{\circ}\text{C}$
$T_{\text{reg.}}$	Temperatura de regeneração	$^{\circ}\text{C}$
t	Tempo	min
$t_{\text{reg.}}$	Tempo de regeneração	min
X	Conversão	-
$\Delta H^{\circ}_{298\text{K}}$	Entalpia padrão de reação a 298K e 1 atm	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
λ	Comprimento de onda	Å
σ	Desvio padrão	-

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO	29
1.2 OBJETIVOS	31
1.2.1 Objetivo geral	31
1.2.2 Objetivos específicos	31
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO	32
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1 BIOGÁS	33
2.2 GÁS DE SÍNTESE.....	35
2.2.1 Reforma a vapor.....	36
2.2.2 Oxidação parcial.....	37
2.2.3 Reforma autotérmica	38
2.2.4 Reforma a seco.....	38
2.3 CATALISADORES	41
2.3.1 Catalisadores em aerogel	42
2.3.2 Desativação de catalisadores	44
2.3.2.1 Deposição de coque	47
2.3.3 Regeneração de catalisadores.....	48
2.3.3.1 Regeneração com oxigênio	50
2.3.3.2 Regeneração com vapor de água	51
2.3.3.3 Regeneração com dióxido de carbono	51
2.4 ESTADO DA ARTE.....	50
3 MATERIAL E MÉTODOS.....	57
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM AEROGEL	57
3.1.1 Preparo do gel.....	58
3.1.2 Secagem supercrítica.....	59
3.1.3 Calcinação.....	61
3.1.4 Ativação.....	61
3.1.5 Xerogel	62
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	62
3.2.1 Adsorção física de nitrogênio (método BET)	62
3.2.2 Difração de raios X (DRX)	63
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	63
3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	64
3.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	64
3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	65
3.3 REFORMA DE BIOGÁS E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR	65

3.3.1 Termobalança.....	65
3.3.2 Cromatógrafo a gás.....	68
3.3.3 Reforma de biogás.....	69
3.3.4 Regeneração do catalisador.....	71
3.3.4.1 Ciclos de regeneração	74
3.3.5 Determinação dos produtos gasosos	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	77
4.1.1 Adsorção física de nitrogênio (método BET)	77
4.1.2 Difração de raios X (DRX)	79
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
4.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS).....	83
4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	83
4.2 REFORMA DE BIOGÁS	85
4.2.1 Produção de gás de síntese	85
4.2.2 Formação de coque	90
4.2.3 Seleção do catalisador e da temperatura de reforma.....	95
4.2.3.1 Ensaio de longa duração	100
4.3 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR	101
4.3.1 Ciclo de regeneração.....	106
4.4 COMPARAÇÃO DE CATALISADORES	108
5 CONCLUSÃO	111
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	113
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
APENDICE A - Desvio padrão da produção de gás de síntese e coque	125
APENDICE B - Imagens de MEV para NiAl e NiY_{2.5}Al após reforma de biogás	127
APENDICE C - Produção de gás de síntese nos ciclos de regeneração com CO₂ para NiY_{2.5}Al.	131

1 INTRODUÇÃO

1.1 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO

A demanda energética mundial cresce ao longo dos anos. Grandes esforços têm sido feitos para se obter alternativas viáveis a fim de suprir as necessidades atuais e futuras de energia. Sendo a base da economia sustentada sobre este pilar, a dependência de combustíveis fósseis já não é aceita. Não somente pelo fato de sua futura escassez, mas pelos prejuízos ambientais que o seu consumo exacerbado tem causado. Por isso, têm-se buscado novas tecnologias limpas e eficazes a partir de fontes renováveis de energia. Neste cenário, tecnologias como a reforma de biogás ganham espaço, pois além de gerar um produto de interesse industrial, solucionam problemas ambientais como a disposição final de resíduos e a utilização de gases que causam o efeito estufa.

O biogás é um gás composto principalmente por metano e dióxido de carbono oriundo da digestão anaeróbia de resíduos vegetais, animais e domésticos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). O biogás pode ser utilizado como matéria-prima na reação de reforma de metano com dióxido de carbono - reforma de biogás - para produção de gás de síntese (CHARISIOU, *et al.*, 2018). O gás de síntese pode ser empregado em vários processos, como produção de metanol e Fischer-Tropsch para obtenção de combustíveis líquidos (ROSTRUP-NILESEN, 1993). O metano e o dióxido de carbono são os componentes majoritários dos gases de efeito estufa (NOOR *et al.*, 2013; RAD *et al.*, 2016), seu uso na reforma de biogás seria parte dos esforços tecnológicos e industriais para diminuir a emissão desses dois gases poluentes. Diferente da utilização direta de biogás (energia térmica e elétrica) e da purificação em biometano, na reforma não só o metano, mas também o dióxido de carbono é aproveitado.

As reações de reforma de metano ocorrem na presença de um catalisador, que pode ser de metais nobres Rh, Ru, Pd e Pt ou não nobres Ni, Co e Fe (HOU *et al.*, 2006; DRIF *et al.*, 2015). A principal dificuldade das reações de reforma é a deposição carbonácea na superfície do catalisador (UGARTE *et al.*, 2017). Resistir à desativação por coque é uma das propriedades mais importantes, além da elevada atividade e estabilidade (ALENAZEY, 2014). Nas reações de reforma com dióxido de carbono, como na reforma de biogás, a desativação é acentuada, pois não há vapor de água e/ou oxigênio para favorecer a diminuição de coque.

Para aumentar a performance catalítica e minimizar o efeito da deposição carbonácea têm-se estudado a influência de diversos tipos de

parâmetros como: composição da fase ativa, suporte, diferentes promotores, métodos de preparação, temperatura de calcinação, atmosfera de redução, tamanho das partículas e tipo de reator. Destes, ressaltam-se fase ativa, suporte, promotores e métodos de preparação (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; JABBOUR *et al.*, 2017; CHARISIOU, *et al.*, 2018).

Os metais nobres são superiores quanto a resistência à formação de coque, atividade e estabilidade catalítica. Entretanto, são inviáveis economicamente quando aplicados em escala industrial (ZHANG *et al.*, 2015; GURAV *et al.*, 2017). Dentre os catalisadores não nobres, o níquel suportado em alumina ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) é utilizado comercialmente, com ou sem promotores, nas reações de reforma. Apresenta baixo custo e elevada atividade catalítica quando comparado aos metais nobres, mesmo possuindo alta deposição carbonácea (ALIPOUR *et al.*, 2014; ARAMOUNI *et al.*, 2018).

Os promotores de metais e óxidos alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras são inseridos na matriz dos catalisadores de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ visando, principalmente, a redução de coque (WANG *et al.*, 2017). Possuem propriedades básicas e contribuem na dispersão metálica, menor tamanho de partículas e interação entre o metal e o suporte. Recentemente, o óxido de ítria - ítria - Y_2O_3 têm-se destacado com o aumento da atividade e estabilidade catalítica e a diminuição da sinterização e deposição carbonácea dos catalisadores de reforma (SUN *et al.*, 2013; LIU; WU; HE, 2014; WANG *et al.*, 2014; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; SWIRK *et al.*, 2018).

Há diversos métodos que podem ser empregados no preparo de catalisadores, os quais possuem efeito direto nas propriedades físico-químicas e na performance catalítica. Os catalisadores desenvolvidos em aerogel apresentam melhor desempenho catalítico e menor deposição carbonácea quando comparado com variados métodos de preparação (HAO *et al.*, 2009; SEO *et al.*, 2010; BANG *et al.*, 2012; HAN *et al.*, 2013; YOO *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2016; YANG *et al.* 2016, MALEKI; HÜSING, 2018). Na reforma de metano com dióxido de carbono não foram encontrados estudos com ítria Y_2O_3 e preparo em aerogel com níquel e alumina.

Considerando esses aspectos, nesta tese foram desenvolvidos e estudados, pela primeira vez, catalisadores em aerogel de níquel, ítria e alumina $\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Esses catalisadores foram avaliados quanto ao seu desempenho catalítico na reação de reforma de biogás visando à produção de gás de síntese e à redução de coque. A termobalança, onde as reações foram processadas, permitiu o monitoramento da massa *in situ*

da reforma a regeneração do catalisador. Com essa configuração, em um único procedimento experimental, foi possível obter perfis simultâneos de formação de gás de síntese e deposição/gaseificação de coque, algo inédito até este trabalho.

Nesta tese foi empregado um dos métodos mais promissores de preparo de catalisadores - aerogel - com óxido de propileno, a rota mais recente de síntese. A formulação comercial ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) foi aprimorada com a inserção de um promotor com elevada resistência carbonácea (Y_2O_3). Ressalta-se ainda a abrangência da utilização de CO_2 , uma das maiores demandas tecnológicas e ambientais, na reforma de biogás (reagente), no preparo (secagem supercrítica) e na regeneração do catalisador (gaseificação).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

Desenvolver catalisadores em aerogel de $\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ e avaliá-los na reação de reforma de biogás visando à produção de gás de síntese e à minimização de coque formado.

1.2.2 Objetivos específicos

- ✓ Desenvolver catalisadores em aerogel $\text{Ni}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ ativos e estáveis;
- ✓ Determinar propriedades texturais e morfológicas dos catalisadores desenvolvidos antes e após as reações de reforma;
- ✓ Avaliar as condições operacionais que geram a melhor distribuição dos produtos na reação de reforma de biogás e a menor deposição de coque;
- ✓ Verificar o efeito da presença e do teor de Y_2O_3 sobre a distribuição dos produtos reacionais e deposição de coque;
- ✓ Determinar a dinâmica de crescimento dos depósitos de coque durante as reações de reforma de biogás;
- ✓ Avaliar as condições operacionais para uma eficiente regeneração do catalisador;

- ✓ Conduzir ciclos de utilização e regeneração do catalisador selecionado;
- ✓ Comparar o desempenho catalítico do catalisador selecionado com outro método de secagem e com o catalisador comercial.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta tese está dividida em sete capítulos, sendo o primeiro Introdução, segundo Revisão Bibliográfica, terceiro Material e Métodos, quarto Resultados e Discussão, quinto Conclusão, sexto Sugestões para Trabalhos Futuros e, sétimo Referências Bibliográficas.

No Capítulo 1 é apresentada a introdução deste trabalho, sua importância, objetivos e estrutura.

No Capítulo 2 está descrita a revisão bibliográfica, subdividida em quatro seções: biogás, gás de síntese, catalisadores e estado da arte.

O Capítulo 3 de material e métodos está dividido na preparação e caracterização dos catalisadores em aerogel, reações de reforma de biogás e regeneração do catalisador. Em cada seção são relatadas as matérias-primas, procedimentos experimentais e detalhes dos equipamentos empregados.

No Capítulo 4 de resultados e discussão são mostradas as caracterizações dos catalisadores, os produtos obtidos das reações de reforma de biogás e regeneração com CO₂, comparação de catalisadores em aerogel, xerogel e comercial, e a avaliação desses resultados.

No Capítulo 5 estão as conclusões desta tese doutorado.

No Capítulo 6 são relatadas as sugestões e perspectivas de trabalhos futuros.

No Capítulo 7 são listadas as referências bibliográficas utilizadas durante o desenvolvimento desta pesquisa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos da tese proposta, abordando os aspectos do biogás e gás de síntese, catalisadores e sua preparação, desativação e regeneração, e o estado da arte desta área de estudo.

2.1 BIOGÁS

O biogás é um biocombustível renovável produzido pela digestão anaeróbia da matéria orgânica de resíduos vegetais, animais e domésticos (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011). Os gases metano CH_4 e dióxido de carbono CO_2 , principais gases do efeito estufa, são os componentes majoritários do biogás (RAD *et al.*, 2016). A composição do biogás é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do biogás.

Componente		Teor
Metano	CH_4	40-75vol%
Dióxido de carbono	CO_2	25-55vol%
Sulfeto de hidrogênio (Gás sulfídrico)	H_2S	50-5000ppm
Vapor de Água	H_2O	0-10vol%
Nitrogênio	N_2	0-5vol%
Oxigênio	O_2	0-2vol%
Amônia	NH_3	0-1vol%
Hidrogênio	H_2	0-1vol%

Fonte: Renewable Energy Concepts (2018).

A matéria orgânica (composição do substrato, concentração dos sólidos), as condições operacionais (temperatura, pH) e o tipo de microrganismos empregados na fermentação influenciam na composição do biogás, conforme evidenciado na Tabela 1, que mostra a variabilidade das concentrações dos componentes que formam o biogás. A ênfase está sobre a matéria orgânica que será degradada. Existem inúmeros tipos de matéria orgânica (biomassa) e cada uma possui uma determinada composição química que afetará diretamente no teor de gases gerados na digestão (YU *et al.*, 2014).

O processo de digestão anaeróbia ocorre na ausência de oxigênio, pela ação de microrganismos que promovem a transformação dos compostos orgânicos em produtos de cadeia menor, como os gases CH_4 e CO_2 (WEILAND, 2010). A digestão anaeróbia se divide em 4 etapas principais: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese. A produção de biogás ocorre de forma interdependente e uma modificação em uma das etapas pode afetar todo o processo de degradação (MACHADO, 2016).

Na etapa de hidrólise, a cadeia carbônica da matéria orgânica complexa (carboidratos, proteínas, lipídios) é quebrada em compostos orgânicos de cadeias mais simples (açúcares, aminoácidos, peptídeos) pela ação de enzimas liberadas por bactérias fermentativas hidrolíticas em meio extracelular. Na acidogênese, compostos orgânicos de cadeias mais simples obtidos na etapa de hidrólise são transformados em ácidos orgânicos voláteis (acético, propanoico, butanoico, láctico), álcoois, H_2 e CO_2 por fermentação ácida no interior de microrganismos. Na acetogênese ou fermentação acetogênica, os ácidos de cadeia carbônica maior são convertidos em ácido acético, liberando H_2 e CO_2 . Por fim, na metanogênese, CH_4 é produzido pela descarboxilação do acetato no processo de respiração anaeróbia por bactérias acetotróficas e pela redução de CO_2 com H_2 por bactérias hidrogetróficas. Como produtos finais do processo geram-se biogás e biofertilizantes (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011; KARAGIANNIDIS, 2012; MACHADO, 2016).

O Brasil apresenta capacidade para obtenção de biogás por meio de várias frentes: tratamento de esgoto e efluentes, dejetos animais, resíduo agrícola e depósitos de resíduo sólido (lixo). Dentre estes, o tratamento de resíduo sólido em aterros sanitários, além de uma disposição adequada de lixo doméstico, beneficiando a sociedade e o meio ambiente, apresenta potencial para produção elevada de biogás (Brasil. Ministério do Meio Ambiente, 2018). O acúmulo de lixo em depósitos conhecidos por “lixões” está contaminando o solo e os lençóis freáticos, sendo vetores de várias doenças. A solução de um dos maiores problemas ambientais do país proporcionaria também a geração de energia limpa e renovável. A parceria entre a empresa Gás Verde S.A e a Refinaria Duque de Caxias (REDUC) da Petrobras é um exemplo de como esse tipo de projeto pode ser implementado no país. A captação de biogás no aterro sanitário (60 m de lixo aterrado) tem capacidade de produção de $8000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ com estimativa de 20 anos de operação. O empreendimento possibilita uma redução de 10% do consumo total de gás natural pela refinaria (GÁS VERDE S.A., 2018; PETROBRAS, 2018).

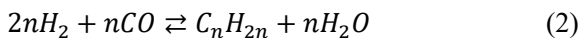
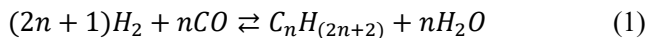
O biogás classifica-se como um biocombustível de primeira geração que pode ser utilizado diretamente para produção de energia térmica, como caldeiras, e elétrica em motores de combustão interna e, com adaptações, motores de veículos. Porém, o uso direto do biogás aumenta a quantidade de CO₂ formado, diminuindo o poder calorífico e aumentando as emissões de gases nocivos para atmosfera. A purificação em biometano envolve os custos de separação. Uma das alternativas de aproveitamento do biogás, que é abordada nesta pesquisa, é a realização da reforma de biogás visando à produção de gás de síntese e/ou gás hidrogênio (NAIK *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2013; CHARISIOU, *et al.*, 2018). Nesse processo, não só o metano, mas também o CO₂ é consumido como um dos reagentes, contribuindo para o abatimento de CO₂, tão estudado recentemente (TAN; AI, 2017; STROUD *et al.*, 2018; SACHÉ *et al.*, 2018)

Existe uma demanda mundial por soluções ambientais. A utilização de biogás é uma das respostas tecnológicas para isso. Destina-se rejeitos adequadamente, usa-se reagentes que causam efeito estufa e gera-se produto de alto valor agregado.

2.2 GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese (*syngas*) é uma mistura dos gases hidrogênio H₂ e monóxido de carbono CO em quantidades variáveis de razão H₂/CO. É utilizado como matéria-prima de diversas rotas industriais, principalmente, na produção de metanol e no processo de Fischer-Tropsch (ROSTRUP-NIELSEN, 1993; LITTLEWOOD *et al.*, 2015). A Figura 1 exemplifica as possibilidades de uso do gás de síntese.

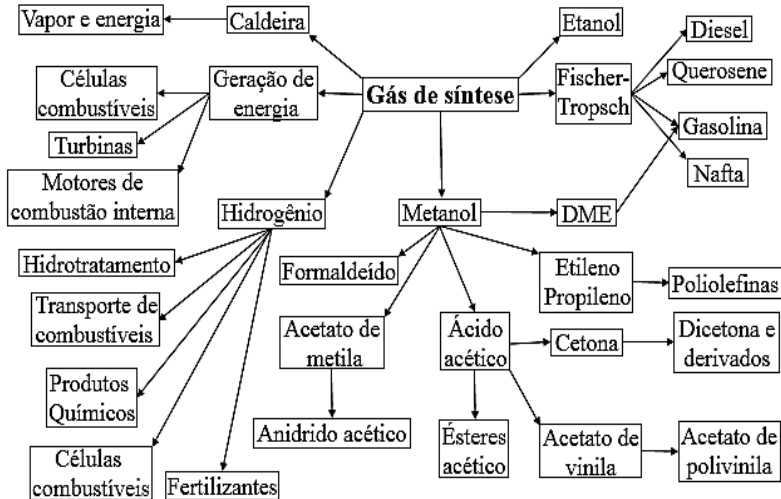
No processo de Fischer-Tropsch, o gás de síntese, proveniente do biogás, é empregado para a geração de hidrocarbonetos líquidos combustíveis em alternativa ao consumo de petróleo (PEÑA; GÓMEZ; FIERRO, 1996; RUCKENSTEIN; HUL, 1999). As Equações 1 e 2 apresentam as reações para produção de parafinas e olefinas a partir de H₂ e CO.



A proporção de H₂ e CO, razão H₂/CO, é uma variável determinante para os processos que utilizam gás de síntese. Essa

quantidade é estabelecida como resultado das diferentes tecnologias que a produzem. Altas razões favorecem a metanação, reduzindo o crescimento das cadeias carbônicas (BRADFORD; VANICE, 1996). Em Fischer-Tropsch, por exemplo, a razão H_2/CO pode ser de 1 a 2 (DRY, 2002).

Figura 1- Possibilidades de utilização do gás de síntese.



Fonte: Adaptada de Ebert (2008).

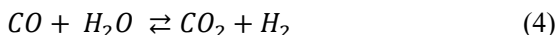
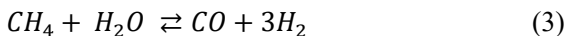
O custo relacionado com obtenção de gás de síntese é em torno de 60% do investimento total da planta (ROSTRUP-NIELSEN, 2002). Diminuir os gastos na produção de H_2 e CO , como um catalisador resistente a desativação, impactaria diretamente na economia dos processos (VASCONCELOS *et al.*, 2018).

As tecnologias que se destacam para a geração de gás de síntese são: reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma com dióxido de carbono, ou, reforma a seco que possibilita a reforma de biogás (GOULA *et al.*, 2015; UGARTE *et al.*, 2017; SENGODAN *et al.*, 2018).

2.2.1 Reforma a vapor

A reforma a vapor é a principal tecnologia para produção de hidrogênio e gás de síntese no mundo. A reação endotérmica (Equação 3) do metano com vapor de água ocorre em altas temperaturas, na faixa de

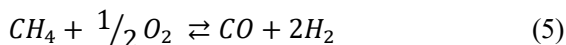
650 a 850 °C, e pressões baixas, gerando gás de síntese na razão molar H_2/CO de 3:1. A reação de deslocamento gás-água (Equação 4) acompanha a reação de reforma de metano com vapor de água (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995; ALVES *et al.*, 2013).



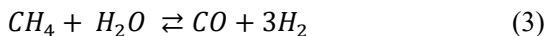
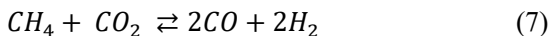
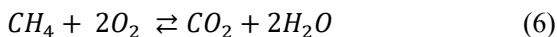
O processo industrial de reforma a vapor necessita de alta demanda energética (temperatura em torno de 800 °C, vapor superaquecido e pressões de até 30 atm) promovendo um elevado custo operacional. As condições favorecem a formação de coque na superfície do catalisador e o problema tende a ser contornado alimentando vapor de água em excesso (ARMOR; 1999, MALUF; ASSAF, 2009). Em contrapartida, essa medida aumenta os gastos, ainda mais, com a geração de vapor. A razão H_2/CO de 3:1 é inadequada nas sínteses de Fischer-Tropsch e metanol, onde a razão H_2/CO é de 1 a 2. (ROSTRUP-NIELSEN, 1993).

2.2.2 Oxidação parcial

A oxidação parcial do metano ocorre diretamente, mecanismo de pirólise, pela reação exotérmica do metano com oxigênio (Equação 5) (PRETTE; EICHNER; PERRIN, 1946).



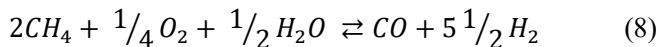
O processo pode se dar indiretamente, mecanismo combustão-reforma, pela combustão do metano (Equação 6) seguida da reforma a seco (Equação 7) e a vapor (Equação 3). A soma das Equações 6, 7 e duas vezes a Equação 3 é a reação de oxidação direta (Equação 5) (FATHI *et al.* 2000).



A oxidação parcial é favorecida com temperaturas na faixa de 700 a 900 °C e pressão atmosférica. Produz gás hidrogênio e gás monóxido de carbono na razão molar H_2/CO de 2:1. O processo apresenta menores custos energéticos do que a reforma a vapor (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995). No entanto, a reação exotérmica deve ser controlada. A queda na seletividade de CO e, conseqüente combustão, aumenta a temperatura dentro do reator, gerando pontos quentes (*hot spots*) que, por sua vez, podem levar a sinterização do catalisador (CHOUDHARY; MONDAL; CHOUDHARY, 2006). As altas temperaturas, o fornecimento de oxigênio puro, o CH_4 e o O_2 em condições inflamáveis e explosivas também são dificuldades do processo, o qual ainda não foi desenvolvido em escala industrial (ARMOR, 1999; KANG *et al.*, 2018).

2.2.3 Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é um processo que une a reforma a vapor e a oxidação parcial (ARMOR, 1999). A temperatura da reação, geralmente, está compreendida entre 1000 e 1200 °C. A geração de gás de síntese pode apresentar diferentes valores de razão molar H_2/CO , a partir das concentrações de vapor de água e oxigênio selecionadas para a reação (Equação 8). A reação também pode ocorrer na presença de dióxido de carbono (BHARADWAJ; SCHMIDT, 1995).

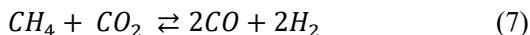


A vantagem da reforma autotérmica é que a energia gerada pela reação exotérmica da oxidação parcial é consumida pela reação endotérmica da reforma a vapor, diminuindo assim os gastos energéticos (WANG *et al.*, 2014). A presença da reação endotérmica também diminui a desativação do catalisador por sinterização, mais recorrente nos processos de oxidação (CHAGJUN *et al.*, 2014). No entanto, os problemas relacionados ao consumo de oxigênio puro e sua presença na mistura reacional, assim como na oxidação parcial, afetam a aplicabilidade desse processo (HOLLIDAY, 2009; KANG *et al.*, 2018).

2.2.4 Reforma a seco

A reforma a seco, ou, reforma com dióxido de carbono é a reação que ocorre na reforma de biogás (UGARTE *et al.*, 2017; CHARISIOU, *et al.*, 2018). Foi estudada, primeiramente, por Fischer e Tropsch em 1928,

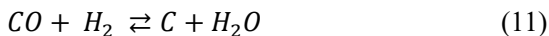
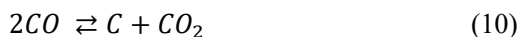
sendo termodinamicamente favorável em temperaturas entre 600 e 900 °C e baixas pressões, na maioria das vezes atmosférica. Na reação endotérmica de reforma a seco (LAU; TSOLAKIS; WYSZYNSKI, 2011), o gás metano reage com dióxido de carbono produzindo gás de síntese com razão molar H₂/CO de 1:1 (Equação 7).



