

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LÍGIA GOMES OLIVEIRA

REFORMA A SECO DO BIOGÁS PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE EM
UNIDADE PILOTO UTILIZANDO CATALISADORES Ni/Si-MCM-41



PALOTINA

2021

LÍGIA GOMES OLIVEIRA

REFORMA A SECO DO BIOGÁS PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE EM
UNIDADE PILOTO UTILIZANDO CATALISADORES Ni/Si-MCM-41

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Bioenergia, no Curso
de Pós-Graduação em Bioenergia, Setor de Palotina, da
Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Helton José Alves
Co-Orientador: Prof. Dr. Ricardo José Ferracin

PALOTINA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

O48 Oliveira, Lúgia Gomes
Reforma a seco do biogás para obtenção de hidrogênio verde
em unidade piloto utilizando catalisadores Ni/Si-MCM-41
/ Lúgia Gomes Oliveira – Palotina, 2021.
100 f.

Orientador: Helton José alves
Coorientador: Ricardo José Ferracin
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná,
Setor Palotina, Programa de Pós-graduação em Bioenergia.

1. Energias renováveis. 2. Fontes alternativas. 3. Bioenergia.
4. Biocombustível. I. Alves, Helton José. II. Ferracin, Ricardo
José. III. Universidade Federal do Paraná. IV. Título.

CDU 620.9

Ficha catalográfica elaborada por Liliâne Cristina Soares Sousa – CRB 9/1736



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR PALOTINA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO BIOENERGIA - UEL -
UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR -
40002012041P8

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em BIOENERGIA - UEL - UEM - UEPG - UNICENTRO - UNIOESTE - UFPR da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **LÍGIA GOMES OLIVEIRA** intitulada: **REFORMA A SECO DO BIOGÁS PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO VERDE EM UNIDADE PILOTO UTILIZANDO CATALISADORES Ni/Si-MCM-41**, sob orientação do Prof. Dr. HELTON JOSE ALVES, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Palotina, 04 de Março de 2021.

Assinatura Eletrônica

08/03/2021 11:53:25.0

HELTON JOSE ALVES

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

08/03/2021 14:18:20.0

JOEL GUSTAVO TELEKEN

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

08/03/2021 14:56:34.0

CARLOS EDUARDO BORBA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ)

Rua Pioneiro, 2153 - Palotina - Paraná - Brasil

CEP 85950-000 - Tel: (44) 3211-8529 - E-mail: ppgbioenergiaufpr@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 81103

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 81103

Aos meus pais (em memória), irmãos e
sobrinhos por todo amor e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que me concedeu a vida, força e equilíbrio para seguir firme nessa jornada.

Aos meus pais Marieta (em memória) e Sisínio (em memória) pelo amor, incentivo, dedicação e apoio durante os anos em que estiveram comigo e me ensinaram o valor do conhecimento.

Aos meus irmãos Sisania, Inajara, Lília, Reinaldo, Moacir e Siomara, pela parceria e amizade.

Ao meu orientador, Professor Dr. Helton José Alves, pela orientação, incentivo, confiança e ensinamentos valiosos.

Ao meu coorientador, Professor Dr. Ricardo José Ferracin, pela parceria e apoio do Parque Tecnológico Itaipu – FPTI.

À UNIOESTE de Toledo, pela ajuda com a realização das análises

Ao técnico de laboratório e amigo, Lázaro Jose Gasparrini, por sua dedicação, ensinamentos e conselhos.

Ao Marcos Polinarski, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Bruna Machado pela troca de conhecimentos, amizade e parceria durante os experimentos.

Aos amigos do Laboratório de Materiais e Energias renováveis pela parceria e amizade.

Aos Professores Ryuichi Watanabe (em memória) e Roberta Romero que me ensinaram o valor da pesquisa e me apoiaram durante todo processo seletivo.

Aos meus amigos de infância e da vida pela amizade e compreensão por minha ausência durante essa jornada.

Aos amigos do grupo “Luluzinha” pelos momentos felizes e de descontração.

À Eliane Soares por sua amizade e companhia durante os dias difíceis da pandemia da COVID-19.

Aos colegas de mestrado, que mais que colegas, se tornaram amigos e integrantes do grupo “Casos de Família” e em especial ao meu amigo Sérgio Vitor pela paciência e troca de conhecimentos.

À Companhia Paranaense de Energia (COPEL), pelo apoio financeiro e bolsa de estudos.

A todos que contribuíram diretamente e indiretamente para realização deste trabalho. Muito Obrigada!

*“...por tudo o que surgir em seu
caminho, fique grato.”
- Osho*

RESUMO

A obtenção de gás de síntese (H_2 e CO) por meio da reforma a seco (RS) do biogás envolve a conversão de dois gases de efeito estufa (CH_4 e CO_2) e exige elevadas temperaturas ($650\text{ }^{\circ}C$ a $850\text{ }^{\circ}C$), pressão atmosférica e ação de um catalisador. O desenvolvimento de catalisadores ideais para a RS busca sanar problemas como a desativação causada pela formação de coque e por processo de sinterização. Diante disso, foram sintetizados catalisadores de Ni suportados com sílica do tipo MCM-41, apresentando excelente desempenho na conversão do biogás sintético em hidrogênio verde. Para este trabalho foi construída uma unidade piloto e a sua operação foi avaliada em tempos reacionais prolongados de 17, 24 e 90 horas, bem como, a atividade do catalisador foi conhecida na RS, quando submetido a processos de desativação induzida, regeneração e reuso durante a reação de 90 h. As variáveis reacionais estudadas foram: composição volumétrica de entrada do gás ($40\%CH_4:60\%CO_2$; $50\%CH_4:50\%CO_2$; $60\%CH_4:40\%CO_2$ e $70\%CH_4:30\%CO_2$), teor metálico (5%, 10% e 20%), temperatura (700 , 750 e $800\text{ }^{\circ}C$), granulometria ($212-355\text{ }\mu m$; $355-500\text{ }\mu m$ e $500-710\text{ }\mu m$) e vazões (684 L h^{-1} , 1296 L h^{-1} e 2844 L h^{-1}). Pressão atmosférica e massa de catalisador granulado de 3 g, sendo esses dois últimos parâmetros fixos. Os resultados apontaram que o catalisador com teor metálico de 20% e composições de entrada de $50\%CH_4:50\%CO_2$ e $60\%CH_4:40\%CO_2$, foram que mais favoreceram a conversão dos gases, em torno de 98%. As variações de vazão e as distintas faixas granulométricas testadas apontaram que não ocasionaram problemas ao catalisador, relacionados com a transferência de massa e a cinética da reação, já que o desempenho foi estável. Os catalisadores foram caracterizados antes e depois das reações pelas técnicas de ATG, BET, DRX, MEV e EDS. As análises de DRX, MEV e ATG, realizadas nos catalisadores usados na reação, indicaram baixa formação de coque nas reações de 17, 24 e 90 horas, sendo a maior porcentagem de perda de massa registrada na análise de ATG, no catalisador com 20% de Ni, submetido a 24 horas de reação, uma vez que o processo de regeneração catalítica aplicado durante a reação de 90 horas foi eficiente reduzindo esse problema. A unidade piloto apresentou-se muito estável frente as perturbações realizadas envolvendo as variáveis reacionais, e, permitiu avaliar o comportamento do catalisador em condições adversas como aumento de vazão e desativação induzida, obtendo excelente desempenho.

Palavras-chave: Energias renováveis, fontes alternativas, bioenergia, biocombustíveis.

ABSTRACT

Obtaining syngas (H_2 and CO) by dry reforming of biogas (DR) involves the conversion of two greenhouse gases (CH_4 and CO_2) and requires high temperatures ($650\text{ }^{\circ}C$ to $850\text{ }^{\circ}C$), atmospheric pressure and catalytic action. The development of ideal catalysts for a DR seeks to solve problems such as deactivation caused by the formation of coke and by the sintering process. In view of this, Ni catalysts supported with MCM-41-type silica were synthesized, showing an excellent performance in the conversion of synthetic biogas into green hydrogen. For this work, a pilot unit was built and its performance was evaluated in prolonged reaction times of 17, 24 and 90 hours, as well as, the activity of the catalyst was known in DR, when subjected to processes of induced deactivation, regeneration and reuse during the 90 h reaction. The studied reaction variables were: volumetric composition of inlet gas ($40\%CH_4:60\%CO_2$; $50\%CH_4:50\%CO_2$; $60\%CH_4:40\%CO_2$ and $70\%CH_4:30\%CO_2$), metallic content (5%, 10% and 20%), temperature (700 , 750 and $800\text{ }^{\circ}C$), granulometry ($212\text{--}355\text{ }\mu m$; $355\text{--}500\text{ }\mu m$ and $500\text{--}710\text{ }\mu m$), and flow rates (684 L h^{-1} , 1296 L h^{-1} and 2844 L h^{-1}). Atmospheric pressure and granular catalyst mass of 3 g, with the latter two parameters being fixed. The results indicated that the catalyst with the 20% metallic content and the inlet compositions of $50\%CH_4:50\%CO_2$ and $60\%CH_4:40\%CO_2$, were the most favorable for gas conversion, around 98%. The flow rate variations and the different particle size ranges tested did not cause problems to the catalyst related to mass transfer and reaction kinetics, since the performance was stable. The catalysts were characterized before and after the reactions by ATG, BET, XRD, SEM and EDS techniques. The DRX, MEV and ATG analyses, performed on the catalysts used in the reaction, indicated low coke formation in the 17, 24 and 90 hour reactions, with the highest percentage of mass loss recorded in the ATG analysis, for the catalyst with 20% Ni, subjected to 24 hours of reaction, since the catalytic regeneration process applied during the 90-hour reaction was efficient in reducing this problem. The pilot unit was very stable in the face of the perturbations involving the reaction variables, and allowed the evaluation of the catalyst behavior in adverse conditions, obtaining excellent performance.

Key-words: Renewable energies, alternative sources, bioenergy, biofuels.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DIAGRAMA DAS ETAPAS DA DIGESTÃO ANAERÓBIA PARA PRODUÇÃO DO BIOGÁS.....	22
FIGURA 2 – ALTERNATIVAS PARA USO DO GÁS DE SÍNTESE	25
FIGURA 3 - ROTAS POSSÍVEIS PARA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DO HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO.	27
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NÍQUEL NO SUPORTE MCM-41_TEOS.....	35
FIGURA 5 - ESQUEMA DO PROCESSO DRM COM O CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$	36
FIGURA 6 - ESTRUTURA MCM-41	37
FIGURA 7 - AMOSTRAS DE CATALISADORES DA RS EXPOSTAS AS DIFERENTES CONDIÇÕES: (a) 700 °C SEM H_2S NO GÁS DE ENTRADA; (b) A 800 °C SEM H_2S ; (c) 800 °C COM 5 PPM DE H_2S NO GÁS DE ENTRADA; (d) 800 °C COM 10 PPM DE H_2S NO GÁS DE ENTRADA.	40
FIGURA 8 FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO SUPORTE, IMPREGNAÇÃO, PELETIZAÇÃO E SELEÇÃO DOS GRÂNULOS.....	43
FIGURA 9 – MOLDE	45
FIGURA 10 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO.....	47
FIGURA 11 - ESQUEMA DA UNIDADE PILOTO PARA CONVERSÃO DO BIOGÁS EM GÁS DE SÍNTESE	50
FIGURA 12 - a) REATOR ESCALA PILO; b) CATALISADOR PELETIZADO/GRANULADO	50
FIGURA 13- FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS	53
FIGURA 14 - AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA	54
FIGURA 15 - CONVERSÃO DE a) CH_4 E b) CO_2 . CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, (Q2) 1296 L h^{-1} , (G2) $355\text{-}500\mu\text{m}$	57
FIGURA 16 – SELETIVIDADE DOS CATALISADORES: a) H_2 e b) CO . CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h^{-1} , $355\text{-}500\mu\text{m}$	58
FIGURA 17 - FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS GASOSOS: a) 5%Ni-Si-MCM-41; b) 10%Ni-Si-MCM-41 e c) 20%Ni-Si-MCM-41. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h^{-1} , $355\text{-}500 \mu\text{m}$	60

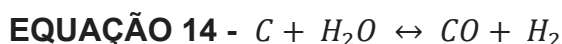
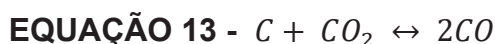
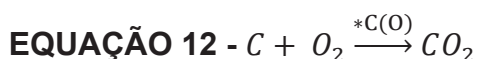
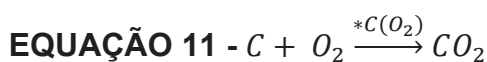
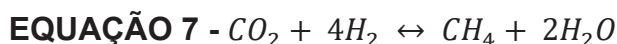
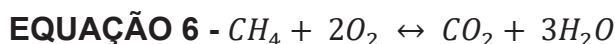
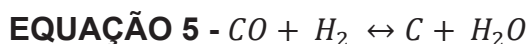
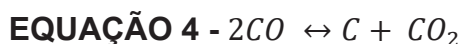
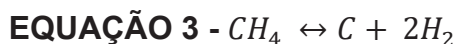
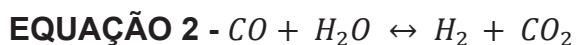
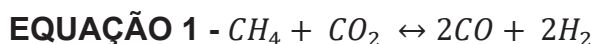
FIGURA 18 - RAZÃO MOLAR $H_2:CO$ DOS PRODUTOS REACIONAIS OBTIDA NOS TESTES CATALÍTICOS. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h ⁻¹ , 355-500µm.	61
FIGURA 19 - CONVERSÃO (CH_4 E CO_2); E FRAÇÃO MOLAR DOS GASES MEDIANTE DIFERENTES TEMPERATURAS. CONDIÇÕES REACIONAIS: 1296 L h ⁻¹ , 355-500µm.	62
FIGURA 20 - CONVERSÃO (CH_4 E CO_2) DOS GASES: MEDIANTE DIFERENTES GRANULOMETRIAS: a) G1; b) G2 e c) G3. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800° C e 1296 L h ⁻¹	64
FIGURA 21 - FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS GASOSOS MEDIANTE DIFERENTES GRANULOMETRIAS: a) G1; b) G2 e c) G3.....	65
FIGURA 22 - CONVERSÃO (CH_4 E CO_2) E FRAÇÃO MOLAR DOS GASES MEDIANTE DIFERENTES VAZÕES DOS GASES MEDIANTE DIFERENTES VAZÕES: 684 L h ⁻¹ ; 1296 L h ⁻¹ ; 2844 L h ⁻¹ . CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C e 355-500 µm.	66
FIGURA 23 - a) CONVERSÃO E b) FRAÇÃO MOLAR DOS GASES NOS ENSAIO DE ESTABILIDADE (17 HORAS) COM O CATALISADOR 20%Ni-Si-MCM-41. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h ⁻¹ , 355-500µm.	68
FIGURA 24 – a) CONVERSÃO E b) FRAÇÃO MOLAR DOS GASES OBTIDOS NOS TESTES CATALÍTICOS (24 HORAS) COM O CATALISADOR 20%Ni- Si-MCM-41. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h ⁻¹ , 355-500µm.	69
FIGURA 25 - CONVERSÃO DOS GASES DURANTE A REAÇÃO DE REGENERAÇÃO	72
FIGURA 26 - FRAÇÃO MOLAR DOS GASOS DURANTE A REAÇÃO DE REGENERAÇÃO	73
FIGURA 27 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 PARA OS CATALISADORES GRANULADOS: A) 5%Ni/Si-MCM-41_TEOS, B) 10%Ni/Si-MCM-41_TEOS E C) 20%Ni/Si-MCM-41	75
FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS (DV(LOGD)CM3G-1) NOS CATALISADORES.: a) 5%Ni/Si-MCM-41, b) 10%Ni/Si-MCM-41 e c) 20%Ni/Si-MCM-41	76
FIGURA 29 - DRX DOS CATALISADORES DE 20% ANTES DA REAÇÃO, APÓS AS REAÇÕES (4 HORAS) E APÓS A REAÇÃO 17 H.....	77

FIGURA 30 - MICROGRAFIAS DOS CATALISADORES ANTES DA REAÇÃO. a) 5%Ni/Si-MCM-41 b) 10%Ni/Si-MCM-41	78
FIGURA 31 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADOR 20% Ni/Si-MCM-41 ANTES DA REAÇÃO.....	79
FIGURA 32 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES DEPOIS DA REAÇÃO (4 HORAS), SENDO: a) 5%Ni/Si-MCM-41 b) 10%Ni/Si-MCM-41	80
FIGURA 33 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (4 HORAS)	81
FIGURA 34 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (17 HORAS)	82
FIGURA 35 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (24 HORAS)	83
FIGURA 36 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (90 HORAS).	84
FIGURA 37 - ATG DOS CATALISADORES DE 20% APÓS AS REAÇÕES DE 4, 17, 24 E 90 HORAS.	86

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS <i>IN NATURA</i>	23
TABELA 2 - PODER CALORÍFICO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS	26
TABELA 3 - PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVENDO A REFORMA A SECO DO BIOGÁS.....	30
TABELA 4 - ESTUDOS ENVOLVENDO A REFORMA A SECO DO BIOGÁS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	32
TABELA 5 VARIÁVEIS REACIONAIS.....	52
TABELA 6 - COMPOSIÇÕES DOS GASES DE ENTRADA (BIOGÁS SINTÉTICO).52	
TABELA 7 - FRAÇÃO MOLAR DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA PADRÃO	54
TABELA 8 CICLOS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE REGENERAÇÃO <i>IN SITU</i> DO CATALISADOR E REAÇÃO PROLONGADA.....	71
TABELA 9 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES GRANULADOS COM TEORES DE NÍQUEL 5, 10 E 20.....	76
TABELA 10 - EDS DOS CATALISADORES PRÉ E PÓS REAÇÃO	85

LISTA DE EQUAÇÕES



EQUAÇÃO 15 - $m_{sal} = \frac{\%met * msup * MMsal}{MMmet * (100 - \%met)}$

EQUAÇÃO 16 - $\%CH_4 (conversão) = \frac{\eta_{CH_4 inicial} - \eta_{CH_4 final}}{\eta_{CH_4 inicial}} \times 100$

EQUAÇÃO 17 - $\%CO_2 (conversão) = \frac{\eta_{CO_2 inicial} - \eta_{CO_2 final}}{\eta_{CO_2 inicial}} \times 100$

EQUAÇÃO 18 - $S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{produtos}} .100$

EQUAÇÃO 19 - $S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{produtos}} .100$

EQUAÇÃO 20 - Razao molar $\frac{H_2}{CO} = \frac{\eta_{H_2 produzido}}{\eta_{CO Produzido}}$

EQUAÇÃO 21 - $F_i = \frac{\eta_{i saída}}{(\eta_{CH_4} + \eta_{CO_2} + \eta_{H_2} + \eta_{CO}) saída}$

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	- Análise Termogravimétrica
ANP	- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BET	- Brunauer-Emmett-Teller
BJH	- Barret-Joyer-Halenda
DRX	- Difractometria de raios X
EPE	- Empresa de Pesquisa Energética
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
RS	- Reforma a seco
TEOS	- Tetraetilortosilicato
TG	- Termogravimetria
TPO	- Oxidação por temperatura programada
VHSV	- Volumetric hour space velocity

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1.1	Objetivo Geral.....	19
2.1.2	Objetivos Específicos	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS.....	20
3.2	BIOGÁS.....	21
3.3	GÁS DE SÍNTESE.....	23
3.3.1	O Hidrogênio como vetor energético	25
3.4	SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	28
3.5	REFORMA A SECO DO BIOGÁS	29
3.5.1	CATALISADORES Ni/Si-MCM-41	33
3.5.2	SUPORTE CATALÍTICO MESOPOROSO (Si-MCM-41).....	37
3.5.3	Desativação de catalisadores na reforma a seco do biogás.....	38
3.5.4	Regeneração de catalisadores heterogêneos	41
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	PREPARO DOS CATALISADORES	43
4.1.1	Impregnação úmida do metal no suporte	43
4.1.2	Calcinação dos catalisadores	44
4.1.3	Peletização/Granulação e seleção granulométrica.....	44
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	46
4.2.1	Fisissorção de Nitrogênio BET	46
4.2.2	Difratometria de raios X (DRX)	47
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)	48
4.2.4	Análise termogravimétrica (ATG).....	48
4.3	ENSAIOS CATALÍTICOS	49
4.3.1	Reator de reforma a seco do biogás sintético em escala piloto.....	49
4.3.2	Ativação do catalisador.....	51
4.3.3	Ensaio reacional de reforma a seco do biogás sintético para avaliar o desempenho da unidade piloto e dos catalisadores Ni/MCM-41.....	51
4.3.4	Coleta dos gases.....	53

4.3.5	Análise dos produtos gasosos	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1	TESTES CATALÍTICOS	56
5.1.1	VARIAÇÃO DOS TEORES DE Ni	56
5.1.1.1	Conversão CH ₄ e CO ₂	56
5.1.1.2	Seletividade dos gases H ₂ e CO (%)	58
5.1.1.3	Fração molar dos produtos gasosos.....	59
5.1.1.4	Razão molar H ₂ :CO	60
5.1.2	VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DA REAÇÃO	62
5.1.3	VARIAÇÃO DA GRANULOMETRIA DO CATALISADOR	63
5.1.4	VARIAÇÃO DA VAZÃO DOS GASES DE ENTRADA	66
5.2	ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR.....	67
5.3	REGENERAÇÃO DO CATALISADOR <i>IN SITU</i>	70
5.4	RELEVÂNCIA DAS VARIÁVEIS ESTUDADAS	73
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	75
5.5.1	Fisissorção de N ₂	75
5.5.2	Difratometria de Raios X.....	77
5.5.3	Microscopia de Varredura (MEV) e Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS).....	78
5.5.4	Análise Termogravimétrica (análise de coque).....	85
6	CONCLUSÕES	87
7	TRABALHOS FUTUROS	88
8	REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

O biogás é uma mistura gasosa proveniente da decomposição da matéria orgânica e sua composição é formada, em maior quantidade, por metano e dióxido de carbono. Atualmente o biogás tem sido utilizado nos processos de cogeração de energia, através da sua queima. Uma alternativa para agregar valor ao biogás é a sua reforma a seco, processo catalítico e endotérmico no qual o produto é o gás de síntese, uma mistura gasosa composta por hidrogênio (H_2), que possui um alto poder calorífico, e o monóxido de carbono (CO). O gás de síntese pode ser obtido a partir de matérias primas ricas em hidrocarbonetos como carvão e gás natural, ou pela rota da biomassa, como é o caso do biogás (ALVES et al., 2013; RATHOD e BHALE, 2014), envolvendo principalmente os processos de gaseificação ou de reforma catalítica (ANDERSSON, R., 2015).

A reforma a seco (RS) do biogás utiliza de gases causadores de efeito estufa tornando-a uma forma atrativa para geração de energia menos poluente. Por outro lado, em decorrência do processo acontecer em altas temperaturas, entre 600 e 900 °C, portanto, existe a necessidade de catalisadores seletivos e de alta resistência. Além do mais, as temperaturas exigidas pela RS, pode provocar, na maioria das vezes, o surgimento de reações paralelas e/ou envenenamento do catalisador, formando carbono na superfície do mesmo (coque) (ZHANG et al., 2015; SCHWENGBER et al., 2016).

Deste modo, a viabilidade da reação requer catalisadores seletivos e resistentes a agentes causadores de desativação e envenenamento, o que exige o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes, estáveis e de baixo custo (ALVES et al., 2013; CHEN et al., 2015). A obtenção do H_2 via reforma do biogás, pode ser uma alternativa promissora para geração de energia limpa com elevada eficiência, principalmente, porque o hidrogênio verde pode ser empregado em células a combustível, produzindo apenas água como subproduto (ABE et al., 2019; RATHOD e BHALE 2014).

Diante o exposto, em trabalho anterior realizado no laboratório de materiais e energias renováveis (LABMATER) da UFPR/Setor Palotina, foram desenvolvidos catalisadores de Ni suportado com sílica mesoporosa do tipo MCM-41 que possui alta resistência e seletividade. O estudo variou a carga nominal de Ni em 10, 20 e 50 % (m/m) e os catalisadores foram nomeados como Ni/Si-MCM-41 (AGUIAR et al., 2019).

No presente trabalho foi construída uma unidade piloto, para aumento da escala no uso do catalisador e maior produção de hidrogênio. Para isso, baseando-se no trabalho desenvolvido por Aguiar et al. (2019) novos intervalos e variáveis foram estudadas: teor de Ni, granulometria do catalisador, composição do biogás, temperatura e tempo reacional, velocidade espacial e estabilidade em reações prolongadas. Poucas iniciativas são conhecidas envolvendo o aumento de escala na reforma a seco do biogás, portanto, este trabalho se destaca por buscar conhecer melhor o efeito das variáveis envolvidas no processo quando há o aumento de escala, além de contribuir com a geração de informações importantes que podem subsidiar um futuro projeto envolvendo novo aumento de escala.

O presente trabalho representa um avanço no desenvolvimento da tecnologia para produção descentralizada do H_2 no Brasil, uma vez que esta pesquisa pode popularizar o uso do hidrogênio como combustível e reduzir custos com transportes, tendo em vista que este é um dos itens que mais pesam sobre o preço final do produto, ademais, o presente estudo valoriza a produção do hidrogênio verde, além da utilização do hidrogênio como produto mais nobre, a diversificação do uso do biogás para sua obtenção também é enaltecida pela pesquisa, provocando a junção de fontes alternativas de maneira que o enfoque nesses combustíveis gasosos sejam atraídos.

2 OBJETIVOS

2.1.1 Objetivo Geral

Determinar as melhores condições reacionais para a produção de hidrogênio via reforma a seco do biogás sintético, em unidade piloto, bem como, avaliar o desempenho do catalisador Ni/Si-MCM-41, quanto à sua estabilidade quando submetido à ensaios prolongados.

2.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho foram:

- a) Construir unidade piloto para viabilizar o aumento de escala na reforma a seco do biogás sintético com relação ao volume de gás de síntese produzido, bem como, à quantidade de catalisador empregado no leito do reator;
- b) Avaliar desempenho da unidade piloto construída, em relação a sua operacionalidade, na reforma a seco do biogás, quando submetida às diversas variáveis operacionais (temperatura, tempo e vazão);
- c) Avaliar o efeito do teor metálico sobre o desempenho do catalisador no processo de conversão da reação, em diferentes composições dos gases de entrada (CH_4 e CO_2);
- d) Avaliar o efeito da granulometria do catalisador com relação ao tempo de reação, conversão dos gases e produção de gás de síntese;
- e) Avaliar a estabilidade funcional mecânica da unidade piloto e do catalisador empregado em tempos prolongados de reação;
- f) Avaliar a capacidade de regeneração do catalisador durante a própria reação, *in situ*, de forma a eliminar a formação de coque e aumentar sua estabilidade.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

A busca por meios alternativos de energias renováveis propicia grande oferta para pesquisa e desenvolvimento, pesquisadores em busca de possibilidades de melhorias ambientais e econômicas, com a finalidade de oferecer progresso no fornecimento energético de maneira sustentável. Para RATHOD e BHALE (2014), há um interesse crescente no desenvolvimento de fontes de energia que utilizem combustíveis renováveis e reduzam a emissão de poluentes. O uso das energias renováveis é uma alternativa que está em constante evolução DONG e SHIMADA, 2017).

Borges et al (2016, p. 28), acredita que o sucesso para o desenvolvimento crescente de energias renováveis dependerá exclusivamente de políticas globais de produção e comercialização em mercados domésticos e internacionais. Visando a segurança energética, é necessário tornar a implementação de novas energias atrativa, sendo importante a participação do governo por meio de incentivos fiscais.

Variabilidade e intermitência são as atuais definições, para as energias renováveis, mas deve-se pensar nessas fontes como uma oportunidade estratégica para depender menos do combustível fóssil e das grandes usinas hidrelétricas (BONDARIK, PILATTI e HORST, 2018, p. 680). É crucial que se invista em fontes alternativas para que se tenha oferta e demanda e segurança energética. É necessário descentralizar o setor de energia elétrica, pois aumentam a confiabilidade do sistema e qualidade da energia (DE MELO et al., 2018).

De acordo com os dados fornecidos pelo Balanço Energético Nacional (BEN, 2020) do ano base de 2019, fornecido pelo Ministério de Minas e Energia, 46,1% da oferta interna de energia do Brasil é gerada por energias renováveis como biomassa, carvão vegetal e hidráulica, além de outras como solar e eólica. A disposição dessas energias está associada ao tamanho do país e sua diversidade em relação a matéria prima, pois dependem da localização geográfica, das condições climáticas, e exigem grandes proporções de terra para instalações (BONDARIK, 2018).

A ANP (2018) define os biocombustíveis como todo combustível que é produto de biomassa renovável, como o etanol e o biodiesel, podendo atuar como substituintes parciais ou integrais de combustíveis fósseis na geração de energia. Recentemente

foi criada é a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio), constituída pela Lei nº 13.576/2017, com metas para descarbonização no setor de combustíveis e incentivo do aumento da produção e da participação de biocombustíveis na matriz energética de transportes do país. Desta maneira, o Brasil vem se tornando um país que busca desenvolvimento de fontes alternativas para obtenção de biocombustíveis, como a biomassa utilizada para produção de biogás, álcool e biodiesel (SILVA et al., 2016).

A Empresa de Pesquisa Energética – EPE (2016) apresentou dados significativos para o uso de biogás no setor energético, apontando as principais fontes de produção de biogás no país: aterros sanitários (51%), a indústria de alimentos e bebidas (25%), a suinocultura (14%) e o lodo de esgoto (6%). Outros resíduos como descarte de restaurantes, grama, dejetos da pecuária bovina e avícola e efluentes sanitários são insumos para produção de biogás em menor escala.

3.2 BIOGÁS

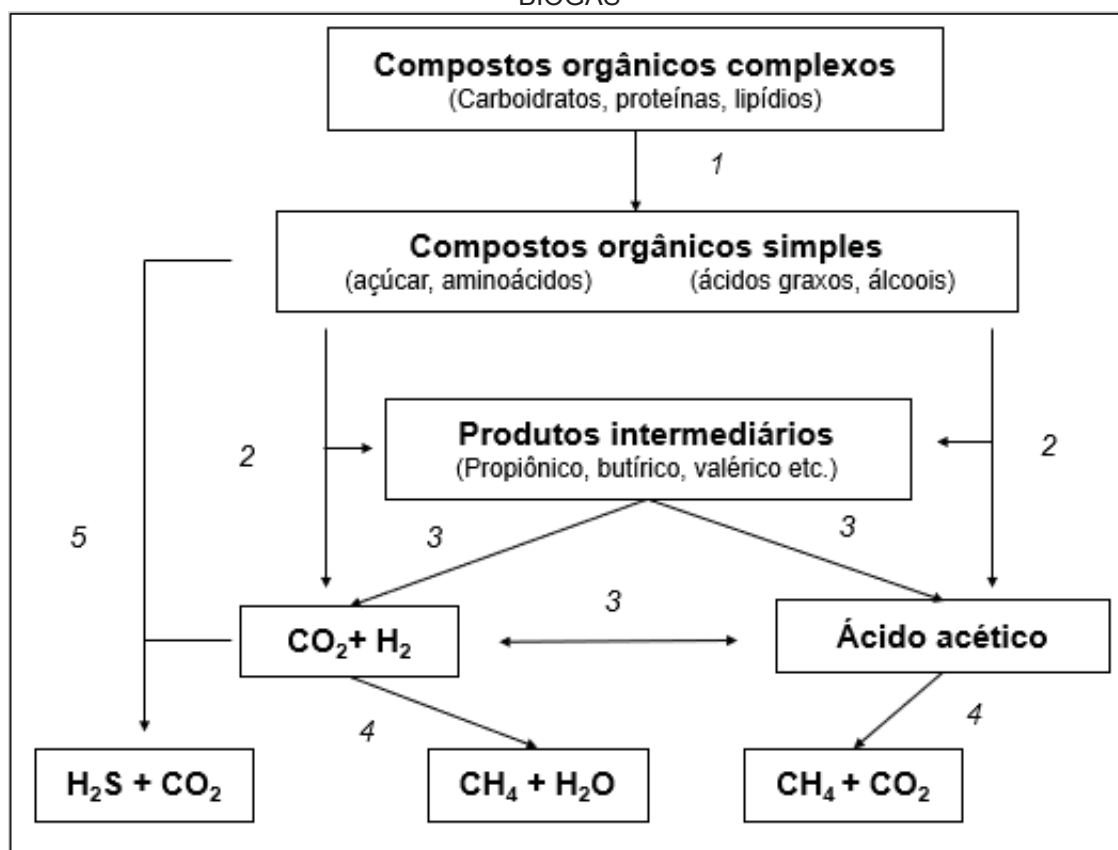
O Biogás e o biofertilizante são resultados da decomposição da matéria orgânica. O biogás, por sua vez, possui composição variada de acordo o tipo de material a ser degradado, porém, em sua grande maioria é composto por metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico. O biogás é um produto composto principalmente de metano e dióxido de carbono, associado a traços de outros gases, como sulfeto de hidrogênio, amônia, hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e vapor d'água (ROHSTOFFE, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE, 2010), como mostrados na TABELA 1. Sua geração se dá a partir de um processo de digestão sob condições anaeróbicas, cuja aplicação está emergindo rapidamente como um meio viável para fornecer geração contínua de energia (MAO et al., 2015 p. 541). A formação de biogás acontece através da atuação de microrganismos anaeróbios facultativos, processo conhecido como digestão anaeróbica da matéria orgânica e envolve quatro etapas principais, sendo estas: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (ZHANG, Q. et al., 2016)

A composição e o conteúdo energético do biogás podem sofrer variações a depender da natureza da biomassa empregada na sua obtenção e das condições do processo pelo qual a biomassa é transformada (YANG et al., 2014). A biomassa, também conhecida como substratos, podem ser de resíduos agrícolas, pecuários, florestais ou de rejeitos urbanos e industriais, seu potencial energético varia de acordo

com a matéria-prima e da tecnologia de processamento utilizada (ANEEL, 2008; TRIOLO et al., 2012).

O processo de digestão anaeróbica, ocorre por quatro etapas: a hidrólise (1), acidogênese (2), acetogênese (3) e metanogênese (4). Também pode ocorrer a sulfetogênese, etapa alternativa (5) (BONATTO et al., 2013; SUARÉZ, 2014). A FIGURA 1 mostra de forma resumida a produção do biogás através destas etapas.

FIGURA 1 - DIAGRAMA DAS ETAPAS DA DIGESTÃO ANAERÓBICA PARA PRODUÇÃO DO BIOGÁS



FONTE: Adaptado de Suárez, 2014

O aproveitamento de resíduos através utilização da vinhaça, obtida no processo de produção de etanol, para produção de biogás vem sendo estudado (MORAES et al., 2015), pois a vinhaça é um subproduto que possui carga orgânica elevada e que tem alto potencial para produzir biogás através do processo de digestão anaeróbica, esse processo possui diversas vantagens, sendo as principais o uso de subproduto sem valor agregado para obtenção de um produto alto valor agregado (PENTEADO et al., 2018).

Há diversas rotas de aproveitamento do biogás, de maneira geral, o biogás pode ser usado para produção de energia térmica, elétrica e mecânica (COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014). Podendo ser aplicado em motores ciclo de Otto, microturbina a gás, ciclo a vapor Rankine, produção de combustível veicular, entre outras (MONTAGNA, 2016).

TABELA 1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO BIOGÁS *IN NATURA*

Autores	Componentes								
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ S	NH ₃ (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	Siloxanos
RYCKEBOSCH et al., 2011;	40-75	15-60	0,005-2 (%)	<1	<1	<1	<1	5-10	<0,02 (%)
ALVES et al., 2013	55-70	30-45	500-4000 (ppm)	100-800 ppm	<1	<1	<1	<1	-
SRICHAT et al., 2017	55-65	30-45	<4000 (ppm)	-	-	-	-	<1	-
ANGELIDAKI et al., 2018	50-70	30-50	0-10000 (ppmv)	0-200 mg/m ⁻³		0-3	0-1	5-10	0-41 mg/m ⁻³
BAK et al., 2019	60-70	30-40	-	-	-	<1	-	-	-

Para o uso eficiente do biogás é necessário que se faça uma purificação deste gás, removendo compostos indesejados, causadores de corrosão, desgaste mecânico dos equipamentos, e com a finalidade de aumentar a qualidade e o poder calorífico do gás (MONTE, 2010; PETERSSON & WELLINGER, 2009). Atualmente é possível encontrar tecnologias para a obtenção de biometano a partir do biogás, através do refino, o que possibilita seu uso nos processos de reforma com baixo teor de CO₂, como ocorre com o gás natural (ALVES et al., 2013) e pode ser direcionado para geração de energia elétrica em projetos de maior porte, onde os ganhos de eficiência passam a compensar o investimento no refino do biogás (COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

3.3 GÁS DE SÍNTESE

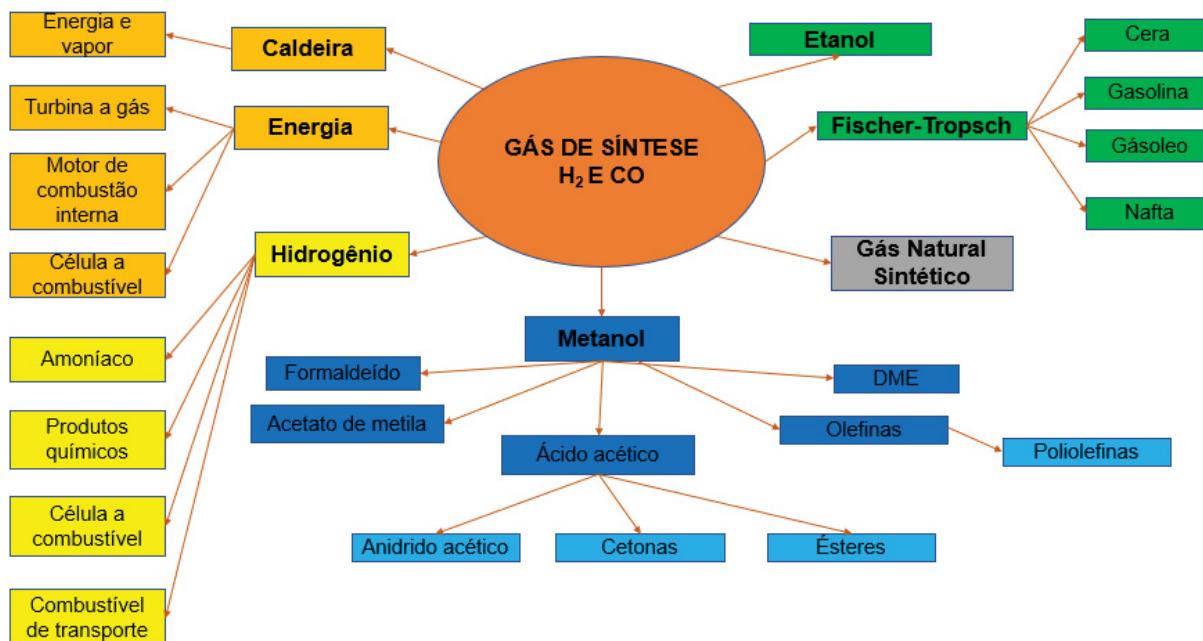
O gás de síntese é uma mistura gasosa, composta por hidrogênio e monóxido de carbono e é obtido através de matérias primas ricas em hidrocarbonetos como carvão, gás natural, biomassa e biogás e pode ser utilizado como matéria prima para diversos combustíveis (ANDERSSON, 2015; ROSSETTI et al., 2016; AL-RAHBI e WILLIAMS, 2017).

Existem dois métodos utilizados industrialmente para obtenção do gás de síntese, sendo eles: a gaseificação e a reforma do metano, sendo este último classificado em diversos processos, sendo os mais utilizados a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma a seco (RAMOS et al., 2011; LORA et al., 2012; ALVES et al., 2013; ZHANG, F. et al., 2016; ABDIN et al., 2020).

O gás de síntese é um agente importante tanto para a indústria, quanto na área de pesquisa e desenvolvimento (MARCOS, 2016), uma vez que é uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, que pode ser empregado na produção de outros componentes químicos, além de servir para obtenção de combustíveis e como fonte de hidrogênio puro ou monóxido de carbono (RAMOS et al., 2011).

Com aumento contínuo do uso de energias renováveis, a demanda por gás de síntese como matéria prima para a produção de combustíveis e produtos químicos está cada vez mais crescente (RAMOS et al., 2011; MARCOS, 2016; HERNÁNDEZ et al., 2017). A FIGURA 2 aponta as alternativas para produção de combustíveis e produto químico, tendo o gás de síntese como insumo.

FIGURA 2 – ALTERNATIVAS PARA USO DO GÁS DE SÍNTESE



FONTE: Adaptado de HERNÁNDEZ et al., 2017

Tratando-se de agente intermediário, o gás de síntese possui uma importância fundamental para a produção de compostos químicos como amônia e hidrogênio puro, atuando de maneira primordial na síntese de produtos líquidos, como metanol, querosene de aviação, dentre outros (PERES, 2010).

A diversificação e a flexibilidade da matéria prima para obtenção do gás de síntese são pontos favoráveis para o uso atual e futuro deste gás e de seus originários, fazendo com que os países que possuem vasta disponibilidade destas fontes desfrutem das alternativas favoráveis para diminuição do uso de energias não renováveis e de origem fóssil, desta forma, aumentando sua segurança energética (ANDERSSON, 2015).

Para que o gás de síntese seja empregado como matéria-prima na obtenção de combustíveis sintéticos, na produção de hidrogênio e na síntese de metanol e outros produtos químicos, é necessário processos como reações Fischer-Tropsch, deslocamento gás-água e/ou purificação como adsorção por variação de pressão (PSA) para uso do H₂ puro (SPATH, 2003; DAVID, 2012)

3.3.1 O Hidrogênio como vetor energético

O gás Hidrogênio (H_2) possui a maior quantidade de energia por unidade de massa do que qualquer outro combustível conhecido, $141,86 \text{ kJ g}^{-1}$, cerca de três vezes mais calor por grama que o petróleo estando em seu estado líquido (FUKUROZAKI, 2011; SANTOS et al., 2005; VARGAS et al., 2006). Na TABELA 2 é possível observar os valores de Poder Calorífico Superior (PCS) e Inferior (PCI) de diferentes combustíveis.

TABELA 2 - PODER CALORÍFICO DE DIFERENTES COMBUSTÍVEIS

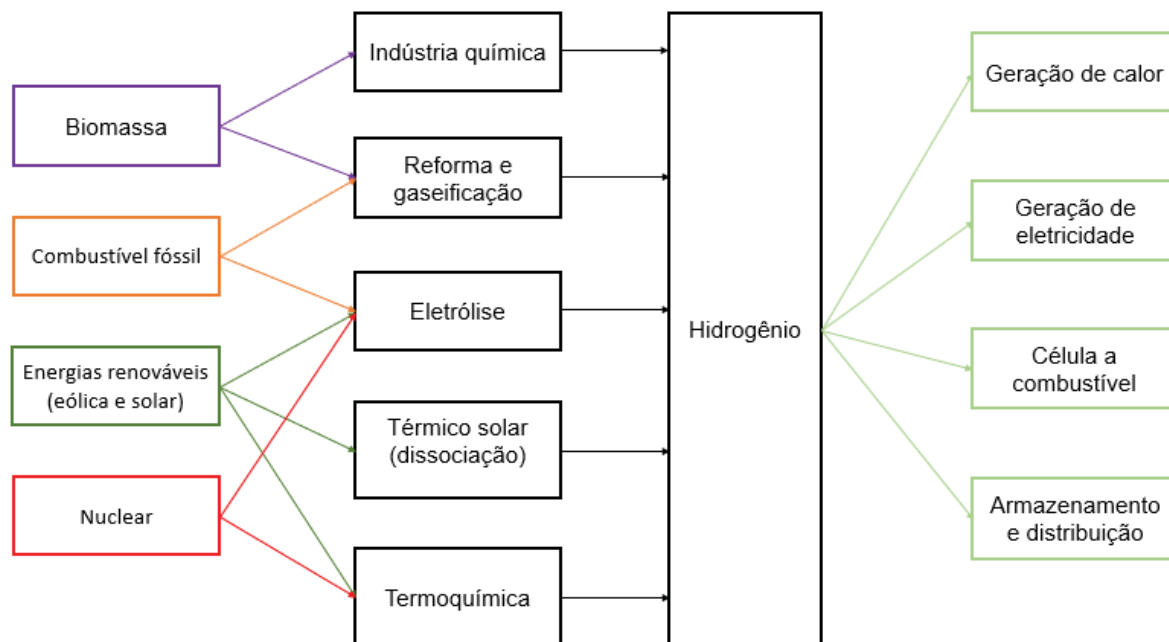
Combustível	Poder Calorífico Superior (a 25 °C e 1 atm) - kJ/g	Poder Calorífico Inferior (a 25 °C e 1 atm) - kJ/g
Hidrogênio	141,86	119,93
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

FONTE: adaptada de SANTOS et al., 2005.

Atualmente, o H_2 está tornando-se um vetor energético viável e de baixo impacto ambiental, em contrapartida, para o uso deste gás é necessário processos de refino de origem fóssil ou conversão de biomassa, pois não há possibilidades de encontrá-lo em sua forma natural (VERAS et al., 2017; ABDIN et al., 2020). Há diversas rotas de produção do hidrogênio tanto de fontes não renováveis como o gás natural, quanto de fontes renováveis, como a eletrólise da água, reforma do biogás e a produção por bactérias anaeróbias (SANTOS et al., 2005; ZHANG et al., 2016; STAFFELL, et al., 2018). A produção do hidrogênio traz diversas vantagens frente a economia, haja vista que o H_2 é uma matéria prima utilizada em vários processos industriais, como nas sínteses de amônia e gás natural sintético (CHAGAS, 2007 e GAO et al., 2012).

A atuação do hidrogênio como vetor energético proporciona uma diversidade no setor energético, principalmente na geração de calor e eletricidade, no uso como combustível em células, no armazenamento e distribuição de energia (GGEE, 2010; ABÁNADES et al., 2016; ABDIN et al., 2020). São diversas formas de obtenção e utilização do hidrogênio e desta maneira, este elemento se entrepõe, de maneira significativa, nas tecnologias diversas. Baseando-se nisso é possível visualizar, na FIGURA 3, as rotas possíveis para obtenção e utilização do hidrogênio (GGEE, 2010; ZHANG, 2016).

FIGURA 3 - ROTAS POSSÍVEIS PARA PRODUÇÃO E UTILIZAÇÃO DO HIDROGÊNIO COMO VETOR ENERGÉTICO.



FONTE: Adaptado de GGEE, 2010; ZHANG, 2016.

O H_2 pode atuar diretamente no sistema de armazenamento de energia, e as tecnologias podem ser classificadas de acordo com processo de conversão envolvido (GALLO et al. 2016). Desta forma, valendo-se de um vetor, o hidrogênio armazena a energia que está sobrando em determinado momento, e posteriormente é convertido de volta em eletricidade com a utilização de uma turbina a gás ou uma célula combustível, quando a demanda crescer, ou quando o fornecimento é prejudicado (KOUSKSOU et al., 2014; LAMEIRAS, 2019).

Algumas técnicas são aplicadas para conversão do hidrogênio em energia. Quando a finalidade da conversão for armazenamento e utilização de energia elétrica, chamamos o processo de *Power to Power* (P2P), para a conversão de energia elétrica em calor, consideramos-a como *Power to Heat* (P2H), quando a eletricidade é transformada em combustíveis gasosos o sistema é do tipo *Power to Gas* (P2G) (GALLO et al., 2016; WIDERA, 2020). Alguns países já utilizam da tecnologia P2G em plantas piloto, o que faz com que esses sistemas se destaquem frente aos outros (GALLO et al., 2016).

O hidrogênio pode ser usado para garantir a segurança do sistema energético e para cobrir a demanda por energia nos períodos de menor disponibilidade de

energias renováveis variáveis, nomeadamente eólica e solar, energia estacionária, transporte, industrial e setores residenciais, aumentando a flexibilidade do sistema energético geral (SINGH et al., 2015; ABDIN et al., 2020 e WIDERA, 2020).

O hidrogênio pode contribuir de forma significativa para o uso de energia limpa e renovável, quando sua obtenção se der através de processos que possuem baixa ou nula emissão de CO₂. Conhecido como hidrogênio verde, o gás pode atuar como transportador de energia, substituindo os hidrocarbonetos (KASPER et al., 2016). A aplicação do hidrogênio tanto como vetor energético, quanto como combustível, sendo utilizado diretamente em célula a combustível, pode proporcionar um impacto positivo na diminuição do uso de oriundos da decomposição de fontes não renováveis e que possuem altas concentrações de hidrocarbonetos, como o diesel e a gasolina (SHEFFIELD et al., 2014).

Tendo em vista que o Brasil possui maior diversidade de recursos naturais e renováveis (DA SILVA, 2016), a aplicação do hidrogênio obtido de fonte renovável torna-o um biocombustível altamente estratégico para a economia, a tecnologia e para o meio ambiente (DOS SANTOS et al., 2012). Deste modo, o uso desse biocombustível aumenta o interesse na pesquisa para sua obtenção, uma vez que trará benefícios econômicos e ambientais.

3.4 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-tropsch é o processo de conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos e podem ocorrer com a utilização de catalisadores (MOUSAVI et al., 2015). A hidrogenação do CO na presença de catalisadores à base de ferro ou cobalto em temperaturas variando entre 180-250 °C e pressão atmosférica, resultam em uma mistura de hidrocarbonetos lineares. Desta maneira, justifica-se o uso da reforma a seco para obtenção de gás de síntese, pois além do aproveitamento do hidrogênio, pode ocorrer a produção de outros compostos com a utilização do CO. Os principais produtos da síntese de Fischer-Tropsch são alcanos lineares e alcenos (SPEIGHT, 2011).

Para obtenção de produtos com valores agregados, os produtos obtidos pelo processo Fischer-Tropsch passam por tratamentos adicionais. A razão entre H₂:CO, a escolha do catalisador e o tipo do reator são parâmetros muito importantes para obtenção da cadeia de hidrocarbonetos durante a reação de Fischer-Tropsch

(SPEIGHT, 2011). Além disso, com o surgimento das biorrefinarias, essa técnica pode se tornar uma solução, uma vez que a energia produzida dentro da biorrefinaria, pode ser utilizada de maneira diversificada, de modo que haja otimização da biomassa para produtos que garantem melhores retornos econômicos, reduzindo assim o desperdício de energia e matéria prima (SANTOS et al., 2017; UBANDO et al., 2020).

3.5 REFORMA A SECO DO BIOGÁS

O biogás é um gás inflamável proveniente da decomposição da matéria orgânica. Há diversas maneiras de utilização do biogás na indústria, uma delas é a obtenção do gás de síntese através da sua reforma, reação que envolve metano e dióxido de carbono, gases poluentes e responsáveis pelo efeito estufa (ALMEIDA, 2012).

A reforma a seco do biogás para produção de gás de síntese (EQUAÇÃO 1) é uma opção de reciclagem que agrega valor ao biogás, transformando os gases poluentes em insumos favoráveis as indústrias de biocombustíveis com utilização de hidrogênio, e a aplicabilidade do monóxido de carbono nos processos de carbonização e outros (CHEN, X. et al., 2015). A RS traz elevados benefícios na sua utilização, pois não há necessidade de outros insumos como água e ar como ocorrem nas reformas a vapor, oxidação parcial e autotérmica (BERROCAL, 2009; PIREZ et al., 2016; XUE et al., 2017).

O processo de reforma a seco do biogás pode desencadear algumas reações paralelas como: reforma a vapor do metano, oxidação parcial do metano, reforma autotérmica e reforma a seco oxidativa, das quais as equações estão descritas na TABELA 3. A temperatura da reação é um dos principais influentes na obtenção de reações indesejadas (FIDALGO et al., 2013), além disso, o desempenho do catalisador também pode influenciar para o surgimento destas reações. (ALVES et al., 2013; CHEN et al., 2015).

TABELA 3 - PRINCIPAIS REAÇÕES ENVOLVENDO A REFORMA A SECO DO BIOGÁS

Equação	Reação	ΔH_{298} (kJ mol ⁻¹)	Nome da Reação
1	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+247,0	Reforma a seco
2	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,0	Deslocamento gás-água (<i>Water-Gas Shift</i>)
3	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	+75,0	Decomposição do metano
4	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	-172,0	Boudouard
5	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131,0	Redução do CO
6	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2O$	-802,0	Combustão
7	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	+165,00	Metanação

FONTE: Adaptado de ALVES et al., 2013; FIDALGO et al, 2013; VORONTSOV et al, 2014

A reforma a seco do biogás é um processo endotérmico ($\Delta H^\circ_{298K} = + 247$ kJ mol⁻¹) com temperatura de operação entre 600 – 900 °C e razão molar H₂/CO entre 0,7 e 1,0 (IZQUIERDO et al., 2013; AL-DOGHACHI et al., 2015; AYODELE ET AL. 2016; AL-FATESH et al., 2018; MAINA et al., 2018) e envolve dois gases causadores do efeito estufa (CH₄ e CO₂). O produto obtido através do processo de reforma a seco é o hidrogênio (H₂) e o monóxido de carbono (CO), denominados gás de síntese (CHEN. et al., 2015 e PAKHARE et al., 2014).

Em paralelo com a reforma a seco (EQUAÇÃO 1) podem ocorrer reações como deslocamento gás-água (EQUAÇÃO 2), decomposição do metano (EQUAÇÃO 3), Boudouard (EQUAÇÃO 4) e Metanação (EQUAÇÃO 7). As reações paralelas podem causar decréscimo da razão H₂/CO (PAKHARE, 2014), entupimento dos poros e bloqueio dos sítios ativos, causados pelo depósito de carbono na superfície do catalisador e pelo excesso de água na reação, favorecendo a reação de metanação (EQUAÇÃO 7) (FIDALGO et al, 2013; HUANG et al., 2015; ZAIN e MOHAMED, 2018).

Os metais nobres são tidos como melhores catalisadores, por serem seletivos e resistentes a formação de coque (PAKHARE, 2014; GAO et al., 2018). Porém se tratando do ponto de vista industrial, em relação a custo x benefício, o uso desses catalisadores não é atrativo (FERREIRA, O., 2010). Ultimamente, pesquisas para obtenção de catalisadores de baixo custo estão cada vez mais frequentes.

Os catalisadores heterogêneos são caracterizados por tamanhos de poros, área específica, fase ativa, interação metal-suporte, propriedades mecânicas e

estabilidade térmica (PEREGO e VILLA, 1997; CAMPANATI, et al., 2003; SCHMAL, 2011). O Níquel (Ni) tem sido considerado um metal promissor para uso como catalisadores em RS, devido sua disponibilidade, baixo custo e sua fácil interação com suportes, porém, um ponto negativo do Ni é sua facilidade na formação de coque (DANTAS, 2011).

Uma alternativa para aumentar a reatividade e reduzir formação de coque e reações paralelas, é o uso de catalisadores bimetálicos. Luisetto e colaboradores (2017) avaliaram o efeito da adição do rutênio (Ru) em catalisadores de Níquel suportados em γ -Al₂O₃. Sob as condições reacionais de temperatura de 800 °C, razão CH₄/CO₂ igual a 1, VHSV de 180 L.h⁻¹.gcat⁻¹. Os autores constataram que o catalisador promovido por Ru (Ni-Ru) foi notavelmente ativo e estável, uma vez que quando alcançado o estágio estacionário e o catalisador monometálico de Ni é desativado rápido devido a formação de coque, o catalisador Ni-Ru permaneceu estável, confirmando que Ru pode ser utilizado juntamente com o Ni na aplicação da RS, uma vez que este se comporta como um promotor eficiente e barato.

As variáveis reacionais do processo de reforma a seco do biogás, como temperatura, velocidade espacial, razão molar CH₄:CO₂ etc., possuem um papel fundamental para alcançar conversões elevadas e constantes (BACH, 2016). Esses parâmetros dão a possibilidade de encontrar meios alternativos para um melhor resultado quando se aplicado a uma escala maior, além disso, a composição do gás de síntese obtido através da reforma a seco varia em função da matéria-prima (concentração de entrada) e do processo utilizado, assim como das variáveis reacionais e do tipo de catalisador empregado (LAAN, 1999).

A TABELA 4 aponta alguns estudos feitos de diferentes parâmetros para a reforma a seco. Além da escolha dos catalisadores para reação de reforma a seco, estudiosos avaliam temperatura de reação, quantidade de catalisador no leito e vazão espacial. Esses parâmetros podem influenciar na razão molar do produto gasoso.

TABELA 4 - ESTUDOS ENVOLVENDO A REFORMA A SECO DO BIOGÁS NA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

Referência	Catalisador	Área específica (m ² g ⁻¹)	Quantidade de catalisador no leito (g)	Velocidade espacial (VHSV)	Razão molar H ₂ /CO	Temperatura (°C)
Al-Fatesh et al. (2018)	5%Ni/MCM-41	614,9	0,1	39 Lh ⁻¹ .gcat ⁻¹	0,82	800
	5%Ni +0.25%Sc/MCM-41	748,8			0,97	
	5%Ni +0.5%Sc/MCM-41	730,3			0,95	
	5%Ni +0.75%Sc/MCM-41	713,6			0,93	
	5%Ni +1%Sc/MCM-41	754,3			0,94	
Izquierdo-Colorado et al., 2018	HTNi	115	*	*	~1	850
	HZrCeNi	158			~1	
Maina et al. (2018)	Al ₂ O ₃ -Ca(1%)	178	0,05	*	0,7	750
	Al ₂ O ₃ -Ca(5%)	141			0,79	
	Al ₂ O ₃ -Ca(10%)	156			0,77	
Schaffner (2018)	Ni-Al 500	117,6	0,60	30 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	1	700
Aguiar (2019)	20Ni/MCM-41_TEOS	638,7	0,30	30 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	0,9	700
Omoredge et al. (2017)	10%Ni/SBA-15	444.96 ± 6.57	0,15	*	0,72	650
					0,82	700
					~1,0	750
Ayodele et al. (2016)	20%Co/La ₂ O ₃	16,45	0,20	30 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	0,7	750
Bach (2016)	Ni/5Mg-Al ₂ O ₃	109,9	0,60	7,5; 15 e 30 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	1	700
Titus et al. (2016)	NiO-MgO-ZrO ₂	13	0,1	6 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	~0,9	850
Al-Doghachi et al. (2015)	Pt/Mg _{0.85} Ni _{0.15} O	5,44	0,02	*	~1,25	900
Talkhoncheh, Haghighi (2015)	Ni/CeO ₂	70	0,1	24 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	0,75	850
	Ni/Clinoptilolite	72			0,9	
	Ni/Al ₂ O ₃	93			0,95	
Zhang e Li (2015)	Ni@SiO ₂	388	0,02	48 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	~0,7	750
Sharifi et al. (2014)	NAZ-SG	115	0,1	24 L h ⁻¹ .gcat ⁻¹	~0,8	650
	NCuAZ-SG	148				
	NCoAZ-SG	155				

	Ni/MgO	25.6			1,1	
	Ni/Ce- Al ₂ O ₃	163.3	0,34	*	0,9	800
		166.6			0,8	
Izquierdo et al. (2013)	Ni/Zr-Al ₂ O ₃	151.0			0,9	
	Ni/Ce-Zr- Al ₂ O ₃	156.8			1,0	
	Rh-Ni/Ce- Al ₂ O ₃					

*não informado

Trabalhos envolvendo a reforma a seco do biogás normalmente são feitos em escala de bancada, com pouca massa de catalisador no leito. Não foram encontrados na literatura trabalhos recentes sobre reforma a seco do biogás em escala piloto, usando quantidade de catalisador com massa igual ou superior a 3 g e granulado, e diâmetro do leito catalítico maior. Na maioria das vezes quando a vazão é alta, a massa de catalisador é baixa e sempre em pó, o que difere deste trabalho.