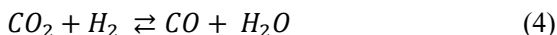
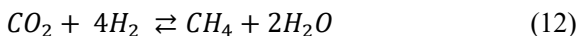
A razão molar H₂/CO de 1:1 propicia a utilização direta na obtenção de produtos químicos com maior valor agregado como metanol, éter dimetílico e hidrocarbonetos do processo de Fischer-Tropsch. A reforma com dióxido de carbono também é uma fonte de gás H₂, que possui diversas finalidades, entre elas as células a combustível (GURAV *et al.*, 2017; SENGODAN *et al.*, 2018)

Ao fazer uso de biogás, solucionaria a dificuldade de fornecimento de dióxido de carbono concentrado ao reformador e contribuiria, ainda, com a resolução de sérios problemas ambientais. O CH₄ e o CO₂ são gases que causam o efeito estufa e, por consequência, aquecimento global. A reforma a seco com biogás tem recebido interesse devido sua importância ambiental (USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; TAN; AI, 2018).

A reação endotérmica consome alta quantidade de energia e há geração de depósitos carbonáceos que podem desativar o catalisador. A formação de coque ocorre por meio de reações paralelas de decomposição do metano (Equação 9), Boudouard (Equação 10) e redução do CO (Equação 11).



A reação de metanação (12) e reação reversa de deslocamento gás-água (reação reversa de *shift*) (Equação 4) também podem acontecer na reforma a seco (WOLFBEISSER *et al.*, 2016).



O processo de reforma a vapor, do mesmo modo que a reforma com dióxido de carbono, possui elevado potencial termodinâmico para geração de coque. Mas, o excesso de vapor contribui para minimizar os depósitos carbonáceos formados (Equações 9, 10 e 11). A oxidação parcial e a reforma autotérmica também são afetadas pela desativação por coque (ARMOR, 1999).

Na Tabela 2 é apresentado um resumo das principais reações que ocorrem durante os processos de reforma.

Tabela 2 - Principais reações dos processos de reforma.

Reação	Equação		ΔH°_{298K} (kJ·mol ⁻¹)
Reforma de metano com vapor de água	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	(3)	206
Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	(4)	-41
Oxidação parcial	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	(5)	-38
Combustão do metano	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	(6)	-802
Reforma a seco	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	(7)	247
Reforma autotérmica	$CH_4 + \frac{1}{4}O_2 + \frac{1}{2}H_2O \rightleftharpoons CO + 5\frac{1}{2}H_2$	(8)	85
Decomposição do metano	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	(9)	75
Boudouard	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	(10)	-172
Redução de CO	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	(11)	-131
Metanação	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	(12)	165

As reações de reforma do metano ocorrem na presença de um catalisador que pode ser de metais nobres ou não nobres (HOU *et al.*, 2006; DRIF *et al.*, 2015). A busca por novos catalisadores que sejam resistentes às severas condições de operação e as limitações de cada processo de reforma é uma área de estudo contínuo.

2.3 CATALISADORES

Os catalisadores diminuem a energia de ativação, facilitando a cinética das reações químicas. Devem ser ativos, seletivos, estáveis mecânica e termicamente, resistir à desativação e, ainda, economicamente viáveis.

Na reforma de metano para geração de gás de síntese os catalisadores de metais nobres (Rh, Ru, Pd e Pt) são superiores quanto a resistência à desativação, seletividade, atividade e estabilidade catalítica. Entretanto, possuem um alto custo que os impossibilita para utilização em escala industrial (ZHANG *et al.*, 2015; GURAV *et al.*, 2017). Dentre os catalisadores de metais não nobres (Ni, Co e Fe), 10 a 20% de níquel suportado em um material cerâmico como a alumina (Ni/Al₂O₃), com ou sem promotores, é o mais empregado comercialmente. O Ni possui baixo custo e elevada atividade catalítica quando comparado aos metais nobres, mesmo apresentando alta deposição carbonácea (WANG *et al.*, 2004; ALIPOUR *et al.*, 2015; ARAMOUNI *et al.*, 2018).

O níquel é o vigésimo terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre. É utilizado puro em cobertura de peças metálicas devido sua resistência à oxidação, combinado em ligas no setor industrial e também, na forma de sais e óxidos para catalisadores de inúmeros processos. O Brasil possui a segunda maior reserva de níquel no mundo com 16,22% e 12.000.000 t do minério, a Austrália é a primeira colocada com 25,68% e 19.000.000 t. A maior produtora é a Indonésia, 19,05% e 500.000 t. O Brasil é o oitavo produtor mundial com 6,67% e 140.000 t (United States Geological Survey, 2018).

O promotor é o elemento em menor quantidade na matriz catalítica com a função de “promover” características benéficas ao catalisador. Nos catalisadores de reforma, visa aumentar a atividade e estabilidade do suporte, e diminuir a formação de coque. Os metais e óxidos alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras são inseridos na matriz dos catalisadores de Ni/Al₂O₃ visando, principalmente, a redução de coque (WANG *et al.*, 2017). Esses promotores possuem propriedades básicas e contribuem na dispersão metálica, menor tamanho de partículas e interação entre o metal e o suporte. A ítria Y₂O₃ têm-se destacado com o aumento da atividade e estabilidade catalítica e a diminuição da sinterização e deposição carbonácea dos catalisadores de reforma (SUN *et al.*, 2013; LIU; WU; HE, 2014; WANG *et al.*, 2014, USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; SWIRK *et al.*, 2018).

O método de preparo de catalisador mais empregado industrialmente é a impregnação da fase ativa no suporte. O suporte

utilizado deve possuir resistência mecânica e térmica, área superficial elevada para garantir a qualidade da dispersão da fase ativa, não catalisar reações indesejáveis, morfologia que auxilie o contato dos reagentes com o metal e a remoção dos produtos (TWIGG, 1997; VICENTE *et al.*, 2014).

A seletividade e atividade de um catalisador são influenciadas por vários fatores, entre eles a dispersão da fase ativa sobre o suporte, o tamanho das partículas e a quantidade de metal. Os íons metálicos da fase ativa costumam ter menor valência e tamanho que os íons do suporte. Na dispersão da fase ativa, a substituição de íon de maior valência (suporte) por íons de menor valência (metálicos) origina espaços na matriz chamados de vacâncias, que contribuem na estabilização do catalisador e na sua dispersão. Um aumento da quantidade de metal, aumentaria a quantidade de fase ativa resultando em uma maior atividade catalítica. Mas, dificultaria sua dispersão no suporte, diminuindo o número de sítios ativos e o aproveitamento dos cristais por agregação das partículas metálicas. Na maioria das vezes, uma maior atividade catalítica origina-se de uma dispersão metálica com partículas menores (SEO *et al.*, 2008; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; GOULA *et al.*, 2017). A elevada resistência à deposição de carbono nos catalisadores promovidos por Y, também é atribuída à alta dispersão de Ni, menores tamanhos de partículas e a capacidade de criar vacâncias de oxigênio (SWIRK *et al.*, 2018).

Encontrar um catalisador que apresente todas as características necessárias para o processo é desafiador. As diferentes tecnologias para desenvolvimento, seleção e obtenção de catalisadores são determinantes para possibilitar e facilitar reações químicas e os processos industriais que as empregam.

2.3.1 Catalisadores em aerogel

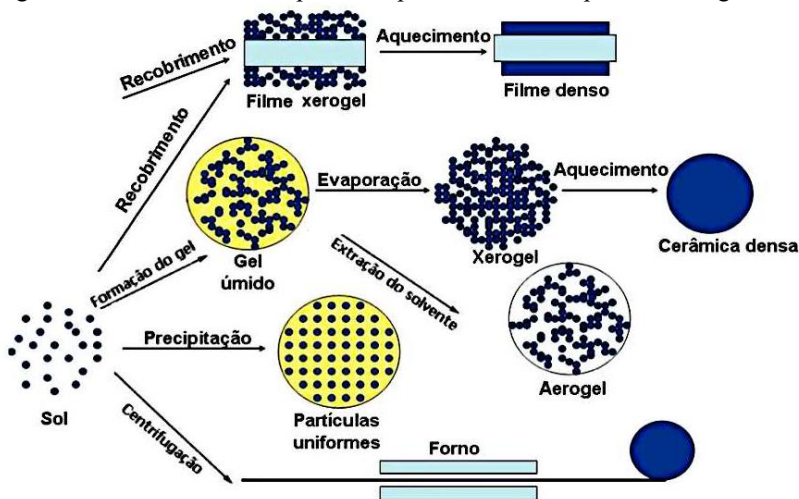
O método de síntese do catalisador deve conduzir ao controle da área superficial, tamanho de partículas e baixo grau de aglomeração. Não só a variação da composição dos componentes do catalisador, mas a metodologia de preparo também influencia na atividade catalítica. Há inúmeros métodos de preparo de catalisador como: precipitação, coprecipitação, impregnação e suas variantes, polimerização, sol-gel, entre outros.

O método sol-gel possui como vantagens, em relação aos processos convencionais, a síntese a baixas temperaturas e pressões, à obtenção de filmes e géis com elevada área superficial específica e

misturas homogêneas em escala atômica com alto grau de pureza. É uma alternativa importante para aumentar a dispersão e a interação entre a fase ativa e o suporte, permitindo modificar suas propriedades por meio de um melhor controle da morfologia, homogeneidade e das propriedades texturais e estruturais (PAJONK, 1991; HÜSING, SCHUBERT 1998).

O processo consiste no preparo de uma suspensão coloidal (sol), sendo o líquido o meio de dispersão e o sólido a fase dispersa, que se transformará em um gel, uma matriz sólida ocupada por um solvente. Os precursores são os componentes que iniciam o processo sol-gel, geralmente, sais inorgânicos ou compostos orgânicos (HÜSING, SCHUBERT 1998). A Figura 2 apresenta os produtos obtidos a partir das possíveis rotas do processo sol-gel.

Figura 2 - Produtos obtidos a partir das possíveis rotas do processo sol-gel.



Fonte: Adaptado de Brinker e Scherer (1990).

O gel úmido pode ser seco a temperatura e pressão ambiente originando o xerogel, que acarreta no encolhimento da rede do gel, ou por secagem com CO₂ em condições acima da pressão e temperatura crítica (73 atm e 31 °C) obtendo o aerogel. O processo pode ser dividido, em cinco etapas: formação do sol, geleificação, maturação, secagem e tratamento térmico. O gel úmido é maturado para que o mesmo permaneça em contato com o solvente até terminar o processo de polimerização (Figura 2) (BRINKER; SCHERER, 1990).

Os aerogéis descobertos em 1931 por Steven Kistler são produzidos por secagem supercrítica, ou seja, pela extração do solvente líquido contido no gel por outro solvente (anti-solvente) em estado supercrítico, como o CO₂ (KISTLER, 1937). A interface líquido-vapor no gel, responsável pela ruptura da textura porosa nos processos convencionais de secagem, é eliminada com a secagem supercrítica. Esse fenômeno ocorre devido as propriedades líquido-gás do solvente supercrítico, como: alta difusividade, baixa viscosidade, tensão superficial nula e densidade controlável. A grande vantagem dos aerogéis é o aumento da área superficial, porosidade e manutenção da estrutura do gel (PAJONK, 1991).

Os catalisadores desenvolvidos em aerogel apresentam melhor desempenho catalítico, maior interação metal e suporte, dispersão metálica, área superficial, e menor tamanho de partículas e deposição carbonácea quando comparados a outros métodos de preparação, entre eles: impregnação, coprecipitação, síntese hidrotérmica e sol-gel com diferentes rotas de secagem (HAO *et al.*, 2009; SEO *et al.*, 2010; BANG *et al.*, 2012; HAN *et al.*, 2013; YOO *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2016; YANG *et al.* 2016; MALEKI; HÜSING, 2018).

Dentre os métodos de preparação do aerogel, o emprego de óxido de propileno como agente de geleificação têm-se demonstrado uma rota simples e mais eficiente. Bang *et al.* (2012) compararam o aerogel preparado com óxido de propileno e o preparado com adição de álcool e ácido nítrico. O primeiro apresentou maior redutibilidade, dispersão metálica e atividade catalítica, sendo considerado o melhor para preparar o aerogel. Essa rota de preparação de aerogel está se destacando na literatura (HAN *et al.*, 2013; YOO *et al.*, 2015; SONG *et al.* 2016), sendo também a selecionada nesta tese.

2.3.2 Desativação de catalisadores

A desativação dos catalisadores é um fenômeno complexo recorrente nos processos catalíticos ocasionando a perda da atividade e/ou seletividade do catalisador, que pode se dar em segundos, como pode levar anos. Os gastos referentes à troca do leito catalítico podem ser da ordem de milhões de reais. A viabilidade econômica do processo indicará se o catalisador deve ser regenerado ou trocado.

O fenômeno de desativação depende do sistema reacional, ou seja, do processo selecionado, do tipo de catalisador, tipo de reator, reação e condições operacionais. Manifesta-se por meio de diferentes mecanismos, os quais podem ser classificados em três grupos principais:

envenenamento, degradação e deposição (MOULIJN; VAN DIEPEN; KAPTEIJN, 2001; GUINET; COSTA; RIBEIRO, 2009; SCHMAL, 2017).

O mecanismo de envenenamento é de procedência química, reversível ou irreversível. A diminuição da atividade catalítica acontece pela quimissorção de componentes presentes na reação, não os reagentes e produtos, nos sítios ativos do catalisador. Esses sítios ocupados limitam a quantidade de sítios a serem utilizados pelos reagentes.

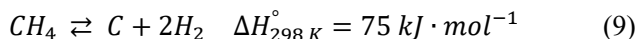
A degradação ou decomposição é dividida por sua procedência em três tipos: química, térmica e mecânica. A química é, geralmente, irreversível. No meio reacional, ocorrem reações que alteram o catalisador estruturalmente, originando novas fases. A térmica ou sinterização é irreversível. A degradação da estrutura do suporte e o crescimento de cristais diminuem a superfície específica das partículas dos catalisadores. Por fim, a decomposição mecânica, também irreversível, afeta a atividade catalítica pela quebra e redução do tamanho das partículas.

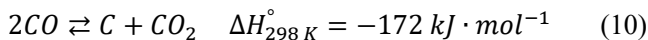
A deposição ou recobrimento, reversível ou irreversível, têm sua procedência na deposição física de componentes pesados na superfície do catalisador, impedindo os reagentes de acessarem os poros contendo os sítios ativos. A deposição pode ser por metal ou coque, reduzindo a atividade catalítica.

2.3.2.1 Deposição de coque

A deposição de coque e a sinterização do metal catalítico são as principais causas de desativação dos catalisadores nos processos de reforma, sendo a deposição de coque a maior delas. Quando os catalisadores são formados por metais nobres Ir, Ru, Rh e Pt a deposição carbonácea diminui. Porém, quando composto por níquel, a deposição aumenta. Essa desvantagem não impede sua utilização, já que os custos de produção são menores em relação aos catalisadores de metais nobres (ROSTRUP-NIESEN, 1993, ZHANG *et al.*, 2015).

O coque formado cobre os sítios ativos do catalisador resulta na perda da atividade catalítica, que leva a desativação. As reações paralelas de decomposição do metano (Equação 9) e de Boudouard (Equação 10) são os exemplos principais de deposição carbonácea nos processos de reforma.





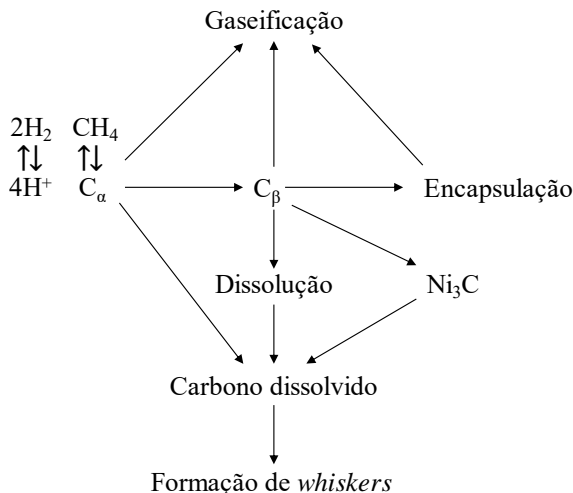
A formação de coque é favorecida em temperaturas elevadas na reação de decomposição do metano, enquanto que na reação de Boudouard a deposição carbonácea é menor com temperaturas acima de 700 °C (TRIMM, 1997; 1999).

Os depósitos de coque podem originar filamentos com partículas metálicas associadas. O mecanismo de difusão do coque sobre a superfície do catalisador e através do metal é o mais empregado para descrever a formação de coque filamentar. Conforme este mecanismo, os átomos de coque adsorvidos são produzidos quando os componentes de carbono são adsorvidos e dissociados na superfície metálica do catalisador conduzindo à formação de intermediários carbonáceos.

Os átomos de coque se difundem e se dissolvem pelo metal (ex: níquel), depositando-se, principalmente, em regiões preferenciais (interfaces do metal com o suporte e nas fronteiras de grãos), forçando esta partícula a sair da superfície, deslocando os cristais metálicos e os transportando juntamente com o filamento de coque *whiskers* (coque filamentoso). A princípio, esse deslocamento resulta em maior área de contato com os sítios ativos. Mas, durante o processo, o coque filamentoso pode acarretar na fragmentação dos *pellets* de catalisador, perdendo área ativa e comprometendo o leito catalítico. Os intermediários carbonáceos podem também levar a nucleação à superfície, formando filmes de coque que desativam completamente o catalisador ao encapsular uma partícula metálica (coque encapsulante) (SWAAN, 1994; TRIMM, 1997; 1999; WANG; LU, 1999).

Na reforma de metano utilizando catalisador de níquel, a adsorção do hidrocarboneto sobre a superfície catalítica produzindo um átomo de carbono (coque) está relacionada à quebra das ligações C-H através de etapas de desidrogenação. As espécies carbonáceas produzidas são C_{α} (altamente reativa) que podem ser gaseificadas, se dissolver na superfície metálica e se converter por rearranjo ou polimerização em uma espécie menos reativa C_{β} . O carbono C_{β} pode ser gaseificado ou formar coque filamentoso e/ou encapsulante (TRIMM, 1997; 1999). A Figura 3 exemplifica a deposição de coque sobre a superfície do catalisador.

Figura 3 - Fluxograma esquematizando a formação de coque sobre a superfície do catalisador de níquel na reação de reforma do metano.



Fonte: Adaptado de Trimm (1997).

A gaseificação do coque durante o processo de reforma depende da quantidade gerada, da localização do coque na superfície catalítica e da reatividade (WANG; LU, 1998). O catalisador desativado pode ser regenerado por meio dos processos de combustão ou gaseificação. Na reforma a vapor, utiliza-se elevada quantidade de vapor para minimizar a formação de coque, aumentando os gastos energéticos (ARMOR, 1999).

O envenenamento seletivo por pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio inseridas no reator, também é um método para minimizar a nucleação por coque. O sulfeto é adsorvido nos sítios catalíticos de níquel, aumentando o tempo de vida útil até a nucleação. Mas, resultando em perda da atividade por envenenamento (CHIN, 2006).

Solucionar a problemática da deposição carbonácea por meio de um catalisador traria vantagens econômicas ao processo. A partir disso, os catalisadores de níquel vêm sendo desenvolvidos com diferentes tecnologias, entre elas: adição de promotores, soluções sólidas, diminuição do tamanho do cristalito e modificação da propriedade ácido-base pela adição de cátions alcalino-terrosos (Ca^{2+} , Mg^{2+}) ou óxidos de terras raras (La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3). O óxido de ítrio Y_2O_3 tem recebido destaque pela a diminuição da sinterização, deposição carbonácea, aumento da atividade e estabilidade catalítica dos catalisadores de reforma (SUN *et al.*, 2013; LIU; WU; HE, 2014; WANG *et al.*, 2014;

ALIPOUR; REZAEI; MESHKANI, 2014; USMAN; DAUD; ABBAS, 2015; RAD *et al.*, 2016; FANG *et al.*, 2018, SWIRK *et al.*, 2018).

2.3.3 Regeneração de catalisadores

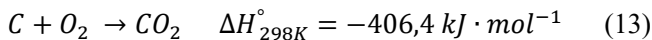
O coque formado nas reações de reforma de metano pode ser removido da superfície do catalisador através de processos que regenerem o catalisador. Esses processos só podem ser empregados quando a desativação pode ser revertida, como no caso da desativação por coque.

A regeneração aumenta a vida útil da carga de catalisador, recuperando sua atividade e possibilitando sua reutilização (MURAZA; GALADINA, 2016). Entretanto, não é um processo completo. Há uma pequena quantidade de coque que não é removida, fazendo com que a atividade do catalisador regenerado seja inferior ao original. Conforme o aumento do número de ciclos de regeneração/utilização do catalisador a eficiência de remoção de coque diminui, até o momento que o catalisador regenerado tem que ser substituído por uma nova carga.

Os processos de regeneração ocorrem por meio de reações de oxidação e gaseificação do carbono com O_2 , H_2O e/ou CO_2 . As temperaturas de reação entre o gás oxidante e coque, geralmente, são: superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ com O_2 e acima ou $700\text{ }^\circ\text{C}$ com H_2O e CO_2 . A pressão de operação é atmosférica (ROSTRUP-NIELSEN, 1984; SANTOS, 2008; SCHMAL, 2017).

2.3.3.1 Regeneração com oxigênio

A reação de regeneração com O_2 promove a combustão do carbono depositado (Equação 13).



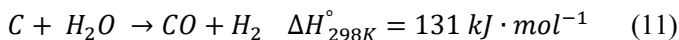
Devido à elevada velocidade da reação e a disponibilidade de ar atmosférico, esse é o processo mais usado industrialmente. Porém, da mesma forma que a oxidação parcial e a reforma autotérmica, há limitação na oferta de O_2 puro para o sistema. A reação de combustão, altamente exotérmica, poderia acarretar na sinterização do catalisador e no aumento incontrolável da temperatura (item 2.2.2).

Além disso, as preocupações ambientais e as legislações mais rigorosas visam à diminuição de poluentes nos processos como um todo, o que inclui a etapa de regeneração. A obtenção de CO_2 como produto de

reação é algo que deve ser considerado, já que o mesmo deverá ser destinado adequadamente.

2.3.3.2 Regeneração com vapor de água

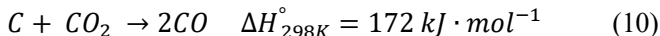
A oxidação com vapor de água regenera o catalisador por meio da reação reversa de redução de CO (Equação 11). Nesse caso, a demanda energética para geração de vapor é a limitação do processo, assim como na reforma a vapor (item 2.2.1).



A vantagem está na geração de uma quantidade adicional de gás de síntese, produto da gaseificação do coque com vapor de água.

2.3.3.3 Regeneração com dióxido de carbono

O CO₂ pode ser empregado na regeneração pela reação reversa de Boudouard (Equação 10).



Essa alternativa, além de regenerar o catalisador, destina CO₂ como gás oxidante, contribuindo na redução das emissões desse gás de efeito estufa (ALENAZEY, 2014).

A presença de metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras no catalisador contribuem com a adsorção de CO₂ na superfície do carbono e sua ativação, devido a interação ácido/base que se forma (VASCONCELOS, 2018). Esses elementos formam óxidos estáveis na superfície do catalisador, sendo que quanto maior a basicidade do óxido, maior será a capacidade de adsorção de CO₂ e menor a temperatura para formação de CO. Em termos práticos, quanto maior a interação entre o catalisador e o gás oxidante, menor será a temperatura necessária para a regeneração. Portanto, a adição de um promotor básico, sítios básicos, ao catalisador de Ni deve contribuir com a reação reversa de Boudouard, por facilitar a adsorção de CO₂. Esse fenômeno justifica a seleção do óxido de ítrio para diminuição do coque através da gaseificação com CO₂.

2.4 ESTADO DA ARTE

Nesta seção é descrito o estado da arte com os principais trabalhos na área de reforma de metano, predominantemente, reforma com dióxido de carbono, empregando catalisadores e/ou métodos de preparo similares aos estudados nesta pesquisa. O tipo de reforma, catalisador, método de preparação, condições operacionais, resultados e referência podem ser observados na Tabela 3. Esses trabalhos também auxiliaram na determinação de condições experimentais e na discussão dos resultados, sendo referenciados nos capítulos 3 e 4.

Com base na literatura, este trabalho contribui com o avanço científico ao preencher as seguintes lacunas de conhecimento:

- ✓ Desenvolvimento e aplicação de catalisadores em aerogel com níquel, ítria e alumina;
- ✓ Execução de um único procedimento experimental que possibilitasse a medição contínua da produção de gás de síntese e coque;
- ✓ Determinação do perfil de crescimento de coque durante o processamento das reações;
- ✓ Abrangência da utilização de CO₂: preparo do catalisador, reagente de reforma e gás oxidante de regeneração;
- ✓ Avaliações contínuas de reforma, reforma/regeneração/reforma e ciclos de regeneração com perfis simultâneos de deposição/gaseificação de coque e de produção de gás de síntese;
- ✓ Determinação das melhores condições de reforma e de regeneração, geralmente, preocupa-se apenas com dados finais e testes rápidos de regeneração após reforma.

Todas as contribuições listadas são inéditas na área de atuação desta tese.

Tabela 3 - Principais trabalhos na área de estudo.