Omogbe et al. (2017) avaliaram o efeito da temperatura em catalisadores de níquel suportados em SBA-15. As condições reacionais foram temperaturas: 650, 700 e 750 °C; as razões CH₄/CO₂ foram: 3:1 a 1:3; e massa de catalisador no leito igual a 0,15 g. Os autores verificaram que as conversões de CH₄ e CO₂ aumentaram com o aumento da temperatura de reação e atingiram cerca de 91% e 94%, respectivamente a 750 °C. Bach (2016) também avaliou os efeitos dos parâmetros reacionais, vazão espacial e temperatura, e concluiu que as maiores conversões foram obtidas com vazão espacial de 15 L.h⁻¹.gcat⁻¹ e temperatura de 750 °C. As conversões foram de 99,29% e 97,95% para CH₄ e CO₂, respectivamente.

A TABELA 4 destaca as quantidades de catalisadores no leito reacional, a maioria dos autores realizam experimentos em escala laboratorial e temperaturas entre 650 a 900 °C. Assim sendo, o trabalho sintetizou os catalisadores estudados por Aguiar (2019), aumentando sua escala (em massa) em 10 vezes e submetendo-o as variáveis reacionais como temperatura, granulometria e velocidade espacial.

3.5.1 CATALISADORES Ni/Si-MCM-41

A reforma a seco do biogás ocorre em altas temperaturas e com pressão atmosférica. Para uma conversão eficiente é necessário o uso de catalisadores. Um desafio importante que implica no processo de reforma a seco é o desempenho do catalisador (ZHANG, R., 2015), que está relacionado a resistência à desativação dos

catalisadores pelo depósito de coque em sua superfície (SCHWENGBER et al., 2016). Metais nobres como: Rh, Ru, Ir, Pt e Pd apresentam destaque em desempenho catalítico frente a demais metais por apresentarem alta eficiência, estabilidade, seletividade e resistência, porém, o alto custo associado a esses materiais leva ao estímulo de pesquisas voltadas a alternativas de mais baixo custo (CAZULA, 2019 e WANG et al., 2016). A fase ativa é onde ocorre a reação química e como tal são geralmente usados metais como Ni, Co, Ni-Cu, Pt, Rh ou Pd (AGUIAR, 2017).

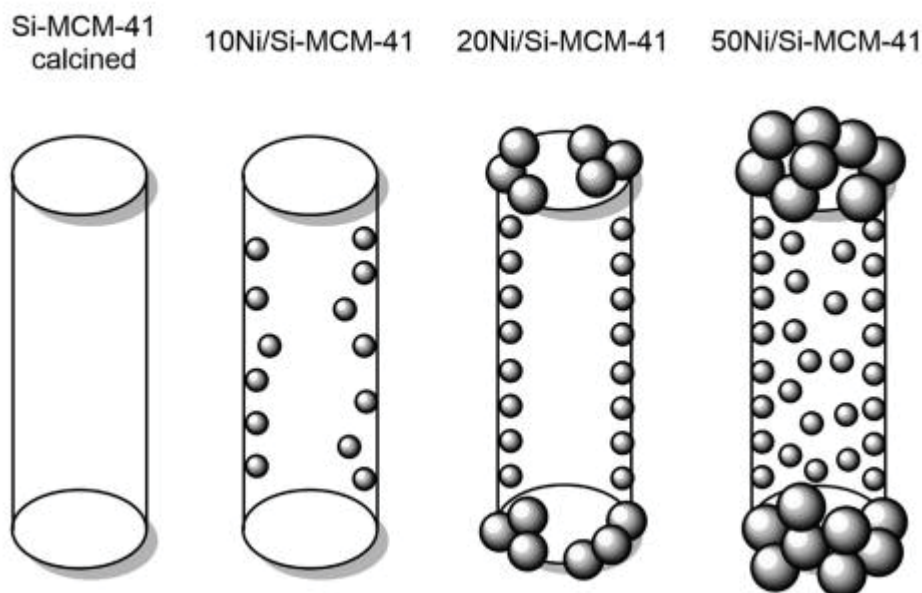
Um catalisador de baixo custo bastante utilizado em indústrias é o níquel, porém é necessário que este seja suportado com um material para aumentar sua atividade catalítica (CAMPBELL, 2012). Para Zhang, R., et al. (2015), catalisadores de níquel dispersos em diferentes suportes e a interação fraca do suporte com o metal leva a rápida desativação do catalisador, em contrapartida, interações entre metal-suporte muito fortes dificultava a redução da fase ativa. Assim sendo, a escolha do suporte é uma etapa importante, haja vista que o suporte está diretamente relacionado com o comportamento da fase ativa no catalisador (DAS et al., 2018).

Al-Fatesh et al. (2018) avaliaram a atividade catalítica do Ni (5%) suportado com MCM-41 e com variações de massa (%) de escândio (Sc) aplicado ao catalisador. Além da variação de massa do promotor, outra variável reacional foi aplicada, os autores estudaram o efeito da temperatura em relação aos catalisadores. Esses foram caracterizados com área superficial entre 650 a 750 m².g⁻¹. O experimento ocorreu com razão molar CO₂/CH₄ entre 0,5-2,0, temperatura de 800 °C, velocidade espacial de 39 e 78 L.h⁻¹.gcat⁻¹ e massa de catalisador no leito igual a 0,1, os autores constataram que os catalisadores com porcentagem de massa abaixo de 0,75% de Sc apresentou uma maior conversão, obtendo uma razão molar próximo a 1 e para as condições usadas na reação, os melhores resultados foram obtidos com razão molar CO₂/CH₄ igual a 1 e velocidade espacial igual a 39 L.h⁻¹.gcat⁻¹. A adição de promotores que não possuem atividade catalítica minimiza o depósito de carbono e a sinterização de metal ativo no catalisador por interferir na acidez/basicidade deste ao oxidar o carbono adsorvido (BACH, 2016). Em relação a temperatura, o melhor resultado de conversão (85% de CH₄ e 87% de CO₂) foi obtido com a temperatura de 800 °C.

Catalisadores suportados em Si-MCM-41 tendem a ser mais resistentes à formação de coque em virtude desta característica, por exemplo, nas reações de reforma do metano (CHUMEE et al., 2009; SILVA, 2009; CORDEIRO, 2016). Aguiar

et al. (2019) apresentaram a atuação do Ni sobre o suporte Si-MCM-41 usando as diferentes concentrações de massa do metal está sendo representado na FIGURA 4.

FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO DA DISPERSÃO DE NÍQUEL NO SUPORTE MCM-41-TEOS



FONTE: AGUIAR et al, 2019

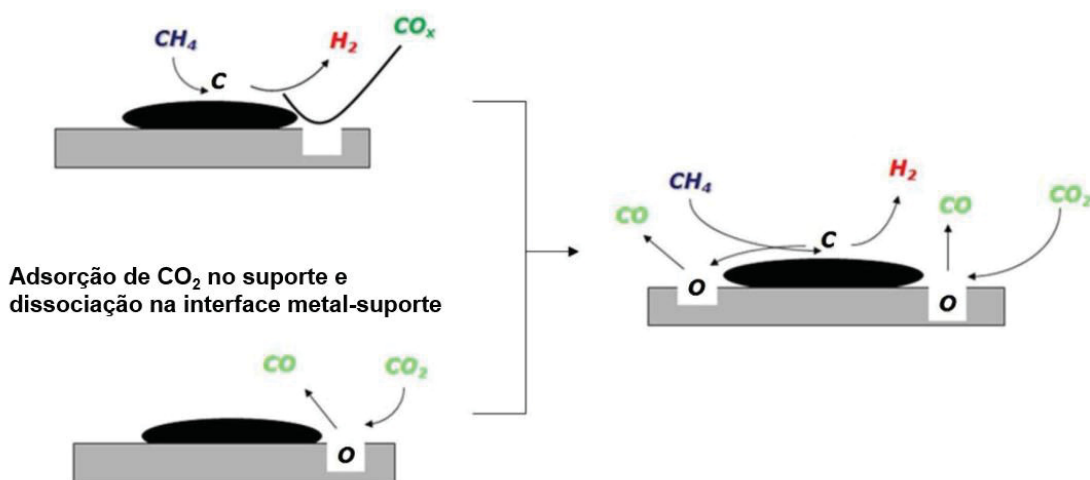
Os autores observaram que no catalisador com 10% de níquel houve a inserção do metal nos poros, porém a formação de área ativa não foi suficiente para promover uma boa conversão de CH_4 e CO_2 com relação ao catalisador com 20% de níquel, além do interior dos poros, o metal possivelmente ficou disperso também na superfície externa, aumentando a área ativa e, com isso, favorecendo a melhor conversão dos gases; e para o catalisador com 50% de níquel, pode ter ocorrido uma grande segregação dos metais na superfície do suporte devido à formação de NiO , diminuindo a área ativa em relação ao catalisador com 20% de Ni (AGUIAR et al 2019).

Rabelo-Neto e colaboradores (2018) apresentaram em sua pesquisa um mecanismo (FIGURA 5) de decomposição do metano e dissociação do CO_2 durante a reforma a seco do biogás com catalisadores níquel suportado em $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$, com razão molar Ce/Si igual a 3, a representação do esquema está dividida em duas etapas: a primeira envolve o mecanismo de dupla parte na superfície do metal, produzindo hidrogênio e carbono reativo; a segunda parte é a reação desse carbono com o oxigênio do suporte, mantendo a superfície do catalisador livre de resíduos

carbonáceos. Este oxigênio é formado durante a adsorção dissociativa de CO_2 e reoxidação do suporte. Os catalisadores Ni/SiO_2 apresentaram maior estabilidade e menor formação de coque em suas superfícies, desempenho o qual os autores atribuíram ao aumento interação metálsuporte, formando partículas de Ni mais dispersas e consequentemente, menores.

FIGURA 5 - ESQUEMA DO PROCESSO DRM COM O CATALISADORES DE NÍQUEL SUPORTADO EM $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$.

Decomposição de CH_4 em partículas de Ni gerando vacâncias de oxigênio



FONTE: Adaptado de RABELO-NETO et al, 2018.

Rodemerck e colaboradores (2017) realizaram estudos comparativos entre catalisadores de níquel suportados em sílica mesoporosa e em alumina convencional, em reações de reforma a vapor do metano e observaram que para os suportes não convencionais os resultados foram satisfatórios, uma vez que a alumina apresenta acidez e, para ser utilizada em reações de RS do metano, requer adição de promotores para minimizar a formação de coque (AGUIAR, 2017). A sílica possui alta resistência e boa interação com níquel. Os catalisadores Ni/SiO_2 apresentaram maior estabilidade e menor formação de coque em suas superfícies, desempenho o qual os autores atribuíram ao aumento interação metálsuporte, formando partículas de Ni mais dispersas e consequentemente, menores (CAZULA, 2019).

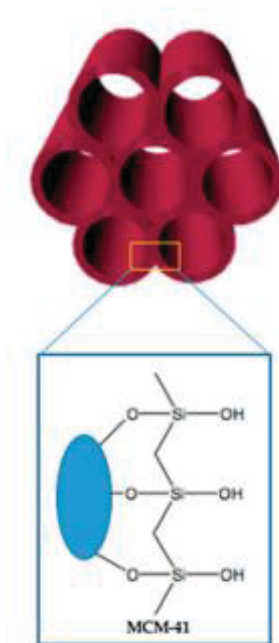
A escolha do catalisador/suporte está associada ao levantamento bibliográfico realizado, uma vez que o níquel vem sendo promissor, pois é um metal com custo baixo e possui boa interação com suportes de alumina, óxido de sílica e óxido de titânio (HOU et al., 2006; ALSHARIFI et al., 2017; SALAM E ABDULLAH, 2017).

3.5.2 SUPORTE CATALÍTICO MESOPOROSO (Si-MCM-41)

Para sintetizar os catalisadores heterogêneos, com a finalidade de obter alta interação metal-suporte e consequentemente bom desempenho catalítico, é necessário prepará-los e impregná-los em suportes (TWIGG, 1997). Os suportes devem apresentar características como estabilidade, alta área específica e facilidade de dispersão da fase ativa do metal sobre sua superfície (AGUIAR, 2017 e SCHAFFNER et al, 2018). Em alguns casos, a interação com o suporte e a fase ativa resulta na formação de compostos que podem possuir comportamento catalítico mais eficiente que o próprio componente ativo metálico (BERROCAL, 2005).

Os suportes utilizados em catalisadores podem ser caracterizados como mesoporosos ou microporosos. As peneiras moleculares Si-MCM-41 vem sendo estudados com a finalidade de aplicação como suportes por causa das suas características mesoporosas, que proporcionam muitas propriedades exclusivas, como alta área de superfície, alto volume de poro, estruturas de poros bem definidas (CHOMA et al., 2002; MARTINS et al., 2006; MARTÍNEZ-EDO et al., 2018) que facilita sua interação com materiais catalíticos, além de ser um material de fácil obtenção (CAZULA, 2019).

FIGURA 6 - ESTRUTURA MCM-41



FONTE: Adaptado de Martínez-Edo et al., 2018

Para sintetizar as peneiras moleculares Si-MCM-41 alguns reagentes são indispensáveis, que são destacados por (SCHWANKE e PERGHER, 2012):

- a) uma fonte de sílica, que é responsável pela construção das paredes da estrutura mesoporosa do material, dando resistência térmica e mecânica para a MCM-41.
- b) o agente mineralizador, que possui a função de solubilizar e dispersar a sílica no meio reacional, sendo responsável, não somente pela doação de hidroxilas (OH^-) ao meio, também pelo auxílio na formação das unidades hexagonais da estrutura.
- c) direcionador de estrutura (surfactante), que atua no direcionamento da formação da estrutura mesoporosa das peneiras moleculares.
- d) solvente, que auxilia o agente direcionador controlando o tamanho dos poros da estrutura

Deste modo, além da facilidade de obtenção deste material e por apresentar propriedades interessantes, como a elevada área específica e mesoporos, a MCM-41 possui um características significativas como suporte de catalisadores, os quais podem ser aplicados na reforma a seco do metano (AL-FATESH et al 2018; AMIN, 2020).

3.5.3 Desativação de catalisadores na reforma a seco do biogás

Um dos impasses encontrados na reforma catalítica do metano, principalmente na reforma a seco, é a desativação de catalisadores. Este fenômeno pode ocorrer de maneira física, onde ocorre a sinterização e/ou química, através do envenenamento do catalisador (Bach, 2016; SOUZA, 2019). Este problema é ocasionado usualmente pelo envenenamento, formação de coque, transformação de fase, e degradação térmica ou sinterização (LAN et al., 2014), sendo a formação de coque a maior desvantagem no processo de reforma do metano (PAKHARE, 2014).

Na reforma a seco existem mais opções de deposição de carbono na superfície do catalisador devido as reações paralelas como a decomposição do metano (Equação 3), Boudouard (Equação 4) e a redução do CO (Equação 5) (MANH HÁ, 2019; CRUZ-FLORES, 2020), além das reações paralelas, o fato da reação

ocorrer com duas moléculas que contêm carbono aumenta as chances de acúmulo deste elemento durante o processo de reforma.

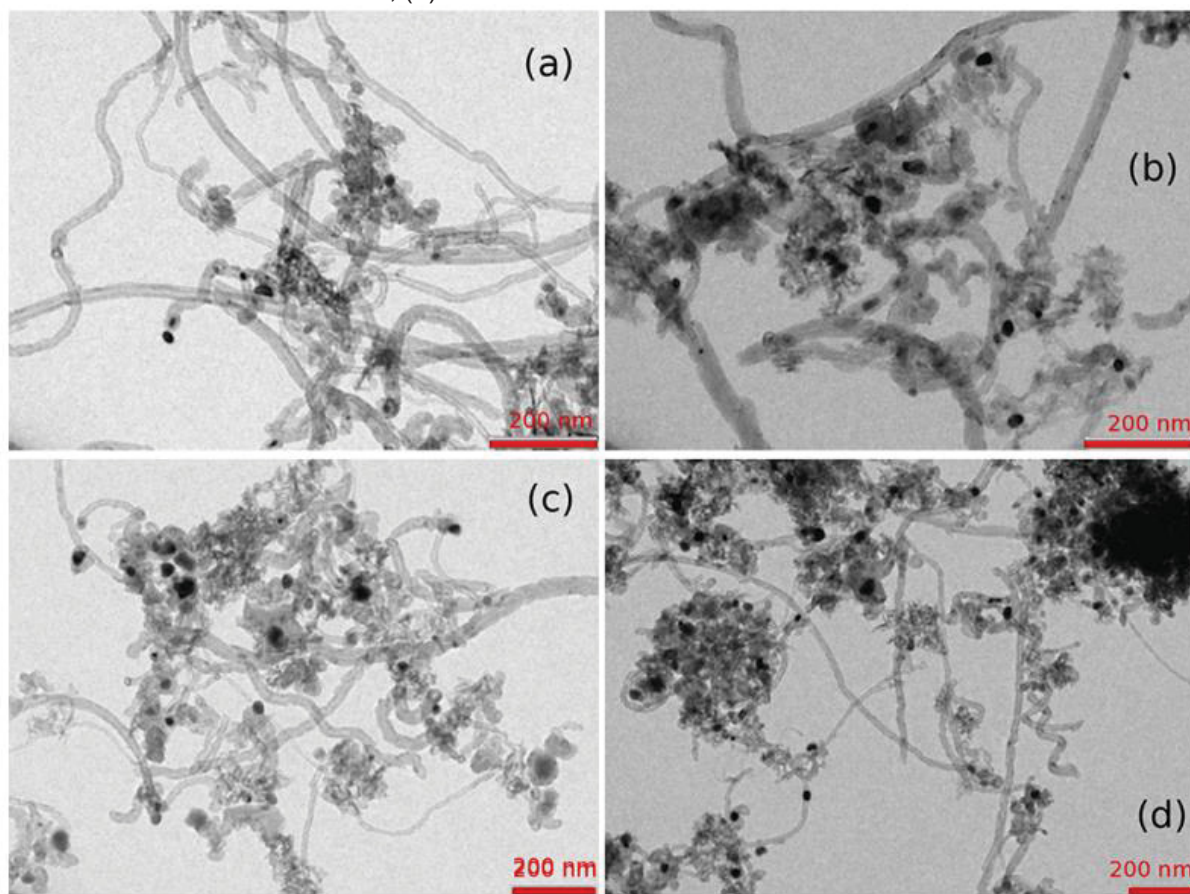
O envenenamento do catalisador é causado por interação da energia de adsorção de alguns compostos durante a reação. O processo de envenenamento ocorre através da quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas sobre os sítios ativos do metal, o que induz mudanças na sua superfície e o favorecimento na formação de outros compostos (ALMEIDA, 2012). Na sua grande maioria, o agente responsável pelo envenenamento dos catalisadores é o enxofre, H_2S , contido no biogás (SEHESTED, 2006; BACH, 2016; PAWAR et al., 2017). Por essa razão, existe a necessidade de tratamento do biogás antes de submetê-lo ao processo de reforma a seco.

Como já mencionado anteriormente, a principal causa de desativação do catalisador é a formação de coque, causada pela deposição de carbono na sua superfície (ZHANG E LI, 2015; SCHWENGBER et al., 2016). O coque é o maior desafio para o processo de reforma a seco, pois bloqueia os sítios ativos do catalisador, levando a desagregação e/ou aglomeração das partículas do catalisador e o possível entupimento do reator (JANG et al., 2018). As deposições de carbonáceos durante a reforma a seco de metano são geralmente associados à alta temperatura, concentrações relativas de CO_2/CH_4 ou a natureza do catalisador (MURAZA E GALADIMA, 2015).

Pawar e colaboradores (2017) estudaram o envenenamento por enxofre e simultaneamente a deposição de carbono sobre catalisadores de Ni na reforma a seco do biogás, desta maneira os experimentos foram feitos com e sem H_2S . As reações foram realizadas em diferentes temperaturas (700 e 800 °C) e diferentes concentrações de H_2S (5 e 10 ppm), as razões molares CH_4/CO_2 foram de 1,5 e 2,0. Os resultados apontaram que a maior deposição de carbono ocorreu a 700 °C e que a presença do H_2S no biogás diminui a deposição de carbono no catalisador, em contrapartida, a conversão dos gases é menor na presença de H_2S .

O coque depositado na superfície do metal possui formas diferentes, classificadas como nanotubos de carbono e paredes múltiplas (PAWAR et al., 2017), conhecidas também como filamentos e encapsulado (CLARIDGE et al., 1993). A FIGURA 7 mostra o efeito deposição de carbono e do envenenamento por H_2S nas amostras de catalisadores de Ni.

FIGURA 7 - AMOSTRAS DE CATALISADORES DA RS EXPOSTAS AS DIFERENTES CONDIÇÕES: (a) 700 °C SEM H₂S NO GÁS DE ENTRADA; (b) A 800 °C SEM H₂S; (c) 800 °C COM 5 PPM DE H₂S NO GÁS DE ENTRADA; (d) 800 °C COM 10 PPM DE H₂S NO GÁS DE ENTRADA.



FONTE: Pawar et al., 2017.

Outro problema relevante na desativação do catalisador é a sinterização de partículas que interfere na estabilidade catalítica que é a perda da área superficial metal e dos entupimentos dos poros (WANG e LU, 1998; BERROCAL, 2009), isso ocorre quando os catalisadores são submetidos a altas temperaturas que causam aglomeração de cristais e crescimento das partículas do metal sobre o suporte (ALMEIDA, 2012). Além da temperatura, outras variáveis, porém menos importante, podem influenciar na sinterização do catalisador, como pressão, tipo do metal, textura e porosidade (BACH, 2016).

A remoção do coque e reutilização do catalisador podem ocorrer através do processo de regeneração, por meio da oxidação do carbono com ar sintético, por exemplo. Brown e colaboradores (2001) apresentaram estudos envolvendo mecanismos para regeneração de catalisadores coqueificados, utilizando o método de Oxidação por temperatura programada (TPO). O modelo cinético proposto pelos autores está sendo representado pelas EQUAÇÕES seguir.



A EQUAÇÃO 8 expressa acima, demonstra uma reação reversível onde *C é um carbono livre que reage com o oxigênio (O₂) formando dióxido de carbono e em seguida o carbono livre juntamente com o complexo superficial (*CO₂), como demonstrado na EQUAÇÃO 9, forma monóxido de carbono e uma espécie de óxido estável (*C(O)) (BROWN et al, 2001). Desta maneira, pode-se observar que o mecanismo estudado pelos autores indica duas rotas para a descarbonização na superfície do catalisador: monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono.

3.5.4 Regeneração de catalisadores heterogêneos

A formação de coque sobre o catalisador impacta diretamente no desempenho catalítico durante a reação de forma, provocando reações indesejadas e problemas técnicos como o entupimento do leito do reator. Uma maneira de remover o coque e recuperar a atividade catalítica do catalisador que se dá através do processo de regeneração (LIMA, 2015). O processo de regeneração ocorre através da combustão do carbono depositado na superfície do catalisador e em altas temperaturas (BERNDT, 2016). A regeneração pode ocorrer com dióxido de carbono, oxigênio ou água, no qual as EQUAÇÕES 8, 13 e 14.



Vasconcelos e colaboradores (2018) avaliaram a regeneração de catalisadores de hidroxiapatita de níquel (Ni/Ca-HA1_S), utilizados no processo de reforma a seco do biogás, sobre diferentes atmosferas. A reação foi realizada *in situ* com temperatura de 700 °C durante 1h:30min e o catalisador foi submetido a três

ciclos suscetíveis de reforma a seco/regeneração, tendo o O_2 e CO_2/N_2 como agentes responsáveis pela oxidação do coque. Os autores constataram que após a regeneração do primeiro ciclo e a ativação de 30 min com H_2 houve uma queda na conversão de CH_4 e CO_2 que estavam inicialmente em torno de 60 e 70% e diminuíram para 47 e 56%, respectivamente, mas apesar da baixa conversão dos reagentes, a seletividade permaneceu em torno de 80-90%.

Theofanidis et al. (2016) estudaram a regeneração de catalisadores Fe–Ni através da oxidação por temperatura programada (TPO) de CO_2 e O_2 e pela técnica de DRX. Foram detectados nas amostras de catalisadores duas espécies de carbono, amorfa e grafite. Remoção do carbono com CO_2 ocorreu através da dissociação do dióxido de carbono sobre o Ni e em seguida do carbono pelo oxigênio. Com a utilização do O_2 , a remoção foi através da oxidação do carbono da superfície pelo oxigênio em seguida da oxidação do carbono fora da fase ativa através do oxigênio da rede Fe-Ni. Através das análises de DRX, os autores concluíram que o CO_2 em comparação ao O_2 não é eficiente para remoção total do carbono grafite, em sua fase gasosa não interage diretamente com as espécies de carbono depositadas, até 850 °C.

A troca do leito reacional quando ocorre a formação de coque é necessária, devido a diminuição de conversão dos reagentes e consequentemente a baixa produção do gás de síntese (H_2 e CO), pois a interação dos reagentes com a fase ativa do catalisador é comprometida. Além do baixo desempenho catalítico, o tempo gasto para a troca do leito interfere na otimização do processo, uma vez que serão necessárias algumas horas de ativação do catalisador/aquecimento do reator, portanto, é necessário o uso de técnicas e métodos para sanar problemas corriqueiros da reforma a seco. Com o processo de regeneração *in situ* é possível prolongar o uso do catalisador coqueificado, evitando a troca precoce do leito reacional,

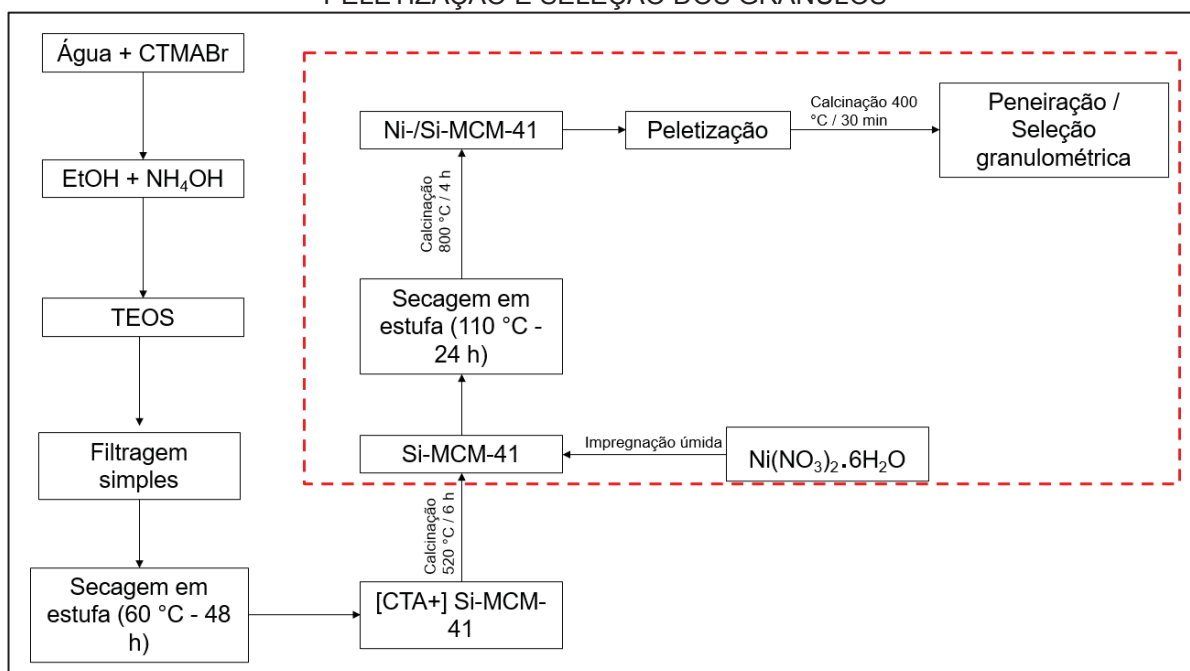
Desta forma, este trabalho atua na melhoria do uso de catalisadores aplicados à reforma a seco do biogás, aumentando sua granulometria e carga no leito catalítico, com a implementação de uma unidade piloto. A unidade construída para este fim, fornece informações sobre o comportamento das reações para utilização em um futuro aumento de escala. Assim sendo, ao realizar a regeneração *in situ*, o presente trabalho visa, também, promover o uso prologado dos catalisadores com o intuito de validar a reforma a seco do biogás como método alternativo, eficiente e econômico para obtenção de hidrogênio verde.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DOS CATALISADORES

Na FIGURA 8 estão descritas as etapas do processo de síntese do suporte Si-MCM-41, impregnação do metal, peletização/granulação e seleção dos grânulos dos catalisadores. Nos tópicos a seguir as etapas estão escritas de forma detalhada.

FIGURA 8 FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO SUPORTE, IMPREGNAÇÃO, PELETIZAÇÃO E SELEÇÃO DOS GRÂNULOS



FONTE: Adaptado de Aguiar 2017

4.1.1 Impregnação úmida do metal no suporte

Para a preparação dos catalisadores de níquel que foram aplicados na reforma a seco do biogás sintético, com o método de impregnação úmida, foi utilizado um sal precursor do metal (Ni), o nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂.6H₂O)]. A massa do sal utilizado (5, 10 e 20%) foi calculada através da EQUAÇÃO 15 (MEZALIRA, 2011).

$$m_{sal} = \frac{\% met * m_{sup} * MM_{sal}}{MM_{met} * (100 - \% met)}$$

EQUAÇÃO 15

Em que:

$\%_{met}$ = porcentagem do metal em massa;

m_{sal} = massa do sal metálico (g);

m_{sup} = massa do suporte (g);

MM_{sal} = massa molecular do sal metálico ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$);

MM_{met} = massa molecular do metal ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Após determinar a massa do sal, a solução com os reagentes foi adicionada em um balão de vidro de fundo redondo no rotaevaporador. A solução resultante foi mantida sob agitação de 80 rpm a 60 °C por 30 min e em seguida acionado o sistema de vácuo e elevada a temperatura para 90 °C para evaporar a água (AGUIAR, 2017).

4.1.2 Calcinação dos catalisadores

O suporte impregnado foi seco em estufa a 110 °C por 24h e calcinado a 800 °C, utilizando a seguinte rampa (AGUIAR, 2017):

- 3,0 °C min^{-1} até 200 °C por 1 h;
- 3,0 °C min^{-1} até 500 °C por 1 h;
- 5,0 °C min^{-1} até 800 °C por 4 h.

Após a calcinação dos catalisadores, estes foram preparados para a peletização e seleção dos grânulos, cujo a metodologia será descrita no próximo item.

4.1.3 Peletização/Granulação e seleção granulométrica

Para o presente trabalho foram preparados catalisadores com teores metálicos de 5, 10 e 20% de Ni, impregnados ao suporte mesoporosos Si-MCM-41, estudado anteriormente por AGUIAR et al., (2019), e, posteriormente, granulados com tamanhos na faixa de 212 a 355; 355 a 500 e 500 a 710 μm .

A granulação dos catalisadores é importante para dar resistência aos grânulos formados e evitar entupimento do leito do reator pelo empacotamento das partículas. O processo de granulação foi baseado conforme estudos anteriores desenvolvidos no laboratório por Zempulski e colaboradores (2020), passando por algumas adaptações para adequação a este projeto. Deste modo, pesou-se 2 g de catalisador em pó e misturou-o a 2% em massa de estearato de magnésio ($\text{Mg}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$), material ligante, a mistura foi adicionada ao molde da prensa (FIGURA 9). O molde é feito de aço inox, cilíndrico com 9 mm de diâmetro interno, e na sequência, foi aplicado

uma pressão de 159 MPa, obtendo assim pellets com dimensões de aproximadamente 9 mm de diâmetro por 2 mm de altura. Posteriormente os pellets foram calcinados em forno do tipo mufla com a rampa de 20 °C.min⁻¹ até 400 °C, por 30 minutos, para adquirirem resistência. Depois da calcinação, os pellets foram desagregados em pistilo e os grânulos obtidos passaram por seleção em peneiras.

FIGURA 9 – MOLDE



FONTE: A autora

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1 Fisissorção de Nitrogênio BET

A técnica de fisissorção de nitrogênio analisa a estrutura de um determinado material sólido, essas análises verificam diâmetro e volume de poros e a área superficial do material indicando se é de estrutura micro, meso ou macroporosa.

Os catalisadores foram previamente tratados com temperatura de 250 °C por 4 horas com pressão a vácuo para eliminação de umidade do material. As análises foram realizadas no laboratório de materiais e energias renováveis (LABMATER), equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 2000e.

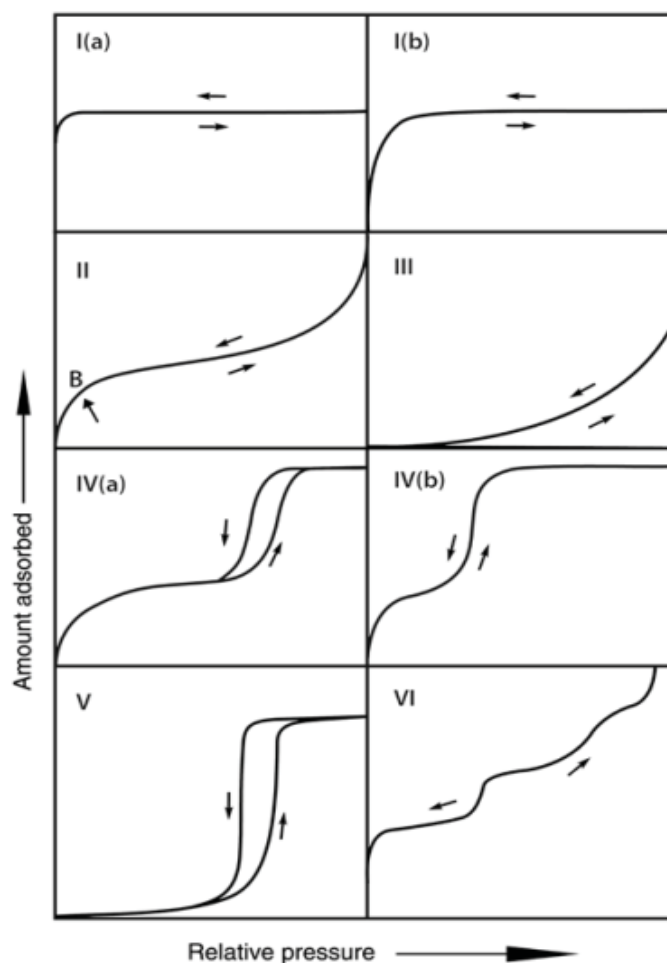
A área específica foi obtida por meio do método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) e o que o diâmetro e volume de poros obtiveram-se através de análises de Barret-Joyer-Halenda (B.J.H). As isotermas foram determinadas pelas técnicas de adsorção/dessorção de N₂.

Thommes et al., (2015), fez um estudo o qual abordava a classificação das isotermas, adsorção/dessorção de gases (FIGURA 10), o estudo foi realizado com o intuito de atualizar as classificações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), feitas em 1985.

Nas isotermas (FIGURA 10) o traço inferior representa a quantidade de gás adsorvido (adsorção) com o aumento da pressão relativa, enquanto o superior representa a quantidade de gás dessorvida (dessorção) no processo inverso (THOMMES *et al.*, 2015).

Para a análise, as amostras foram submetidas a pré-tratamento a vácuo em temperatura de 250 °C por 4 h para retirada da umidade e possíveis espécies adsorvidas da superfície do material. Para o cálculo da área por BET foram utilizados dados obtidos a P/Po abaixo ou igual a 0,3.

FIGURA 10 - TIPOS DE ISOTERMAS DE ADSORÇÃO/ DESSORÇÃO.



FONTE: Thommes et al., 2015

4.2.2 Difratometria de raios X (DRX)

A difratometria de raio X é a técnica que determina principalmente a estrutura cristalina dos materiais, o tamanho do cristalito, a pureza de um elemento e/ou composto químico. As análises foram realizadas, em um Difrátômetro Bruker, modelo D2-PHASE, utilizando as amostras na forma de pó e as análises realizadas no intervalo de 2θ , com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando-se a 30 kV, 10 mA e varredura contínua de $1,5^\circ \text{ min}^{-1}$ (RIBEIRO et al., 2015). A análise foi realizada na Central Analítica Multiusuário vinculada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE – Toledo.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura é a técnica que possibilita verificar a morfologia (topografia da superfície, tamanho, composição química etc.) das partículas do catalisador, indicando a presença de coque sobre sua superfície. Para essa análise foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura, FEI Quanta 440, da Central de Microscopia Eletrônica da UFPR – Setor Palotina. As amostras, em forma de granulado, foram espalhadas sobre o porta amostra contendo uma fita de carbono dupla face, sendo as amostras posteriormente secas e metalizadas com uma fina camada de ouro na superfície (sputtering). As micrografias foram obtidas em diversos aumentos em módulo SE (scattering) utilizando detector de elétrons secundários.

A análise de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) é uma técnica implementada ao MEV que proporciona leitura elementar semiquantitativa da amostra.

4.2.4 Análise termogravimétrica (ATG)

A análise Termogravimétrica é a técnica que acompanha a perda e/ou ganho de massa da amostra em função da variação da temperatura (Denari et al., 2012). Essa técnica serve para quantificar o coque formado durante a reação de reforma a seco.

Os catalisadores utilizados na reação foram analisados por um equipamento analítico composto basicamente por uma termobalança, em que permite a pesagem contínua de uma amostra à medida que ela é aquecida ou resfriada. A razão de aquecimento utilizada nos ensaios termogravimétricos foi de 10 °C min⁻¹ até atingir 900 °C e ar sintético (pureza > 99,9999%) como agente oxidante. A análise foi realizada na Central Analítica Multiusuário vinculada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UNIOESTE – Toledo.

4.3 ENSAIOS CATALÍTICOS

4.3.1 Reator de reforma a seco do biogás sintético em escala piloto

Os ensaios reacionais foram realizados na unidade piloto (FIGURA 12), construída com recursos do projeto Minirredes Copel, executado parcialmente no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da UFPR/Setor Palotina.

O esquema da unidade piloto (FIGURA 11) está representado da seguinte maneira: os gases utilizados (nitrogênio (1), hidrogênio (2), metano (3) e dióxido de carbono (4)) passam por linhas de gases que contém reguladores de posto (6) e controladores digitais (7) de vazão mássica, chegando no reator por meio de tubos de aço inox (8) e são conectados a um misturador de gases (12) através de engate rápido (11). Após a mistura, os gases CH_4 e CO_2 são aquecidos no forno de pré-aquecimento (13), e em seguida, acessam o forno principal (21), passando pelo reator tubular de aço inox 316 com diâmetro externo de 1/2" (23), onde está inserido o catalisador, promovendo assim a reação de reforma.

A unidade (FIGURA 12) contém também diversos sensores (termopares) e controladores digitais de temperatura, manômetros, válvulas do tipo agulha, conexões, dentre outras peças e acessórios.

FIGURA 11 - ESQUEMA DA UNIDADE PILOTO PARA CONVERSÃO DO BIOGÁS EM GÁS DE SÍNTESE

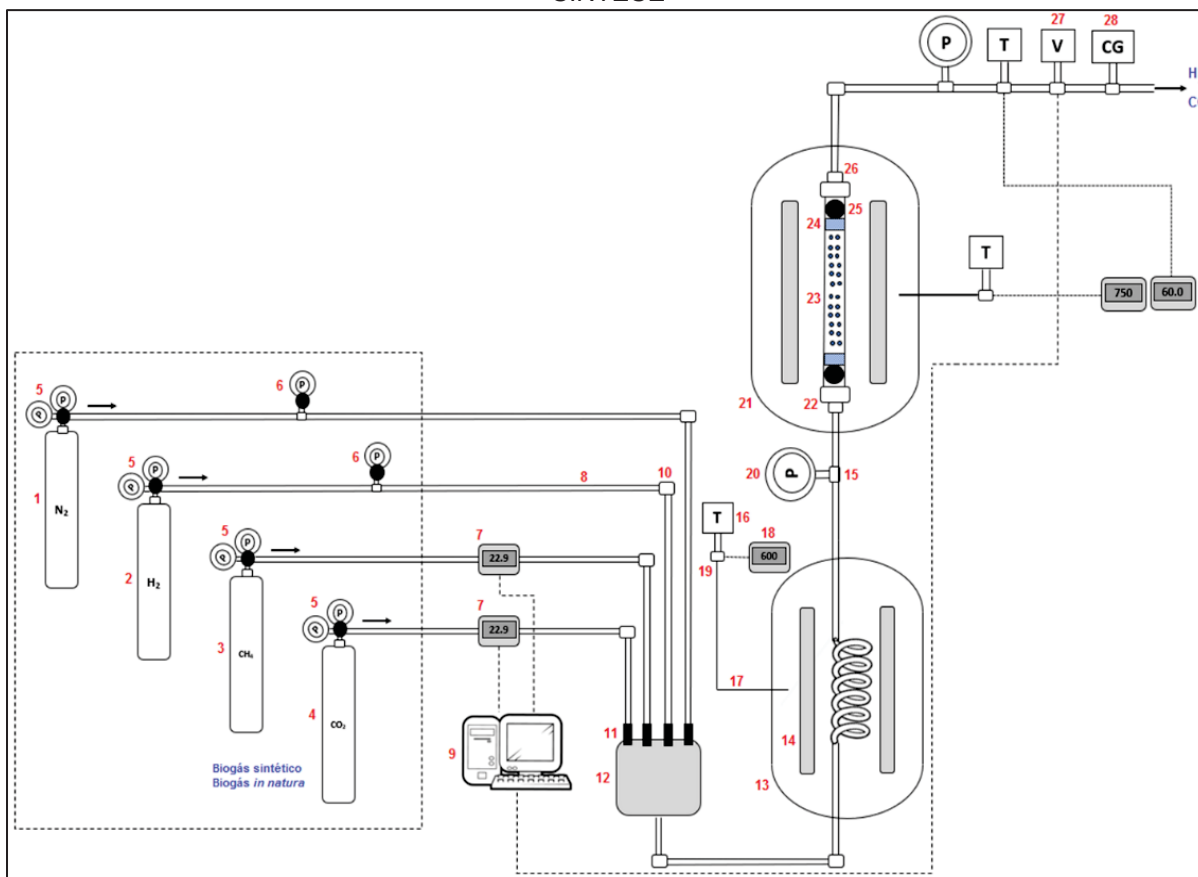
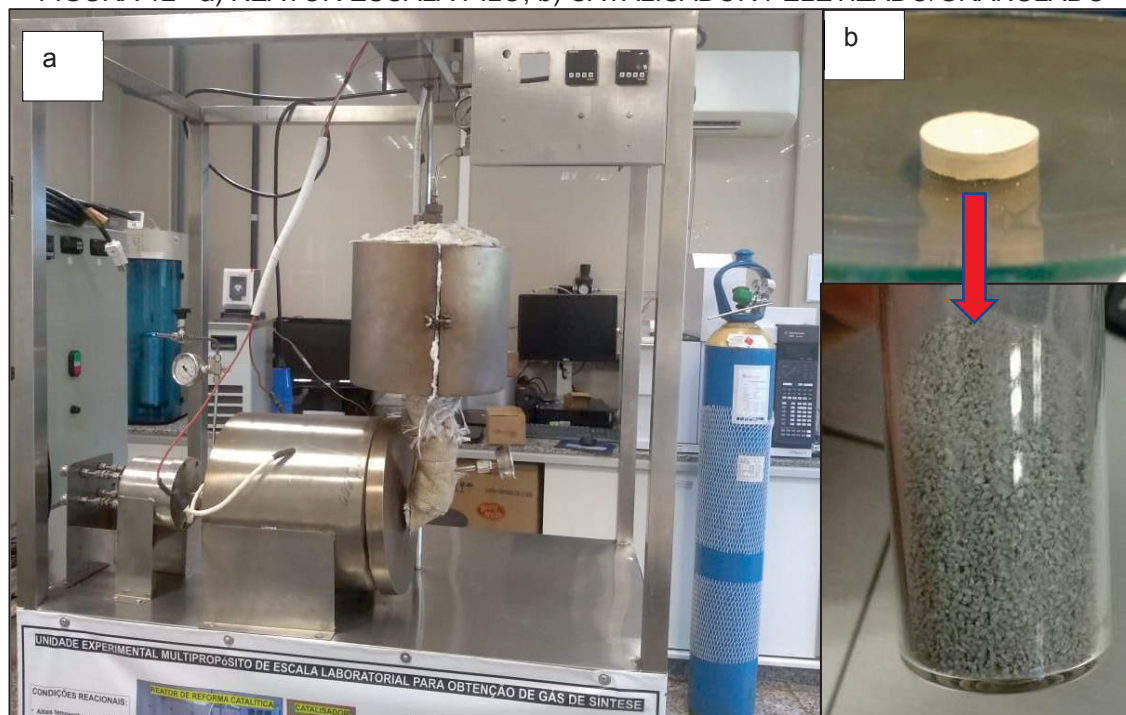


FIGURA 12 - a) REATOR ESCALA PILO; b) CATALISADOR PELETIZADO/GRANULADO



FONTE: Autora (2021)

Após a obtenção do catalisador granulado (FIGURA 12b), este é pesado e adicionado ao leito reacional, já demonstrado na FIGURA 11, que fica acoplado no forno reator FIGURA 12a com o auxílio de um funil de vidro.

4.3.2 Ativação do catalisador

A linha de gás é acoplada ao reator através do engate rápido, em seguida um fluxo de N_2 (pureza >99,999 da Air Liquide) é passado para e verificação de vazamento nas conexões. Por ser um gás inerte, o N_2 é utilizado, este também ajuda a eliminar o ar na linha. A ativação do catalisador é realizado *in situ* usando fluxo de H_2 (pureza >99,999% da Air Liquide) de $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ por 4 h. A temperatura de ativação no forno reacional foi a mesma para utilizadas durante as reações, o forno pré aquecedor sempre operou a uma temperatura de 150°C inferior ao forno reator. O mesmo padrão foi adotado para as reações. Na sequência, mais uma vez foi inserido o fluxo de N_2 para eliminar o H_2 , e por fim, iniciar a reação (SCHWENGBER et al, 2016).

4.3.3 Ensaios reacionais de reforma a seco do biogás sintético para avaliar o desempenho da unidade piloto e dos catalisadores Ni/MCM-41

Foram selecionados catalisadores com teor metálico de 5, 10 e 20 % de Ni e posteriormente submetidos a um processo de adaptação para a reforma a seco em uma nova e maior unidade piloto, utilizando-o de forma granulada com diâmetros entre 212 e 355 μm ; 355 e 500 μm e 500-710 μm e 3,0 g de catalisador no leito reacional. Para facilitar o entendimento, as variações foram nomeadas como G1 (212-355), G2 (355-500) e G3 (500-710)

Além do aumento na escala de 10 vezes em relação à massa do catalisador usada nas reações de Aguiar e colaboradores (2019), foi estudada a variação da composição dos gases de entrada (CH_4 e CO_2), sendo baseada na composição do biogás in natura, que consiste essencialmente em teores de CH_4 de 40-70% e de CO_2 de 30-60% (RYCKEBOSCH et al., 2011).

Os gases utilizados foram o metano (CH_4 , pureza de 99,50%) e o dióxido de carbono (CO_2 , pureza de 99,99%) os gases foram adquiridos da empresa White Martins. Foi realizado um planejamento de variáveis para as reações, sendo elas: teor metálico, granulometria, temperatura e vazão dos reagentes (CH_4 e CO_2), dada em L

h^{-1} , assim como na granulometria, para facilitar o entendimento, as variações das vazões serão nomeadas como : Q1 (684 L h^{-1}), Q2 (1296 L h^{-1}) e Q3 (2844 L h^{-1}). As variáveis reacionais estão sendo descritas na TABELA 5.

TABELA 5 VARIÁVEIS REACIONAIS

VARIÁVEIS		CONDIÇÕES	
Teor metálico (Ni) (%)	5%	10%	20%
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	700	750	800
Vazão (L h^{-1})	(Q1) 684	(Q2) 1296	(Q3) 2844
Granulometria (μm)	(G1) 212-355	(G2) 355-500	(G3) 500-710

As variações nas proporções da mistura gasosa de entrada foram nomeadas a seguir.

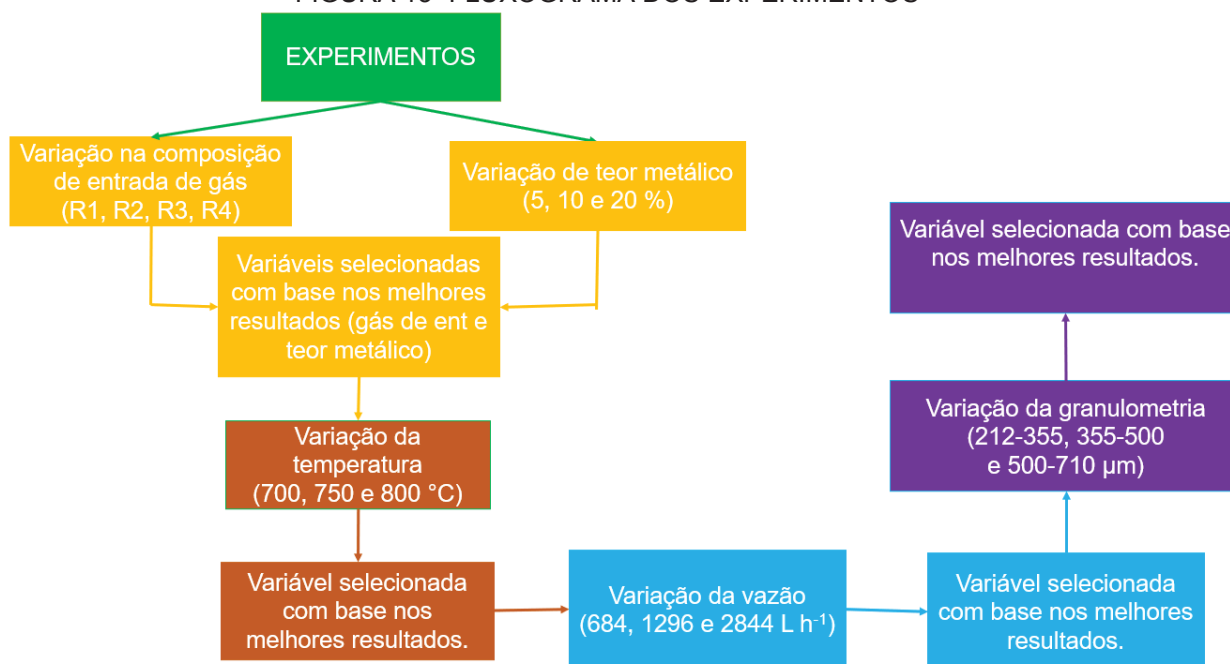
TABELA 6 - COMPOSIÇÕES DOS GASES DE ENTRADA (BIOGÁS SINTÉTICO).

ENSAIO	CH_4 (%)	CO_2 (%)
R1	40	60
R2	50	50
R3	60	40
R4	70	30

Para entender melhor as escolhas das variáveis, a FIGURA 13 está representando o cronograma reacional adotado. Inicialmente foram testadas as diferentes composições dos gases diante dos diferentes teores de níquel, ou seja, os catalisadores com teores metálicos de 5, 10 e 20 % foram submetidos às quatro diferentes composições (R1, R2, R3 e R4). Partindo das escolhas das primeiras variáveis, outras condições foram adotadas para testar o comportamento do catalisador frente à essas as variáveis reacionais.

Quais as condições iniciais dos experimentos foram com teor metálico de 20% de Ni, temperatura de 800°C , vazão de 1296 L h^{-1} e granulometria de 355 a $500 \mu\text{m}$.

FIGURA 13- FLUXOGRAMA DOS EXPERIMENTOS



FONTE: Autora (2021)

Para estes ensaios foram avaliadas a conversão do biogás sintético (CH_4 e CO_2), a fração molar dos produtos, além da razão H_2/CO .

O tempo de reação estabelecido para a coleta de amostras do produto gasoso foi de 4 horas, sendo as amostras coletadas a cada uma hora e analisadas por cromatografia gasosa. Neste trabalho os resultados do produto gasoso foram utilizados na quarta hora reacional, pois é quando já existe uma estabilidade na reação (SCHWENGBER et al, 2016).

4.3.4 Coleta dos gases

A coleta e o armazenamento dos gases reacionais para análises no cromatógrafo foi realizada com uso de ampolas gasométricas de vidro de 35 mL. A ampola é constituída por uma válvula com sistema de pistão abre e fecha por sonda com auxílio do tubo de transferência. Na FIGURA 14 está a ilustração da ampola utilizada.

FIGURA 14 - AMPOLA GASOMÉTRICA COM KIT DE TRANSFERÊNCIA



FONTE: Autora (2021)

Após a coleta dos gases, a amostra foi analisada no cromatógrafo à gás localizado no laboratório de materiais e energias renováveis (LABMATER), da Universidade Federal do Paraná.

4.3.5 Análise dos produtos gasosos

O cromatógrafo utilizado para análise do produto gasoso foi o cromatógrafo à gás Agilent 7890A (colunas HP-PLOT/U e HP Mol. sieve 30 m x 0,530 mm x 20,00 μ m, split a 100 mL/min, 3,9 mL/min de Ar na fase móvel, volume de injeção na coluna de 0,01 μ L, utilizando detector TCD), os gases de arraste usados no equipamento foram argônio, hidrogênio e ar sintético e uma mistura gasosa padrão adquirida da empresa White martins, cujo os valores estão dispostos na TABELA 7.

TABELA 7 - FRAÇÃO MOLAR DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA PADRÃO

Substância	Concentração (%mol)
CO ₂	2,00
CH ₂ H ₄	10,00
C ₂ H ₆	10,00
H ₂	50,00
N ₂	21,00
CH ₄	5,00
CO	2,00

Os cálculos de conversão do CH₄ e CO₂, fração molar e a razão H₂:CO, foram realizados de acordo com as equações (AYODELE et al., 2016c; CHARISIOU et al., 2016):

$$\% CH_4 (convers\tilde{a}o) = \frac{\eta_{CH_4 inicial} - \eta_{CH_4 final}}{\eta_{CH_4 inicial}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 16}$$

$$\% CO_2 (convers\tilde{a}o) = \frac{\eta_{CO_2 inicial} - \eta_{CO_2 final}}{\eta_{CO_2 inicial}} \times 100 \quad \text{EQUAÇÃO 17}$$

$$S_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{produtos}} \cdot 100 \quad \text{EQUAÇÃO 18}$$

$$S_{CO} = \frac{n_{CO}}{n_{produtos}} \cdot 100 \quad \text{EQUAÇÃO 19}$$

$$Raz\tilde{a}o \text{ molar } \frac{H_2}{CO} = \frac{n_{H_2 produzido}}{n_{CH_2 produzido}} \times 10 \quad \text{EQUAÇÃO 20}$$

$$F_i = \frac{n_{i sa\tilde{a}da}}{(n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{H_2} + n_{CO}) sa\tilde{a}da} \quad \text{EQUAÇÃO 21}$$

Na qual:

n = número de mols

F_i = fração molar dos gases

Os catalisadores antes das reações foram submetidos as análises de BET, DRX, MEV e EDS, conforme tópicos 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3. Após a utilização dos catalisadores nos testes reacionais, os mesmos foram submetidos às análises de DRX, MEV, EDS e ATG de acordo com os tópicos 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4, respectivamente.

É interessante ressaltar que o fato do catalisador passar pelo processo de peletização e seleção dos grânulos, eliminando a necessidade de utilização de sílica gel 60 para distribuição uniforme do catalisador no leito reacional, como em outros trabalhos da literatura, traz benefício durante a caracterização, pois pode-se caracterizar diretamente o catalisador após a reação, o que ajuda a ter um resultado mais preciso e confiável sobre o coque (a sílica dificultaria as análises por mais que seja inerte).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES CATALÍTICOS

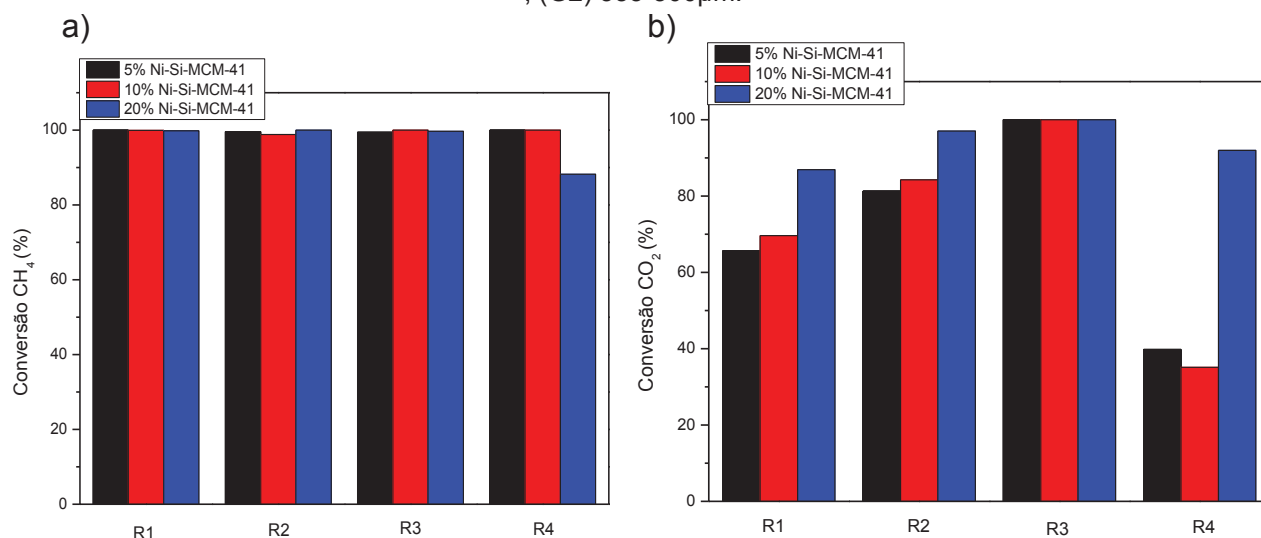
5.1.1 VARIAÇÃO DOS TEORES DE Ni

5.1.1.1 Conversão CH₄ e CO₂

As frações molares dos gases de saída do reator são representadas na FIGURA 15. Os melhores resultados para os catalisadores 5 e 10 % de níquel, foram com a R2 (CH₄ = 50%, CO₂ = 50%) e R3 (CH₄ = 60%, CO₂ = 40%). Para R1 (CH₄ = 40%, CO₂ = 60%) e R4 (CH₄ = 70%, CO₂ = 30%) a conversão do CO₂ foi baixa, durante esta reação, no reator em que trabalhamos foi possível observar gotículas de água, o que pode estar associado à reação de *Water-Gas Shift*, onde o CO₂ reage com a H₂, formando CO e H₂O, o que justifica a excelente conversão para o CO₂ em condições ideais, e a menor produção de H₂ em relação ao CO, uma vez que o H₂ é consumido nesta reação inversa e o CO é produzido.

A não observação da água na saída do reator não é um indicativo de que a reação inversa de gás-shift não esteja acontecendo, pois essa reação paralela pode está ocorrendo de forma controlada, desta maneira, justifica-se o motivo pelo qual a razão H₂/CO não se aproxima de 1. Seguindo a análise dos resultados, observa-se que a reação de Boudouard (EQUAÇÃO 4) também pode estar ocorrendo, mas pela alta conversão de CO₂ talvez essa reação paralela não seja a responsável pela formação de coque. Cazula et al. (2021) avaliaram catalisadores com teores de Ni entre 5 e 20% suportados com MCM-41 conversões para CH₄ e CO₂, iguais a 73% e 80%, e seletividade para H₂ e CO, de 47% e 49%.

FIGURA 15 - CONVERSÃO DE a) CH₄ E b) CO₂. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, (Q2) 1296 L h⁻¹, (G2) 355-500μm.



FONTE: Autora (2021)

Nota-se que apenas em R2 e R3, com o catalisador com teor metálico de 20%, houve conversão próxima de 100% de CH₄ e CO₂, conforme confirmado na FIGURA 15, os demais ensaios apontaram presença dos gases de entrada não convertidos, porém com valores, de composição em volume, abaixo de 6% para o CH₄ e 7% para o CO₂. Aguiar (2017), em trabalho anterior do Labmater, obteve conversão de CH₄ e CO₂ de 93% e 95%, respectivamente, quando aplicado o catalisador de 20% de níquel suportados em Si-MCM-41 na RS.