Reação	Catalisador	Método	T (°C)	t (min)	Resultados	Referência
RS	Ni/Al ₂ O ₃	Aerogel IMP	800	4880	Ni/Al ₂ O ₃ em aerogel quando comparado à IMP apresentou: melhor interação suporte-metal, dispersão do metal, partículas menores e mais uniformes, elevada área superficial, atividade e estabilidade catalítica, menor formação de coque e desativação. Ni10% mostrou os melhores resultados.	Hao <i>et al.</i> (2009)
RV GNL	Ni-Al ₂ O ₃	Aerogel IMP	600	2500	Os métodos aerogel e impregnação foram comparados. Aerogel apresentou maior dispersão do metal, área superficial, resistência a formação de coque e sinterização, rendimento em H ₂ , conversão de GNL. O aerogel foi considerado o melhor.	Seo <i>et al.</i> (2010)
RV GNL	Ni-La-Al ₂ O ₃	Aerogel	600	400	Quantidades menores de La aumentaram a eficiência da dispersão e altas diminuíram, devido o bloqueio de sítios ativos. Ni36%La4% apresentou melhor rendimento em H ₂ , conversão de GNL, atividade catalítica, menores partículas e maior resistência a desativação por coque e sinterização.	Bang, Seo e Song (2011)
RV GNL	Ni-Al ₂ O ₃	Aerogel (OP)	600	1000	Foi comparado aerogel preparado com óxido de propileno (OP) como agente geleificante e preparado com adição de álcool e ácido nítrico. Com OP apresentou maior redutibilidade, dispersão metálica, rendimento em H ₂ e conversão de GNL. Além disso, a reação <i>shift</i> foi suprimida. OP foi considerado o melhor para preparar o aerogel.	Bang <i>et al.</i> (2012)

RV etanol	Ni/Y ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ Ni/Y ₂ O ₃ Ni/Al ₂ O ₃	IMP	300 a 500	3600	Y ₂ O ₃ favoreceu a desidrogenação. A junção em Ni/Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ exibiu maior conversão de etanol, rendimento de H ₂ , contribuiu para geração de mais sítios catalíticos e espécies ativas de oxigênio.	Ma <i>et al.</i> (2012)
RA	Ni/Y ₂ O ₃ /γ- Al ₂ O ₃	IMP	700	1800	A inserção de Y ₂ O ₃ aumentou a atividade, estabilidade, redutibilidade, basicidade e dispersão metálica. Gerou menores partículas e diminuiu a formação de coque e sinterização. Ni15%/Y ₂ O ₃ 10%/γ-Al ₂ O ₃ exibiu maior atividade e estabilidade com conversão de CH ₄ e CO ₂ de 91,8% e 73,9%, respectivamente.	Sun <i>et al.</i> (2013)
RV etanol	Ni-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Aerogel (OP) IMP	500	2000	O catalisador em aerogel Ni-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ apresentou melhor dispersão do metal, redutibilidade, maior área superficial e rendimento em H ₂ em comparação ao catalisador de Ni impregnado no suporte de aerogel, Ni/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ .	Han <i>et al.</i> (2013)
RS	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/MgO-Al ₂ O ₃ Ni/CaO-Al ₂ O ₃ Ni/BaO-Al ₂ O ₃	Sol-gel com IMP	550 a 700	300	A adição de promotor aumentou a atividade e estabilidade catalítica, e diminuiu a formação de coque em Ni5%, com destaque para o MgO. Em Ni20% a conversão foi menor com MgO do que sem o promotor.	Alipour, Rezaei e Meshkani (2014)
RA	Ni/Y ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	IMP	600 a 850	1440	A adição de ítria resultou em menores partículas, diminuiu a formação de coque, aumentou a razão H ₂ /CO, a atividade e estabilidade catalítica. Sem o promotor, a desativação por coque foi acentuada. Ni10%/Y ₂ O ₃ 10% apresentou a maior atividade catalítica na RA.	Wang <i>et al.</i> (2014)

OP	NiO/Al ₂ O ₃	Sol-gel	550	2400	Foi realizada a calcinação de NiO/Al ₂ O ₃ nas temperaturas de 400 a 800 °C. Em 600 °C obteve-se os melhores resultados para deposição de coque, atividade e estabilidade catalítica.	Ding <i>et al.</i> (2015)
RS	NiO/Al ₂ O ₃				MgO, Al ₂ O ₃ e MgO-Al ₂ O ₃ apresentaram interação mais forte com NiO, maior dispersão, estabilidade e atividade que SiO ₂ , TiO ₂ e MgO. NiO/MgO-Al ₂ O ₃ mostrou a maior atividade catalítica na RS.	Zhang <i>et al.</i> (2015)
	NiO/MgO	IMP	750	6000	Concluíram que o suporte tem grande influência na performance catalítica e no estado do NiO.	
	NiO/ZrO ₂				Ni ₂₀ /Al ₂ O ₃ em aerogel apresentou maior área superficial, volume de poro, dispersão metálica, interação níquel-alumina, rendimento em H ₂ , conversão de CH ₄ , menores partículas e menor deposição carbonácea que o xerogel.	Yoo <i>et al.</i> (2015)
	NiO/MgO-Al ₂ O ₃	Aerogel Xerogel (OP)	600 a 800		O método sol-gel apresentou melhor interação suporte-metal, dispersão do metal, partículas menores e mais uniformes, elevada área superficial, atividade e estabilidade catalítica, principalmente com CeO ₂ . Após 24 h de reação a 850 °C, Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂ sol-gel exibiu razão H ₂ /CO de 1 e rendimento em H ₂ de 94%, sendo selecionado para a RS.	Rad <i>et al.</i> (2016)
RA	Ni ₂₀ /Al ₂ O ₃					
RS	Ni/Al ₂ O ₃ -CeO ₂	Sol-gel	550	1440		
	Ni/Al ₂ O ₃ -MgO	IMP	850			
RV etanol	Ni-Sr-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Aerogel Xerogel (OP)	450	900	Aerogel apresentou maior área superficial específica, volume de poro, dispersão metálica, interação metal-suporte, estabilidade e atividade catalítica, rendimento em H ₂ e menores partículas que o xerogel.	Song <i>et al.</i> (2016)

RS com OP	Ni-MgO/Al ₂ O ₃ Co-MgO/Al ₂ O ₃	Aerogel	750	300	Catalisadores de Ni-MgO/Al ₂ O ₃ , Co-MgO/Al ₂ O ₃ e a mistura deles foram avaliados. A junção das propriedades do Ni e Co melhoraram a performance catalítica (menores partículas e menor deposição de coque). As conversões de CH ₄ foram superiores aos preditos teoricamente (35,91% em 0,7Co e 0,3Ni).	Yang <i>et al.</i> (2016)
RS	Ni/Al ₂ O ₃ Ni/SiO ₂ Ni/MgO Ni/ZrO ₂ Ni/TiO ₂	Decomp. térmica	800	6000 e 1200	Foram avaliadas partículas de 2,6; 5,2; 9,0 e 17,3 nm (Ni/SiO ₂) e diferentes suportes com 5,2 nm. O TOF do CH ₄ foi 4,1 vezes maior com 2,6 nm em relação a 17,3 nm. Al ₂ O ₃ apresentou o TOF do CH ₄ 4,3 vezes maior que o do Ni/SiO ₂ . Partículas menores tiveram maior atividade, se preservaram mais nas condições reacionais e a interação com o suporte foi maximizada.	Han <i>et al.</i> (2017)
RS	Ni15%-Al ₂ O ₃ Ni20%-Al ₂ O ₃ Ni25%-Al ₂ O ₃ Ni33%-Al ₂ O ₃	Co-precip. Ultrassom	550 a 700	300	O aumento da quantidade de Ni, diminuiu o tamanho dos cristais e a dispersão metálica. Os catalisadores Ni15% e Ni20% apresentaram maior estabilidade catalítica e menor deposição carbonácea. Ni25% exibiu a maior performance catalítica em CH ₄ na RS.	Shamskar, Rezaei e Meshkani (2017)
RS	Ni/Al ₂ O ₃ Ni-Ce/Al ₂ O ₃ Ni-Co/Al ₂ O ₃	IMP	500 a 800	250	Ni-Ce/Al ₂ O ₃ apresentou a menor formação de coque. Ni10%/Al ₂ O ₃ teve o maior rendimento em H ₂ , porém a maior formação de coque. Os catalisadores apresentaram baixa perda da atividade e área superficial após a reação. Os resultados de conversão e seletividade também foram similares.	Ugarte <i>et al.</i> (2017)

RS	Ni-Sn/Al ₂ O ₃ Ni-Sn/CeO ₂ - Al ₂ O ₃	IMP	600 a 800	A adição dos promotores aumentou a conversão de CH ₄ e CO ₂ , razão H ₂ /CO e diminuiu a deposição de coque. Sn0.02Ni/Ce-Al permaneceu ativo por 92 h.	STROUD <i>et al.</i> (2018)
RS	KIT-6 Ni/KIT-6 Ni-4Y/KIT6 Ni-8Y/KIT6 Ni-12Y/KIT6	IMP	600 a 750	A adição de ítria levou a uma melhor dispersão das partículas e aumentou a redutibilidade do Ni no suporte. A maior atividade na RS foi com Ni-8Y/KIT6 (8% de Y). A deposição de coque na forma de filamentos de carbono foi mais visível nos catalisadores com Y.	SWIRK <i>et al.</i> (2018)
RS	HTNi HTNi-Y06 HTNi-Y1.5	Co-precip.	600 a 850	Valores mais altos e estáveis de conversão de CH ₄ e CO ₂ e de razão H ₂ /CO com HTNi-Y1.5 (1,5% de Y). A inserção de Y resultou em menor tamanho de cristalito de Ni, fração aumentada de sítios básicos e minimização de coque. Menores cristalitos de Ni levaram à supressão da decomposição do CH ₄ , aumentando a estabilidade catalítica.	SWIRK <i>et al.</i> (2018)

RS- Reforma a seco; RV- reforma a vapor; RA- reforma autotérmica; OP- oxidação parcial; GNL- gás natural; IMP- impregnação; (OP)-óxido de propileno.

3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados o material e os métodos empregados no desenvolvimento desta pesquisa. São descritos reagentes, equipamentos, técnicas selecionadas para caracterização, procedimentos experimentais e cálculos efetuados.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES EM AEROGEL

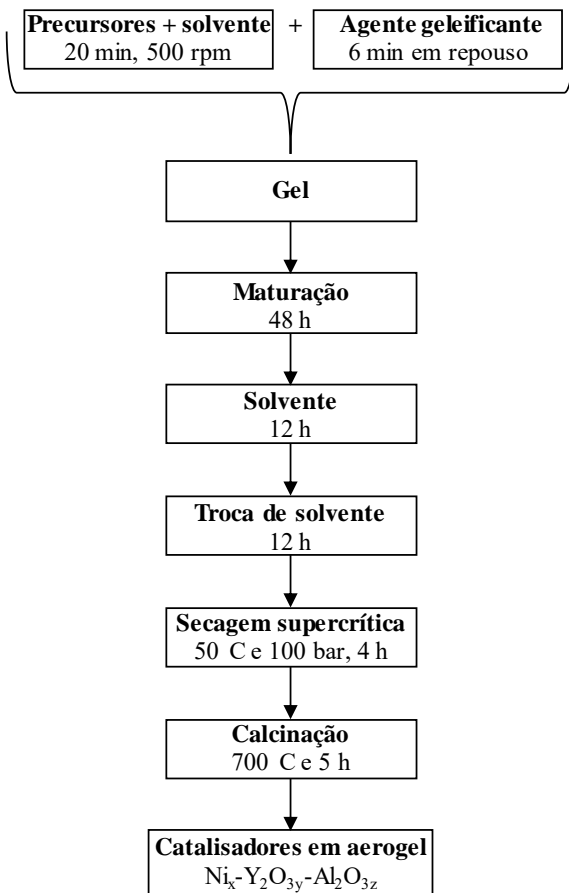
Os catalisadores em aerogel de $Ni_x-Y_2O_{3y}-Al_2O_{3z}$ ($x = 10\%$, $y = 0$; 2,5; 5 e 10% e $z = 100\% - x - y$, em massa) foram preparados pelo método sol-gel em temperatura ambiente e subsequente secagem com fluido supercrítico. Os reagentes utilizados no preparo dos catalisadores e o gás empregado na secagem supercrítica com suas especificações de pureza e fabricantes estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes empregados no preparo dos catalisadores em aerogel e gás para a secagem supercrítica.

Componente	Fórmula	Pureza	Procedência
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	>97%	Sigma Aldrich
Nitrato de alumínio nonahidratado	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich
Nitrato de ítrio hexahidratado	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	>99,9%	Sigma Aldrich
Etanol	CH_3CH_2OH	99,8%	Neon
Óxido de Propileno	C_3H_6O	$\geq 99\%$	Sigma Aldrich
Dióxido de carbono	CO_2	99,9%	White Martins

O procedimento experimental executado na preparação dos catalisadores está esquematizado no fluxograma da Figura 4 e descrito por etapas nos itens 3.1.1 a 3.1.5. O método foi adaptado com base nos trabalhos de Hao *et al.* (2009), Bang *et al.* (2012), Yoo *et al.* (2015) e Song *et al.* (2016). Com exceção da secagem supercrítica, as etapas de preparação foram realizadas no Laboratório de Energia e Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Figura 4 - Fluxograma do procedimento experimental utilizado na preparação dos catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.



Fonte: A autora.

3.1.1 Preparo do gel

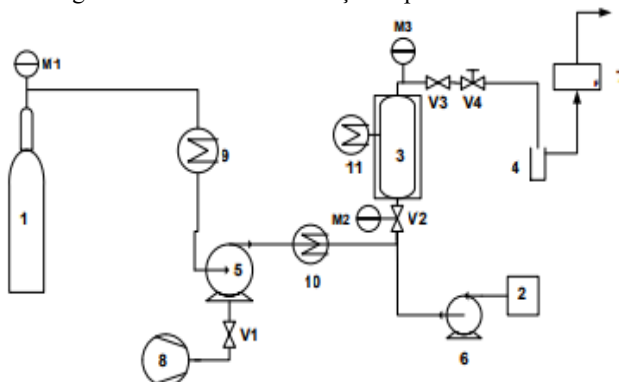
As massas dos sais precursores Ni(NO₃)₂.6H₂O, Al(NO₃)₃.9H₂O e Y(NO₃)₃.6H₂O foram mensuradas em balança analítica M214Ai (Bel Engineering), dissolvidas em 45 mL de etanol (CH₃CH₂OH) e misturadas por 20 min a 500 rpm com agitador magnético Mod752 série 1456081 (Fisatom) até a obtenção de uma solução uniforme. Adicionou-se 13,5 mL de óxido de propileno (C₃H₆O) como agente geleificante. A solução translúcida e verde foi transferida para os moldes e depois de 6 min o gel

opaco e verde foi formado. O gel foi maturado a temperatura ambiente por 48 h. Posteriormente, o gel foi submerso em etanol por 12 h, o solvente foi trocado e o gel permaceu mais 12 h submerso. O etanol foi selecionado como solvente por sua afinidade e solubilidade com o CO₂, fluido supercrítico.

3.1.2 Secagem supercrítica

A secagem supercrítica com CO₂ foi realizada no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) do EQA/UFSC empregando uma unidade de extração supercrítica, como exemplificada no fluxograma da Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma da unidade de extração supercrítica.



1 - Cilindro de CO₂; 2 - Reservatório de cossolvente; 3 - Coluna de extração; 4 - Frasco coletor; 5 - Bomba de CO₂; 6 - Bomba de cossolvente; 7 - Rotômetro; 8 - Compressor de ar; 9 - Banho de resfriamento do CO₂; 10 - Banho de aquecimento; 11 - Banho de aquecimento da coluna de extração; V1 - válvula de entrada de ar comprimido na bomba; V2 - válvula de entrada de CO₂ no extrator; V3 - válvula de saída de CO₂ no extrator; V4 - válvula de expansão (micrométrica); M1- manômetro de controle do cilindro de CO₂; M2- manômetro de controle da bomba; M3- manômetro de controle do extrator.

Fonte: Mazzutti (2016).

O extrator foi adaptado para realizar a secagem supercrítica dos catalisadores e formar o aerogel. A metodologia de operação foi baseada em trabalhos do grupo de pesquisa do LATESC, empregando procedimentos de extração (MICHIELIN *et al.*, 2005; ANDRADE *et al.*, 2012; MAZZUTTI, 2016).

Conforme o fluxograma da Figura 5, o cilindro de CO₂ (1) alimentou a linha de extração - linha de secagem - que passa pelo banho

termostático (9) mantido em temperatura inferior a 0 °C. A função deste banho é fazer com que o CO₂ permaneça em estado líquido, possibilitando sua entrada na bomba (5). A bomba operou em uma razão 1:130 alimentada por uma linha de ar comprimido filtrado e mantido na pressão mínima de 1 bar. A pressão desejada da unidade de extração supercrítica foi estabelecida pela pressão do ar comprimido, neste trabalho as secagens foram a 100 bar.

Em seguida, a bomba liberou CO₂ pressurizado (100 bar) para o extrator, câmara de secagem (3). A temperatura de operação do extrator foi mantida por um banho termostático de aquecimento (11), nesta pesquisa 50 °C. O extrator de aço inox é cilíndrico, encamisado e com extremidades rosqueadas. Suas dimensões são: 32,9 cm de comprimento, 2,042 cm de diâmetro interno e volume de 107,74 mL. O banho termostático de aquecimento (10) foi mantido a 65 °C para não ocorrer congelamento da linha e da válvula de expansão (V4) durante a depressurização.

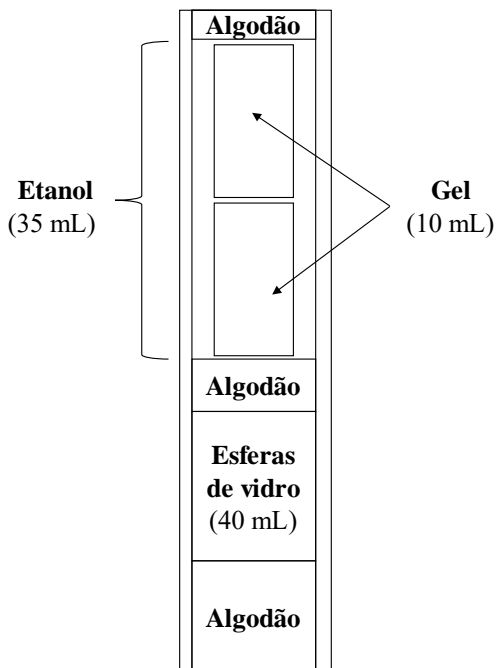
Para iniciar o processo de secagem foram abertas as válvulas V1, V2, V3 e V4. Após abertura do cilindro (1), esperou-se a equalização dos manômetros M1 e M2. A válvula V2, situada na linha de CO₂, foi aberta, aguardou-se a equalização do manômetro M3 com M1 e M2. A bomba (5) foi acionada e ajustou-se a pressão de operação pela quantidade de ar comprimido que entrava na bomba pela V1. A V3 na saída do extrator auxiliou a V4 na depressurização do sistema e estabelecia o controle da vazão de CO₂ medido no rotâmetro (7). Nas secagens dos catalisadores a vazão foi 0,5 kg·h⁻¹.

Nos experimentos de extração, o soluto é coletado em frascos âmbar (4) após a V4, e quando se utiliza cossolvente, a bomba (6) é acoplada na linha antes do extrator (3). Como a unidade foi adaptada para aerogel, os itens (4), (6) e (2) da Figura 5 não foram empregados.

Os experimentos de secagem com CO₂ no estado supercrítico ocorreram na pressão de 100 bar, temperatura de 50 °C (valores superiores aos de pressão e temperatura crítica do CO₂, 73 atm e 31 °C) e vazão de CO₂ de 0,5 kg·h⁻¹ por 4 h. As condições operacionais de pressão, temperatura, vazão e tempo garantiram a retirada do solvente (etanol) e a formação do aerogel.

O extrator foi preenchido com algodão, esferas de vidro, etanol e 2 géis de formato cilíndrico, volume de 10 mL, conforme a representação da Figura 6. O preenchimento adequado do extrator permitiu a integridade dos géis, sem rupturas, para a secagem supercrítica.

Figura 6 - Ilustração do corte longitudinal do extrator supercrítico para a secagem dos géis.



Fonte: A autora.

3.1.3 Calcinação

A calcinação foi realizada à 700 °C por 5 h com taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹. Os catalisadores em aerogel Ni_x-Y₂O_{3y}-Al₂O_{3z} foram acondicionados em frascos vedados até as caracterizações e as reações de reforma de biogás.

3.1.4 Ativação

Os catalisadores em aerogel foram ativados *in situ* antes de dar início a cada reação de reforma de biogás pela passagem de gás hidrogênio como agente redutor na vazão de 25 mL·min⁻¹ e argônio Ar (gás inerte) na vazão de 100 mL·min⁻¹ até a temperatura de 800 °C, durante 1 h, com velocidade de aquecimento de 20 °C·min⁻¹.

3.1.5 Xerogel

Para desenvolver o catalisador na forma xerogel, com exceção da secagem supercrítica, foram executadas as mesmas etapas anteriores. Na secagem foi empregada estufa modelo SP-100/A (SPLabor) a 80 °C e pressão atmosférica por 3 dias. As condições operacionais estabelecidas para secagem foram suficientes para obtenção do xerogel.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

A caracterização dos catalisadores em aerogel foi realizada a fim de determinar e avaliar as propriedades físico-químicas, estruturas, composições, mecanismos reacionais e morfologias que auxiliaram na identificação do comportamento catalítico dos catalisadores obtidos. Neste trabalho, as técnicas utilizadas foram: adsorção física de nitrogênio (método BET), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

3.2.1 Adsorção física de nitrogênio (método BET)

A adsorção física de nitrogênio para determinação da área superficial específica (BET), volume e diâmetro de poros, dentre as técnicas aplicáveis na caracterização de catalisadores, é a mais empregada pela relação direta com a atividade catalítica. A disponibilidade de sítios ativos nos catalisadores e a seletividade de uma reação são influenciadas pelas propriedades texturais. Os fenômenos de adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos dependem da dimensão e formato dos poros dos catalisadores.

A área superficial específica é determinada pela medida do volume de gás necessário para formar uma monocamada adsorvida na superficial do material em estudo. O volume de gás nitrogênio adsorvido para formar a monocamada é calculado pelo método BET de Brunauer, Emmet e Teller (1938).

A área superficial BET, bem como, o volume de poros e diâmetro médio de poros dos catalisadores foram obtidos pelo experimento de adsorção e dessorção na temperatura do nitrogênio líquido - 196 °C com o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome Instrument) disponível na Central de Análises do EQA/UFSC. Os catalisadores foram submetidos ao pré-tratamento de degaseificação a vácuo na temperatura de 200 °C

por 2h a fim de remover a umidade e os compostos voláteis de suas superfícies.

3.2.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é um método utilizado para caracterização de materiais por meio de sua estrutura cristalina. É possível identificar o nível de cristalinidade, determinar a pureza e realizar medidas do tamanho dos cristalitos. Os raios X penetram nos sólidos o que contribui para investigação de sua estrutura interna.

Durante a técnica ocorre incidência de fótons de um feixe de raios X monocromático sobre a amostra que será caracterizada. Os átomos da amostra difratam os fótons alterando sua trajetória, a qual é detectada pelo equipamento, originando os difratogramas. Se o material da amostra possuir uma rede cristalina ou periodicidade de arranjo atômico ocorrerá interferências nas ondas eletromagnéticas. A intensidade da difração é medida em diferentes ângulos pelo movimento do detector. O padrão obtido da amostra pode ser comparado e identificado através de padrões de uma base de dados.

Os difratogramas foram obtidos pelo difratômetro X'Pert Multi-Purpose (Philips) no Laboratório de Caracterização Microestrutural (LCM) do Departamento de Engenharia Mecânica (EMC) da UFSC. Nos ensaios foram usados tubo de cobre Cu-K α , comprimento de onda $\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$, no intervalo de 2θ entre 10 a 80°, com uma velocidade de varredura de $0,05^\circ \cdot \text{s}^{-1}$. As amostras foram analisadas sob a forma de pó, colocando-as num porta-amostra de alumínio e compactadas, visando à obtenção de uma superfície uniforme. As fases cristalinas foram identificadas com referência aos padrões do Joint Committee on Powder Diffraction Standards Data (JCPDS, 1993) com o software X'PertHighScore Plus V. 2.0 (PANalytical BV).

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é empregada para avaliar a morfologia das partículas e as diferenças nas características estruturais dos catalisadores. Nessa técnica, um filamento de tungstênio emite feixes de elétrons que varrem a amostra sofrendo modificações pelas variações em sua superfície, promovendo a emissão de elétrons secundários. Os elétrons secundários fornecem a imagem da superfície da amostra. A imagem representa o mapeamento e a contagem de elétrons secundários e retroespalhados emitidos pela amostra analisada.

As imagens de MEV foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, utilizando o microscópio eletrônico de varredura convencional JSM-6390LV (JEOL) com filamento de tungstênio. Os catalisadores foram fixados ao suporte com fita de carbono dupla face, revestidos com íons metálicos de ouro por deposição e analisados a uma voltagem de aceleração de 15 KeV. A magnitude das imagens foram 100, 50, 10, 5 e 2 μm .

3.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que pode gerar imagens da amostra na escala de angstroms. Devido a essa capacidade de resolução, é muito utilizada no estudo de materiais nanométricos. Na análise, um feixe de elétrons atravessa a amostra, sofrendo diferentes formas de espalhamento. A interação do feixe com a amostra gera mudanças na amplitude e fase das ondas eletromagnéticas. Esses feixes transmitidos e difratados são detectados. A formação da imagem é uma projeção bidimensional da amostra, podendo ocorrer sobreposição das linhas e áreas de interesse. A imagem final pode ser de campo claro, formada por elétrons que sofrem pouco desvio, ou campo escuro, gerada por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material.

As imagens de MET foram obtidas no LCME/UFSC, com microscópio eletrônico de transmissão JEM-1011 (JEOL). As amostras foram preparadas adicionando-se uma pequena quantidade de catalisador a uma solução de etanol absoluto (p.a.). Após a dispersão da amostra por ultrassom, uma gota foi depositada sobre um grid de cobre recoberto com carbono. Posteriormente, esse grid foi analisado no microscópio na magnitude de 100 e 50 nm.

3.2.5 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é utilizada na identificação da composição química da amostra. Acoplado à câmara de vácuo do MEV há um detector que mede a energia associada a cada elétron. O feixe de luz que incide sobre as amostras, excita seus íons e elétrons, podendo mudar seus níveis energéticos. Ao retornarem em suas posições, esses íons e elétrons liberam energia, que possui um determinado comprimento de onda. A partir dessa energia liberada e de seu comprimento de onda obtêm-se os elementos químicos da amostra.

As análises de EDS foram obtidas juntamente com as de MEV no LCME/UFSC na magnitude de 100 μm para cada um dos catalisadores.

3.2.6 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para comparar os grupos funcionais dos catalisadores. O equipamento usa um feixe de luz composto, com diversos comprimentos de onda. Após a medição da absorbância, ocorre uma alteração no feixe de luz gerando outro conjunto de dados. Este processo é repetido várias vezes. Os espectros revelam bandas que correspondem às vibrações das ligações químicas presentes na amostra.

Na caracterização foi usado o espectrofotômetro Cary 600 Series FTIR Spectrometer (Agilent Technologies) na Central de Análises do EQA/UFSC. Os catalisadores foram prensados com brometo de potássio KBr, grau analítico, sob vácuo para assumir formato de pastilhas usadas na análise.

3.3 REFORMA DE BIOGÁS E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR

Nesta seção são abordados detalhadamente os equipamentos e os procedimentos empregados na realização das reações de reforma de biogás e regeneração do catalisador.

3.3.1 Termobalança

As reações de reforma de biogás e regeneração do catalisador foram conduzidas na termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST (Rubotherm) instalada no LEMA/EQA/UFSC (Figura 7).

A termobalança, que operou como um reator diferencial, é constituída pelos módulos principais Balança de Suspensão Magnética (BSM) e Sistema de Dosagem dos Gases (SDG) com vários componentes periféricos como exemplificado na Figura 8 e descritos na Tabela 5.

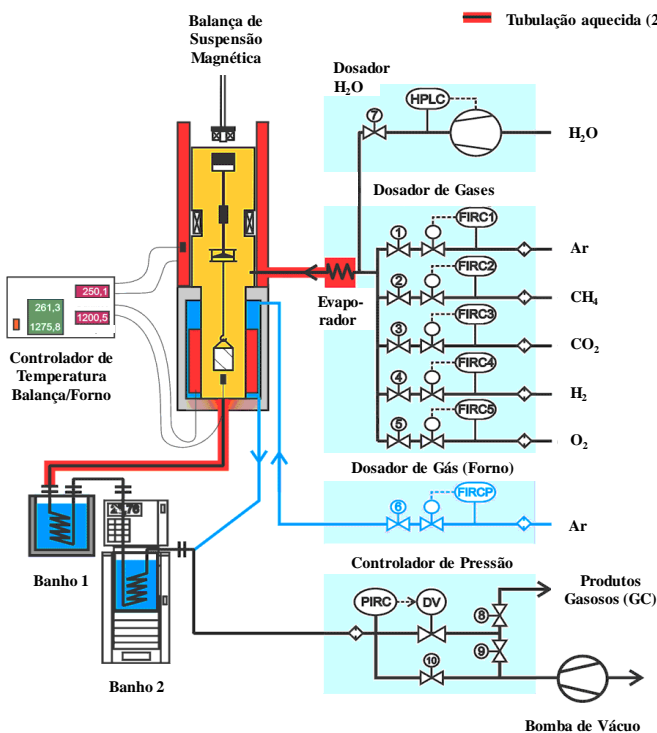
As condições operacionais da termobalança admitem temperaturas de 1100 °C, taxas de aquecimento de até 50 °C·min⁻¹ e pressões de 40 bar. Os gases CH₄, CO₂, H₂, O₂, Ar sintético, CO e vapor de água podem ser alimentados puros ou diluídos em um gás inerte. Neste trabalho, utilizou-se argônio. O gás inerte (argônio) também foi alimentado como gás de purga na seção intermediária do forno, onde há isolamento térmico. Na saída do reator, o gás de purga e os gases de produtos se misturaram e em seguida foram quantificados (Figura 7).

Figura 7 - Termobalança Dyntherm HP-ST (Rubotherm) instalada no LEMA/ EQA/UFSC.



Fonte: A autora, arquivo pessoal.

Figura 8 - Esquema ilustrativo da termobalança Dyntherm HP-ST (Rubotherm).



Fonte: Adaptado de Behineh Kala Gostar (2017).

Tabela 5 - Características dos componentes da termobalança de alta pressão Dyntherm-HP-ST (Rubotherm).

Módulo	Características
BSM	
Balança de suspensão magnética BP211 (Satorius AG)	-capacidade máxima: 20 g com resolução de medida de 10 µg -pressão máxima: 40 bar -temperatura máxima: 1100 °C -taxa de aquecimento máxima: 50 °C·min ⁻¹
Forno de aço inox 316	-área externa: refrigerada com água -área intermediária: isolamento cerâmico e purga de Argônio -área interna: reator de Al ₂ O ₃
Controladores de temperatura Imago 500 (2) (Jumo)	-constituído por 13 termopares do tipo K e NiCr/Ni distribuídos na balança, evaporador e forno
Banho termostático FL1701 (Julabo)	-manutenção do fluxo de água na área externa do forno (20 °C aprox.) -resfriamento do forno
SDG	
Controladores de vazão mássica (Brook Instrument)	-gases reagentes: 0,01 a 500 mL·min ⁻¹ -gás de purga: até 5000 mL·min ⁻¹ -vazão máxima: 10 mL·min ⁻¹
Bomba HPLC (Knauer)	-fluxo de água destilada para o evaporador -ensaios com vapor de água
Evaporador (bloco de Al)	-aquecido a 200 °C para geração de vapor d'água -ensaios com vapor de água
Controlador de pressão	-manutenção da pressão interna na saída do módulo SDG
Banho termostático F25 (Julabo) e condensador	-manutenção do fluxo de água no condensador (5 °C aprox.) -resfriamento dos produtos gasosos da reação -ensaios com vapor de água

A balança de suspensão magnética está localizada na parte externa da área de reação, resultando na medição contínua da massa depositada no cadinho de alumina de 15 mm de diâmetro externo e 10 mm de altura. O cadinho é suspenso por um acoplamento magnético formado por um magneto permanente e um eletromagneto conectado à balança que permitem o monitoramento da massa em função do tempo com alta sensibilidade. A medição da massa ocorre quando o magneto se aproxima do eletromagneto, sendo o sinal transmitido para a balança (ponto de

medição). Quando o magneto recua ocorre a correção com o ambiente e a calibração (ponto de zero).

A temperatura da amostra foi mensurada por um termopar localizado próximo ao cadinho de alumina. Nas condições de reação a amostra contida no cadinho e o termopar estão em uma zona isotérmica, portanto não há alterações significativas na medida de temperatura.

O sistema é controlado e os dados armazenados pelo *software* MessPro, no qual foi programado as etapas das reações.

3.3.2 Cromatógrafo a gás

Os produtos gasosos foram identificados e quantificados em um cromatógrafo a gás GC-TCD/FID GC-2014ATFSPL com um metanador MTN-1 (Shimadzu) conectado. O cromatógrafo a gás e o metanador estão detalhados na Tabela 6.

Tabela 6 - Características do cromatógrafo a gás GC-TCD/FID GC-2014ATFSPL e do metanador MTN-1 (Shimadzu).

Cromatógrafo a gás	
Temperatura	10 a 400 °C
Taxa de aquecimento	7 a 30 °C·min ⁻¹
Pressão	0 a 970 kPa
Unidade de injeção	injetor duplo e capilar (<i>split/splitless</i>)
Coluna	<i>Packed analysis</i> e <i>Capillary analysis</i> (MDQ) Carboxen TM 1000 60/80 <i>mesh</i> , 15' 1/8" SS (diâmetro interno 2,1 mm)
Detector (2)	TCD e FID
Controlador de fluxo e gás de arraste	AFC
Fluxo	0 a 1200 mL·min ⁻¹
Metanador	
Temperatura	100 a 450 °C
Catalisador	Shimalite-Ni

O metanador acoplado na saída do detector TCD e antes da entrada do detector FID possibilitou a conversão de CO e CO₂ para CH₄, e com isso a detecção no FID desses gases em baixas concentrações (100 ppm). O gás H₂ foi quantificado no detector TCD. A injeção dos produtos gasosos foi realizada por uma válvula automática para o volume de 1 mL.

3.3.3 Reforma de biogás

As reações de reforma de biogás empregando os catalisadores em aerogel de $\text{Ni}_x\text{-Y}_2\text{O}_{3y}\text{-Al}_2\text{O}_{3z}$ ($x = 10\%$, $y = 0; 2,5; 5$ e 10% e $z = 100\% - x - y$, em massa) foram realizados a pressão atmosférica, na faixa de temperatura de 500 a 800 °C e método isotérmico. Os gases reagentes e operacionais alimentados na termobalança foram listados na Tabela 7.

Tabela 7 - Gases utilizados para reforma de biogás na termobalança.

Gases	Fórmula/ Especificação	Pureza%	Procedência
Ar medicinal*	21%O ₂ + 79%N ₂	99,5	White Martins
Argônio	Ar	99,999	White Martins
Hidrogênio	H ₂	99,999	White Martins
Metano	CH ₄	99,5	White Martins
Dióxido de carbono	CO ₂	99,99	White Martins

* Abertura das válvulas pneumáticas do módulo SDG. Metano e dióxido de carbono simularam a composição do biogás de 50/50vol%.

O procedimento experimental para operar a termobalança consistiu nas seguintes etapas:

- ✓ Ligar o sistema da termobalança;
- ✓ Abertura do reator;
- ✓ Limpeza do cadinho;
- ✓ Calibração da termobalança, sem cadinho;
- ✓ Pesagem do cadinho de alumina vazio, “ponto de medição”;
- ✓ Pesagem do cadinho contendo o catalisador (50 mg), “ponto de medição”;
- ✓ Manter o sistema no modo “ponto de zero”;
- ✓ Fechamento do reator;
- ✓ Programação dos segmentos de operação, conforme Tabela 8, no *software* Messpro;
- ✓ Abertura dos cilindros de gases (Tabela 7);
- ✓ Inicialização do sistema pelo *software* Messpro;
- ✓ Desligamento do sistema, reator travado em segurança até atingir 200 °C;
- ✓ Fechamento dos cilindros de gases (Tabela 7).

Tabela 8 - Condições experimentais dos segmentos programados no software Messpro para as reações de reforma de biogás na termobalança.

Seg.	Gás	Vazão (mL·min ⁻¹)	Taxa (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	300	-	-	1	60
2	Ar H ₂	100 25	20	800	1	60
3	Ar	300	-	T _{reação}	1	20
4	Ar CH ₄ CO ₂	100 20 20	-	T _{reação}	1	300
5	Ar	300	-	T _{reação}	1	30
6	Ar	300	-	-	1	30

T_{reação} - temperatura de reação.

Cada segmento de operação (Tabela 8) possuiu uma finalidade, conforme descrito no Quadro 1.

Segmento	Finalidade
1	estabilização da purga na termobalança
2	elevação da temperatura e ativação do catalisador
3	purga dos gases utilizados na ativação e preparo do equipamento na temperatura de reação
4	reação de reforma de biogás nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C para cada um dos catalisadores preparados
5	purga dos gases de reação, limpeza do sistema
6	impulsionar o resfriamento da termobalança e continuar a limpeza do sistema

Quadro 1- Finalidade de cada segmento na reação de reforma de biogás.

A termobalança operou no regime de reator diferencial e os dados de temperatura, pressão, massa, tempo e vazão de gases foram registrados pelo *software* Messpro em todos os segmentos para cada um dos catalisadores preparados. Durante as reações, foi acionado um fluxo de argônio de 100 mL·min⁻¹ em torno do reator para proteção do sistema.

A reprodutibilidade de dados e as condições para eliminar efeitos difusionais na termobalança foram avaliados em trabalhos anteriores no LEMA/EQA/UFSC (COLLAZO, 2013; DOMENICO, 2013).

3.3.4 Regeneração do catalisador

As reações de gaseificação do coque para regenerar o catalisador foram conduzidas nas temperaturas de 650, 700, 750, 800 e 850 °C, pressão atmosférica e método isotérmico. O gás oxidante utilizado foi o dióxido de carbono e o gás inerte argônio. As especificações desses gases se encontram na Tabela 7.

Os procedimentos para operar a termobalança foram os mesmos descritos no item 3.3.3, exceto pela programação dos segmentos de operação no *software* Messpro listados na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições experimentais dos segmentos programados no software Messpro para a regeneração do catalisador na termobalança.

Seg.	Gás	Vazão (mL·min ⁻¹)	Taxa (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	300	-	-	1	60
2	Ar H ₂	100 25	20	800	1	60
3	Ar	300	-	T _{reação}	1	20
4	Ar CH ₄ CO ₂	100 20 20	-	T _{reação}	1	200
5	Ar	300	20	T _{reg.}	1	20
6	Ar CO ₂	100 20	-	T _{reg.}	1	140
7	Ar	300	-	T _{reação}	1	20
8*	Ar CH ₄ CO ₂	100 20 20	-	T _{reação}	1	200
9	Ar	300	-	T _{reação}	1	30
10	Ar	300	-	-	1	30

T_{reação} - temperatura de reação; T_{reg.} - temperatura de regeneração. * seg. 8 é igual ao seg. 4.

De maneira semelhante às reações de reforma de biogás, cada segmento de operação na regeneração com CO₂ apresentou uma finalidade descrita no Quadro 2.

Segmento	Finalidade
1	estabilização da purga na termobalança
2	elevação da temperatura e ativação do catalisador
3	purga dos gases utilizados na ativação e preparo do equipamento na temperatura de reação
4	reação de reforma de biogás na temperatura de reação
5	purga dos gases de reação e preparo do equipamento na temperatura de regeneração
6	regeneração do catalisador selecionado nas temperaturas de 650, 700, 750, 800 e 850 °C
7	purga dos gases de regeneração e preparo do equipamento na temperatura de reação
8	reação de reforma de biogás na temperatura de reação com o catalisador regenerado
9	purga dos gases de reação, limpeza do sistema
10	impulsionar o resfriamento da termobalança e continuar a limpeza do sistema

Quadro 2 - Finalidade de cada segmento na regeneração do catalisador.

Essa constituição formada por purga/regeneração/purga/reação, ou seja, seg.5/seg.6/seg.7/seg.8 mostrada na Tabela 9 e no Quadro 2 representaram um 1 ciclo de regeneração.

3.3.4.1 Ciclos de regeneração

Os ciclos de regeneração com CO₂ foram realizados com o catalisador selecionado nas reações de reforma de biogás (item 3.3.3) e nas condições ótimas determinadas nos experimentos de regeneração (item 3.3.4). O procedimento foi semelhante ao descrito para regeneração, entretanto ao invés de 1 ciclo foram avaliados 10 ciclos de regeneração em série. A constituição purga/regeneração/purga/reação de 1 ciclo foi modificada para regeneração/reação e multiplicada por 10 vezes, resultando em 26 segmentos programados na termobalança, como exemplificado na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições experimentais dos segmentos programados no software Messpro para os ciclos de regeneração.

Seg.	Gás	Vazão (mL·min ⁻¹)	Taxa (°C·min ⁻¹)	T (°C)	P (bar)	Tempo (min)
1	Ar	300	-	-	1	60
2	Ar H ₂	100 25	20	800	1	60
3	Ar	300	-	T _{reação}	1	20
4	Ar CH ₄ CO ₂	100 20 20	-	T _{reação}	1	200
Início de 1 ciclo de regeneração*						
5	Ar CO ₂	100 20	-	T _{reg.}	1	t _{reg.}
6	Ar CH ₄ CO ₂	100 20 20	-	T _{reação}	1	200
Fim de 1 ciclo de regeneração*						
25	Ar	300	-	T _{reação}	1	30
26	Ar	300	-	-	1	30

* O número de ciclos estudados foram 10, resultando em 26 segmentos programados na termobalança. T_{reação} - temperatura de reação; T_{reg.} - temperatura de regeneração; t_{reg.} - tempo de regeneração.

3.3.5 Determinação dos produtos gasosos

Os gases produtos H₂, CO, CH₄ e CO₂ das reações de reforma de biogás e regeneração do catalisador na termobalança foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa (item 3.3.2). As condições experimentais utilizadas são apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11 - Condições experimentais empregadas na cromatografia gasosa.

Gás de arraste	argônio, vazão de 30 mL·min ⁻¹
Temperatura do injetor	200 °C
Volume de injeção	1 mL
Programação de temperatura da coluna	-manutenção a 180 °C por 1 min
	-taxa de aquecimento de 20 °C·min ⁻¹ até 210 °C
	-manutenção a 210 °C por 2 min e 30 s -tempo de análise de 5 min
Temperatura dos detectores FID e TCD	220 °C
Temperatura do metanador	400 °C

Nas reações de reforma de biogás, a análise dos produtos gasosos ocorreu no seg. 4, segmento da reação de reforma (Tabela 8). Nos experimentos de regeneração, as análises foram iniciadas em três segmentos: seg. 4 de reforma de biogás, seg. 6 de regeneração do catalisador e seg. 8 de reforma de biogás com o catalisador regenerado (Tabela 9). Nos ciclos de regeneração, a proposta de análise de produtos foi contínua. Iniciou-se no seg. 4 com término no seg. 24, ao final dos 10 ciclos de regeneração (Tabela 10).

A análise dos produtos foi realizada após 3 min do início do seg. 4, para as reações de reforma de biogás e ciclos de regeneração, e segmentos 4, 6 e 8 para regeneração com CO₂. As medições seguintes ocorreram automaticamente a cada 6 min e 30 s.

Por comparação dos tempos de retenção dos picos dos padrões 1 e 2 com o tempo de retenção dos picos da injeção dos produtos, foi possível identificá-los. A quantificação dos produtos gasosos foi feita através de padronização externa com a curva de calibração dos padrões 1 e 2. A Tabela 12 lista as especificações dos gases utilizados no cromatógrafo.

Tabela 12 - Gases utilizados na operação do cromatógrafo.

Gases	Fórmula/Especificação	Pureza%	Procedência
Argônio	Ar	99,999	White Martins
Hidrogênio	H ₂	99,999	White Martins
Ar sintético	20% O ₂ 80% N ₂	99,999	White Martins
Padrão 1	4,010% CO (mol/mol) 4,039% CH ₄ (mol/mol) 4,000% CO ₂ (mol/mol)	99,99	White Martins
Padrão 2	4,015% H ₂ (mol/mol)	99,99	White Martins

As conversões (X) de CH₄ e CO₂ foram calculadas por meio das Equações 14 e 15, respectivamente.

$$X_{CH_4} \% = \frac{F_{CH_4,e} - F_{CH_4,s}}{F_{CH_4,e}} * 100 \quad (14)$$

$$X_{CO_2} \% = \frac{F_{CO_2,e} - F_{CO_2,s}}{F_{CO_2,e}} * 100 \quad (15)$$

Em que: F_e é a vazão molar na entrada, antes da reforma de biogás, e F_s a vazão molar na saída, após a reação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão descritos os resultados e a discussão dos procedimentos experimentais realizados neste trabalho. Inicia-se pelas técnicas de caracterização, posteriormente as reações de reforma de biogás, regeneração e ciclo de regeneração. Por fim, é comparado o desempenho catalítico do catalisador em aerogel com o xerogel e o comercial.

Os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ desenvolvidos foram identificados conforme a nomenclatura descrita na Tabela 13.

Tabela 13 - Nomenclatura dos catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

Nomenclatura	Composição em massa
NiAl	10% Ni e 90% Al ₂ O ₃
NiY2.5Al	10% Ni, 2,5% Y ₂ O ₃ e 87,5% Al ₂ O ₃
NiY5Al	10% Ni, 5% Y ₂ O ₃ e 85% Al ₂ O ₃
NiY10Al	10% Ni, 10% Y ₂ O ₃ e 80% Al ₂ O ₃

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ foram caracterizados após a etapa de calcinação a 700 °C por 5 h (item 3.1.3). Os resultados obtidos possibilitaram a determinação das propriedades físico-químicas dos catalisadores e contribuíram na compreensão dos comportamentos catalíticos durante as reações de reforma de biogás e regeneração com CO₂.

4.1.1 Adsorção física de nitrogênio (método BET)

Os valores de área superficial específica, volume e diâmetro de poro estão listados na Tabela 14. As isotermas de adsorção e dessorção dos catalisadores são apresentadas na Figura 9.

O aumento do teor de Y₂O₃ resultou na diminuição da área superficial específica, do volume de poro e do diâmetro médio de poro (Tabela 14). Wang *et al.* (2014) e Sun *et al.* (2013) também reportaram a diminuição da área superficial com a inserção de ítria em seus trabalhos.

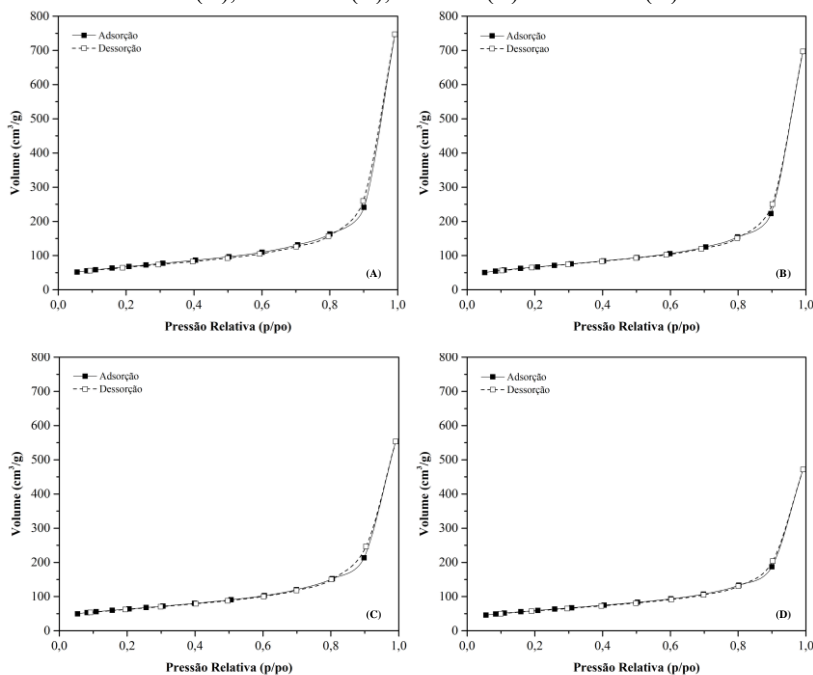
Tabela 14 - Área superficial específica, volume e diâmetro de poros para os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

Catalisador	S_{BET} (m²·g⁻¹)	Volume de poro (cm³·g⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
NiAl	240,4	1,16	19,28
NiY2.5Al	235,6	1,08	18,35
NiY5Al	224,4	0,84	16,17
NiY10Al	209,7	0,73	13,95

O catalisador de NiAl possui área superficial específica de 240,40 m²·g⁻¹ sendo superior ao reportado na literatura. Hao *et al.* (2009) obtiveram 216 m²·g⁻¹ para o catalisador em aerogel de Ni/Al₂O₃ com 10% em massa de níquel. O método de preparo com óxido de propileno e as condições de secagem contribuíram para o aumento da área superficial específica.

Em relação ao volume de poros e ao diâmetro médio de poros, os resultados foram similares aos de Bang *et al.* (2012) e Yoo *et al.* (2015), que utilizaram métodos semelhantes de preparo e secagem. O diâmetro médio de poros dos catalisadores está na faixa compreendida entre 2 a 50 nm, classificando-os como mesoporosos.

Figura 9 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos catalisadores NiAl (A); NiY2.5Al (B); NiY5Al (C) e NiY10Al (D).

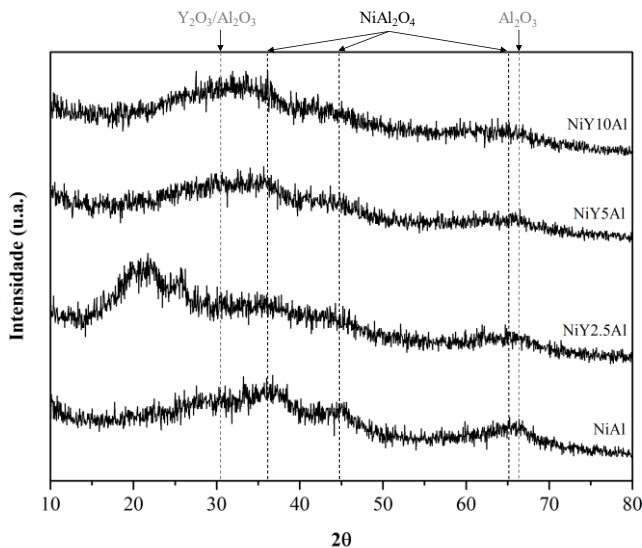


As isotermas de adsorção e dessorção da Figura 9 são do tipo IV-H1, típicas dos sistemas mesoporosos. Indicam a presença de rede de poros formada a partir de aglomerados esféricos. São compatíveis as isotermas determinadas por Song *et al.* (2016) para sínteses em aerogel.