Traçando um comparativo das condições reacionais é possível observar que em R3 as conversões foram de aproximadamente 100% para todos os catalisadores. Nas demais condições as frações molares se afastam da estequiometria desejada, quando as frações molares do H₂ e CO se diferem significativamente, isso pode indicar reações paralelas, como pode ser observado em R1, R2 e R4, principalmente nos catalisadores com teores metálicos de 5 e 10 %.

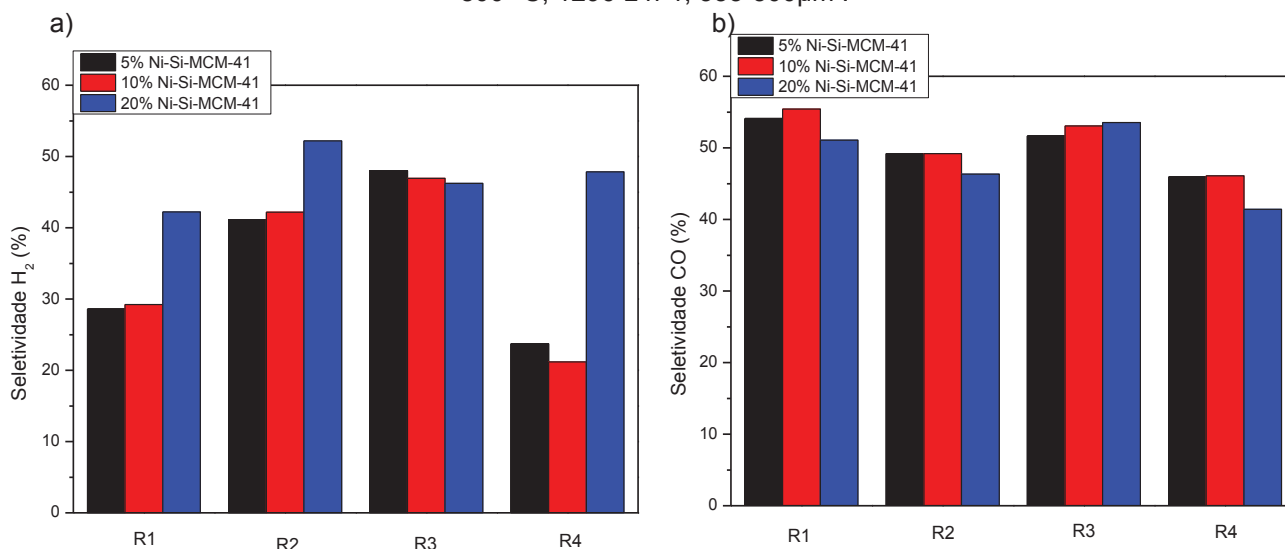
Dentre as reações paralelas que podem ocorrer no processo de reforma a seco do biogás estão: deslocamento gás-água (water-gas shift), onde o CO reage com H₂O para formar CO₂ e H₂, desta forma é possível observar maior fração molar do H₂ frente ao CO e o deslocamento gás-água inversa que ocorre quando o H₂ reage com o CO₂ e forma CO e H₂O (AGUIAR et al., 2019). Neste sentido, é possível comprovar os bons resultados da condição reacional R3, pois seguem a estequiometria da reação (1 : 1).

Diante os resultados obtidos é possível avaliar a eficiência do catalisador mediante os diferentes teores metálicos e composições de entrada. Mesmo nas extremidades, foi possível verificar boa conversão, uma vantagem, pois em caso de uso do biogás real, mesmo com diferentes concentrações de entrada, haverá conversão dos gases devido a eficiência do catalisador.

5.1.1.2 Seletividade dos gases H₂ e CO (%)

Os resultados de seletividade dos gases para os catalisadores 5 e 10 e 20 % podem ser observados na FIGURA 16. Em termos de produção de H₂ e CO com a ação dos catalisadores 5 e 10%, de um modo geral, a produção de CO foi maior que de H₂, fator provavelmente relacionado com a reações paralelas de deslocamento gás-água inversa (EQUAÇÃO 2), na qual o CO₂ reage com H₂ formado produzindo CO e H₂O. Para catalisadores com 20% de níquel os resultados de seletividade foram melhores em R2 e R3, sendo que para R2 os valores foram de 52% e 43 % para H₂ e CO, respectivamente, e para R3 a seletividade foi de 46% e 54% para H₂ e CO, respectivamente. De modo geral, em R3 os resultados conversão e seletividade foram satisfatórios, demonstrando alta conversão e boa seletividade dos gases, não havendo valor excessivo para CO, indicando que não houve reações paralelas e possivelmente baixa formação de coque, que será comprovado pelas análises posteriores.

FIGURA 16 – SELETIVIDADE DOS CATALISADORES: a) H₂ e b) CO. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h⁻¹, 355-500µm .



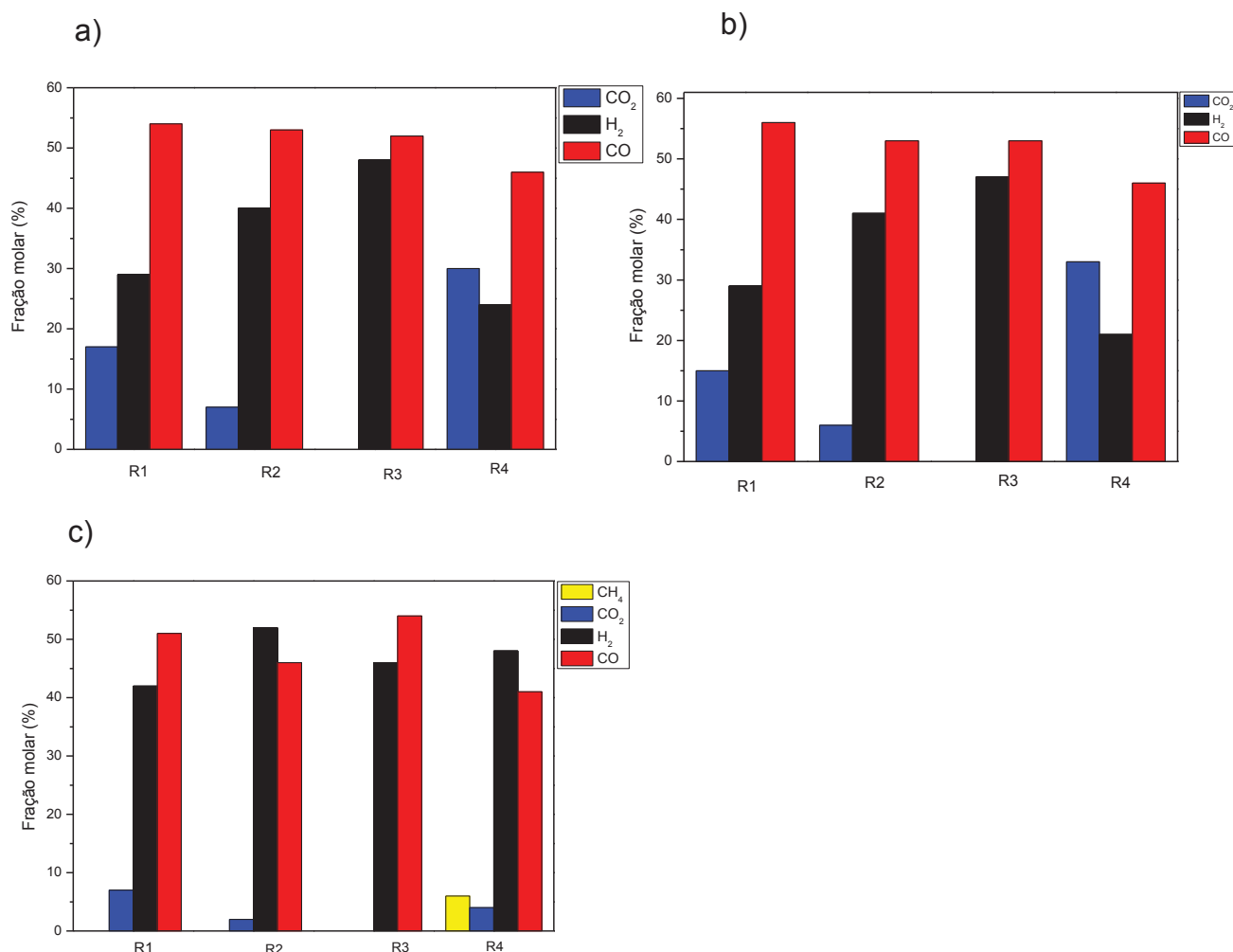
FONTE: Autora (2021)

Para os resultados de seletividade é interessante observar que os bons resultados para os catalisadores de 20% em R2 e R3, fornece uma faixa de trabalho ideal para trabalhar com biogás, que seriam entre 50 e 60 % de CH_4 e 40 a 60 % de CO_2 e que esses valores são comumente encontrados no biogás real, conforme mencionados anteriormente. Portanto, o trabalho possui grande relevância no âmbito de afinar faixas de composição gasosa e de teor metálico durante a reforma a seco, dando a abertura para pesquisas de outras categorias na RS, como modelagem matemática, inserção de um segundo metal entre outras.

5.1.1.3 Fração molar dos produtos gasosos

As frações molares dos produtos reacionais estão representadas na FIGURA 17. Os catalisadores 5 e 10% de níquel, obtiveram maiores porcentagem de fração molar para o CO, possivelmente ocorreu de maneira paralela a reação deslocamento gás-água, onde o H_2 formado reage com o CO_2 para formar CO e H_2O (durante a reação foi possível observar a formação de líquido), causando maior formação de CO em relação ao H_2 . Já para os catalisadores com 20% de níquel, em R3, foi possível obter uma conversão completa de CH_4 e CO_2 , mas analisando a estequiometria H_2/CO pode indicar formação de outros compostos, uma vez que a concentração de H_2 foi baixa para esta condição.

FIGURA 17 - FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS GASOSOS: a) 5%Ni-Si-MCM-41; b) 10%Ni-Si-MCM-41 e c) 20%Ni-Si-MCM-41. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h⁻¹, 355-500 μ m .



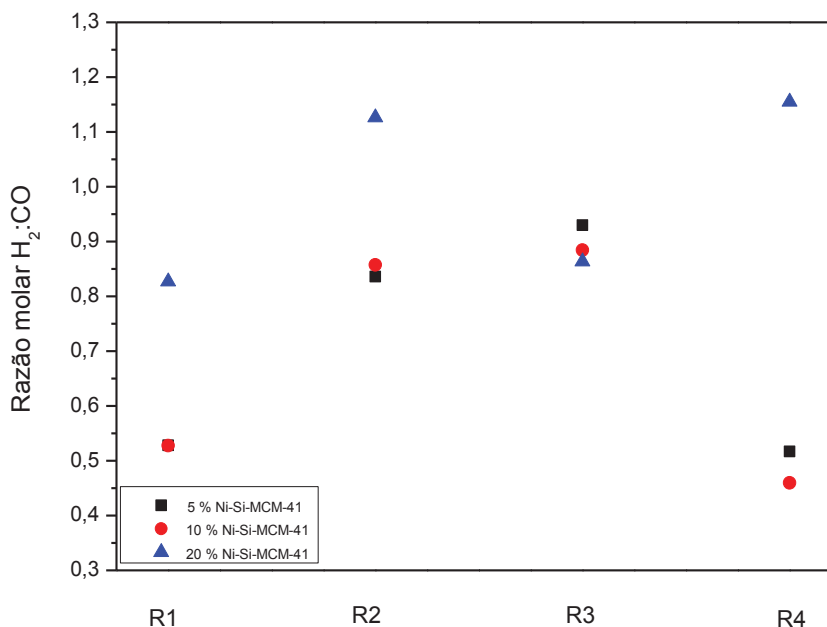
FONTE: Autora (2021)

Para os catalisadores é interessante observar que, quando a adição de níquel foram de 5 e 10%, as frações molares dos produtos H₂ e CO foram baixas e o incremento para 20% de níquel mostrou uma grande diferença positiva. Destaca-se que em R3, os teores de metano e dióxido de carbono foram nulos para todos os catalisadores testados, mas, também, em R2 (20%) também teve um baixo teor de CO₂. O estudo realizado com a variação do teor metálico e na composição de entrada do gás possibilita a aplicação da reforma a seco de maneira mais específica. Dando margem para maior duração no tempo de reação nessas condições.

5.1.1.4 Razão molar H₂:CO

A FIGURA 18 apresenta os resultados de razão molar dos produtos obtidos da reação de RS.

FIGURA 18 - RAZÃO MOLAR $H_2:CO$ DOS PRODUTOS REACIONAIS OBTIDA NOS TESTES CATALÍTICOS. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h⁻¹, 355-500µm.



FONTE: Autora (2021)

Como pode ser observado na FIGURA 18, os catalisadores com teor metálico 20% apresentaram razão molares de 0,8 a 1,15, indicando maior seletividade em relação aos demais catalisadores. Para as proporções de entrada, a estequiometria se aproximou de 1, com valores 1,12, em R2. Observou-se que os catalisadores com teores metálico 5 e 10% obtiveram razões molares inferiores a 1. Catalisadores com 20%, a razão molar mais próxima de 1 foi com R2 e R4.

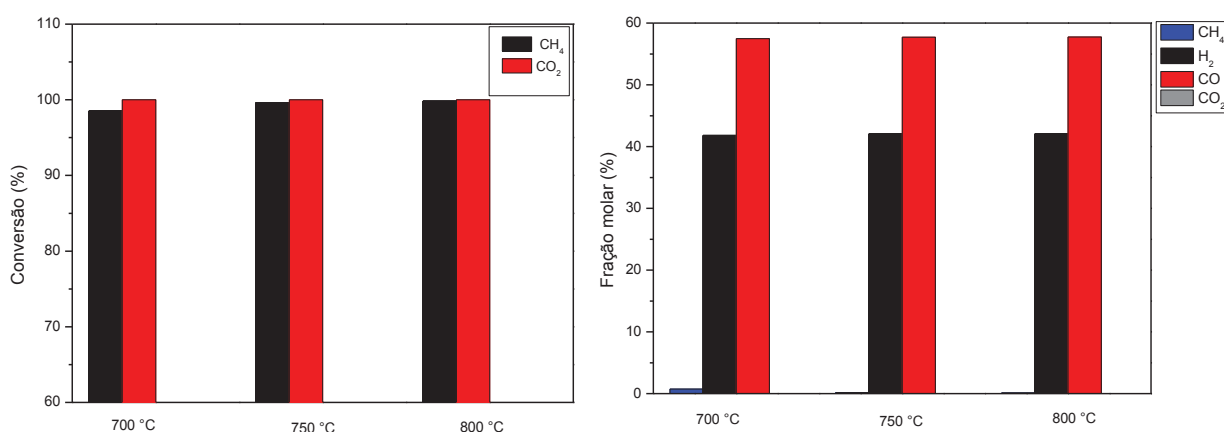
Os testes catalíticos preliminares ocorreram com temperatura a 800 °C, condição encontrada corriqueiramente na literatura. Os catalisadores com teor metálico de 5, 10 e 20 %, foram avaliados visando sua estabilidade e seletividade diante da variação da concentração de entrada (R1, R2, R3 e R4) dos gases. Fez-se necessário a escolha do catalisador com melhor desempenho, a concentração adotada para prosseguir com as reações foi com o base nos resultados de conversão e fração molar, diante disso, observou-se resultados satisfatórios em R3. Um ponto interessante a ser destacado aqui é que entre R2 e R3 tem-se uma condição ideal que representa as composições do biogás (50 - 60% de CH₄ e 40 - 50% de CO₂), como

descritas na TABELA 1. Posterior a esta escolha, submeteu-se o catalisador a diferentes variáveis reacionais como temperatura, vazão volumétrica e granulometria.

5.1.2 VARIAÇÃO DE TEMPERATURA DA REAÇÃO

Seguindo o planejamento experimental, apresentado na Figura 13, as condições ideais adotadas foram selecionadas com base nos resultados anteriores, ou seja, a composição intermediária de R2 e R3 e o catalisador com teor de níquel de 20%. Durante os testes reacionais o catalisador 20%Ni-Si-MCM-41 foi avaliado em três diferentes temperaturas (700, 750 e 800 °C) (BACH, 2016) e os valores de conversão e fração molar estão representados na FIGURA 19.

FIGURA 19 - CONVERSÃO (CH_4 E CO_2); E FRAÇÃO MOLAR DOS GASES MEDIANTE DIFERENTES TEMPERATURAS. CONDIÇÕES REACIONAIS: 1296 L h⁻¹, 355-500 μm .



FONTE: A autora (2021)

A reforma a seco é um processo endotérmico e ocorre em altas temperaturas, o efeito da temperatura durante o processo de reforma a seco pode ser visto nas FIGURAS 19 a) e b). É possível observar que quanto menor a temperatura, menor é a conversão dos gases e formação do gás de síntese. Mas a diferença entre as temperaturas para este catalisador foi pequena, aproximadamente 2%, como pode ser observada na FIGURA 19a, a não conversão completa do CH_4 e baixa produção do H_2 indica que possivelmente ocorreu reação de metanação (EQUAÇÃO 7). Para os resultados de conversão obteve-se o melhor resultado com temperatura a 800 °C, valores para CH_4 e CO_2 de 100 e 97%, respectivamente. Embora, como mencionado

anteriormente, sejam pequenas as diferenças entre os resultados nas temperaturas avaliadas, em 800 °C não foram observados os reagentes, pois a conversão dos mesmos foi de 100%, o que justifica a escolha desta temperatura para prosseguir nos testes.

Ingale et al (2020), avaliou o efeito da temperatura em catalisadores de níquel suportados em SiO_2 e tratados com camada molecular de deposição (MLD), submetidos a reações com temperaturas de 500, 600, 700 e 800 °C, os autores obtiveram conversão de cerca de 95 % para CH_4 e CO_2 nas temperaturas superiores a 700 °C. Bach (2016) também avaliou o efeito da temperatura sobre catalisadores de Ni suportados em óxido de alumina (Al_2O_3) e evidenciou que o efeito positivo da temperatura sobre as conversões, em que as reações conduzidas a temperaturas em 650 °C obtiveram conversões menores que àquelas a 700 e 750 °C, o que corrobora, também, com a pesquisa de Song et al, (2020) que estudou a atividade catalítica do $\text{NiFe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em baixas temperaturas. Segundo Al-Fatesh, (2015) o limite mínimo termodinâmico para a reação de reforma a seco é 600 °C, porém assumindo uma razão estequiométrica de $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ temperaturas mais elevadas são necessárias para alcançar conversões consideráveis.

O estudo da variação de temperatura foi relevante para obter uma faixa ideal para o processo de reforma a seco, apesar dos resultados mostrarem que a alteração na conversão para essas condições foi de apenas 2% para 700 °C, a escolha da maior temperatura se fez necessária, uma vez que evita, ao longo da reação, entupimento por formação de coque, tendo em vista que os trabalhos avaliados foram realizados com um tempo máximo de 4 h para temperaturas inferiores a 750 °C.

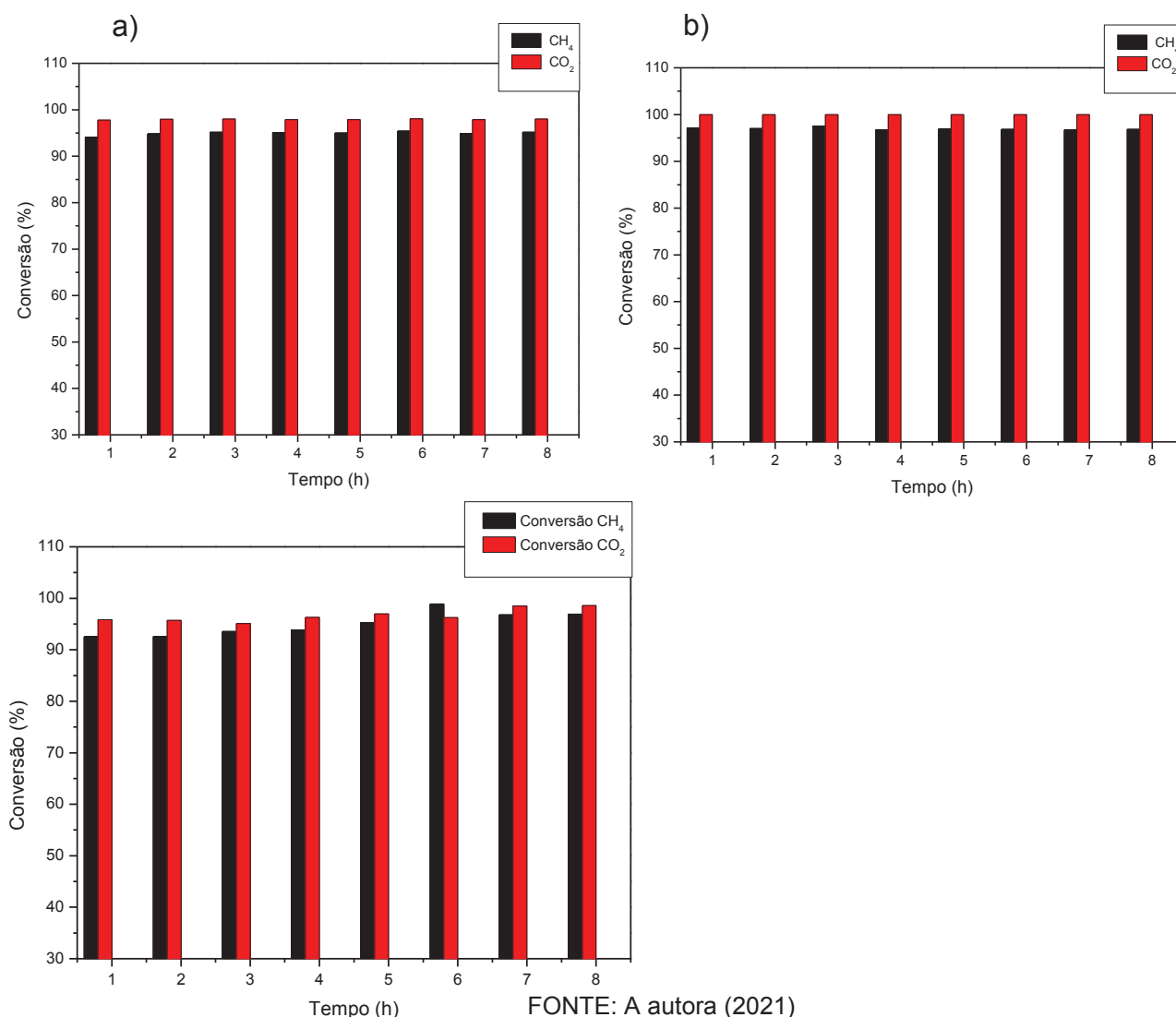
5.1.3 VARIAÇÃO DA GRANULOMETRIA DO CATALISADOR

Partindo da conclusão de que a temperatura favorável para reação de reforma a seco com o catalisador 20%Ni/Si-MCM-41 é 800 °C, mais uma variável foi estudada, a granulometria do catalisador, com o intuito de avaliar o efeito da superfície de contato, pois quanto menor o grânulo do catalisador, maior será a área superficial que entrarão em contato com o gás e conseqüentemente maior será a taxa de reação. Para a escolha da variação da granulometria, atentou-se a escala da unidade piloto, uma vez que o reator é tubular de ½ polegada e os grânulos não poderiam ser inferiores a 200 μm , afim de evitar o vazamento no leito reacional e entupimento do

catalisador por movimentação das partículas, além de mais, o para o uso de catalisador em pó seria necessário o uso, também, de sílica gel 60 para homogeneizar e distribuir bem o material no leito.

Os valores de conversão e fração molar são representadas nas FIGURAS 20 e 21.

FIGURA 20 - CONVERSÃO (CH_4 E CO_2) DOS GASES: MEDIANTE DIFERENTES GRANULOMETRIAS: a) G1; b) G2 e c) G3. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800°C e 1296 L h^{-1} .

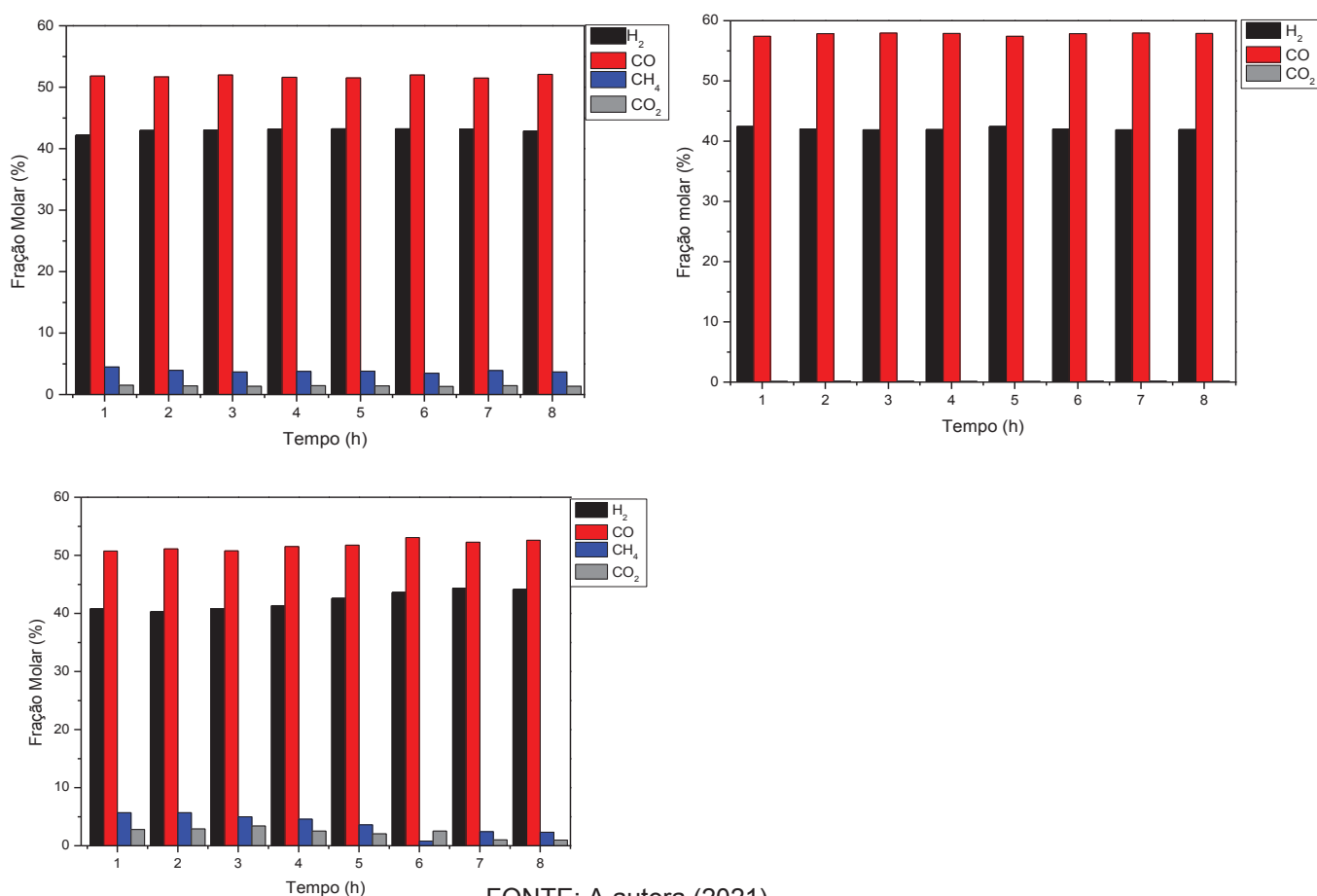


Os resultados apresentados na FIGURA 20 mostram que em G1 e G3 apresentaram conversão de 95% para CH_4 e 98% para CO_2 , a conversão dos gases foi maior em G2 com 99% e 100% para CH_4 e CO_2 , respectivamente. Em G3, a conversão passou de 87% para 98% de CH_4 , e 95% para 98% de CO_2 durante o tempo de reação, essa alteração pode ter sido ocasionada pela preferência de rota do

gás pelos grânulos, ou seja, durante a reação, espaços maiores entre um grânulo e outro podem ter sido diminuídos, causando uma interação maior do gás com as áreas ativas do catalisador.

Os resultados de fração molar apresentados na FIGURA 21 apontam, em G1, a não conversão total de CH_4 e CO_2 , pode indicar ocorrência de reações paralelas. Diante o exposto, a escolha para seguir as reações foi da variável G2, devido sua estabilidade durante a reação e a não formações de gases indesejados como metano e dióxido de carbono.

FIGURA 21 - FRAÇÃO MOLAR DOS PRODUTOS GASOSOS MEDIANTE DIFERENTES GRANULOMETRIAS: a) G1; b) G2 e c) G3.