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X se encontram na Figura 10. A fase cristalina de óxido de níquel NiO não foi detectada nos difratogramas. Os catalisadores possuem picos de difração referentes à fase aluminato de níquel NiAl_2O_4 . Pela forte interação níquel-alumina derivada da estrutura compósita de Ni-O-Al ocorre a incorporação da fase NiO na fase Al_2O_3 para formar a fase NiAl_2O_4 (HAO *et al.*, 2009; YOO *et al.*, 2015). Os catalisadores mantiveram a estrutura amorfa mesmo após o processo de calcinação a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 10 - Difratogramas de raios X dos catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ calcinados a 700 °C por 5 h.



As linhas em cinza na Figura 10 indicativas do Y₂O₃ e Al₂O₃ tratam-se de uma referência aos óxidos. Devido ao aumento da largura do pico e superposição das fases Y₂O₃, Al₂O₃ e NiAl₂O₄, foi difícil distinguir as fases Al₂O₃ e Y₂O₃. A detecção foi prejudicada pelo aluminato de níquel. O aumento da quantidade de Y₂O₃ resultou no aumento da largura dos picos, conforme evidenciado pela Figura 10.

Wang *et al.* (2014) não conseguiram detectar Y₂O₃ nos difratogramas dos catalisadores de Ni/Y₂O₃/Al₂O₃ pelo método de impregnação e calcinação a 550 °C. Atribuíram a falta de detecção pela alta dispersão do Y₂O₃ ou sua combinação ao NiO. Yoo *et al.* (2015) compararam os difratogramas dos catalisadores preparados pelo método aerogel e xerogel. Os catalisadores em xerogel apresentaram picos mais acentuados que os em aerogel, sugerindo que há maior dispersão das espécies de Ni no suporte de alumina no catalisador em aerogel. Obtiveram o mesmo comportamento amorfo com ambos os métodos e calcinação a 700 °C.

Hao *et al.* (2009) observaram que a adição de espécies de Ni foi combinada com o suporte Al₂O₃ para formar a fase NiAl₂O₄. Os picos de difração atribuídos à fase NiO apareceram no difratograma a partir de Ni 20% em massa, indicando que as cargas de Ni excederam o limite de incorporação ao suporte de Al₂O₃ nos catalisadores em aerogel calcinados

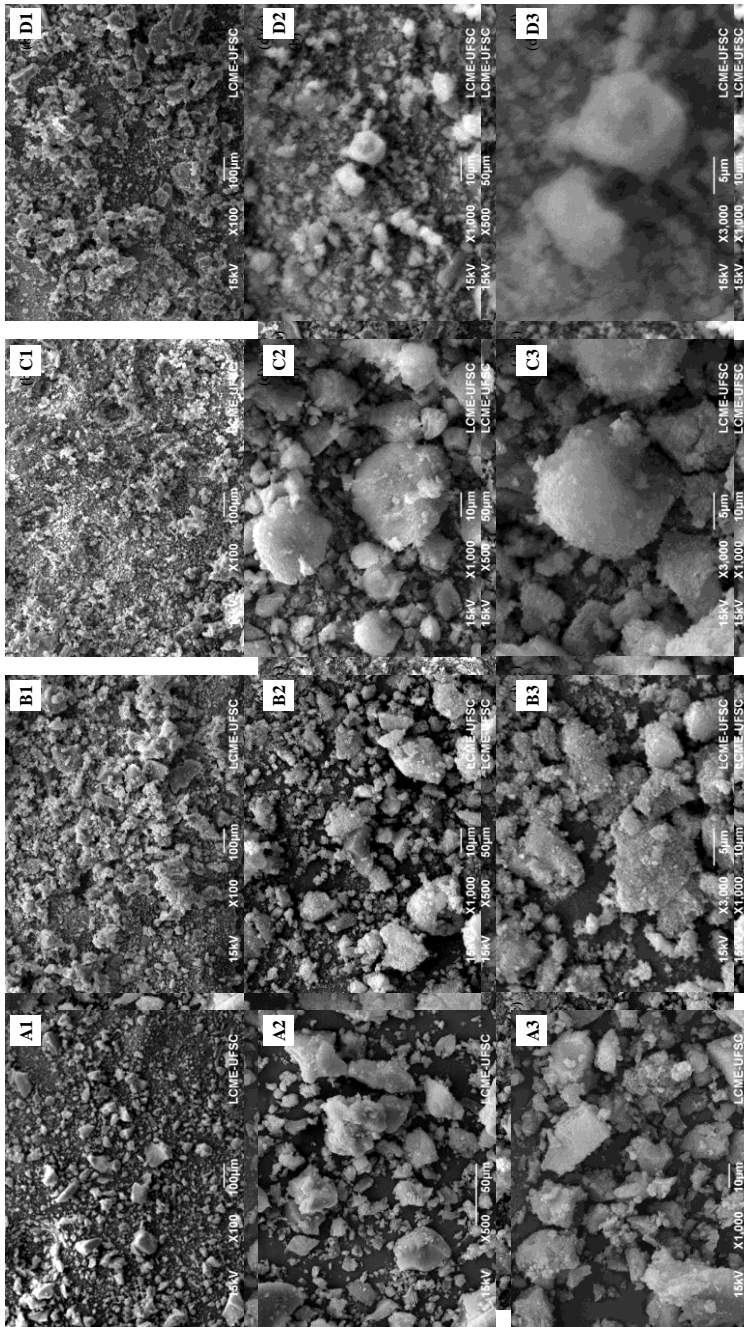
a 650 °C. Compararam ainda os difratogramas de Ni/Al₂O₃ com 10% em massa de níquel pelo método da impregnação e pelo método aerogel. O difratograma do catalisador preparado por impregnação possuiu picos da fase NiO, enquanto o difratograma do catalisador em aerogel não. O fenômeno ocorre, pois não há distribuição homogênea das espécies de Ni nos métodos de impregnação, havendo locais na matriz do catalisador que a fase pode exceder o limite da formação de NiAl₂O₄.

Gill *et al.* (2010) demonstraram que os picos de difração em catalisadores em aerogel utilizando óxido de propileno só apareceram com 20% em massa de Ni na composição de Ni/Al₂O₃. Conforme a quantidade de Ni aumentou, os picos detectados se tornaram mais intensos. Na composição de Ni 10% em massa não detectaram picos, a estrutura foi amorfa. Não evidenciaram a formação de NiAl₂O₄ e γ -Al₂O₃, a calcinação foi realizada a 400 °C.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas com diferentes níveis de aproximação na Figura 11. Observou-se que a morfologia dos catalisadores é de partículas de diversos tamanhos com partículas aglomeradas em todas as amostras analisadas. Conforme o aumento do teor de óxido de ítrio nos catalisadores, acentua-se a presença de rede de poros formada a partir de aglomerados esféricos (Figura 11). Fenômeno previsto pela classificação das isotermas em IV-H1 (SONG *et al.*, 2016).

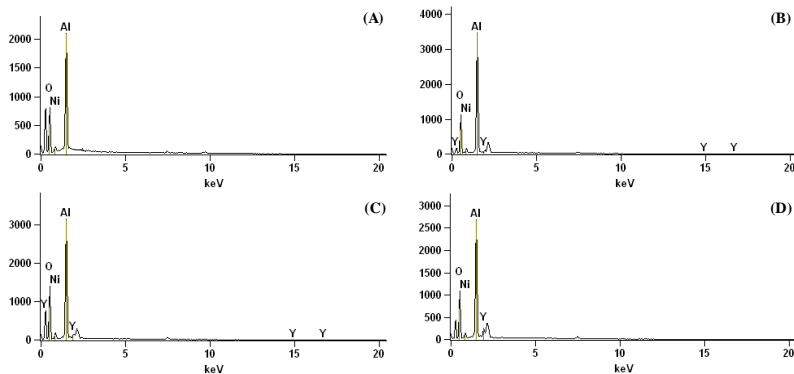
Figura 11 - Imagens de MEV dos catalisadores Ni/Al (A); Ni₂.5Al (B); Ni₅Al (C) e Ni₁₀Al (D) nas escalas de 100 μm (1), 50 μm (2) e 10 μm (3).



4.1.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Os espectros de dispersão de energia se encontram na Figura 12. As análises de EDS foram obtidas na escala de 100 μm para cada um dos catalisadores, juntamente com técnica de MEV.

Figura 12 - Espectros de dispersão de energia dos catalisadores NiAl (A); NiY2.5Al (B); NiY5Al (C) e NiY10Al (D).

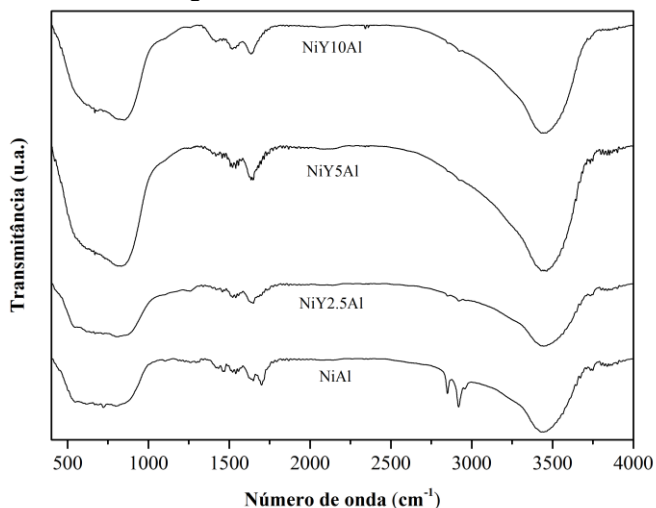


A composição química determinada pelos espectros confirmou a presença dos elementos Ni, Y, Al e O referentes aos catalisadores de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ preparados. Na Figura 12, notou-se o aumento da área do pico à medida que o teor de Y aumenta nos catalisadores.

4.1.5 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores NiAl, NiY2.5Al, NiY5Al e NiY10Al são apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier dos catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.



Todos os espectros mostrados na Figura 13 possuem bandas na mesma faixa de número de onda. A banda na faixa de 800 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de estiramento das ligações Ni-O, Y-O, Al-O e Ni-O-Al. A intensidade da banda foi maior nos catalisadores dopados com ítrio. Na região de 1600 cm⁻¹ a banda está associada à deformação angular das moléculas de água adsorvidas. A banda larga e intensa a partir do número de onda 3000 cm⁻¹ é referente às vibrações de estiramento dos grupos hidroxila. Essa banda também foi maior nos catalisadores com ítrio.

A presença de grupos OH está relacionada à capacidade de remoção do coque depositado da superfície do catalisador (GOULA; LEMONIDOU; EFSTATHIOU, 1996). Essa característica sugere melhor performance catalítica e resistência à formação de coque nos catalisadores de ítrio. Rad *et al.* (2016) verificaram o aumento da banda acima de 3450 cm⁻¹ nos catalisadores dopados preparados pelo método sol-gel comparado com o método da impregnação. Observaram o melhor desempenho desses catalisadores na reforma a seco devido ao aumento da banda referente à remoção de coque.

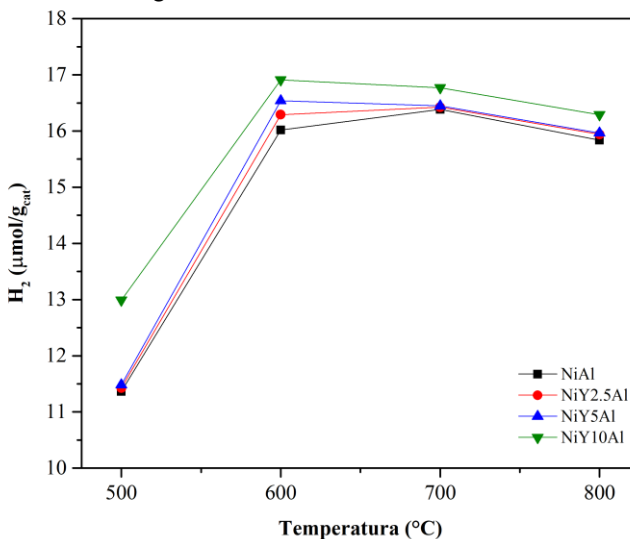
4.2 REFORMA DE BIOGÁS

As reações de reforma de biogás foram conduzidas a pressão atmosférica, velocidade espacial de $168.000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, nas temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C e razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 1:1 utilizando 50 mg dos catalisadores NiAl, NiY2.5Al, NiY5Al e NiY10Al. O estudo na termobalança permitiu a avaliação simultânea da produção de gás de síntese e formação de coque.

4.2.1 Produção de gás de síntese

A produção de H_2 , CO e razão H_2/CO após 5 h de reforma de biogás são mostrados nas Figuras 14, 15 e 16, respectivamente.

Figura 14 - Produção de H_2 após 5 h de reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de $\text{Ni-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Em todas as temperaturas de reação, o aumento da quantidade de ítria nos catalisadores resultou no aumento da produção de hidrogênio (Figura 14). NiAl e Ni2.5YAl obtiveram acréscimos na produção de hidrogênio em 500, 600 e 700 °C com diminuição em 800 °C. Já os catalisadores NiY5Al e NiY10Al apresentaram a diminuição de hidrogênio iniciando em 700 °C. Em 600 e 700 °C, foram observadas as maiores produções de hidrogênio nos catalisadores estudados.

Figura 15 - Produção de CO após 5 h de reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

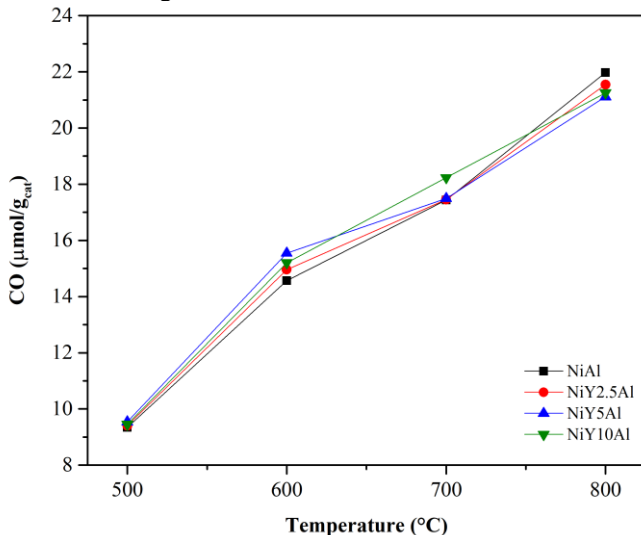
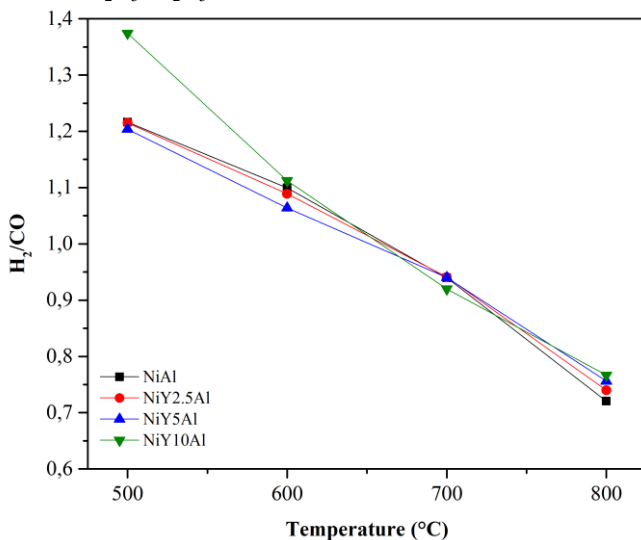


Figura 16 - Razão H₂/CO na reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.



O aumento da produção de CO foi proporcional ao aumento da temperatura, conforme Figura 15. As maiores produções de CO

ocorreram em 800 °C. A reação de reforma de metano com dióxido de carbono é favorecida a partir de 640 °C (EDWARDS; MAITRA, 1995) resultando em maiores produções de gás de síntese em elevadas temperaturas de reação. Nas condições estudadas, quanto maior a temperatura maior a produção de gás de síntese ($H_2 + CO$). Entretanto, 800 °C não foi a melhor temperatura para a reforma de biogás. Em 800 °C, todos os catalisadores tiveram uma menor produção de H_2 e maior de CO, diminuindo a razão H_2/CO (Figura 16). Uma razão H_2/CO baixa, por sua vez, dificulta seu uso direto nos processos que empregam gás de síntese.

A reforma de biogás deve resultar em razão H_2/CO de 1, como a reforma a seco de metano. As maiores razões H_2/CO ocorreram a 500 °C, atingindo o valor de 1,374 para o catalisador NiY10Al (Figura 16). Porém, nessa temperatura houveram as menores produções em H_2 e CO (Figuras 14 e 15). Ao considerar a produção de gás de síntese e as razões H_2/CO , as melhores temperaturas de reação foram 600 e 700 °C, independente do catalisador empregado. Em 500 e 800 °C outras reações foram favorecidas termodinamicamente (Tabela 2), inviabilizando a aplicação da reforma de biogás nessas condições.

Os valores encontrados de conversão de CH_4 e CO_2 , razão H_2/CO e gás de síntese estão listados na Tabela 15. A termobalança operou como um reator diferencial, mantendo as conversões de CH_4 e CO_2 baixas durante o processamento das reações de reforma de biogás. Esse comportamento foi evidenciado na Tabela 15, onde a maior conversão foi 23,03% para o CO_2 a 800 °C com o catalisador NiY2.5Al.

O desvio padrão (σ) da produção de H_2 e CO em diferentes temperaturas de reação comprovaram a precisão dos dados experimentais (Tabela 15 e Apêndice A). Os desvios foram calculados a partir das medidas de produção do catalisador de referência NiAl.

Os perfis de formação de gás de síntese e razão H_2/CO ao longo do tempo nas reações de reforma de biogás podem ser observados nas Figuras 17 e 18.

Tabela 15 - Conversão de CH₄ e CO₂, razão molar H₂/CO e produção de gás de síntese após 5 h das reações de reforma de biogás.

Catalisador	X_{CH₄} %	X_{CO₂} %	H₂/CO	H₂ μmol/g_{cat}	CO μmol/g_{cat}
T = 500 C, σH ₂ ± 0,005 μmol/g _{cat} , σCO ± 0,006 μmol/g _{cat}					
NiAl	3,41	2,51	1,216	11,362	9,341
NiY2.5Al	9,09	6,53	1,215	11,427	9,404
NiY5Al	3,51	2,58	1,204	11,484	9,539
NiY10Al	4,18	2,09	1,374	12,991	9,454
T = 600 C, σH ₂ ± 0,003 μmol/g _{cat} , σCO ± 0,005 μmol/g _{cat}					
NiAl	11,76	12,48	1,099	16,017	14,571
NiY2.5Al	13,12	12,38	1,089	16,292	14,960
NiY5Al	7,08	8,67	1,064	16,540	15,548
NiY10Al	8,94	8,96	1,112	16,911	15,203
T = 700 C, σH ₂ ± 0,002 μmol/g _{cat} , σCO ± 0,003 μmol/g _{cat}					
NiAl	14,66	13,92	0,940	16,385	17,436
NiY2.5Al	16,59	17,49	0,941	16,425	17,455
NiY5Al	14,10	14,83	0,940	16,447	17,493
NiY10Al	14,28	14,69	0,920	16,771	18,232
T = 800 C, σH ₂ ± 0,002 μmol/g _{cat} , σCO ± 0,002 μmol/g _{cat}					
NiAl	14,27	18,51	0,721	15,837	21,978
NiY2.5Al	19,10	23,03	0,740	15,939	21,545
NiY5Al	15,31	21,41	0,756	15,964	21,112
NiY10Al	13,12	12,47	0,767	16,291	21,252

Figura 17 - Produção de gás de síntese na reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de $\text{Ni-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$.

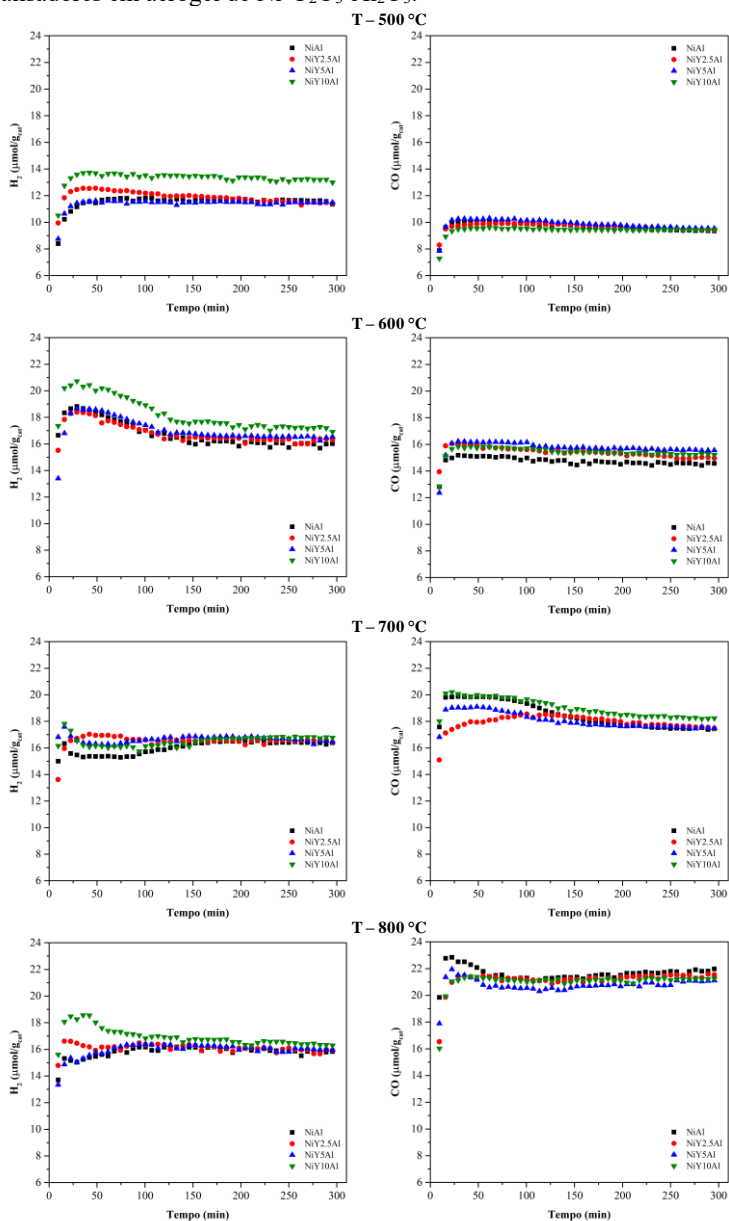
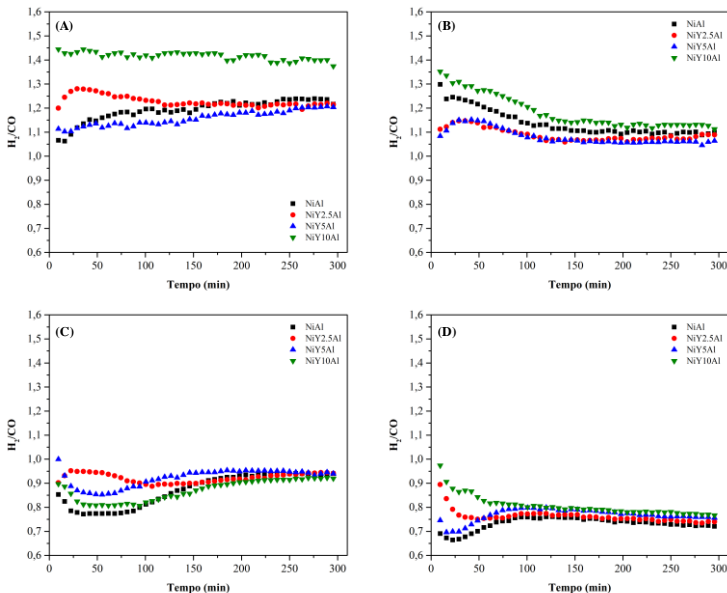


Figura 18 - Razão H_2/CO na reforma de biogás a 500 °C (A); 600 °C (B); 700 °C (C) e 800 °C (D) utilizando os catalisadores em aerogel de $Ni-Y_2O_3-Al_2O_3$.



4.2.2 Formação de coque

A deposição de coque após 5 h das reações de reforma de biogás é mostrada na Figura 19 e na Tabela 16.

A formação de coque é favorecida em temperaturas abaixo de 700 °C pela reação de Boudouard, Equação 10 (TRIMM, 1997, 1999; ARAMOUNI *et al.*; 2018). Portanto, a deposição carbonácea sobre cada catalisador durante a reforma de biogás foi mais pronunciada nas temperaturas de 500 e 600 °C, onde ocorreu a maior formação de carbono. Em 500 e 600 °C, apenas o catalisador NiY10Al não apresentou maior resistência ao coque comparado ao NiAl. A 500, 600 e 700 °C, o NiY2.5Al formou menos coque que o NiAl (Figura 19).

Nas condições experimentais estudadas, após 5 h de reforma, não foi registrado deposição carbonácea a 800 °C utilizando os catalisadores NiAl, NiY2.5Al e NiY5Al (Tabela 16). Este comportamento é explicado pela gaseificação de coque na presença de CO_2 , produzindo CO em elevadas temperaturas (reação da Equação 10). A maior produção de CO e a menor relação H_2/CO a 800 °C (Figuras 17 e 18) confirmam esse comportamento.