FONTE: A autora (2021)

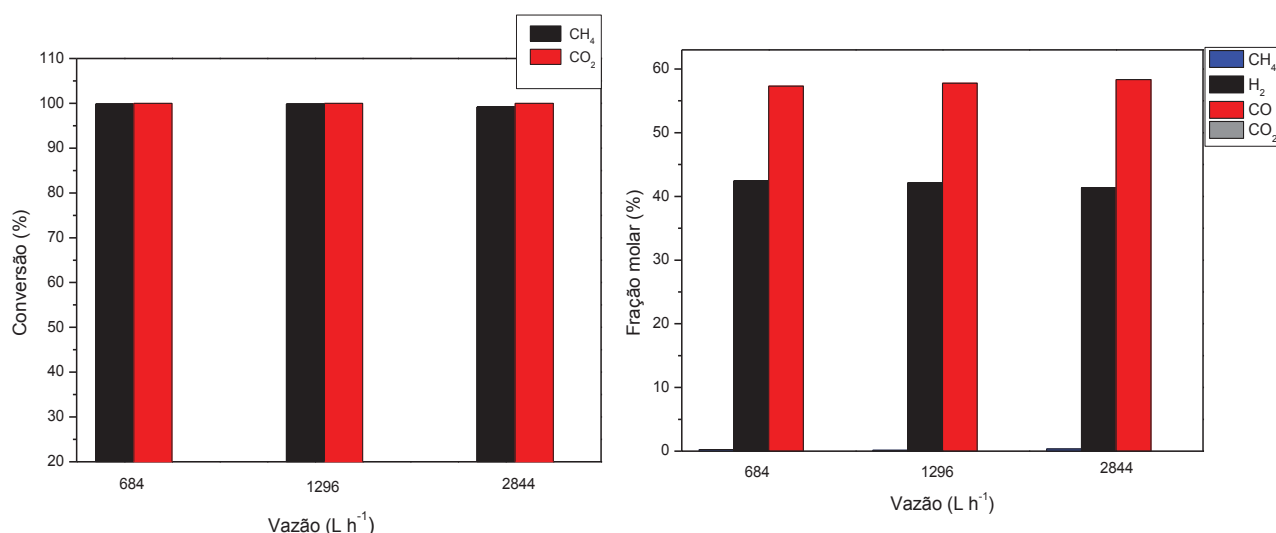
O estudo da granulometria foi ideal para identificar o tamanho da partícula que mais se adequa ao reator, uma vez que o empacotamento do leito é um dos desafios da reforma a seco do biogás, a variação da granulometria apontou que a granulometria ideal seria a intermediária, em caso de reações prolongas. Mas a vantagem desse

estudo é que em 12 horas, todos os testes com as diferentes granulometrias indicaram alta conversão, o que justifica a eficiência do catalisador frente as variáveis reacionais.

5.1.4 VARIAÇÃO DA VAZÃO DOS GASES DE ENTRADA

Após a conclusão de que o catalisador possui melhor atividade quando submetido a reação com temperatura de 800 °C, e granulometria entre 355 e 500 μm (G2), nova variável foi escalada para avaliar seu comportamento, a vazão. Os resultados de conversão e fração molar podem ser observados na FIGURA 22.

FIGURA 22 - CONVERSÃO (CH_4 E CO_2) E FRAÇÃO MOLAR DOS GASES MEDIANTE DIFERENTES VAZÕES DOS GASES MEDIANTE DIFERENTES VAZÕES: 684 L h^{-1} ; 1296 L h^{-1} ; 2844 L h^{-1} . CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C e 355-500 μm .



FONTE: A autora (2021)

Os resultados de conversão para todas as vazões foram próximas, cerca de 100% de conversão para todas as condições. Como apontados nos resultados, as frações molares foram também indicaram 42% para H_2 e 58% para CO , para as três condições. Schwengber (2015) avaliou a velocidade espacial (variação da vazão) sobre o catalisadores 15%Ni/ Al_2O_3 e 30% Ni/ Al_2O_3 e observou que a melhor conversão de CH_4 foi no teste conduzido com o catalisador 15% Ni/ Al_2O_3 com o VHSV de 15 $\text{L h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ que apresentou média de conversões de 81%. Para o mesmo catalisador com VHSV de 45 $\text{L h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, a média de conversão ficou em torno de 26%. Para o catalisador 30% Ni/ Al_2O_3 e VHSV de 15 $\text{L h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, a conversão de CH_4 passou de 30 para 60% durante as 4 h de reação.

Avaliando os resultados de conversão e fração molar dos gases, observa-se que durante as reações, não houve problema com relação à transferência de massa, uma vez que os resultados foram parecidos para todas as condições de vazão. O catalisador, mantém-se estável diante, também, dessa condição reacional. Desta modo, comprova que o uso do catalisador com teor metálico de 20% proporciona maior estabilidade mesmo com as diferentes vazões volumétricas, ou seja, podendo converter com eficiência caso a demanda de produção de gás de síntese seja elevada.

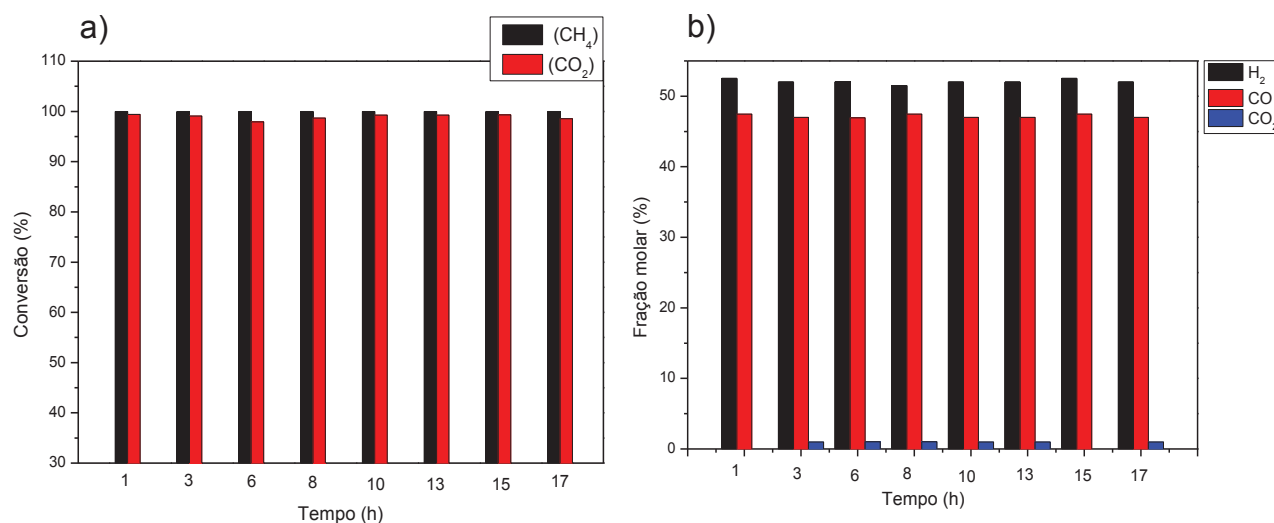
5.2 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO CATALISADOR

Após as reações variando o teor metálico dos catalisadores e proporções dos gases de entrada, foi determinada uma condição reacional para avaliar previamente a estabilidade do catalisador e do reator em longos tempos de reação. O teste ocorreu com duração máxima de 17 horas e a condição reacional foi a R1, pois esta obteve o pior resultado como visto anteriormente. Esta escolha se justificou pelo fato de que é de interesse deste trabalho conhecer o desempenho do reator em condições adversas.

Como pode ser observado nas FIGURAS 23 a) e b), a reação permaneceu estável, sendo que a conversão dos gases de entrada foi de aproximadamente 100% para CH_4 e 98% para o CO_2 . O rendimento foi de aproximadamente 50% para H_2 e 38% para o CO , sendo favorável para a formação do H_2 . Na FIGURA 23 a) observa-se resultados conversão próximos de 100% para o CH_4 , assim como em R1, e 99% para o CO_2 , o que difere de R1 (FIGURA 13) que obteve conversão abaixo de 90%.

A FIGURA 23 b) aponta os resultados das frações molares dos produtos gasosos, pode-se observar que não foi identificado o CH_4 nos resultados e apenas uma pequena fração de CO_2 .

FIGURA 23 - a) CONVERSÃO E b) FRAÇÃO MOLAR DOS GASES NOS ENSAIO DE ESTABILIDADE (17 HORAS) COM O CATALISADOR 20%Ni-Si-MCM-41. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h⁻¹, 355-500µm.

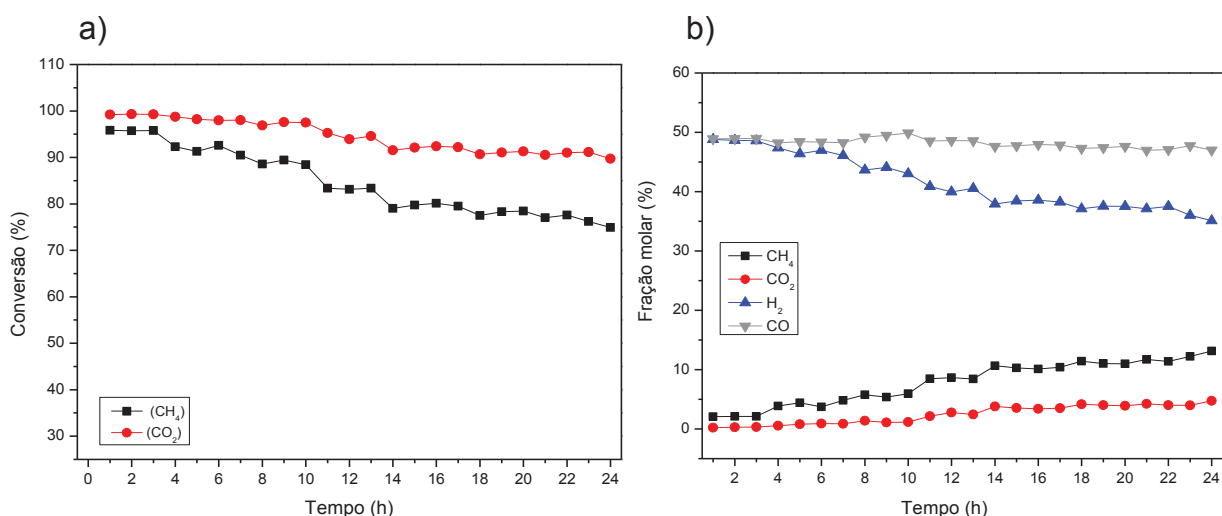


FONTE: A autora (2021)

Durante as 17 horas de reação não houve oscilações expressivas nos resultados, como mudanças bruscas durante a conversão ou alteração relevante razão H_2/CO durante as horas de reação, o que ressalta o bom desempenho do catalisador e a estabilidade do reator. O trabalho realizado por AGUIAR et al., (2019), demonstrou que o catalisador 20%Ni-Si-MCM-41 também obteve boa estabilidade catalítica.

Após o sucesso nos resultados da reação de 17h, o catalisador foi submetido a uma reação com duração de 24 h e os resultados de conversão e fração molar estão descritos nas FIGURAS 24 a) e b). Frente aos resultados apresentados através dos gráficos, verificou-se que o catalisador 20%Ni-Si-MCM-41 apresentou estabilidade e boa atividade catalítica nas primeiras horas. Posterior a 3ª hora, foi possível observar um aumento da pressão no reator, acusada pelo manômetro, equivalente a 3 bar.

FIGURA 24 – a) CONVERSÃO E b) FRAÇÃO MOLAR DOS GASES OBTIDOS NOS TESTES CATALÍTICOS (24 HORAS) COM O CATALISADOR 20%Ni- Si-MCM-41. CONDIÇÕES REACIONAIS: 800 °C, 1296 L h⁻¹, 355-500µm.



FONTE: A autora (2021)

Traçando um comparativo entre a reação de 17 e 24 horas, observa-se que qualquer alteração no leito reacional como empacotamento excessivo, movimentação ou fragmentação dos grânulos por causa de alguma desuniformidade, pode causar um efeito drástico sobre o desempenho do catalisador ou sobre o controle operacional da unidade piloto. A conversão durante as primeiras horas de reação ficou em torno de 95% para CH₄ e 99% para CO₂, a fração molar para CH₄ e CO₂ variou de 2 a 13% e 0,23 a 5%, respectivamente. Para H₂, a fração molar iniciou em torno de 49% e finalizou em 35%; para CO iniciou em 49% finalizando em 47%. O decaimento nos resultados de conversão pode estar relacionado ao entupimento do leito catalítico ocorrido durante a 7^a hora de reação o que pode apontar a formação de coque, porém a conversão dos gases ficou cerca 75% para CH₄ e 90% para CO₂, na 24^a hora de reação. É importante ressaltar que a movimentação dos grânulos pode ter afetado o desempenho da reação e, portanto, fez-se necessário submeter o catalisador a um novo teste reacional, tomando todos os cuidados para evitar movimentos que causassem entupimentos.

Os resultados das reações de estabilidade foram muito importantes para dar continuidade à pesquisa, uma vez que pôde-se observar que o movimento da partícula no leito catalítico influencia de forma significativa para o processo de conversão. Avaliando que em 17 horas a conversão e fração molar dos gases foram excelentes e durante o teste de 24 horas não foram tão satisfatórios, pois foi possível observar

bloqueio parcial do leito a partir da 3ª hora de reação, porém mesmo com o decaimento na conversão, a conversão não diminuiu menos que 75%, desta maneira, foi possível verificar que com pressurização, devido ao pouco espaçamento causado pelo entupimento parcial do leito, o catalisador proporcionou bons resultados se comparados com outros trabalhos da literatura estudados por Al-Fatesh et al. (2018) e Dou et al. (2019) que testaram de catalisadores de Ni suportados em diferentes materiais.

5.3 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR *IN SITU*

Como mencionado anteriormente, o catalisador passou por mais testes de estabilidade e desta vez algumas variáveis como temperatura e vazão, também foram aplicadas durante a reação e os resultados de conversão e fração molar estão sendo representados nas FIGURAS 25 e 26, as linhas pontilhadas verticais dentro dos gráficos representam as paradas do reator, que estão divididos em ciclos, conforme TABELA 8.

A reação iniciou conforme especificações do 1º utilizando as mesmas condições das reações de 17 e 24 horas. Entre as 4 primeiras horas o catalisador permaneceu estável com boa atividade catalítica, após isso, o material foi submetido a uma vazão Q3, entre a 5ª e 8ª hora de reação, e pôde-se observar um declínio no seu desempenho, a justificativa é que em altas vazões os gases não possuem tempo hábil para reagirem. Para validar a teoria, a vazão dos gases foi reduzida para Q1 e o melhoramento repentino do catalisador foi observado entre 9ª e 23ª hora. Dando continuidade ao experimento (2º ciclo) a reação continuou de maneira estável com conversão de 96 % para CH₄ e 98% para CO₂, até a 23ª hora, onde novamente o reator foi desligado. Ao iniciar o 3º observou-se um leve declínio na conversão dos reagentes com vazão Q1, 93% para CH₄ e 96% para CO₂. Mais uma alteração na vazão foi realizada, passando de Q1 para Q2 e finalmente Q3. Nas vazões Q2 e Q3 onde catalisador já havia passado por 2 ciclos de reação/desativação entre os tempos 23 e 32 a conversão caiu consideravelmente para 19% de CH₄ e 38% de CO₂ durante a vazão de Q3 e então o reator foi, mais uma vez, desligado, induzindo a desativação do catalisador.

Novamente o reator foi ligado (4º ciclo) e como indicado na FIGURA 25, conforme EQUAÇÃO 8, o processo de regeneração foi iniciado. Posterior a isso, foi

possível obter conversões de 93% de CH_4 e 97% de CO_2 durante Q1 e Q2 com conversão de 88% CH_4 e 94% CO_2 , o tempo de reação foi de 12 horas. Após essas variáveis, o reator foi desligado e ligado novamente após uma semana, utilizando a mesma vazão no qual o experimento foi encerrado (Q2), a reação durou 12 horas (45 a 56) e a conversão máxima nesse período foi de 82% para CH_4 e 88% para CO_2 . O reator foi desligado novamente, mais um ciclo de regeneração com ar sintético foi realizado.

As paradas realizadas entre um ciclo e outro para destivação induzida dos catalisadores tiveram duração máxima de 12 horas na maioria das vezes, em outras a duração foi superior a 12 horas, porém com baixa frequência.

A conversão dos reagentes permaneceu parecida com a obtida nas condições anteriores (Q1 e 800 °C).

TABELA 8 CICLOS E CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO DE REGENERAÇÃO *IN SITU* DO CATALISADOR E REAÇÃO PROLONGADA

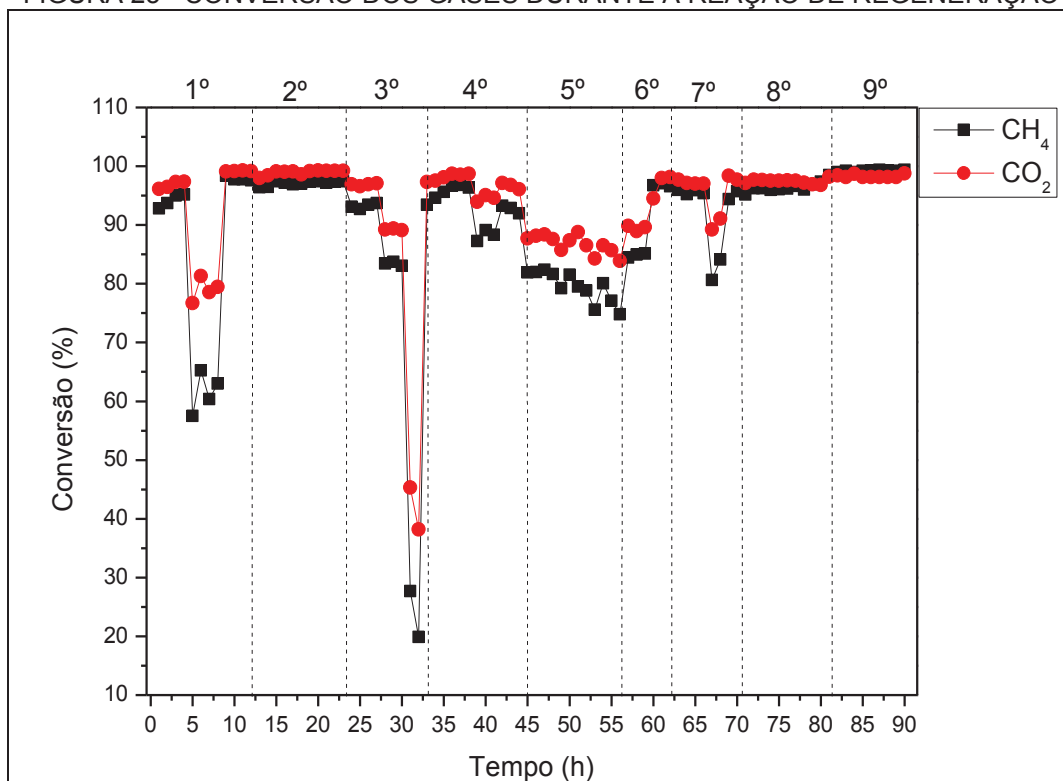
Ciclos	Condições operacionais
1º	Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H_2) Q= Q2 (1ª a 4ª h de reação); Q3 (5ª a 8ª h de reação) e Q1 (9ª a 12ª h de reação); T= 800 °C;
2º	Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H_2) Q= Q1 (13ª a 23ª h de reação). T= 800 °C.
3º	Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H_2) Q= Q1 (24ª a 27ª h de reação), Q2 (28ª a 30ª h de reação) e Q3 (31ª a 32ª h de reação). T= 800 °C.
4º	Inserção de ar sintético por 3 horas; Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H_2); Q= Q1 (33ª a 38ª h de reação), Q2 (39ª a 43ª h de reação); T= 800 °C.
5º	Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H_2); V= Q2 (45ª a 56ª h de reação) T= 800 °C.
6º	Inserção de ar sintético por 3 horas; Temp de ativação: 3 horas (fluxo de H_2); Q= Q2 (57ª a 59ª h de reação), Q1 (60ª a 63ª h de reação); T= 800 °C.

7°	Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H ₂); Q= Q1 (63ª a 66ª h de reação), Q2 (64ª a 67ª h de reação); Parada da reação para regeneração do catalisador: 1 hora de regeneração com ar sintético e 1 hora de ativação com H₂; Q= Q1 (68ª e 69ª h de reação) T= 800 °C.
8°	Temp de ativação: 1 hora (fluxo de H ₂); Q= Q1 (70ª a 82ª h de reação) T= 800 °C.
9°	Temp de ativação: 4 horas (fluxo de H ₂); Q= Q1 (83ª a 90ª h de reação) T= 800 °C (83ª a 85ª h de reação)

Q1= 684 L h⁻¹, Q2= 1296 L h⁻¹ e Q3= 2844 L h⁻¹

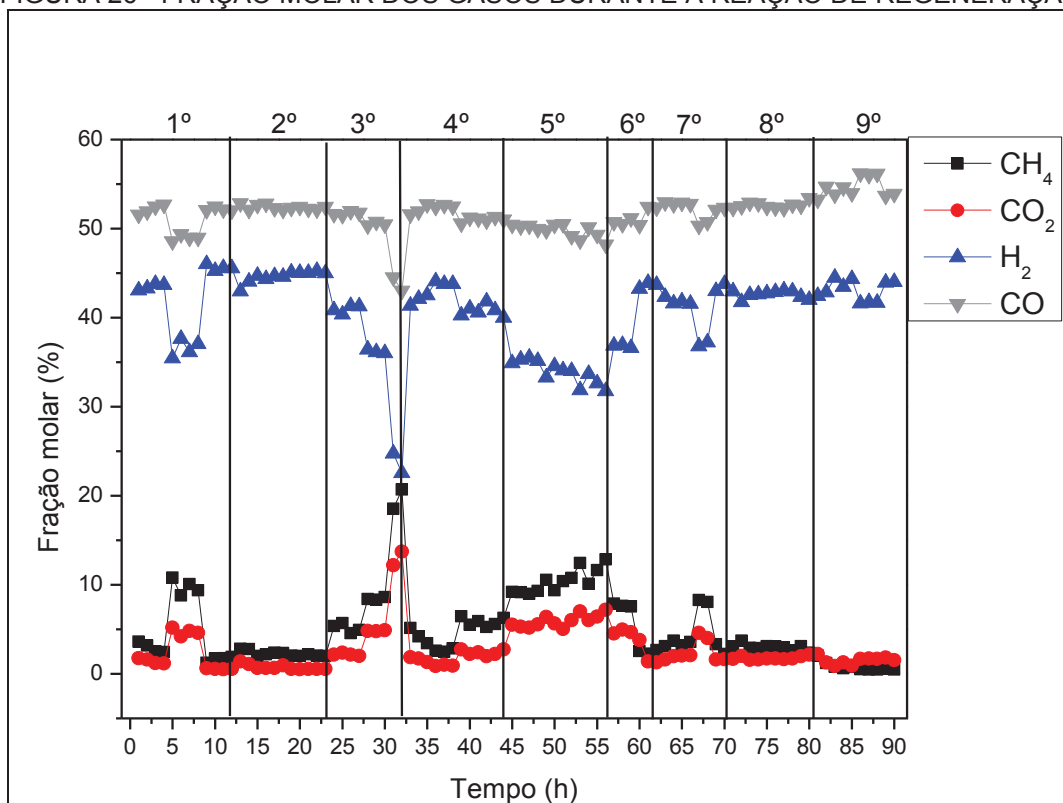
Depois de avaliar o comportamento do reator e do catalisador sob diferentes condições, como ao tempo prolongado, interrupção e retomada do teste por várias vezes, com a reativação do catalisador e continuidade da reação, o catalisador e a unidade piloto resistiram perfeitamente, possuindo a capacidade de paradas no sistema e retomada.

FIGURA 25 - CONVERSÃO DOS GASES DURANTE A REAÇÃO DE REGENERAÇÃO



FONTE: A autora (2021)

FIGURA 26 - FRAÇÃO MOLAR DOS GÁSOS DURANTE A REAÇÃO DE REGENERAÇÃO



FONTE: A autora (2021)

Verificando a atuação do catalisador foi possível observar que a regeneração do catalisador proporciona melhor desempenho e aumento da atividade catalítica e que além da regeneração, o catalisador mostrou-se eficiente mesmo com 1 hora de ativação, tendo em vista que estudos anteriores apontaram que há a necessidade de ativação do catalisador por, no mínimo, 4 horas. Os testes feitos comprovam que o uso do catalisador aplicado à reforma a seco do biogás pode-se estender por longas horas e que a regeneração *in situ* pode otimizar o tempo de operação da escala piloto, pois evita trocas constantes do leito catalítico. Deste modo, o reator pode operar em alimentação constante por 12 horas seguidas ininterruptas.

A reação de estabilidade proporcionou uma visão ampla do comportamento do catalisador frente as perturbações como variação de vazão e desativação induzida, a eficiência do catalisador pôde ser comprovada e isso possibilita a sua aplicabilidade em trabalhos futuros.

5.4 RELEVÂNCIA DAS VARIÁVEIS ESTUDADAS

No primeiro momento fez-se necessário o estudo a respeito das concentrações encontradas no biogás, as reações contendo as diferentes concentrações foram feitas sob os catalisadores com 5, 10 e 20 % de níquel. Sendo assim, foram realizadas 12 reações iniciais com estas combinações: 5% (R1, R2, R3 e R4), 10% (R1, R2, R3 e R4) e 20% (R1, R2, R3 e R4). Sendo que o catalisador com 20% forneceu maior conversão para todas as condições.

Partindo para a escolha da composição gasosa, a escolha se deu com a concentração de 50% CH₄/CO₂. A temperatura para estas reações foi de 800 °C, com vazão Q2 e granulometria G2. Diante das variáveis reacionais estudadas, verificou-se que o catalisador demonstrou estabilidade e alta conversão, não havendo diferenças bruscas durante as intervenções causadas à reação.

Gaur (2011) relata que com o aumento da temperatura de reação, as reações de reforma a seco (RS) e decomposição do metano são favoráveis. No entanto, as deslocamento gás-água inverso e Boudouard são favoráveis com a diminuição da temperatura. Temperaturas superiores a 800 °C não foram testadas em reações prologadas, uma vez em testes cujos resultados não são apresentados aqui, não houve variação significativa da razão molar H₂/CO.

Sabe-se que a permeabilidade é uma das características mais importantes para o escoamento de fluidos em meios porosos (COUTO et al., 2017) e que o processo de transferência de massa, convecção e difusão na fase gás através de um elemento sólido, pode efetuar-se por difusão nos poros e reação na superfície da fase sólida (TAVARES, 2009; RUTHVEN, 1984). Avaliando os resultados com a variação da granulometria dos catalisadores (G1, G2 e G3), observou-se que não houve variação relevante em relação a conversão e fração molar dos gases, desta maneira, acredita-se que as moléculas dos reagentes se difundiram pela superfície dos poros internos e pela superfície externa com eficiência, não havendo problemas com este tipo de transferência de massa. Nesse caso, que a variação da granulometria dos catalisadores não interferiu negativamente em sua porosidade e/ou permeabilidade.

As variáveis reacionais estudadas durante o processo de reforma a seco do biogás apontaram melhores condições operacionais para este tipo de reação. Assim como em outros trabalhos, foram apontadas condições ideais como temperaturas, teor metálico, granulometria, vazão volumétrica e composição de entrada de gás. Ademais, o catalisador 20%Ni-MCM-41 e a unidade piloto mostraram-se promissores em aplicações e uso durante reações prologadas e com diversas variáveis, o que tonra

vantajoso seus usos em unidades experimentais como fazendas produtoras de biogás e em mini-indústrias de energias renováveis.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.5.1 Fisissorção de N₂

Na FIGURA 27, são apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os catalisadores 5%Ni/Si-MCM-41, 10%Ni/Si-MCM-41 e 20% Ni/Si-MCM-41, analisados antes da reação. Na TABELA 9 estão apresentados os resultados de fississorção de N₂ obtidos para os catalisadores com diferentes teores de níquel, os materiais foram analisados antes da reação. Os catalisadores estavam peletizados com granulos entre 355 e 500 mm.

FIGURA 27 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂ PARA OS CATALISADORES GRANULADOS: A) 5%Ni/Si-MCM-41_TEOS, B) 10%Ni/Si-MCM-41_TEOS E C) 20%Ni/Si-MCM-41

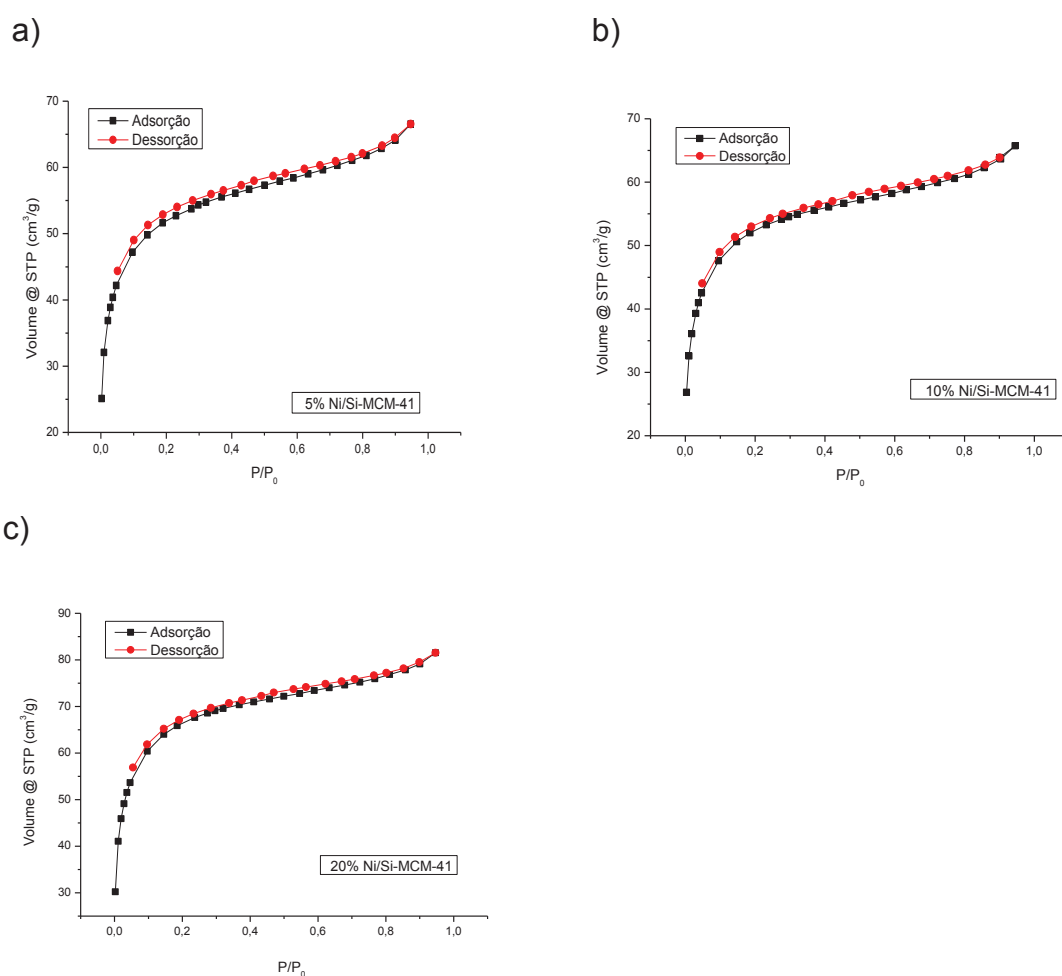
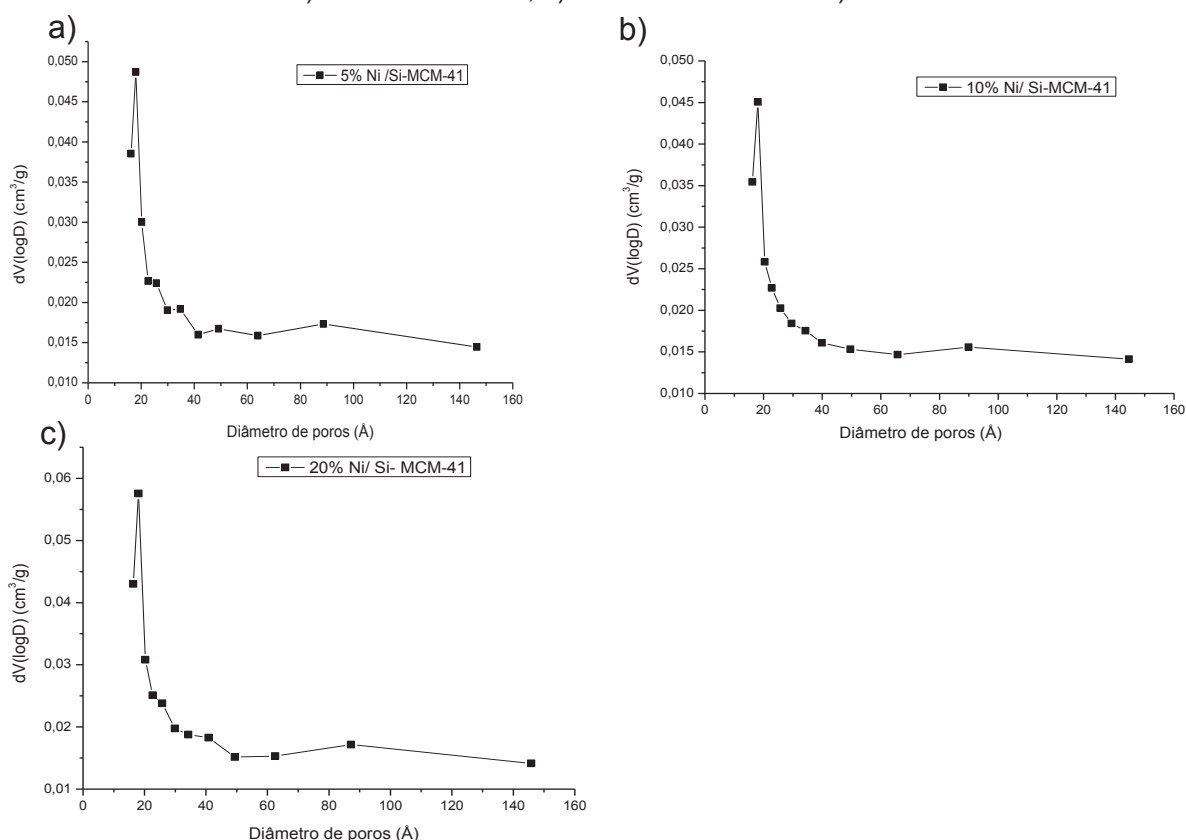


TABELA 9 - PROPRIEDADES TEXTURAIS DOS CATALISADORES GRANULADOS COM TEORES DE NÍQUEL 5, 10 E 20

Catalysts	Área Específica (m ² g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ g ⁻¹) (BJH)	Diâmetro de Poros (Å) (BJH)
5%Ni – Si-MCM-41	166,043	0,022	17,986
10%Ni – Si-MCM-41	167,274	0,020	18,069
20%Ni – Si-MCM-41	212,010	0,022	18,085

Na FIGURA 27, pode-se observar que todos os catalisadores apresentaram classificação intermediária entre as isotermas do tipo I(b) e II, uma mistura das característica de micro e mesoporosos. A característica de microporo se dá possivelmente pela presença de óxido de níquel (NiO) na superfície dos poros do suporte, levando também a diminuição no volume de poros por massa (MONTENEGRO, 2013), já as de mesoporos está associada ao suporte MCM-41 (CAZULA et al, 2021). Na TABELA 9, pode-se observar que os valores de área superficial dos catalisadores 5%Ni – Si-MCM-41 e 10%Ni – Si-MCM-41 são próximos, 166 e 167 m²g⁻¹, respectivamente. Para o catalisador de 20%Ni – Si-MCM-41 a área específica é de 212 m²g⁻¹. O volume e diametro de poros seguem próximos para todos, 0,20 a 0,22 cm³g⁻¹ para volume de poros e 17,9 a 18,0 Å para diâmetro de poros.

FIGURA 28 - DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS (DV(LOGD)CM3G-1) NOS CATALISADORES.: a) 5%Ni/Si-MCM-41, b) 10%Ni/Si-MCM-41 e c) 20%Ni/Si-MCM-41

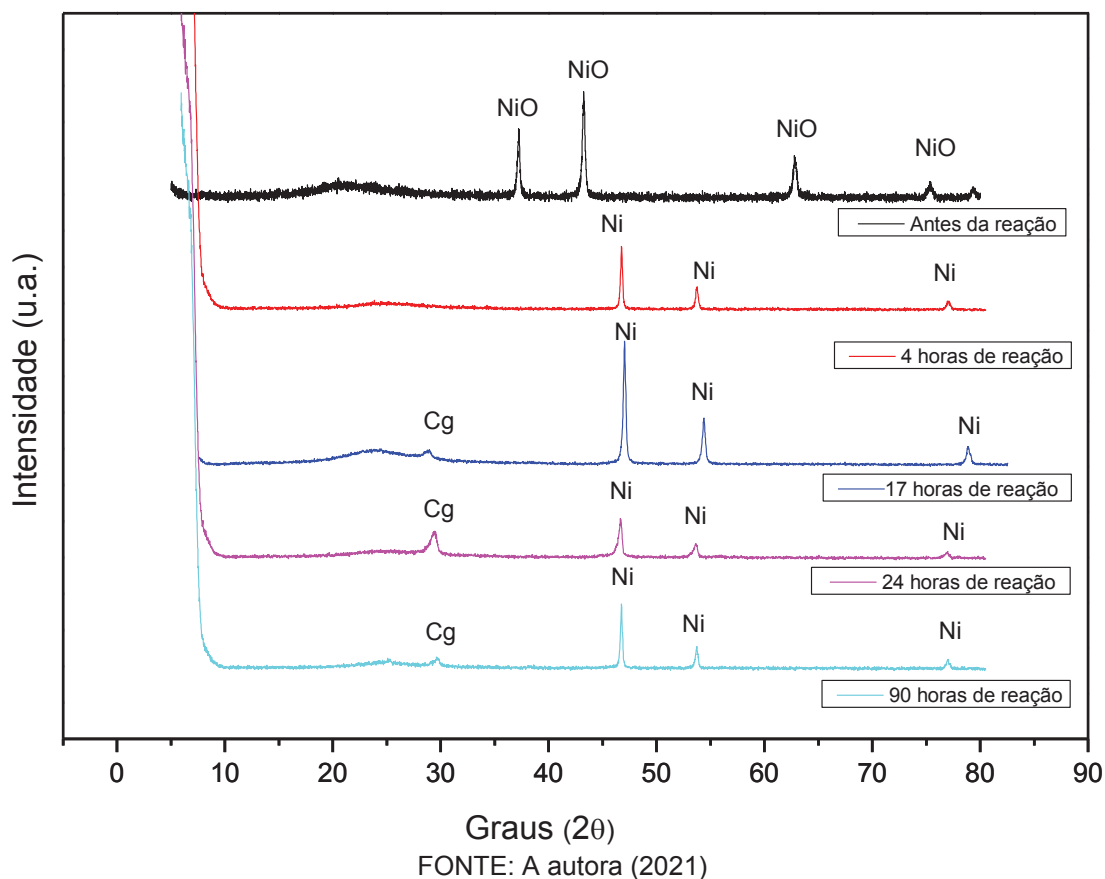


As distribuições estão sendo representadas na FIGURA 28 e pode-se notar que o volume de poros são monomodais, com valores de dimensões de poros concentrados em uma faixa entre 20 e 160 Å de raio, corroborando com as características das isotermas I (b) e II, observadas na FIGURA 27.

5.5.2 Difratometria de Raios X

Na FIGURA 29 é possível observar os resultados de Difratometria de Raios X para os catalisadores 20%Ni/Si-MCM-41 antes da reação e depois da reação de 4, 17, 24 e 90 horas.

FIGURA 29 - DRX DOS CATALISADORES DE 20% ANTES DA REAÇÃO, APÓS AS REAÇÕES (4 HORAS) E APÓS A REAÇÃO 17 H.



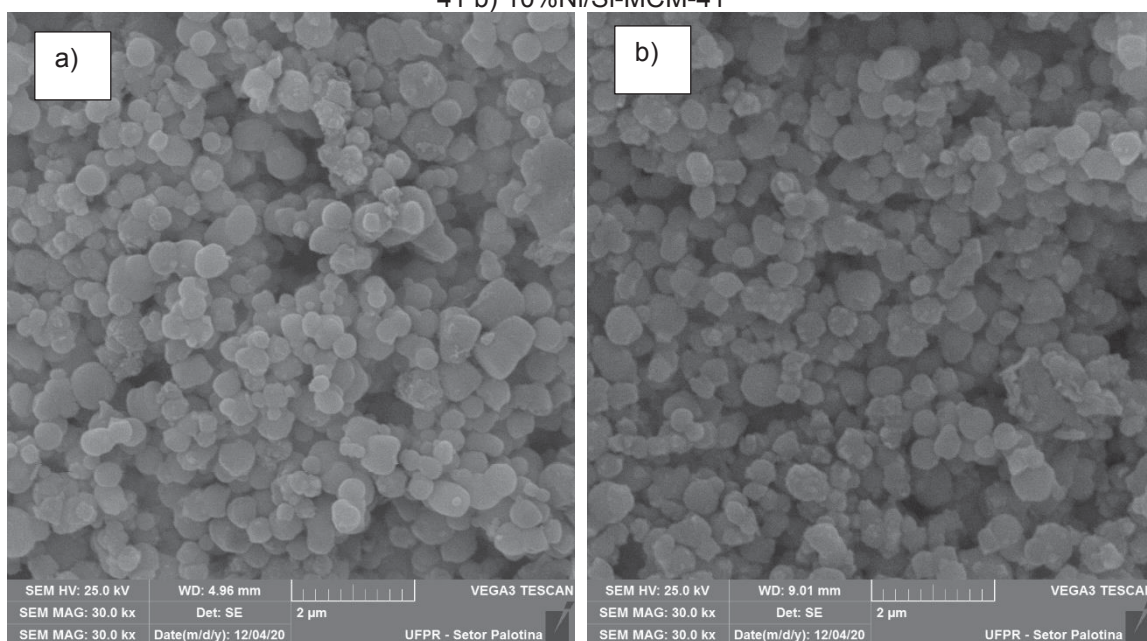
O difratograma do catalisador ensaiado antes da reação revelou a presença de picos cristalinos em 37,28°, 43,30° e 62,92°, atribuídos ao NiO (CAI et al., 2014; SILVA et al., 2012). A análise realizada após a reação indicou picos cristalinos localizados em 44,51°, 51,85° e 76,37°, associados ao Ni metálico (CORREIA, 2008)

e grafite (coque) em 26,59, a grafite fornece uma série de picos, o mais intenso correspondente ao plano 002 ($2\theta = 26,6^\circ$) (CARUSO, F. et al., 1989), o que comprova pouca formação de coque nas reações de 17 horas, uma elevação maior na reação de 24 horas, observa-se também, que o pico com maior intensidade foi no catalisador submetido apenas 24 horas de reação, porém sem tratamento de regeneração. Avaliando o catalisador com 90 horas de reação foi possível ver que a quantidade de carbono do tipo grafite formada foi com menor intensidade, o que confirma as micrografias analisadas e que serão discutidas posteriormente.

5.5.3 Microscopia de Varredura (MEV) e Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDS)

As micrografias dos catalisadores utilizados antes e depois das reações estão sendo representadas nas FIGURAS 30 a 36.

FIGURA 30 - MICROGRAFIAS DOS CATALISADORES ANTES DA REAÇÃO. a) 5%Ni/Si-MCM-41 b) 10%Ni/Si-MCM-41



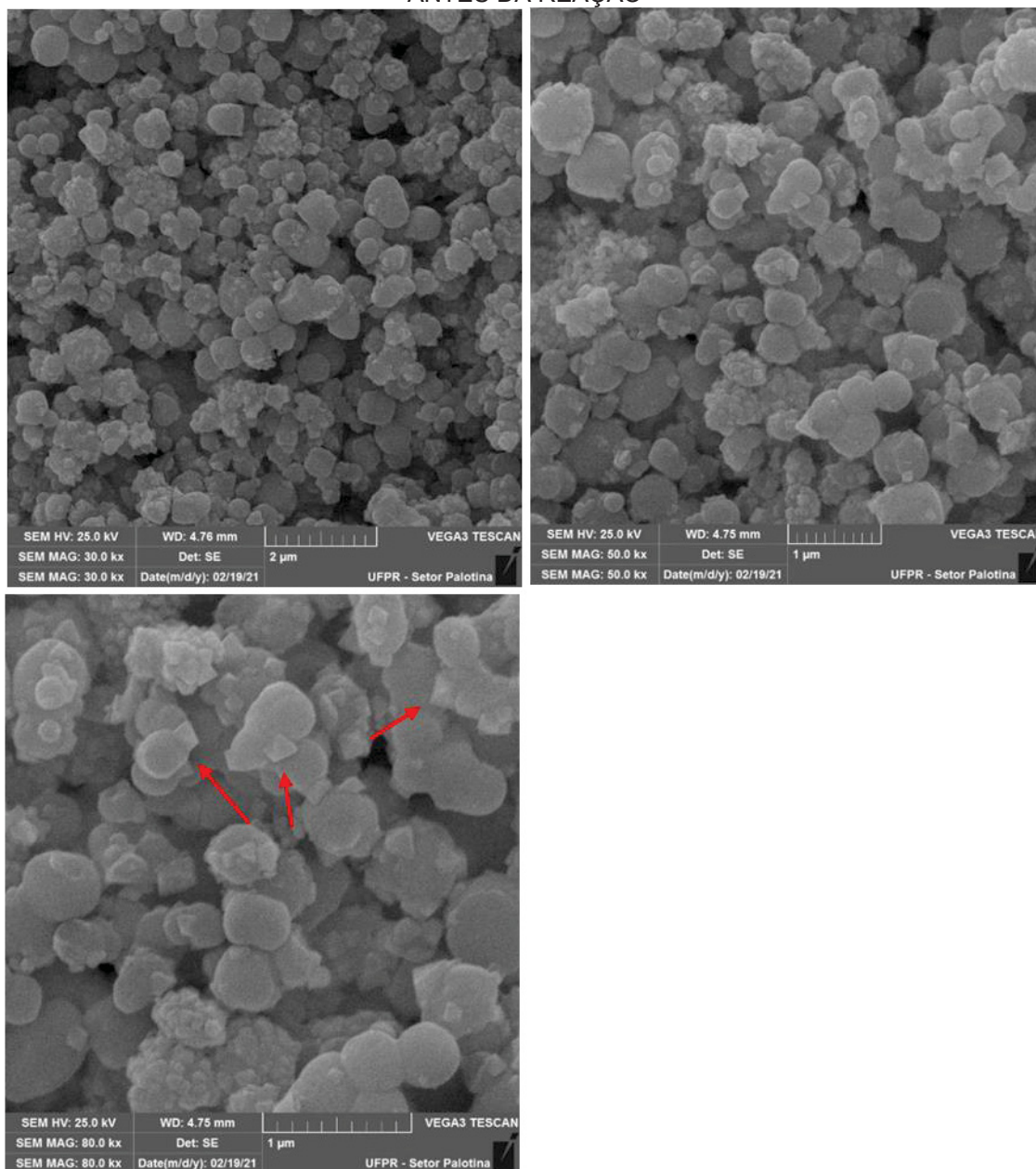
FONTE: Autora (2021)

Nas FIGURAS 30 e 31 é possível observar a morfologia dos catalisadores com teores de 5, 10 e 20 % de Ni, antes da reação.

A FIGURA 30 mostra que a dispersão do metal sobre os suportes, devido a baixa concentração do Ni (5 e 10 %), é vista com menos frequência, desta forma, a

formação geométrica do metal pode ser observada com mais frequência nos catalisadores de com teor metálico de 20% (FIGURA 31).

FIGURA 31 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADOR 20% Ni/Si-MCM-41 ANTES DA REAÇÃO



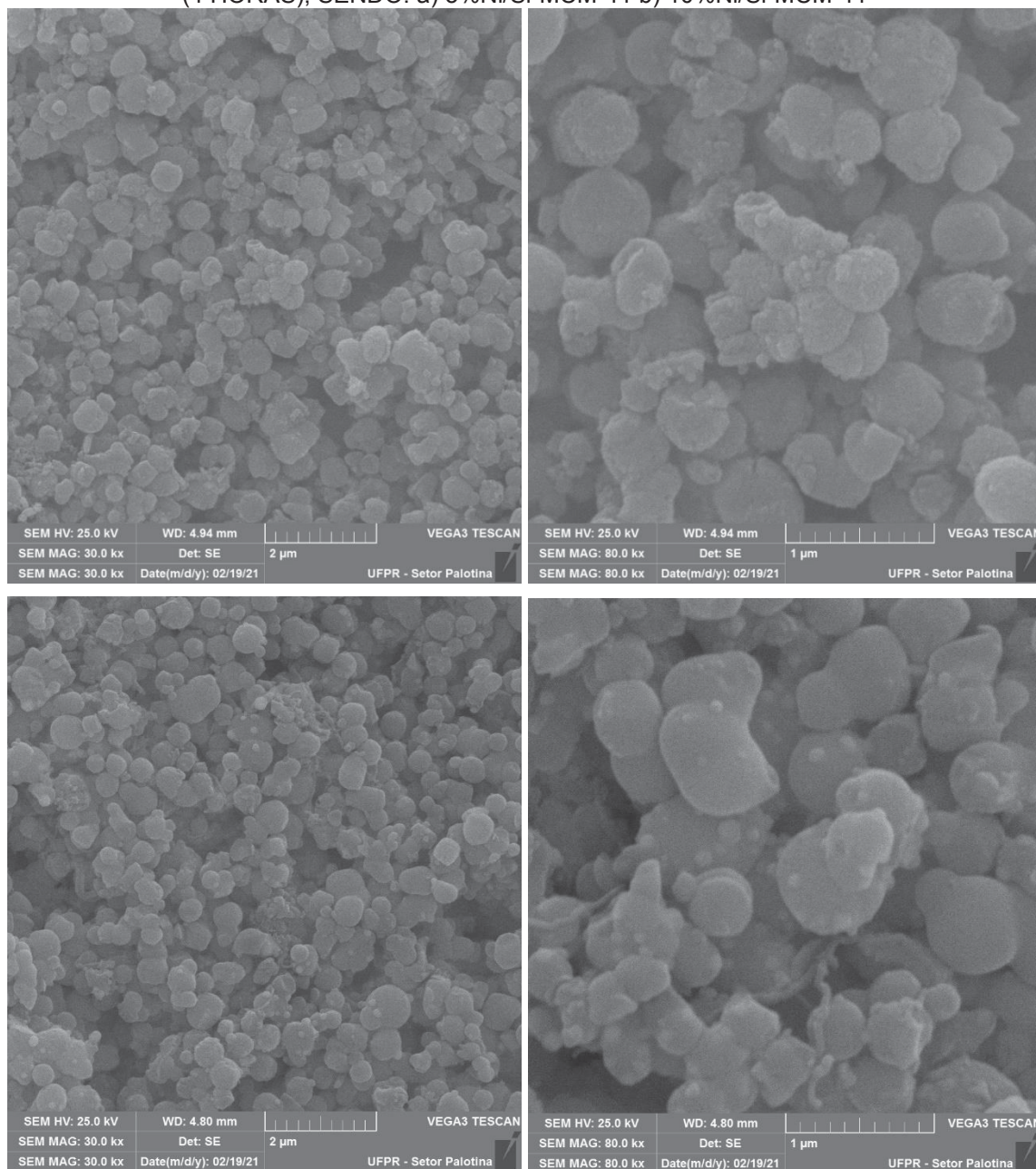
FONTE: Autora (2021)

É interessante ressaltar que antes da ativação (redução com H_2) no leito reacional, é possível notar partículas de NiO na superfície do suporte. Por sua vez estas partículas possuem formas geométricas variadas (triangular, cúbica, etc), características do NiO, como foi observado por Aguiar, et al. (2019). Algumas partículas de NiO foram indicadas por setas e podem ser observadas com a

aproximação da imagem equivalente a 80 mil vezes.

Para os catalisadores com teores metálicos 5% e 10%, as análises de pós reação e os resultados podem ser observados na FIGURA 32.

FIGURA 32 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES DEPOIS DA REAÇÃO (4 HORAS), SENDO: a) 5%Ni/Si-MCM-41 b) 10%Ni/Si-MCM-41



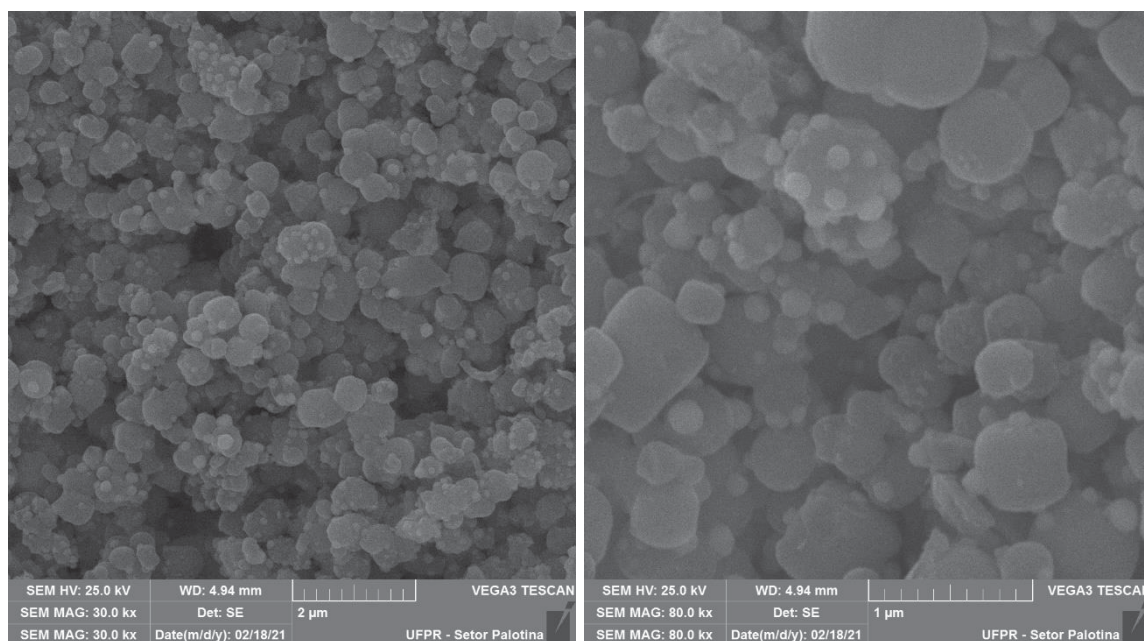
FONTE: Autora (2021)

Nestas micrografias, é possível visualizar as partículas de níquel sobre o suporte MCM-41. Pode-se observar, também, que a formação de coque foi relativamente baixa. Ainda, no catalisador com teor metálico de 10%, é possível verificar a presença de alguns nanotubos de carbono, de forma discreta.

Para os catalisadores com teor metálico de 20%, utilizados durante as reações de 4, 17, 24 e 90 horas, as micrografias são representadas nas FIGURAS 33, 34, 35, e 36, respectivamente.

Durante a reação de 4 horas (FIGURA 33), não foi visualizada a formação de carbono na superfície do catalisador. A não formação de carbono foi confirmada pelas análises de DRX no tópico anterior e as análises de ATG que estão demonstradas em tópicos seguintes. É interessante observar que as partículas de NiO, por terem sido reduzidas, deram origem ao Ni metálico, diante disso, uma mudança no formato dos clusters dispersos na superfície do suporte passando de geometria cúbica para esféricas. Além disso, é notável que a dispersão de Ni, de modo geral, foi boa, podendo ser observada na maior parte das partículas do suporte, com tamanhos entre 100 e 300 nm, como apontados nas micrografias.

FIGURA 33 - MICROGRAFIA OBTIDA POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (4 HORAS)



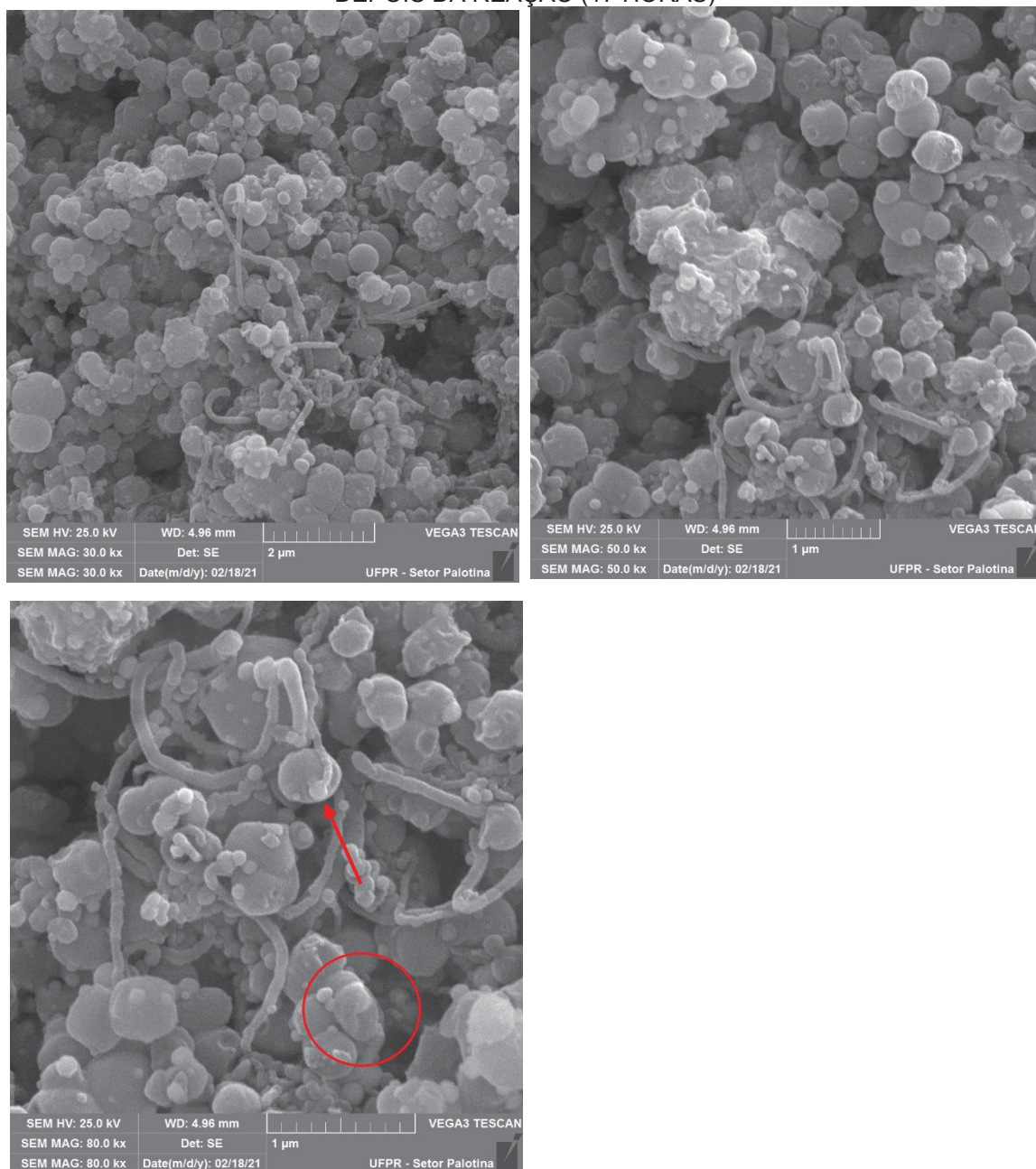
FONTE: Autora (2021)

Na FIGURA 34, está representada a morfologia do catalisador de 20% de Ni após reação de 17 horas.

É possível detectar a formação de coque filamentoso (destacado pela seta) (XU et al., 2020) e de carbono encapsulado estilo concha (destacado pelo círculo) (HORVÁTH et al., 2011). Através das micrografias pode-se notar que o coque está

sendo formado e crescendo a partir das partículas de Ni, como destacado por Meyyappan e colaboradores (2003) em sua pesquisa.