Figura 19 - Formação de coque após 5 h de reforma de biogás utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

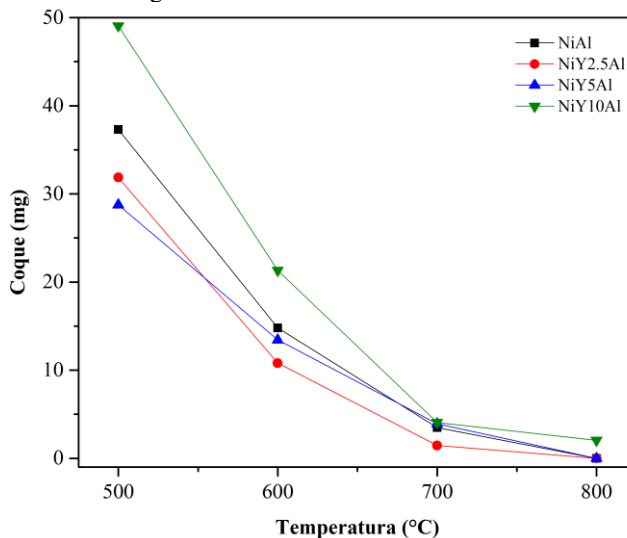


Tabela 16 - Formação de coque (mg) após 5 h das reações de reforma de biogás.

Catalisador	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C
	$\sigma = \pm 0,03$	$\sigma = \pm 0,03$	$\sigma = \pm 0,02$	$\sigma = \pm 0,00$
NiAl	37,31	14,79	3,47	0,00
NiY2.5Al	31,87	10,81	1,46	0,00
NiY5Al	28,76	13,43	3,91	0,00
NiY10Al	49,07	21,33	4,07	2,05

Os valores de desvio padrão (σ) para os dados experimentais de coque também demonstram a precisão do método empregado nas reações de reforma de biogás (Tabela 16). Como os dados de produção de gás de síntese, o cálculo do desvio foi realizado usando NiAl como referência (Apêndice A).

Os perfis da formação de coque durante as reações de reforma de biogás são apresentados nas Figuras 20 a 23.

Figura 20 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 500 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

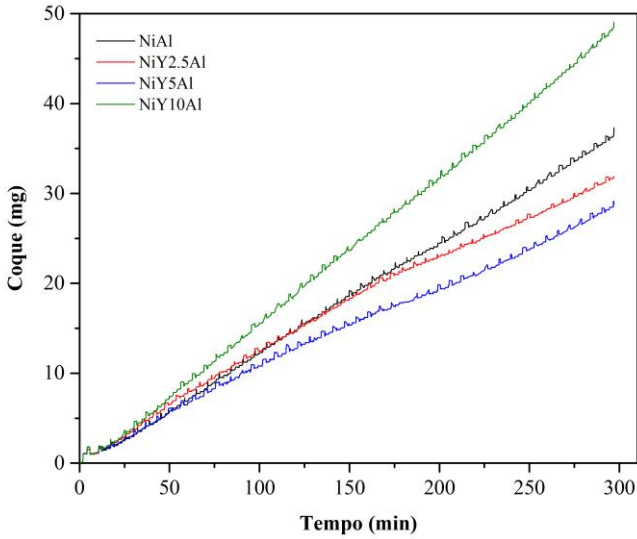


Figura 21 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 600 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

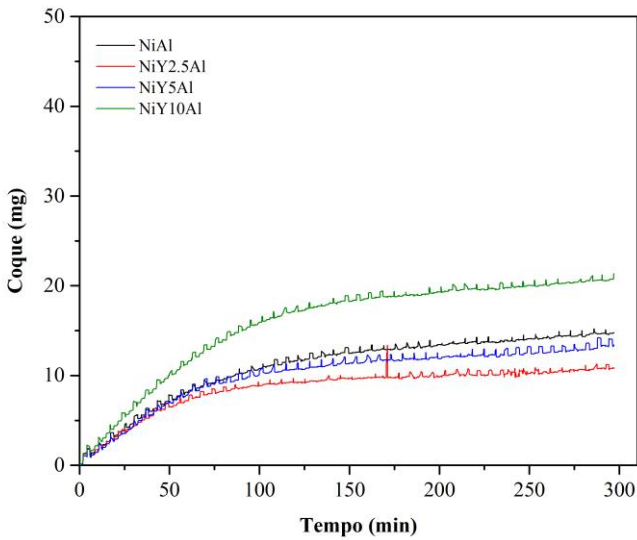


Figura 22 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 700 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

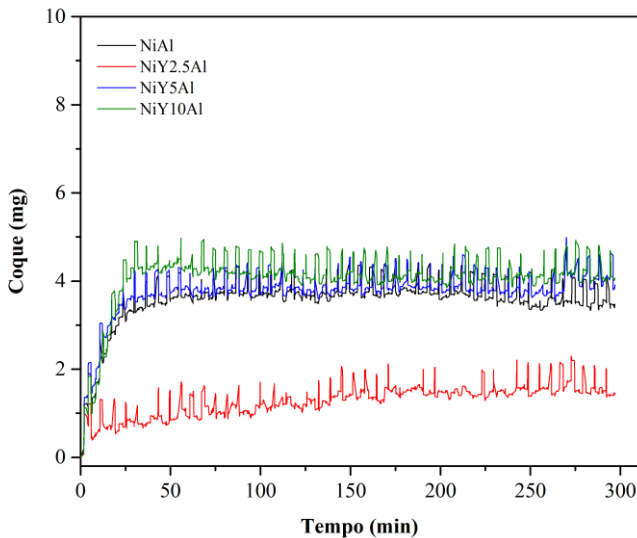
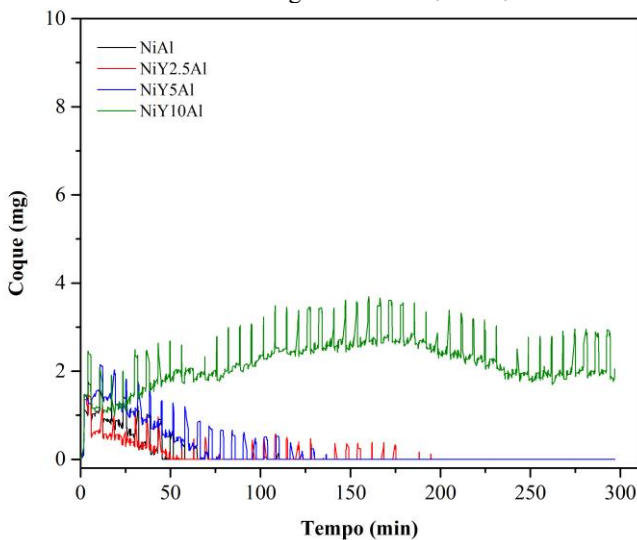


Figura 23 - Formação de coque na reação de reforma de biogás a 800 °C utilizando os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.



A dinâmica de crescimento do coque, ilustrada nas Figuras 20 a 23, demonstrou o fenômeno simultâneo de gaseificação e deposição

carbonácea ocorrendo nas reações de reforma de biogás. O comportamento de deposição e gaseificação contínua de coque corrobora o mecanismo proposto por Trimm em 1997, onde o carbono C_{β} pode ser gaseificado ou formar coque filamentosos e/ou encapsulante (item 2.3.2.1, Figura 3). A obtenção dos perfis de deposição, confirmando esse fenômeno, foi possível pela utilização da termobalança como reator diferencial. A massa de coque foi medida com resolução de 10 μg em intervalos de 10 s por 5 h de reforma de biogás.

Na temperatura de 500 °C (Figura 20), a formação de coque não atingiu o equilíbrio em 5 h de reação. Até 150 min, as deposições carbonáceas usando NiAl e NiY2.5Al foram próximas. Porém, a partir desse tempo, os perfis se distanciaram. Notou-se uma menor inclinação do perfil de NiY2.5Al, resultado de uma menor deposição de coque empregando ítria na matriz do catalisador. Em 300 min, observou-se a aproximação dos perfis NiY2.5Al e NiY5Al, pela mudança de inclinação da curva NiY5Al. Se a reação fosse processada por mais tempo, e atingisse o equilíbrio de deposição, NiY2.5Al seria o catalisador com menor formação de coque, como registrado nas outras temperaturas avaliadas (Figura 19 e Tabela 16).

Na Figura 21, o patamar de equilíbrio de deposição carbonácea foi atingido. A partir de 150 min, houveram mínimas variações mássicas em relação a massa total. O comportamento predito em 500 °C, de que NiY2.5Al teria a menor deposição, se confirmou em 600 °C. A ordem de resistência ao coque foi: NiY2.5Al>NiY5Al>NiAl>NiY10Al.

Em 700 °C (Figura 22), a sequência de resistência ao coque dos catalisadores se manteve. Entretanto, ressalta-se que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 40 min para NiAl, NiY5Al e NiY10Al. Para NiY2.5Al, o tempo foi 150 min. Nesta temperatura, destaca-se também, a resistência acentuada de NiY2.5Al em comparação aos outros catalisadores. A diminuição gradativa na formação de coque foi evidente de 600 °C para 700 °C, da mesma forma que foi de 500 °C para 600 °C. O tempo de reação para o equilíbrio seguiu o mesmo comportamento da deposição, menor com o aumento da temperatura.

Os perfis em 800 °C (Figura 23) mostraram que durante a reação houveram formações de coque utilizando todos os catalisadores. Essa observação não foi possível com os dados finais de coque (Figura 19 e Tabela 16). O aumento da temperatura de reação contribuiu para a gaseificação do coque em uma atmosfera rica em CO_2 . Nos catalisadores que possuem maior resistência carbonácea (NiY2.5Al>NiY5Al>NiAl), gradativamente a velocidade de consumo de coque (gaseificação) se tornou superior a velocidade de sua produção (deposição). Até que, em

algum momento da reação, não houveram mais detecções mássicas de coque na superfície dos catalisadores NiY2.5Al, NiY5Al, NiAl. A termobalança registrou somente a massa de catalisador inicial e, por isso, os perfis tiveram sua massa zerada em 5 h de reforma. A dinâmica de crescimento do NiY10Al também seguiu esse comportamento de velocidades, sendo produzido e depois consumido, porém sem atingir o estágio de massa nula.

Referente aos perfis de formação de coque (Figuras 20 a 23), observou-se que, em todas as temperaturas avaliadas, NiY10Al não possuiu resistência satisfatória ao coque. Os valores mássicos foram superiores ao catalisador de referência NiAl. Portanto, 10% em massa do promotor óxido de ítrio na formulação do catalisador em aerogel, não deve ser usado com finalidade de diminuição da deposição carbonácea na reforma de biogás. Quanto a dinâmica de resistência do NiY5Al, o aumento da temperatura resultou na diminuição de sua resistência ao coque em comparação aos catalisadores NiAl e NiY2.5Al.

4.2.3 Seleção do catalisador e da temperatura de reforma

A seleção do catalisador foi realizada considerando maior produção de gás de síntese, razão H_2/CO adequada, menor formação de coque, bem como, os aspectos e particularidades já discutidos nas seções anteriores. Sendo assim, o catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico na reforma de biogás foi o NiY2.5Al.

O efeito da temperatura sobre a deposição de coque foi inversamente proporcional. Em 800 °C, a diminuição da deposição foi acentuada, até mesmo, suprimida com o tempo nas 5 h avaliadas. Entretanto, a baixa razão H_2/CO não é adequada nos processos que empregam gás de síntese, dificultando a operação nessa faixa de temperatura. Em 500 °C, ocorreram as maiores razões H_2/CO . Porém a geração de gás de síntese foi a menor, e a deposição carbonácea a maior, das temperaturas estudadas. Nessa faixa, o catalisador desativará mais rápido e produzirá menos gás de síntese, inviabilizando economicamente a reação. Foram esses resultados a 500 e 800 °C que determinaram os limites de temperatura das reações de reforma de biogás.

De 700 para 600 °C, houve acréscimos na razão H_2/CO , mas a produção de gás de síntese foi menor e a formação de coque maior. NiY2.5Al mostrou uma redução de 86,49% em massa de coque de 600 para 700 °C. A queda significativa na deposição carbonácea foi determinante para seleção da temperatura de 700 °C para a reforma de biogás.

Em 700 °C, ressalta-se o efeito da adição de ítria na resistência a deposição, resultando em uma diminuição de 57,93% em massa de coque utilizando NiY2.5Al em comparação com NiAl.

Imagens de MEV para NiAl (catalisador de referência) e NiY2.5Al após reforma de biogás podem ser observadas na Figura 24 e no apêndice B. Em ambos os catalisadores houveram deposição de coque na forma de carbono filamentosos a 500 e 600 °C. Conforme a temperatura de reação aumentou, a formação de coque filamentosos diminuiu. Em 700 °C, na magnitude de 2 µm, não foi possível visualizar a formação para NiY2.5Al. Em 800 °C, já não foi possível visualizar nos dois catalisadores, NiY2.5Al e NiAl. A forma mais comum de deposição de carbono em catalisadores de níquel na reforma a seco de metano é o carbono filamentosos (whiskers). O carbono formado pela reação de Boudouard, reação de dissociação de metano e outras reações de decomposição, se difunde pelo metal e deposita, empurrando os cristais metálicos e os transportando juntamente com o filamento de coque para fora da estrutura do catalisador (ARAMOUNI *et al.*, 2018).

Nas imagens de A para B, Figura 24, percebe-se que a adição de ítria diminuiu a quantidade de coque depositada sobre a superfície do catalisador. Essas análises de microscopia estão de acordo com os perfis de formação de coque (Figuras 20 a 23) e suas discussões.

Com a temperatura selecionada de reação, foram realizadas caracterizações de MET com os catalisadores NiAl e NiY2.5Al após reforma de biogás a 700 °C. As imagens obtidas são mostradas na Figura 25. Os resultados de MET revelaram que o coque também depositou na forma de filamentos em NiY2.5Al, algo que na dimensão de MEV não foi possível visualizar. Nas imagens, é notável as partículas de Ni sendo transportadas junto com os filamentos de coque (Figura 25). Por meio das análises de MET o carbono filamentosos depositado foi classificado como nanotubos de carbono, tanto no catalisador NiY2.5Al quanto no NiAl.

Swirk *et al.* (2018) descreveram como a inserção de Y contribuiu para minimização de coque na reforma a seco de metano usando catalisadores hidróxidos de dupla camada à base de Ni promovidos com Y. Mas, que ainda assim, encontraram estruturas de fibra de carbono após reação, sendo a maioria delas nanotubos de carbono.

Recentemente, os nanotubos de carbono estão sendo propostos como suportes de catalisadores para utilização na reforma de metano pelas seguintes propriedades: alta área superficial, estrutura mesoporosa, distribuição de tamanho de poros bastante uniforme, dispersar as partículas de metal e resistir a altas temperaturas (SCHMAL; TONIOLO; KOZONE, 2018).

Figura 24 - Imagens de MEV dos catalisadores NiAl (A) e NiY2.5Al (B) após as reações de reforma de biogás a 500 °C (1); 600 °C (2); 700°C (3) e 800 °C (4).

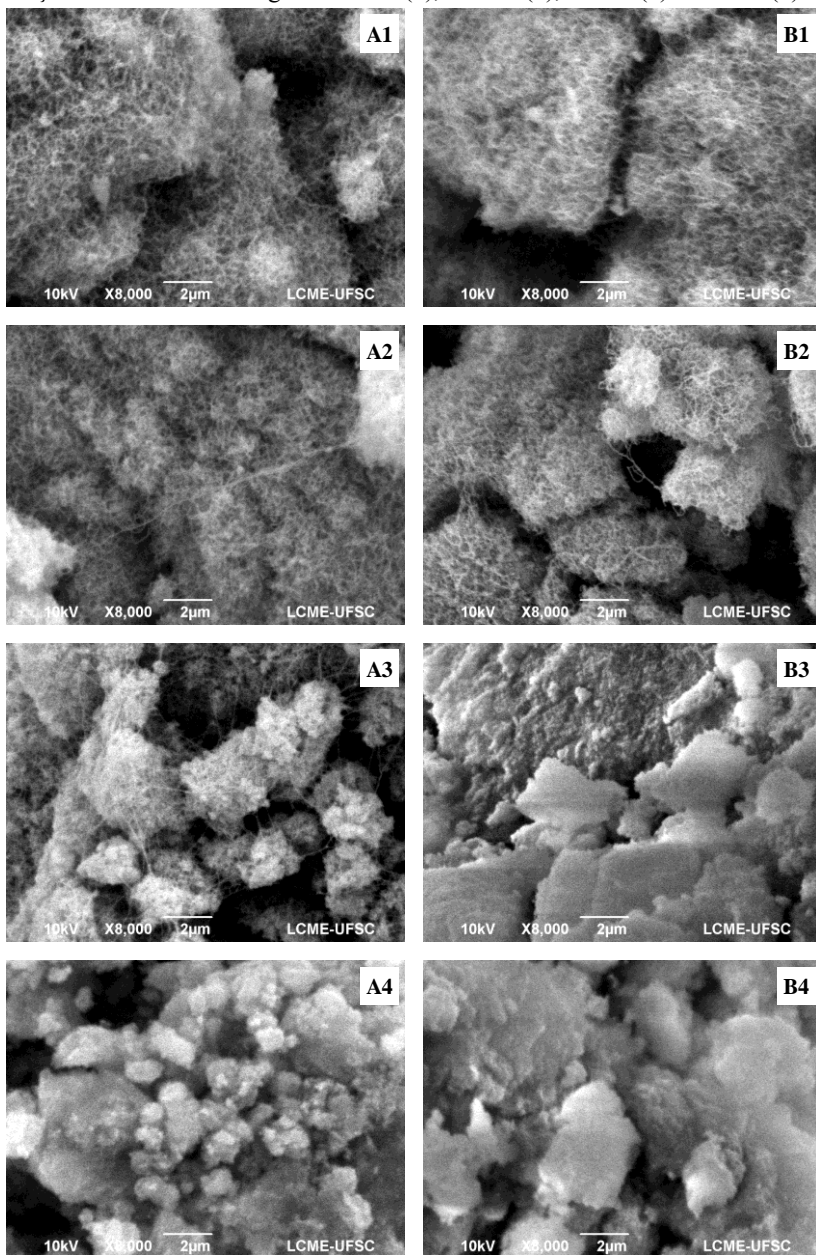
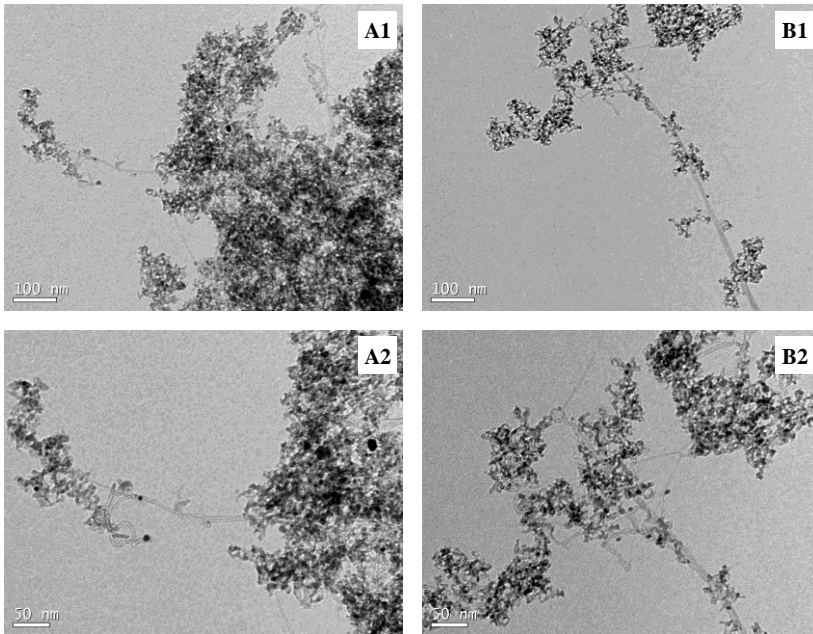


Figura 25 - Imagens de MET dos catalisadores NiAl (A) e NiY2.5Al (B) após reforma de biogás a 700 °C nas escalas de 100 nm (1) e 50 nm (2).



4.2.3.1 Ensaio de longa duração

Selecionados o catalisador NiY2.5Al e a temperatura de reação a 700 °C, realizou-se um ensaio de longa duração. Os segmentos programados na termobalança foram os mesmos listados na Tabela 8 (item 3.3.3), exceto pelo segmento 4. Ao invés de 300 min (5 h), foram conduzidos 2880 min (48 h) de reação.

Nas Figuras 26 e 27 são apresentados os perfis de produção de gás de síntese e coque durante 48 h de reforma de biogás. Nesses perfis, ressalta-se que o eixo das abscissas inicia em 100 min. Utilizou-se o tempo real de programação do segmento de reação na termobalança, sem descontar os tempos dos segmentos 1, 2 e 3. A Figura 27 está normalizada para facilitar a interpretação, já que o fenômeno de deposição e gaseificação foi discutido nas reações de 5 h.

Figura 26 - Ensaio de longa duração da produção de gás de síntese na reforma de biogás a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.

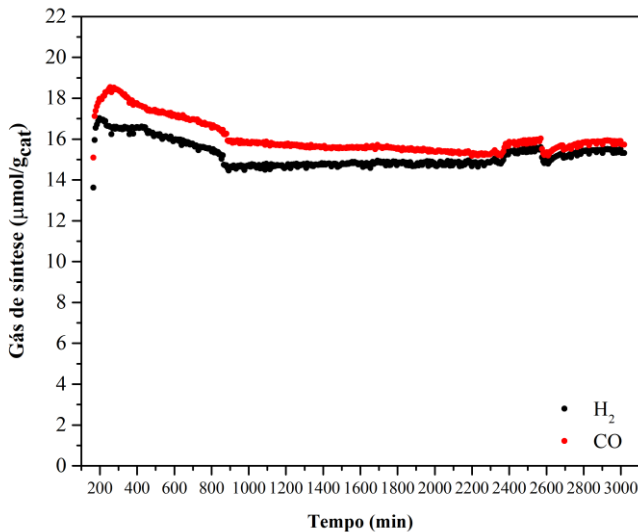
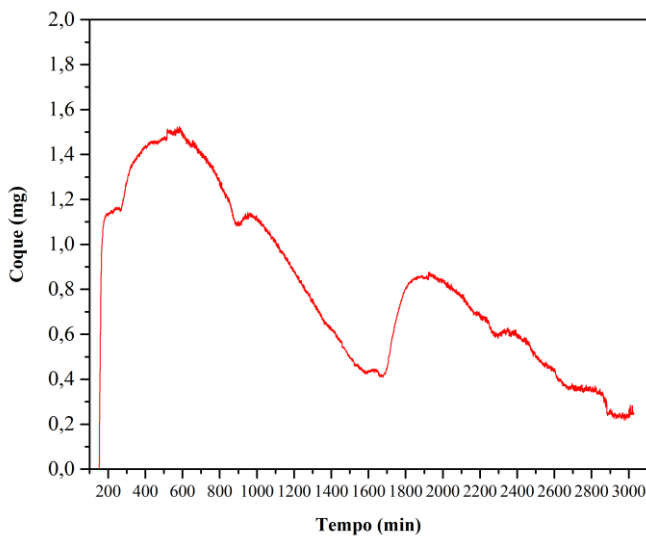


Figura 27 - Ensaio de longa duração da formação de coque na reforma de biogás a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.



Os perfis de produção de gás de síntese e coque das Figuras 26 e 27 comprovaram a estabilidade e atividade catalítica do NiY2.5Al. Com

um longo tempo de reação, foi possível observar o perfil cíclico das velocidades de consumo (gaseificação) e produção (deposição) de coque, sendo uma maior e outra menor, em diferentes tempos do ensaio. Esse fenômeno fez com que a massa depositada ao final de 48 h fosse menor em comparação à de 5 h de reforma (Figura 27). Esses ciclos de coque, embora registrados pela termobalança, possuem uma amplitude mássica pequena pelo catalisador e temperatura usados, NiY2.5Al e 700 °C. Portanto, não foram acompanhados de modificações significativas e/ou cíclicas no perfil de produção de gás de síntese (Figura 26).

Imagens de MEV e MET para NiY2.5Al após 5 h e 48 h de reforma de biogás a 700 °C podem ser encontrados nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Nas imagens de MEV após 5 h de reação, não foram visualizados os filamentos de coque. Contudo, após 48 h de reforma os filamentos foram visíveis (Figura 28). Esses filamentos são classificados como nanotubos de carbono, conforme revelado pela análise de MET, Figura 29.

Figura 28 - Imagens de MEV do catalisador NiY2.5Al após as reações de reforma de biogás a 700 °C: 5 h (A) e 48 h (B).

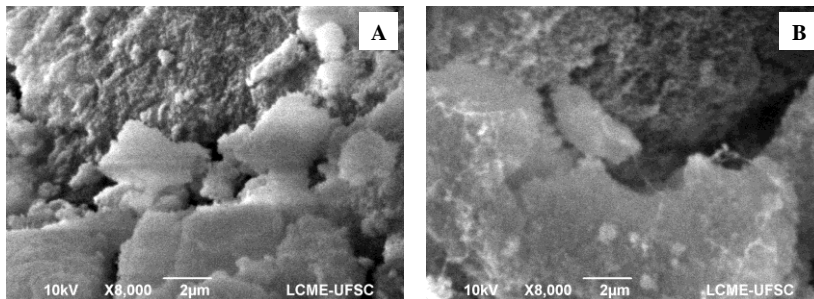
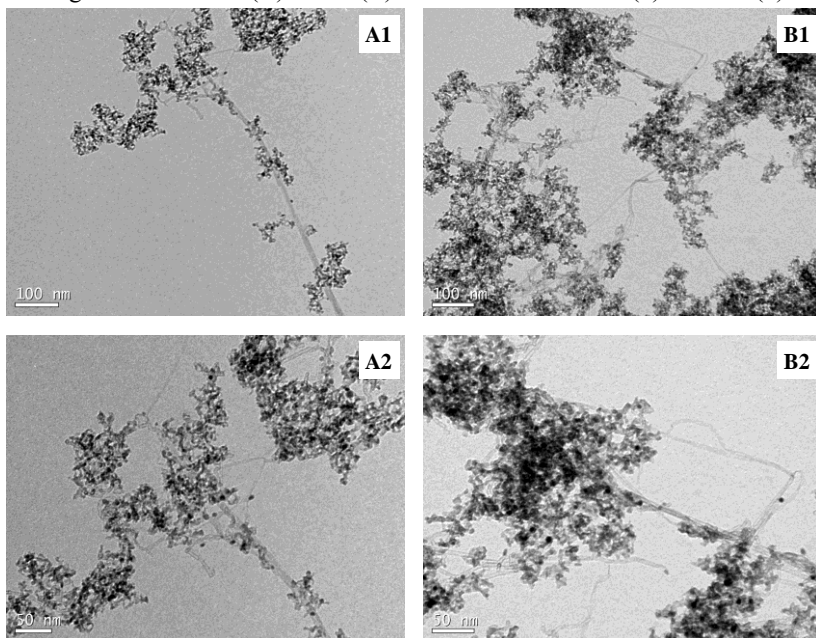


Figura 29 - Imagens de MET do catalisador NiY2.5Al após as reações de reforma de biogás a 700 °C: 5 h (A) e 48 h (B) nas escalas de 100 nm (1) e 50 nm (2).



4.3 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR

As reações de regeneração com CO₂ foram conduzidas nas temperaturas de 650, 700, 750, 800 e 850 °C, pressão atmosférica e método isotérmico. As gaseificações foram avaliadas entre reações de reforma de biogás a 600 °C por 200 min utilizando o catalisador NiY10Al (Tabela 9, item 3.3.4).

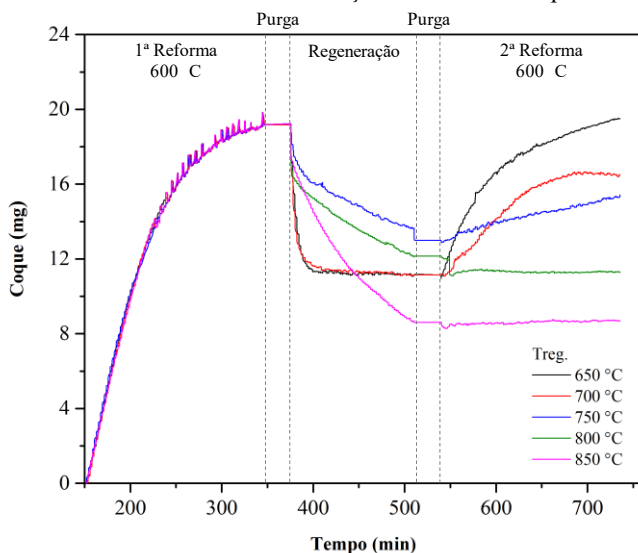
A avaliação das gaseificações entre duas reações de reforma, em um único experimento, tornou o estudo completo. As análises foram realizadas considerando, não apenas a redução da massa de coque, mas também a influência da etapa de regeneração em uma subsequente reforma de biogás. Ressalta-se a determinação simultânea da produção de gás de síntese em todo processo de deposição/gaseificação/deposição de coque.

As condições experimentais foram selecionadas com base em uma elevada deposição carbonácea. Em 600 °C, o equilíbrio de formação de coque foi atingido em um tempo menor (150 min) do que o estipulado para as reações de reforma de biogás (5 h). Nessa temperatura, as

formações foram mais estáveis do que em 500 °C e as produções de gás de síntese similar a 700 °C. Quanto aos catalisadores, NiY10Al permaneceu num estágio superior de deposição em todas as temperaturas de reação, portanto foi o catalisador que menos resistiu ao coque.

Os perfis de regeneração com CO₂ entre as reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando NiY10Al são apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Regeneração com CO₂ entre reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al: avaliação da massa de coque.

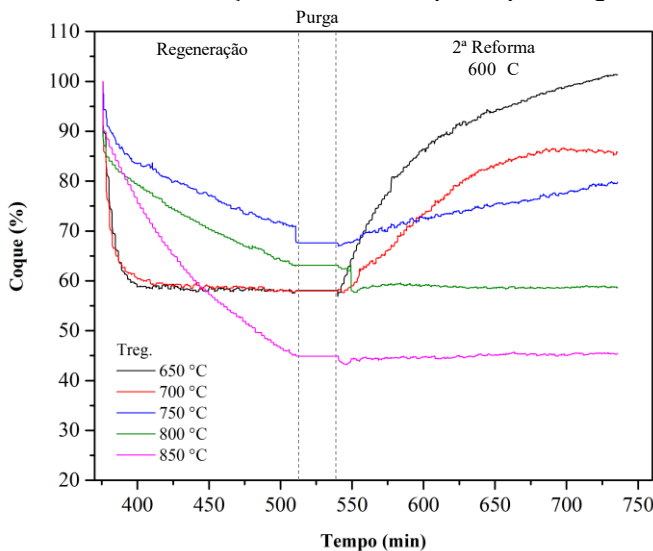


Os perfis da Figura 30 foram divididos em 5 seções, referentes aos segmentos 3, 4, 5, 6 e 7 listados na Tabela 9 (item 3.3.4). Na primeira seção, foi possível verificar a precisão das medições efetuadas na termobalança. Na 1ª reforma (seg. 4), o perfil de coque formado foi o mesmo nos 5 experimentos de regeneração.

Após 1ª reforma, não houveram variações de massa. No seg. 5 ocorreu uma purga para, então, dar início à reação de gaseificação com CO₂ (seg. 6). A quantidade mássica de coque gaseificada pela reação de regeneração seguiu a ordem: 850>700>650>800>750 °C. Entretanto, nos perfis da Figura 30, percebeu-se que em 650 e 700 °C o equilíbrio da regeneração foi atingido em 20 min. Nas outras temperaturas, a regeneração não atingiu o equilíbrio durante os 140 min de reação. O valor mássico de coque gaseificado em 20 min a 650 e 700 °C foi alcançado apenas em 70 min a 850 °C. Portanto, uma regeneração a 650

e 700 °C pode ser realizada em um tempo de reação menor, se a massa gaseificada nessas temperaturas for suficiente para o processo. As variações mássicas em porcentagem a partir do seg. 6 são mostradas na Figura 31.

Figura 31 - Regeneração com CO₂ após reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al: avaliação da massa de coque em porcentagem.



A próxima etapa foi uma segunda purga (seg. 7), sem variação mássica, para começar a 2ª reforma. A massa de coque gerada na 2ª reforma (seg. 8) foi menor após temperaturas maiores de regeneração (Figuras 30 e 31). As condições reacionais da gaseificação com CO₂ modificaram o desempenho catalítico do catalisador em elevadas temperaturas. Os perfis mássicos da 2ª reforma foram similares aos da 1ª reforma apenas em 650 e 700 °C.

Avaliou-se a produção de gás de síntese durante os experimentos de regeneração para determinar se após as reações de gaseificação o catalisador permaneceu ativo. Foi verificado se a baixa formação de coque em elevadas temperaturas foi acompanhada de uma elevada produção de gás H₂ e CO na 2ª reforma. Nas Figuras 32 e 33 são apresentados os perfis de produção de H₂ e CO na regeneração com CO₂ entre as reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando NiY10Al.

Figura 32 - Produção de H_2 na regeneração com CO_2 entre reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al.

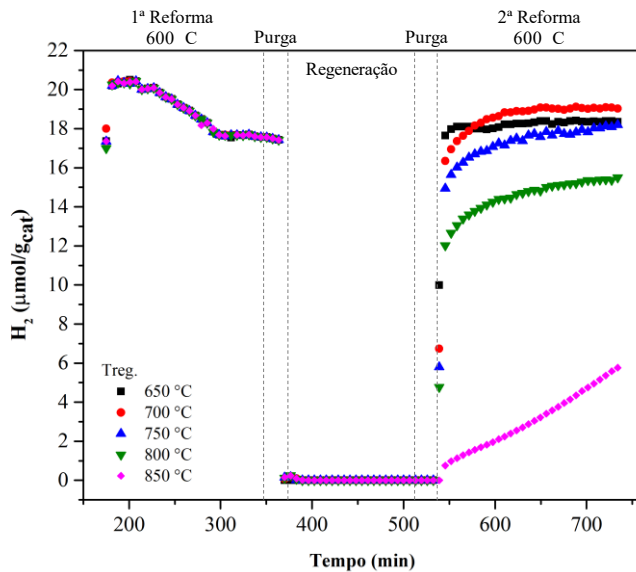
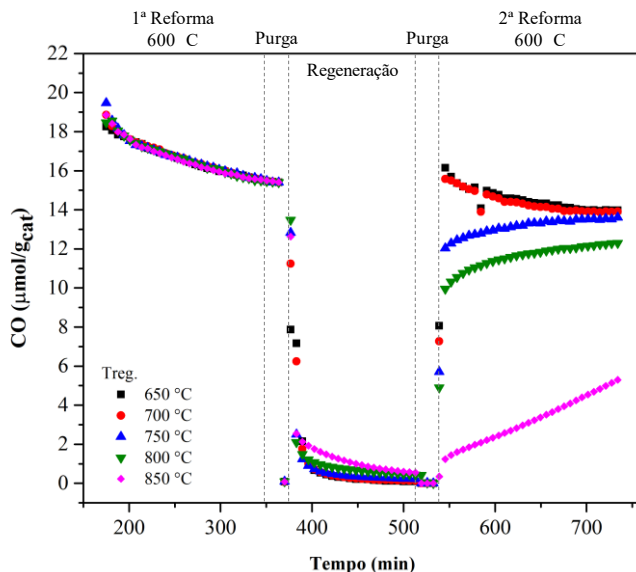


Figura 33 - Produção de CO na regeneração com CO_2 entre reações de reforma de biogás a 600 °C utilizando o catalisador NiY10Al.



Como nos perfis mássicos (Figura 30), os perfis de H_2 e CO, Figuras 32 e 33, foram divididos em 5 seções. A primeira seção, novamente, indicou a precisão dos dados. No seg. 5 de purga, percebeu-se a queda da produção de gás de síntese devido ao arraste por argônio, gás inerte.

Na regeneração com CO_2 (seg. 6), como não houve reforma, não foi observado a produção de H_2 (Figura 32). Em relação à produção de CO, os valores registrados confirmaram a gaseificação de coque na forma de CO pela reação de Boudouard (Figura 33). As maiores produções de CO ocorreram em 850 e 800 °C. Mas, o equilíbrio não foi atingido nessas temperaturas. Os perfis de produção de CO corroboraram as discussões dos perfis mássicos, sendo que: quanto maior a massa de coque gaseificada, maior a quantidade de CO produzido.

Na segunda purga (seg. 7), os perfis nulos indicam que não houve produção de gases. Na 2ª reforma (seg. 8), os perfis das Figuras 32 e 33 mostraram que as menores massas registradas (Figura 30), principalmente em 850 e 800 °C seguida de 750 °C, estão relacionadas à baixas produções de gás de síntese, e não à resistência ao coque. Portanto, o catalisador está sofrendo desativação. Como menores produções de gás de síntese ocorreram em elevadas temperaturas, sugere-se que a sinterização pode ser a causa da diminuição da atividade catalítica.

Por regenerar o catalisador em 20 min e em menores temperaturas, esperava-se poder utilizar 650 ou 700 °C na gaseificação. Para isso, a produção de gás de síntese deveria ser elevada, como foi confirmado nos perfis de produção (Figuras 32 e 33). Na 2ª reforma a menor deposição de coque e maior produção de gás de síntese ocorreram em 700 °C. Sendo assim, selecionou-se 700 °C para etapa de regeneração do catalisador.

Na Tabela 17 encontra-se um resumo dos principais resultados obtidos nos experimentos de regeneração.

Tabela 17 - Principais resultados dos experimentos de regeneração com CO₂ utilizando o catalisador NiY10Al.

Treg.(°C)	%remoção de Coque*	H ₂ ** μmol/g _{cat}	CO** μmol/g _{cat}	Coque** (mg)
650	41,89	18,353	13,981	19,495
700	42,06	19,031	13,907	16,508
750	32,44	18,201	13,607	15,427
800	36,88	15,498	12,297	11,281
850	55,09	5,764	5,295	8,691

*seg.6 e **seg. 8.

4.3.1 Ciclo de regeneração

Os ciclos de regeneração foram realizados nas condições selecionadas de reforma (item 4.2.3) e regeneração (item 4.3). Portanto, utilizou-se o catalisador NiY2.5Al nas reações de 200 min de reforma e 20 min de regeneração a 700 °C. Os segmentos do experimento de ciclos foram programados conforme a Tabela 10, item 3.3.4.1.

A massa de coque e a produção de gás de síntese durante os 10 ciclos podem ser observadas nas Figuras 34 e 35. Os números de 1 a 10 indicam as gaseificações com CO₂.

O perfil da Figura 34 apresentou o comportamento mássico previsto no ensaio de longa duração, item 4.2.3.1, de acordo com o fenômeno cíclico das velocidades de consumo e produção de coque. E, mesmo com elevada resistência a deposição, foi possível verificar a regeneração de coque nos ciclos ao longo do tempo usando NiY2.5Al.

A Figura 35 demonstrou a diminuição e a elevação da produção de gás de síntese nos ciclos de 1 ao 10. O perfil indicou a gaseificação do carbono na forma de CO, sendo suas produções superiores ao H₂ nos trechos referentes a regeneração, conforme reação reversa de Boudouard (Equação 10). No apêndice C, encontra-se outra representação para a produção de gás de síntese nos ciclos.

Esses perfis, assim como os das Figuras 26 e 27, comprovaram a atividade e estabilidade catalítica do catalisador NiY2.5Al em aproximadamente 2700 min de experimento.

Figura 34 - Ciclos de regeneração com CO_2 a 700°C utilizando o catalisador $\text{NiY}2.5\text{Al}$: avaliação da massa de coque.

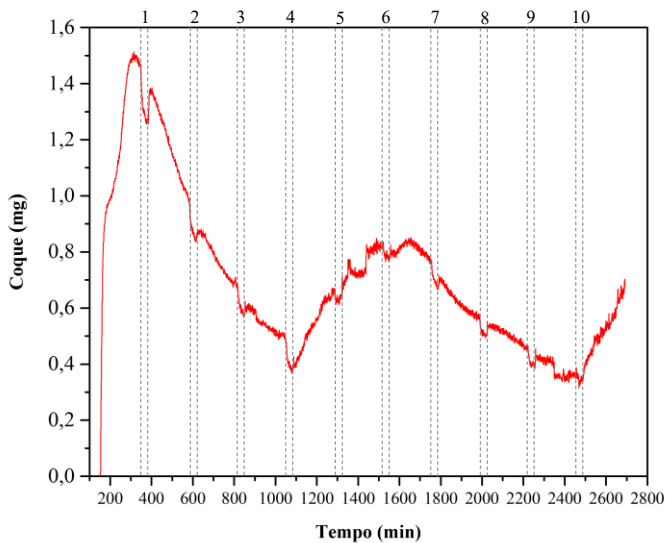
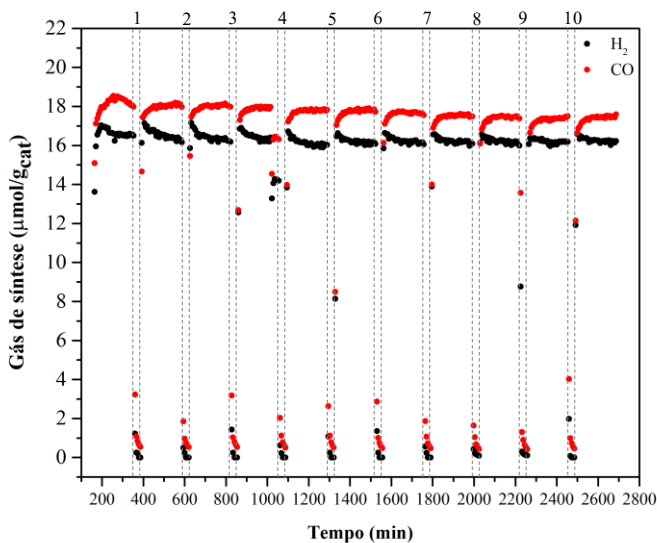


Figura 35 - Produção de gás de síntese nos ciclos de regeneração com CO_2 a 700°C utilizando o catalisador $\text{NiY}2.5\text{Al}$.



Imagens de MEV e MET para NiY2.5Al após os ciclos de regeneração a 700 °C podem ser visualizadas nas Figuras 36 e 37, respectivamente. Como nas outras análises de MEV e MET após reforma, as imagens mostraram os depósitos de coque filamentar (MEV) e sua classificação em nanotubos de carbono (MET).

Figura 36 - Imagens de MEV do catalisador NiY2.5Al após os ciclos de regeneração a 700 °C nas escalas de 10 µm (A), 5 µm (B) e 2 µm (C).

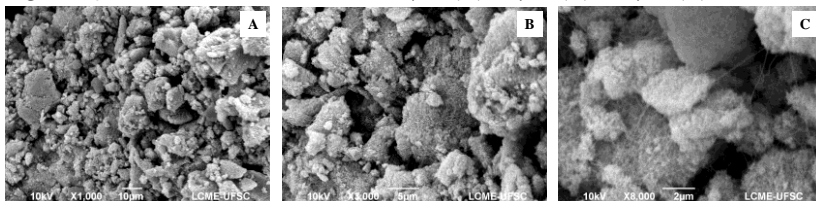
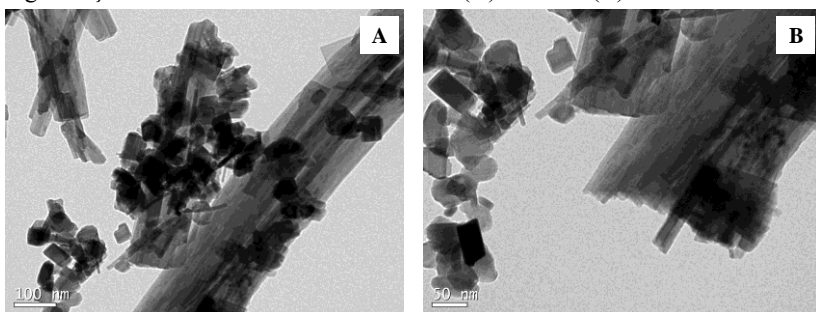


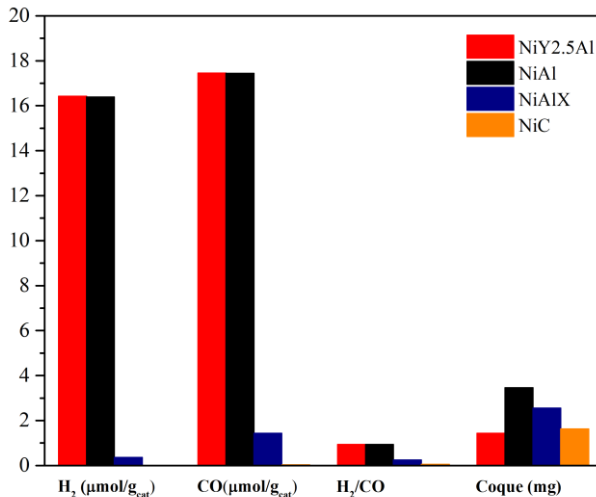
Figura 37 - Imagens de MET do catalisador NiY2.5Al após os ciclos de regeneração a 700 °C nas escalas de 100 nm (A) e 50 nm (B).



4.4 COMPARAÇÃO DE CATALISADORES

Para avaliar o desempenho catalítico dos catalisadores em aerogel em comparação com o xerogel e o comercial foram conduzidas reações de reforma de biogás a 700 °C por 5 h na termobalança. Na Figura 38 é apresentada a comparação dos resultados das reações de reforma com os catalisadores em aerogel (NiY2.5Al e NiAl), xerogel (NiAlX) e comercial (NiC).

Figura 38 - Produção de gás de síntese, razão H_2/CO e deposição de coque após 5 h de reforma de biogás a 700 °C utilizando os catalisadores em aerogel, xerogel e comercial.



Os valores de produção de gás de síntese e razão H_2/CO com NiAl e NiY2.5Al foram superiores aos com NiAlX e NiC (Figura 38). NiAl produziu 97,80% a mais de H_2 do que NiAlX. Como NiAl e NiAlX possuem a mesma formulação (10% de níquel e 90% de alumina, em massa) e método (sol-gel), esse comportamento se deve as mudanças nas condições de secagem. A evaporação do solvente no xerogel resultou no encolhimento da rede de gel, dificultando o acesso dos gases reagentes aos sítios ativos.

A baixa formação de coque em NiAlX e NiC está relacionada com uma baixa produção de gás de síntese, e não com uma elevada resistência à deposição carbonácea. Mesmo assim, o catalisador em aerogel NiY2.5Al possuiu a menor formação de coque ao final da reforma, pelo efeito da adição de ítria (Figura 38).

Na Tabela 18 são listados a área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio de poros para os catalisadores em aerogel, xerogel e comercial.

Tabela 18 - Área superficial específica, volume e diâmetro de poros para os catalisadores em aerogel, xerogel e comercial.

Catalisador	S_{BET} (m²·g⁻¹)	Volume de poro (cm³·g⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)
NiY2.5Al	235,60	1,08	18,35
NiAl	240,40	1,16	19,28
NiAlX	199,30	0,23	4,84
NiC	81,20	4,36·10 ⁻³	2,15

Os dados da caracterização por adsorção física de nitrogênio (Tabela 18) comprovaram o fenômeno de encolhimento da rede de gel em NiAlX. O catalisador em xerogel possui uma elevada área superficial pelo método de preparo sol-gel, mas as condições de secagem resultaram na redução dos poros e, conseqüentemente, menor produção de gás de síntese. NiC, menor volume e diâmetro médio de poros, produziu a menor quantidade em gás de síntese.

A partir da comparação dos catalisadores, afirma-se que os catalisadores em aerogel possuem um melhor desempenho catalítico na reforma de biogás que os catalisadores em xerogel e comercial.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi estudada a reforma de biogás utilizando catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃.

A rota sol-gel em uma única etapa, empregando óxido de propileno como agente geleificante e secagem supercrítica com CO₂, foi efetiva na preparação dos catalisadores em aerogel.

Foram obtidos catalisadores em aerogel com elevada área superficial específica, mesoporosos, dimensão nanométrica e alta dispersão metálica de NiO e Y₂O₃ em alumina. O nanocatalisador NiAl apresentou a maior área superficial.

Os catalisadores mantiveram a estrutura amorfa e as quantidades inseridas de Ni e Y não excederam os limites de incorporação. As partículas são de diversos tamanhos com espécies aglomeradas. O aumento do teor de ítria acentuou a presença de rede de poros formada a partir de aglomerados esféricos.

A intensidade das bandas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier foi maior nos catalisadores com ítria, sugerindo uma melhor performance catalítica e resistência à formação de coque nos catalisadores com ítria. Essa hipótese foi confirmada nas reações de reforma de biogás.

Com esta tese, pela primeira vez na literatura, foi realizado um único procedimento experimental que medisse simultaneamente a produção de gás de síntese e coque. Os perfis de coque durante as reações confirmaram o mecanismo proposto de deposição/gaseificação do coque utilizando os catalisadores de níquel.

Na reforma de biogás, a produção de gás de síntese aumentou com a temperatura na faixa de 500 a 800 °C. No entanto, a seletividade em H₂ foi maior em 600 e 700 °C. O aumento no teor de óxido de ítrio na matriz dos catalisadores foi acompanhado pelo aumento da produção de H₂.

A resistência ao coque seguiu a ordem: NiY2.5Al>NiY5Al>NiAl>NiY10Al. As menores deposições foram a 700 e 800 °C. Em 700 °C, NiY2.5Al mostrou uma redução de 86,49% em massa de coque comparado a 600 °C e uma diminuição de 57,93% em relação a NiAl.

O maior desempenho catalítico ocorreu a 700 °C, tanto na reforma de biogás, quanto na regeneração com CO₂. Nessa temperatura, o equilíbrio de regeneração foi atingido com 42,06% de remoção de coque.

Os catalisadores permaneceram ativos e estáveis ao final das 5 h de reação. NiY2.5Al permaneceu ativo e estável ao final de 48 h de reação e 10 ciclos de regeneração.

Foi observado a deposição de coque na forma de nanotubos de carbono nos catalisadores NiAl e NiY2.5Al, após as reações de reforma, e em NiY2.5Al, após ensaio de longa duração e ciclos de regeneração.

Na comparação dos catalisadores aerogel, xerogel e comercial, a maior produção de gás de síntese e resistência ao coque foi utilizando aerogel.

Os catalisadores em aerogel de Ni-Y₂O₃-Al₂O₃ são uma alternativa promissora para o aumento da produção de gás de síntese e redução de coque nas reações de reforma de biogás. Nas condições avaliadas, o melhor catalisador para reforma de biogás e regeneração com CO₂ foi o NiY2.5Al.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Aplicar outras técnicas de caracterização de catalisadores como: redução à temperatura programada (TPR), espectroscopia de fotoelétrons excitado por raios X (XPS) e espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) para obter mais informações sobre a redutibilidade, propriedades ácidas e básicas, cobertura superficial da fase ativa/suporte e quantidades exatas de elementos;
- ✓ Testar diferentes razões de alimentação de metano e dióxido de carbono a fim de abranger outras composições possíveis de biogás;
- ✓ Realizar a reforma de biogás em um reator de leito fixo para determinar valores de conversão;
- ✓ Empregar outros promotores alcalino-terrosos ou óxidos de terras raras na matriz do catalisador em aerogel Ni-Al₂O₃, comparando sua produção de gás de síntese e coque com os catalisadores promovidos com ítria;
- ✓ Utilizar biogás real, já que os experimentos foram realizados com biogás modelo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENZAZEY, F. S. Utilizing carbon dioxide as a regenerative agent in methane dry reforming to improve hydrogen production and catalyst activity and longevity. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 39, p. 18632-18641, out. 2014.

ALIPOUR, Z.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. Effect of support modifiers on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CO₂ reforming of methane. **Fuel**, v. 129, p. 197-203, ago. 2014.

ALVES, H. J. *et al.* Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 5215-5225, mai. 2013.

ANDRADE, K. S. *et al.* Supercritical fluid extraction from spent coffee grounds and coffee husks: Antioxidant activity and effect of operational variables on extract composition. **Talanta**, v. 88, p. 544-552, jan. 2012.

ARAMOUNI, N. A. K. *et al.* Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 2570-2585, fev. 2018.

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 176, p. 159-176, jan. 1999.

BANG, Y.; SEO, J. G.; SONG, I. K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-La-Al₂O₃ aerogel catalysts: Effect of La content. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 36, p. 8307-8315, jul. 2011.

BANG, Y. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-Al₂O₃ aerogel catalysts prepared by a single-step epoxide-driven sol-gel method. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 37, p. 1436-1443, jan. 2012.

BEHINEH KALA GOSTAR. **Products, Gravimetric Instruments, Dyntherm**. Disponível em:

<http://www.bkgco.com/index.php?option=com_content&view=article&id=38:dyntherm&catid=13:gravimetric-instruments&Itemid=24>.

Acesso em: 16/08/2017.

BHARADWAJ, S. S.; SCHMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Process. Technol.**, v. 42, p. 109-127, abr. 1995.

BRADFORD, M. C. J.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 142, p. 73-96, ago. 1996.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Aproveitamento energético do biogás de aterro sanitário**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/residuos-solidos/politica-nacional-de-residuos-solidos/aproveitamento-energetico-do-biogas-de-aterro-sanitario>>. Acesso em: 15/11/2018.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. 1 ed. San Diego: Academic Press. 1990.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, p. 309-319, fev. 1938.

CHANGJUN, N. *et al.* Study of methane autothermal reforming. **J. Rare Earths**, v. 32, p. 184-188, fev. 2014.

CHARISIOU, N. D. *et al.* Investigating the correlation between deactivation and the carbon deposited on the surface of Ni/Al₂O₃ and Ni/La₂O₃-Al₂O₃ catalysts during the biogas reforming reaction. **Appl. Surf. Sci.**, in press, corrected proof, may. 2018.

CHIN, Y-H. *et al.* Structure and reactivity investigations on supported bimetallic Au-Ni catalysts used for hydrocarbon steam reforming. **J. Catal.**, v. 244, p. 153-132, dez. 2006.

CHOUDHARY, V. R.; MONDAL, K. C.; CHOUDHARY, T. V. Partial oxidation of methane to syngas with or without simultaneous steam or CO₂ reforming over high-temperature stable-NiCoMgCeO_x supported on zirconia-hafnia catalyst. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 306, p. 45-50, jun. 2006.

COLLAZZO, G. C. **Gaseificação de carvões nacionais com vapor de água visando a produção de gás de síntese**. 149 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources: an Introduction**. 2 ed. Germany: Wiley VCH. 2011.

DING, C. *et al.* One step synthesis of mesoporous NiO-Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane to syngas: The role of calcination temperature. **Fuel**, v. 162, p. 148-154, dez. 2015.

DOMENICO, M. D. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio**. 200 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Federal de Santa Catarina, 2013.

DRIF, A. *et al.* Study of the dry reforming of methane and ethanol using Rh catalysts supported on doped alumina. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 504, p. 576-584, set. 2015.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catal. Today**, v. 71, p. 227-241, jan. 2002.

EBERT, J. Syngas 101. **Biomass Magazine**, v. 2, p. 20-25, jan. 2008.

EDWARDS, J. H.; MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. **Fuel Process. Technol.**, v. 42, p. 269-289, abr. 1995.

FATHI, M. *et al.* Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase oxygen. **Catal. Today**, v. 63, p. 489-497, dez. 2000.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide. **Brennst. Chem.**, v. 3, p. 39-46, 1928.

GÁS VERDE S.A. Disponível em: <<https://www.gasverde.com.br/>>. Acesso em: 15/11/2018.

GILL, S. K. *et al.* High surface area alumina-supported nickel (II) oxide aerogels using epoxide addition method. **J. Sol-Gel Sci. Technol**, v. 53, p. 635-640, mar. 2010.

GOULA, M. A. *et al.* Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 40, p. 9183-9200, ago. 2015.

GOULA, M. A.; LEMONIDOU, A. A.; EFSTATHIOU, A. M. Characterization of carbonaceous species formed during reforming of CH₄ with CO₂ over Ni/CaO-Al₂O₃ catalysts studied by various transient techniques. **J. Catal.**, v. 161, p. 626-640, fev. 1996.

GUISNET, M.; COSTA, L. C.; RIBEIRO, F. R. Prevention of zeolite deactivation by coking. **J. Mol. Catal. A: Gen.**, v. 305, p. 69-83, set. 2009.

GURAV, H. R. *et al.* Influence of preparation method on activity and stability of Ni catalysts supported on Gd doped ceria in dry reforming of methane. **J. CO₂ Utilization**, v. 20, p. 357-367, jul. 2017.

HAN, J. W. *et al.* Uncoupling the size and support effects of Ni catalysts for dry reforming of methane. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 203, p. 625-632, abr. 2017.

HAN, S. J. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Al₂O₃-ZrO₂ aerogel catalyst. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 15119-15127, nov. 2013.

HAO, Z. *et al.* Characterization of aerogel Ni/Al₂O₃ catalysts and investigation on their stability for CH₄-CO₂ reforming in fluidized bed. **Fuel Process. Technol.**, v. 90, p. 113-121, jan. 2009.

HOU, Z. *et al.* Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 31, p. 555-561, abr. 2006.

HÜSING, N.; SCHUBERT, U. Aerogels-airy materials: chemistry, structure, and properties. **Angew. Chem. Int.**, v. 37, p. 22-45, fev. 1998.

JABBOUR, K. *et al.* Ordered mesoporous “one-pot” synthesized Ni-Mg(Ca)-Al₂O₃ as effective and remarkably stable catalysts for combined steam and dry reforming of methane. **Appl. Catal. B-Environ.**, v. 201, p. 527-542, abr. 2017.

KANG, D. *et al.* Syngas production on a Ni-enhanced Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier via chemical looping partial oxidation with dry reforming of methane. **Appl. Energy**, v. 211, p. 174-186, fev. 2018.

KARAGIANNIS, A. **Waste to energy: opportunities and challenges for developing and transition economies**. 1 ed. London: Springer. 2012.

KISTLER, S. U.S. **Method of producing Aerogels**. Pat. N°. 2,093,454 de 21/09/1937.

LAU, C. S.; TSOLAKIS, A.; WYSZYNSKI, M. L. Biogas upgrade to syn-gas (H₂-CO) via dry and oxidative reforming. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 36, p. 397-404, jan. 2011.

LITTLEWOOD, P. *et al.* Ni_{10.05}Mn_{0.95}O catalysts for the dry reforming of methane. **Catal. Today**, v. 242, Part A, p. 111-118, mar. 2015.

LIU, H.; WU, H.; HE, D. Methane conversion to syngas over Ni/Y₂O₃ catalysts - Effects of calcination temperatures of Y₂O₃ on physicochemical properties and catalytic performance. **Fuel Process. Technol.**, v. 119, p. 81-86, mar. 2014.

MA, H. *et al.* Ni/Y₂O₃-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production from steam reforming of ethanol at low temperature. **J. Rare Earths**, v. 30, p. 683-690, jul. 2012.

MACHADO, G. B. A geração de biogás. **Portal do Biogás**, fev. 2016. Disponível em: <<http://www.portaldobiogas.com/a-geracao-de-biogas/#more-356>>. Acesso em: 09/08/2017.

MALEKI, H.; HÜSING, N. Current status, opportunities and challenges in catalytic and photocatalytic applications of aerogel: Environmental protection aspects. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 221, p. 530-555, fev. 2018.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. **Fuel**, v. 88, p. 1547-1553, set. 2009.

MAZZUTTI, S. **Extração de compostos com importância biológica provenientes de plantago major e plantago lanceolata através de técnicas ambientalmente seguras**. 172 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

MICHIELIN, E. M. Z. *et al.* Composition profile of horsetail (*Equisetum giganteum L.*) oleoresin: Comparing SFE and organic solvents extraction. **J. Supercritical Fluids**, v. 33, p. 131-138, fev. 2005.

MOULIJN, J. A.; VAN DIEPEN, A. E.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 212, p. 3-16, abr. 2001.

MURAZA, O.; GALADIMA, A. A review on coke management during dry reforming of methane. **Int. J. Energy Res.**, v. 39, p. 1196-1216, jan. 2016.

NAIK, S. N. *et al.* Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 578-597, fev. 2010.

NOOR, Z. Z. *et al.* An overview for energy recovery from municipal solid wastes (MSW) in Malaysia scenario. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 20, p. 378-384, abr. 2013.

PAJONK, G. M. Aerogel catalysts. **Appl. Catal.**, v. 72, p. 217-266, mai. 1991.

PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 144, p. 7-57, set. 1996.

PETROBRAS. **Refinaria gera energia com biogás do aterro de Gramacho**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/refinaria-gera-energia-com-biogas-do-aterro-de-gramacho.htm>>. Acesso em: 15/11/2018.

PRETTE, M.; EICHNER, C.; PERRIN, M. The catalytic oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen. **Trans. Faraday Soc.**, v. 42, p. 335-340, 1946.

RAD, S. J. H. *et al.* Sol-gel vs. impregnation preparation of MgO and CeO₂ doped Ni/Al₂O₃ nanocatalysts used in dry reforming of methane: Effect of process conditions, synthesis method and support composition. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 41, p. 5335-5350, mar. 2016.

Renewable Energy Concepts. **Gas Composition**. Disponível em: <<http://www.renewable-energy-concepts.com/biomass-bioenergy/biogas-basics/gas-composition.html>>. Acesso em: 09/08/2018.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic Steam Reforming. **Catal. Sci. Technol**, v. 5, p. 1-117, Berlin: Springer, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. **Catal. Today**, v. 18, p. 305-324, dez. 1993.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in perspective. **Catal. Today**, v. 71, p. 243-247, jan. 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; HANSEN, B. J. H. CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals. **J. Catal**, v. 144, p. 38-49, nov. 1993.

RUCKENSTEIN, E.; HUL, Y. H. Methane partial oxidation over NiO MgO solid solution catalysts. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 183, p. 85-92, jul. 1999.

SACHÉ, E. L. *et al.* Ni stabilised on inorganic complex structures: superior catalysts for chemical CO₂ recycling via dry reforming of methane. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 236, p. 458-465, nov. 2018.

SANTOS, L. T. *et al.* Mechanistic insights of CO₂-coke reaction during the regeneration step of the fluid cracking catalyst. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 336, p. 40-47, mar. 2008.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação na Engenharia Química: teoria e exercícios**, 3 ed. Rio de Janeiro: Synergia: COPPE/UFRJ. 2017

- SCHMAL, M.; TONIOLO, F. S.; KOZONOE, C. Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO₂. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 568, p. 23-42, nov. 2018.
- SENGODAN, S. *et al.* Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, p. 761-780, fev. 2018.
- SEO, J. G. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel-alumina aerogel catalyst. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 35, p. 6738-6746, jul. 2010.
- SEO, J. G. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel-alumina xerogel catalysts: effect of nickel content. **Chem. Eng. J.**, v. 141, p. 298-304, jul. 2008.
- SHAMSKAR, F. R.; REZAEI, M.; MESHKANI, F. The influence of Ni loading on the activity and coke formation of ultrasound-assisted co-precipitated Ni-Al₂O₃ nanocatalyst in dry reforming of methane. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 42, p. 4155-4164, fev. 2017.
- SONG, J. H. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over mesoporous Ni-Sr-Al₂O₃-ZrO₂ aerogel catalyst. **Appl. Catal. A: Chem.**, v. 424, p. 342-350, dez. 2016.
- STROUD, T. *et al.* Chemical CO₂ recycling via dry and bi reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₃-Al₂O₃ catalysts. **Appl. Catal. B: Environ.**, v. 224, p. 125-135, 2018.
- SUN, L. *et al.* Effects of Y₂O₃-modification to Ni/γ-Al₂O₃ catalysts on autothermal reforming of methane with CO₂ to syngas. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 38, p. 1892-1900, fev. 2013.
- SWAAN, H. M. *et al.* Deactivation of supported nickel catalysts during the reforming of methane by carbon dioxide. **Catal. Today**, v. 21, p. 571-578, dez. 1994.
- SWIRK, K. *et al.* Syngas production from dry methane reforming over yttrium-promoted nickel-KIT-6 catalysts. **Int. J. Hydrogen Energy**, in press, corrected proof, mar. 2018.

SWIRK, K. *et al.* Yttrium promoted Ni-based double-layered hydroxides for dry methane. **J. CO₂ Utilization**, v. 27, p. 247-258, out. 2018.

TAN, Z.; AI, P. CO₂ reforming of biogas to obtain synthesis gas using non-thermal plasma. **J. Energy Inst.**, v. 90, p. 864-874, dez. 2017.

TRIMM, D. L. Catalysts for control of coking during steam reforming. **Catal. Today**, v. 49, p. 3-10, fev. 1999.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimization during steam reforming. **Catal. Today**, v. 37, p. 233-238, ago. 1997.

TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**. 2 ed. London: Mason Publishing. 1997.

UGARTE, P. *et al.* Dry reforming of biogas in fluidized bed: Process intensification. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 42, p. 13589-13597, mai. 2017.

United States Geological Survey. **Commodity nickel**. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/nickel/mcs-2018-nicke.pdf>>. Acesso em: 15/11/2018.

USMAN, M.; DAUD, W. M. A. W.; ABBAS, H. F. Dry reforming of methane. Influence of process parameters - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 710-744, abr. 2015.

VASCONCELOS, B. R. *et al.* Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catal. Today**, v. 310, p. 107-115, jul. 2018.

VICENTE, J. *et al.* Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in fluidized bed reactor. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 39, p. 12586-12596, ago. 2014.

WANG, C. *et al.* Template-free preparation of bimetallic mesoporous Ni-Co-CaO-ZrO₂ catalysts and their synergetic effect in dry reforming of methane. **Catal. Today**, v. 281, p. 268-275, mar. 2017.

WANG, S.; LU, G.Q. A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, p. 2615-2625, mai. 1999.

WANG, S.; LU, G.Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of nickel precursor. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 169, p. 271-280, mai. 1998.

WANG, Y. *et al.* Evaluation of Ni/Y₂O₃/Al₂O₃ catalysts for hydrogen production by autothermal reforming of methane. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 39, p. 10971-10979, jul. 2014.

WANG, Y. *et al.* Highly active and stable Rh/MgO-Al₂O₃ catalysts for methane steam reforming. **Catal. Today**, v. 98, p. 575-581, dez. 2004.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. **Appl. Microbiol. and Biotechnol.**, v. 85, p. 849-860, jan. 2010.

WOLFBEISSER, A. *et al.* Methane dry reforming over ceria-zirconia supported Ni catalysts. **Catal. Today**, v. 277, p. 234-245, nov. 2016.

YANG, T. Promotion effect between Ni and Co aerogel catalysts in CH₄ reforming with CO₂ and O₂. **J. CO₂ Utilization**, v. 16, p. 130-137, dez. 2016.

YOO, J. *et al.* Hydrogen production by tri-reforming of methane over nickel-alumina aerogel catalyst. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 410, p. 74-80, dez. 2015.

YU, D. *et al.* Biogas production and methanogenic archaeal community in mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion process. **J. Environ. Managemen.**, v. 143, p. 54-60, out. 2014.

ZHANG, R. J. *et al.* Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. **J. Fuel Chem. Technol.**, v. 43, p. 1359-1365, nov. 2015.

APENDICE A - Desvio padrão da produção de gás de síntese e coque

O desvio padrão (σ) da produção de gás de síntese e coque nas diferentes temperaturas das reações de reforma de biogás foi calculado conforme a Equação 16. As medidas em triplicata foram realizadas para o catalisador de referência NiAl.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (M_i - \bar{M})^2}{n}} \quad (16)$$

Em que: n é o número total de medidas, M_i é uma medida específica e \bar{M} é a média das medidas.

Os valores obtidos de desvio padrão para produção de H₂, CO e coque são apresentados nas Tabelas 19, 20 e 21, respectivamente.

Tabela 19 - Desvio padrão da produção de H₂ após 5 h das reações de reforma de biogás utilizando o catalisador NiAl.

T (°C)	M_1 μmol/g _{cat}	M_2 μmol/g _{cat}	M_3 μmol/g _{cat}	\bar{M} μmol/g _{cat}	σ μmol/g _{cat}
500	11,362	11,370	11,359	11,364	0,005
600	16,017	16,016	16,022	16,019	0,003
700	16,385	16,390	16,389	16,388	0,002
800	15,837	15,840	15,835	15,837	0,002

Tabela 20 - Desvio padrão da produção de CO após 5 h das reações de reforma de biogás utilizando o catalisador NiAl.

T (°C)	M_1 μmol/g _{cat}	M_2 μmol/g _{cat}	M_3 μmol/g _{cat}	\bar{M} μmol/g _{cat}	σ μmol/g _{cat}
500	9,341	9,336	9,350	9,342	0,006
600	14,571	14,580	14,568	14,573	0,005
700	17,436	17,438	17,430	17,434	0,003
800	21,978	21,984	21,980	21,981	0,002

Tabela 21 - Desvio padrão de coque após 5 h das reações de reforma de biogás utilizando o catalisador NiAl.

T (°C)	M_1 (mg)	M_2 (mg)	M_3 (mg)	\bar{M} (mg)	σ (mg)
500	37,31	37,36	37,28	37,31	0,03
600	14,79	14,87	14,81	14,82	0,03
700	3,47	3,51	3,46	3,48	0,02
800	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

APENDICE B - Imagens de MEV para NiAl e NiY2.5Al após reforma de biogás

Figura 39 - Imagens de MEV do catalisador NiAl após as reações de reforma de biogás a 500 °C (A); 600 °C (B); 700 °C (C) e 800 °C (D) nas escalas de 10 μm (1), 5 μm (2) e 2 μm (3).

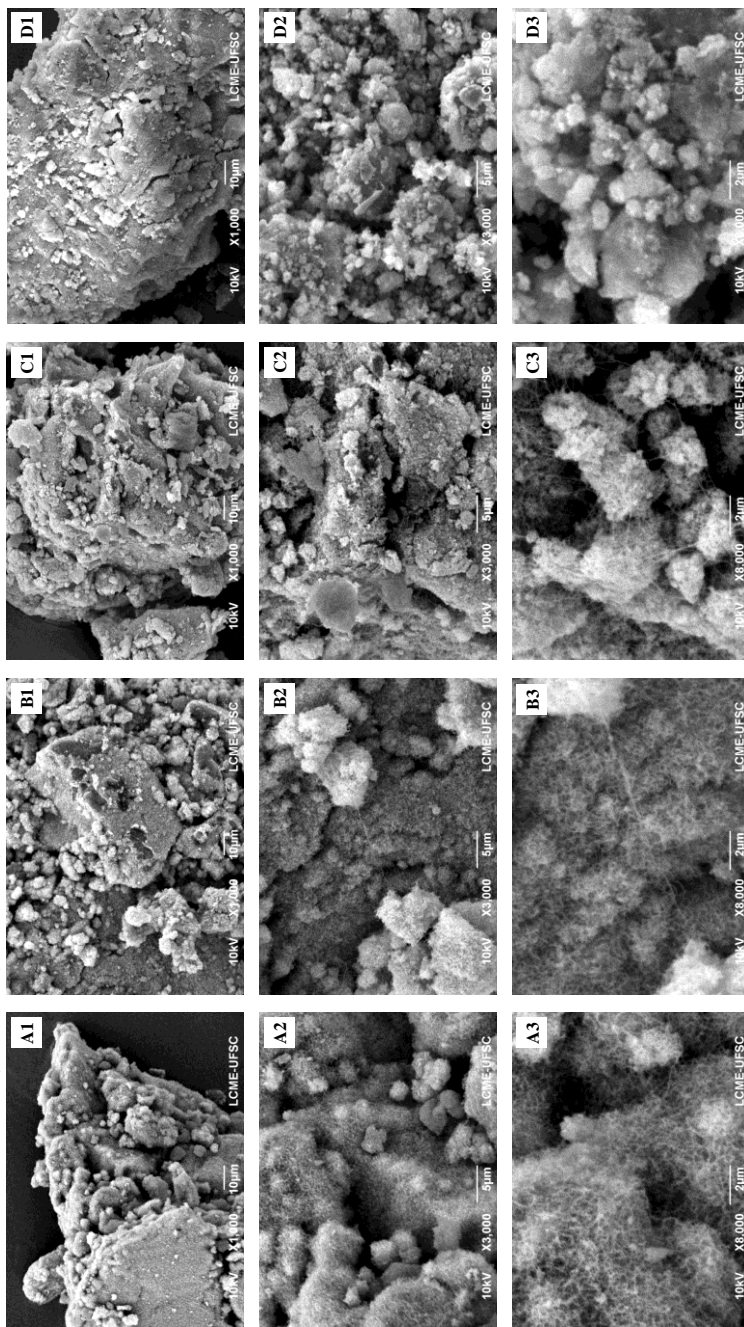
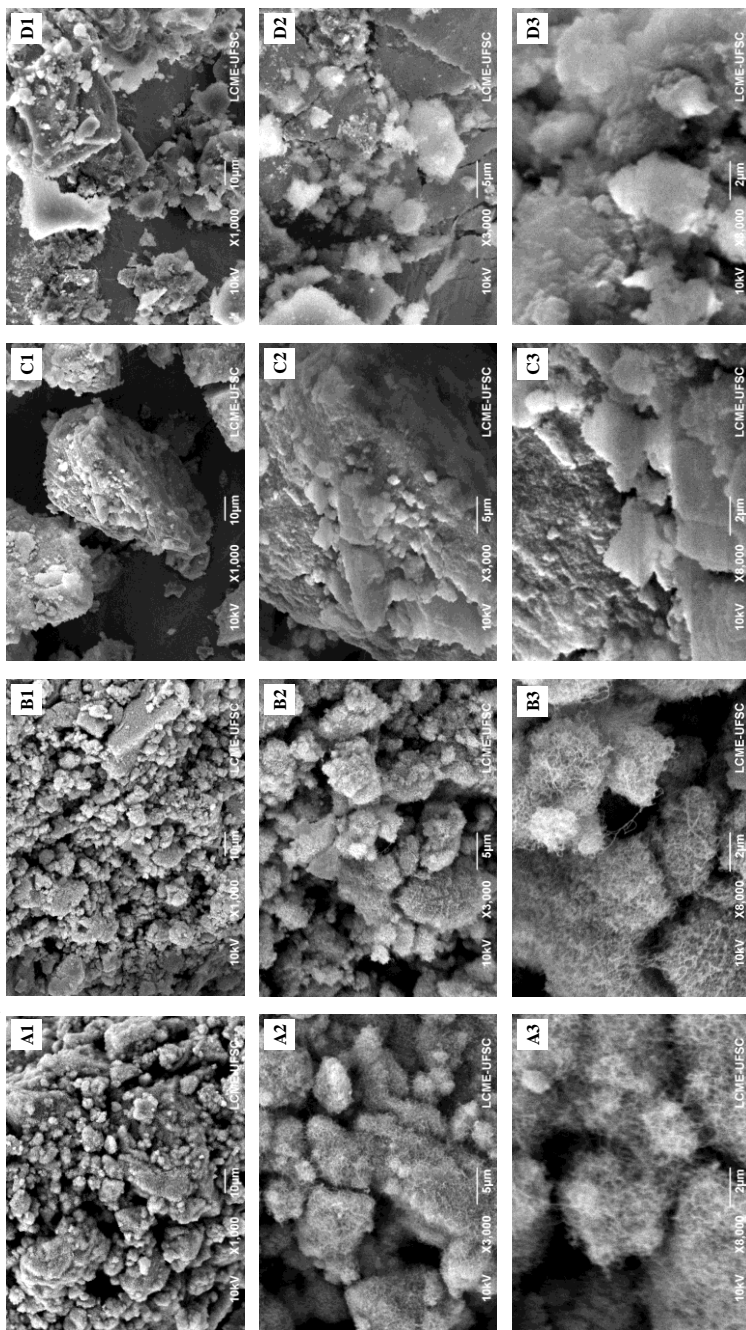


Figura 40 – Imagens de MEV do catalisador NiY2.5Al após as reações de reforma de biogás a 500 °C (A); 600 °C (B); 700 °C (C) e 800 °C (D) nas escalas de 10 μm (1), 5 μm (2) e 2 μm (3).



APENDICE C - Produção de gás de síntese nos ciclos de regeneração com CO₂ para NiY2.5Al

Figura 41 - Perfil da produção de gás de síntese nos ciclos de regeneração com CO₂ a 700 °C utilizando o catalisador NiY2.5Al.