FIGURA 34 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (17 HORAS)



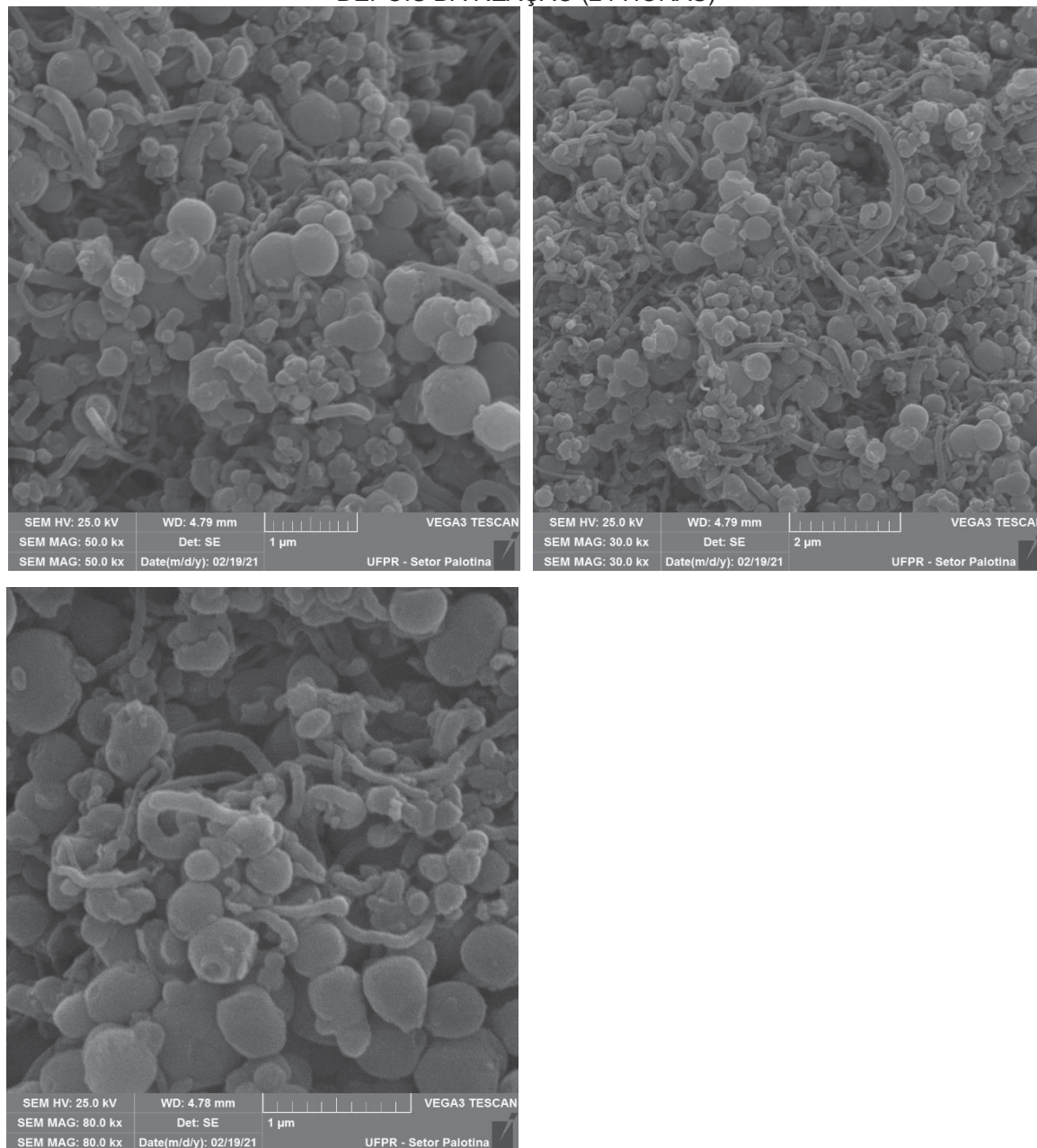
FONTE: Autora (2021)

As micrografias do catalisador com teor metálico de 20% de Ni, utilizado na reação de 24 horas, estão representadas na FIGURA 35.

É possível observar a formação de coque filamentoso (MEYYAPPAN et al., 2003; XU et al., 2020). A formação de coque nos catalisadores utilizados durante 24

horas de reação possui maior intensidade diante das micrografias dos demais catalisadores, isso pode ser justificado pela aglomeração do coque em sua superfície, provocado pelo possível bloqueio dos sítios ativos, e do tempo prolongado de reação.

FIGURA 35 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (24 HORAS)

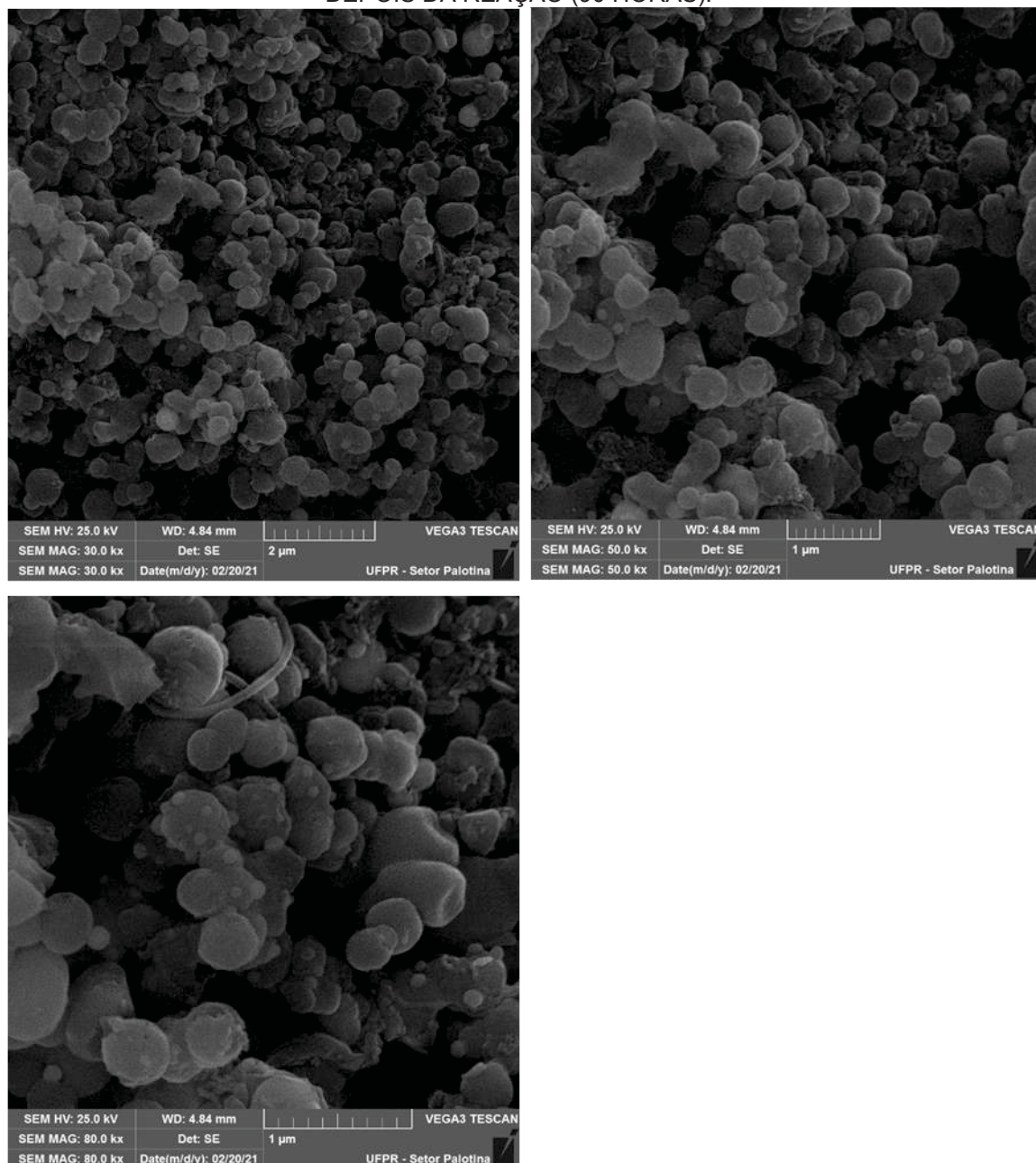


FONTE: Autora (2021)

Na FIGURA 36, está representada a morfologia do catalisador de 20% de Ni após reação de 90 horas. Estes, apresentaram menor quantidade de coque filamentoso quando comparado as reações de 17 e 24 horas, devido à ação

regenerativa com a inserção de ar sintético que oxida o carbono contido na superfície do catalisador. Fato que comprova eficiência do processo.

FIGURA 36 - MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DOS CATALISADORES 20% Ni/Si-MCM-41 DEPOIS DA REAÇÃO (90 HORAS).



FONTE: Autora (2021)

Na TABELA 10 estão dispostos os teores dos elementos presentes nos catalisadores, conforme determinado pela análise de EDS.

TABELA 10 - EDS DOS CATALISADORES PRÉ E PÓS REAÇÃO

Composto	5%Ni	10%Ni	20%Ni	20%Ni 4h	20%Ni 17h	20%Ni 24h	20%Ni 90 h
C	9,3	8,7	4,0	3,7	15,1	37,3	15,1
O	50,5	49,7	43,0	42,3	38,8	36,9	48,9
Mg	1,4	0,2	1,2	0,2	0,1	0,1	2,2
Si	35,2	33,6	32,3	35,8	30,1	19,1	24,0
Ni	3,6	7,9	19,4	18,1	16,1	6,6	9,8
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

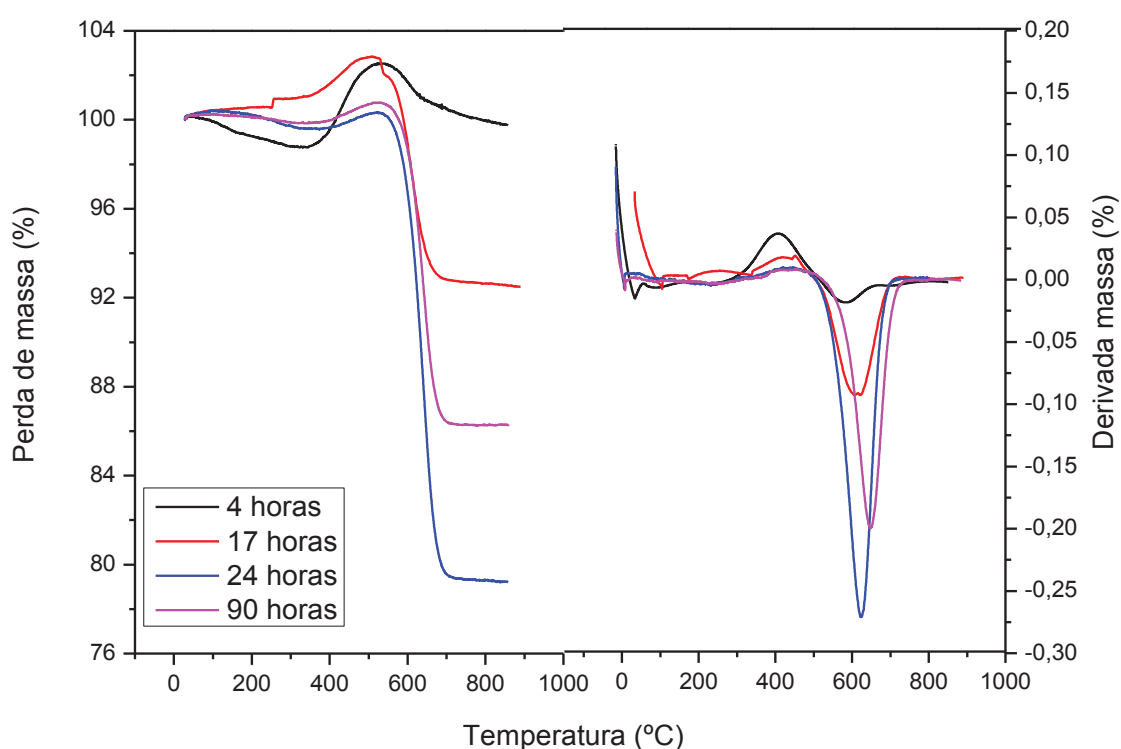
Como observados na FIGURA 32, a superfície dos catalisadores com 5 e 10% de Ni não possuem muitos aglomerados do metal, quanto os catalisadores com teor de 20%, diante disso, os valores detectados pelo EDS são mais baixos, uma vez que são apenas alguns nanômetros da camada mais superficial do material alcançados pela técnica. Para o catalisador 20% de Ni (antes do uso) o valor obtido ficou mais próximo do valor nominal (teórico). O teor de carbono evoluiu de acordo com o tempo de reação, mas foi possível observar que após 90 h o valor de carbono diminuiu para o mesmo valor percentual que o catalisador submetido a somente 17 h, devido às manobras realizadas no reator para regeneração *in situ*. As quantidades de Mg detectadas nos catalisadores está relacionada ao estearato de magnésio utilizado como agente ligante durante o processo de peletização dos catalisadores. Não foi observada nenhuma fase cristalina formada contendo Mg ou qualquer indício que este metal tenha interferido positivamente ou negativamente sobre os resultados. Em geral, o Mg pode ser inserido em um catalisador para reduzir sua acidez, mas este não foi o objetivo neste trabalho. É importante ressaltar que a análise de espectrometria de raios x por energia dispersiva (EDS) é semiquantitativa, ou seja, a composição de cada elemento pode variar de acordo com a seleção do aglomerado de partículas.

5.5.4 Análise Termogravimétrica (análise de coque)

A análise termogravimétrica (FIGURA 37) realizada em atmosfera oxidante (ar sintético), não registrou perda de massa para o catalisador após a reação de 4 horas, indicando que não havia coque, porém houve um aumento de massa até 700 graus, devido o Ni passar por um processo de redução *in situ*, ou seja, dentro do reator, e a análise ter sido realizada em atmosfera oxidante, acredita-se que ocorreu a oxidação do níquel metálico (Ni), que pode ser observado nas análises de DRX para

óxido de níquel (NiO), essa oxidação provavelmente ocorreu dentro do equipamento de ATG, durante a análise. No resultado da reação de 17 horas é visível a perda de massa de 7% ($4,42 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) entre 500 e 700 graus, seguidos de 12% ($1,51 \times 10^{-3} \text{ g}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para o catalisador de 90 horas (com tratamento) e 20% ($1,041 \times 10^{-2} \text{ g}_{\text{carbono}} \text{ g}_{\text{catalisador}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) para o catalisador de 24 horas (sem tratamento), o que está associada à formação de carbono nos catalisadores, sendo considerado um valor baixo quando comparado com outros trabalhos realizados em pequenos reatores de bancada (escala laboratorial). Vale destacar que os resultados aqui apresentados são correspondentes aos experimentos onde foi empregado um catalisador granulado num reator piloto, o que torna ainda mais evidente a qualidade dos dados obtidos.

FIGURA 37 - ATG DOS CATALISADORES DE 20% APÓS AS REAÇÕES DE 4, 17, 24 E 90 HORAS.



FONTE: A autora (2021)

6 CONCLUSÕES

A variação de composição de mistura gasosa na alimentação da unidade piloto, revelou que a faixa ideal para obtenção seletiva de H_2 (42% a 50%) e CO (49% a 58%), com conversões dos reagentes acima de 97%, está entre 50 e 60% de CH_4 e 40 e 50% de CO_2 , o que é ideal pensando no uso do biogás real. Os estudos sobre a temperatura, granulometria e vazão, também revelaram as melhores condições a serem trabalhadas na unidade piloto por tempos prolongados, chegando a conclusão que as melhores são temperatura de 800 °C, granulometria (G2) de 355-500 mm e vazão de Q1 (684 L h⁻¹). Verificou-se também que o teor de níquel no catalisador que mostrou melhores resultados foi de 20%.

A unidade piloto demonstrou estabilidade durante tempos prolongados de reação. O catalisador também demonstrou estabilidade frente as variáveis, sendo resistente principalmente à desativação e ativação durante 9 ciclos consecutivos.

Com relação à formação de coque, este processo pode ser reversível com a inserção de ar sintético na linha, oxidando o carbono, formando CO e CO_2 e que após esse tratamento, os sítios ativos do catalisador foram liberados, melhorando o desempenho do mesmo, como apontados nos gráficos de conversão e fração molar, durante a reação de 90 horas. A regeneração de catalisadores *in situ* pode ser uma alternativa para o uso prolongado em reações e que a unidade piloto avaliada mostrou boa estabilidade e deste modo pode-se pensar no uso em unidades rurais, e na redução de custos operacionais, pois a troca de leito constantemente pode afetar a produtividade devido ao tempo de troca/aquecimento do reator.

Diante do trabalho desenvolvido, pode-se observar a importância da obtenção do hidrogênio verde por rotas alternativas, como a utilização do biogás que é um gás proveniente da biomassa brasileira. Haja vista que o Brasil é um país com alto potencial para utilização de energias renováveis, a implementação do hidrogênio para armazenamento de energia, bem como sua aplicação como biocombustível é um passo importante para a economia e o meio ambiente.

7 TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar o uso de catalisadores bimetálicos, com a adição de um segundo metal para aumentar o teor de H_2 e diminuir a diferença razão molar H_2/CO ;
- b) Avaliar a influência da temperatura no processo de regeneração *in situ* do catalisador;
- c) Avaliar a possibilidade de purificação do gás de síntese para obtenção do hidrogênio verde através da técnica de separação de gás pelo processo de adsorção por variação de pressão (PSA);
- d) Avaliar a possibilidade de acoplar uma célula a combustível nos sistemas de reforma do biogás e purificação do gás de síntese com a finalidade de utilizar o hidrogênio na produção de energia elétrica.

8 REFERÊNCIAS

ABÁNADES, A.; RATHNAM, R. K.; GEIBLER, T.; HEINZEL, A.; MEHRAVARAN, A.; MÜLLER, G.; PLEVAN, M.; RUBBIA, C.; SALMIERI, D.; STOPPEL, L.; STÜCKRAD, S.; WEISENBURGER, A.; WENNINGER, H.; WETZEL, T. Development of methane decarbonisation based on liquid metal technology for CO₂-free production of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 8159-8167, 2016.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP: **Produção e fornecimento de biocombustíveis**, disponível em <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis>, 2018.

ABDIN, Z. et al. Hydrogen as an energy vector. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 120, p. 109620, 2020.

AGUIAR, M.. **Síntese de catalisadores de níquel suportados em MCM-41 obtida a partir de diferentes fontes de sílica e sua aplicação na reforma a seco do metano para produção de gás de síntese**. Dissertação de Mestrado em Tecnologias de Bioprodutos Agroindustriais, Universidade Federal do Paraná, 2017.

AGUIAR, M. et al.. Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 60, p. 32003-32018, 2019.

AL-DOGACHI, F. J.; ZAINAL, Z.; SAIMAN, M. I.; EMBONG, Z.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; Hydrogen Production from Dry-Reforming of Biogas over Pt/Mg1-xNi_xO Catalysts. **Energy Procedia**, v. 79, p. 18 – 25, 2015.

ALMEIDA, J. C. **Catalisadores Ni/BaO-Al₂O₃ e Ni/BaO-SiO₂ para Reforma do metano com CO₂**. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012

AL-RAHBI, A. S.; WILLIAMS, P. T. Hydrogen-rich syngas production and tar removal from biomass gasification using sacrificial tyre pyrolysis char. **Applied Energy**, v. 190, p. 501-509, 2017.

ALSHARIFI, M., ZNAD, H., HENA, S., ANG, M. Biodiesel production from canola oil using novel Li/TiO₂ as a heterogeneous catalyst prepared via impregnation method. **Renewable Energy**, v. 114, parte B, p. 1077-1089, 2017.

ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

ANGELIDAKI, I. et al. Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology advances**, v. 36, n. 2, p. 452-466, 2018.

AMIN, Mohamad Hassan. Relationship between the pore structure of mesoporous silica supports and the activity of nickel nanocatalysts in the CO₂ reforming of methane. **Catalysts**, v. 10, n. 1, p. 51, 2020.

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

ASSAD, E. D.; MARTINS, S. C; PINTO, H. P. Sustentabilidade no agronegócio brasileiro. **Embrapa Informática Agropecuária-Livro científico (ALICE)**, 2012.

AYODELE, B. V.; KHAN, M. R.; CHENG, C. K. Catalytic performance of ceria-supported cobalt catalyst for CO-rich hydrogen production from dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, p. 198-207, 2016.

BACH, Vanessa Rossato. **Efeito da adição de Mg como promotor em catalisadores Ni/Al₂O₃ aplicados à reforma a seco do metano**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2016.

BARBIERI, J. C.. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos**. 2. ed. São Paulo: Saraiva, 2007.

BAK, C. et al. Removal of sulfur compounds and siloxanes by physical and chemical sorption. **Separation and Purification Technology**, v. 209, p. 542-549, 2019.

BERROCAL, G. J. P.. **Desenvolvimento de catalisadores baseados em níquel e rutênio para a reforma do metano**. Tese de Doutorado, Universidade Federal da Bahia, 2009.

BLIGAAR T., NORSKOV J. K., LUNDQVIST, B. I.. Understanding heterogeneous catalysis from the fundamentals. **Handbook of Surface Science**, v. 3, p. 269-340, 2008.

BONATTO, I. da C. et al.. Remoção de H₂S através de adsorção por carvão ativado. 2013.

BONDARIK, R.; PILATTI, L A; HORST, D. J. Uma visão geral sobre o potencial de geração de energias renováveis no Brasil. **Interciencia**, v. 43, n. 10, p. 680-688, 2018.

BORGES, A. C. P. et al.. Energias Renováveis: uma contextualização da biomassa como fonte de energia. Renewable energy: a contextualization of the biomass as power supply. **REDE-Revista Eletrônica do PRODEMA**, v. 10, n. 2, 2017.

BROWN, T. C. et al. Carbon oxidation kinetics from evolved carbon oxide analysis during temperature-programmed oxidation. **Carbon**, v. 39, n. 5, p. 725-732, 2001.

CAI, W., ZHANG, L. Y., REN, Y., YUE, B., CHEN, X., HE, H. Highly dispersed nickel-containing mesoporous silica with superior stability in carbon dioxide reforming of methane: the effect of anchoring. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 2340-2355, 2014.

CAMPANATI, M.; FORNASARI, G.; VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 299-314, 2003.

CAMPBELL, C. T. Electronic perturbations. **Nature chemistry**, v. 4, n. 8, p. 597-598, 2012.

CARUSO, F. et al. Crystallinity of coke on platinum—rhenium/alumina reforming catalyst during the commercial cycle. **Applied catalysis**, v. 51, n. 1, p. 195-202, 1989.

CAZULA, B. B.. **Otimização de síntese de Si-MCM-41 a partir da sílica de casca de arroz para a produção de catalisadores aplicados à reforma a seco do biogás**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2019.

CAZULA, B. B. et al. Optimization of experimental conditions for the synthesis of Si-MCM-41 molecular sieves using different methods and silica sources. **Materials Chemistry and Physics**, v. 266, p. 124553, 2021.

CHAGAS, A. P.. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química nova**, v. 30, n. 1, p. 240-247, 2007.

CHEN, X. et al.. Biogas dry reforming for syngas production: catalytic performance of nickel supported on waste-derived SiO₂. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 2, p. 860-868, 2015.

CHOMA, J. et al. Critical appraisal of classical methods for determination of mesopore size distributions of MCM-41 materials. **Applied surface science**, v. 196, n. 1-4, p. 216-223, 2002.

CLARIDGE, J. B., GREEN, M. L. H., TSANG, S. C., YORK, A. P. E., ASHCROFT, A. T., BATTLE, P. D. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas, **Catalysis Letters**, v. 22, p. 299-305, 1993.

COIMBRA-ARAÚJO, C. H.; MARIANE, L.; BLEY JÚNIOR, C.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S. ARAÚJO, I. R. C.; ALVES, H. J. Brazilian case study for biogas energy: production of electric power, heat and automotive energy in condominiums of agroenergy. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 826–839, 2014.

CORDEIRO, L.. **Influência do suporte em catalisadores de Ni aplicados à reforma a vapor do ácido acético**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

CORREIA, G. B.. **Síntese e caracterização de nanopartículas de níquel para óptica não linear**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2008.

CORMA, A.. From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 2373–2419, 1997.

COUTO, HJB; BARBOSA, FLL; LIMA, O. A. **Permeabilidade de meios porosos minerais: efeito da esfericidade, granulometria e tipo de mineral**. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, XXVII, 2017, Belém-PA.

CREMASCO, Marco Aurélio. **Fundamentos de transferência de massa**. Editora Blucher, 2016.

DANTAS, S. C.. **Produção de hidrogênio a partir da reforma de metano e etanol em catalisadores de níquel com suportes a base CeO₂ e CeZrO₂**. Tese de Doutorado em Engenharia Química – Universidade Federal de Uberlândia, UFU, Uberlândia, 2011.

DAS, S., ASHOK, J., BIAN, Z., DEWANGAN, N., Wai, M. H., Du, Y., Borgna, A., Hidajat, K., Kawi, S. Silica–Ceria sandwiched Ni core–shell catalyst for low temperature dry reforming of biogas: Coke resistance and mechanistic insights. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 230, p. 220-236, 2018.

DA SILVA, I. A. Hidrogênio: Combustível do Futuro. Ensaio e Ciência: **Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde**, v. 20, n. 2, p. 122-126, 2016.

DAVID, O. C.. **Membrane technologies for hydrogen and carbon monoxide recovery from residual gas streams. Tecnologías de membranas para la recuperación de hidrógeno y monóxido de carbono de gases residuales**. Tese de Doutorado. Universidad de Cantabria, 2012.

DEGANUTTI, R., PALHACI, M. C. J. P., ROSSI, M. et al.. **Biodigestores rurais: modelo indiano, chinês e batelada**. ENCONTRO DE ENERGIA NO MEIO RURAL, 4., 2002, Campinas. Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022002000100031&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 09 Jun. de 2019.

DE MELO CA, J. G. M., Bajay SV (2018) Nonconventional renewable energy governance in Brazil: Lessons to learn from the German experience. **Renew. Sustain. Energy Rev.** 61: 222-234.

DENARI, G. B., & CAVALHEIRO, E. T. G. (2012). **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos: IQSC, 19.

DI GIULIANO, A. et al. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni–CaO materials supported on mayenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13661-13680, 2017.

DONG, Yanli; SHIMADA, Koji. Evolution from the renewable portfolio standards to feed-in tariff for the deployment of renewable energy in Japan. **Renewable Energy**, v. 107, p. 590-596, 2017.

DOS SANTOS, K.G. et al. Fermentação anaeróbia: uma alternativa para a produção de hidrogênio. **Rev. Bras. Energias Renováveis**, v.1, p.1-12, 2012.

DOU, Jian et al. Sandwiched SiO₂@ Ni@ ZrO₂ as a coke resistant nanocatalyst for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 254, p. 612-623, 2019.

FARIAS, M. J. S.; TREMILIOSI-FILHO, G.; CAMARA, G. A. Eletrocatalise da oxidação de monóxido de carbono. **Orbital Elec J Chem**, v. 1, p. 75-100, 2009.

FERREIRA, H. S.; LEITE, J. R. M. **Biocombustíveis – Fonte de energia sustentável: considerações jurídicas, técnicas e éticas**. São Paulo: Saraiva, 2010.

FERREIRA, O. L. D. S. **Conversão de biogás em gás de síntese via reações de reforma do metano com CO₂ e vapor sobre catalisadores de Ni-Y-Al**, 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Física-Química) Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

FUKUROZAKI, S. H.. **Avaliação do ciclo de vida de potenciais rotas de produção de hidrogênio: estudo dos sistemas de gaseificação da biomassa e de energia solar fotovoltaica**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2011.

GALLO, A. B. et al. Energy storage in the energy transition context: A technology review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 65, p. 800-822, 2016.

GAO, J. et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC advances**, v. 2, n. 6, p. 2358-2368, 2012.

GAO, Y. et al. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, v. 171, n. April, p. 133–155, 2018.

GAUR, S. **Dry Reforming Of Methane On Rhodium And Nickel Substituted Pyrochlore Catalysts**, 55 p. Thesis (Master of Engineering Chemical) The Department of Chemical Engineering, 2011.

GEROSA, T. M.. **O estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química**. 2007. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GIBSON, L. T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 5163-5172, 2014.

HERNÁNDEZ, S. et al. Produção de Syngas a partir da redução eletroquímica de CO₂: situação atual e implementação prospectiva. **Green Chemistry**, v. 19, n. 10, pág. 2326-2346, 2017.

HORVÁTH, A. et al. Methane dry reforming with CO₂ on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol–gel technique: relationship between activity and coke formation. **Catalysis today**, v. 169, n. 1, p. 102-111, 2011.

HOU, Z., CHEN, P., FANG, H., ZHENG, X., YASHIMA, T. Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 5, p. 555-561, 2006.

HUANG, R. et al. Using renewable ethanol and isopropanol for lipid transesterification in wet microalgae cells to produce biodiesel with low crystallization temperature. **Energy Conversion and Management**, v. 105, p. 791–797, 2015.

INGALE, P. et al. Design of an active and stable catalyst for dry reforming of methane via molecular layer deposition. **Catalysis Today**, 2020.

IZQUIERDO, U. et al. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 18, p. 7623-7631, 2013.

KOUSKSOU, Tarik et al. Armazenamento de energia: Aplicações e desafios. **Materiais para energia solar e células solares**, v. 120, p. 59-80, 2014.

LAAN, G. P. V. D. **Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis**, Rijksuniversiteit Groningen, 1999

LAMEIRAS, Fortunato Lobo. O hidrogênio como vetor de energia.2019.

LIMA, A. J. C. de. **Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY E HZSM-5) utilizados em craqueamento catalítico fluidizado (FCC)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2015.

LORA, E. E. S. et al. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. **Biocombustíveis**. Editora Integrada: Rio de, v. 1, 2012.

LUISETTO, I.; TUTI, S.; BATTOCCHIO, C.; LO MASTRO, S.; SODO, A. Ni/CeO₂–Al₂O₃ catalysts for the dry reforming of methane: The effect of CeAlO₃ content and nickel crystallite size on catalytic activity and coke resistance. **Applied Catalysis A: General**, v. 500, p.12-22, 2015.

MACIEL, L. J. L. **Produção de gás de síntese por tri-reforma do metano em reator de leito fixo**, 104 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

MAINA, S.CP et al. Study of the performance and stability in the dry reforming of methane of doped alumina supported iridium catalysts. **Catalysis Today**, 2018.

MAO, C. et al. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 45, p. 540-555, 2015.

MARCOS, F. C. F.. **Estudo de catalisadores metálicos suportados em argilas naturais pilarizadas para a produção de metanol e dimetil éter a partir das reações de hidrogenação do CO e CO₂**. 2016. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

MARTÍNEZ-EDO, Gabriel et al. Functionalized ordered mesoporous silicas (MCM-41): Synthesis and applications in catalysis. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 617, 2018.

MARTINS, L. et al. Surfactant containing Si-MCM-41: an efficient basic catalyst for the Knoevenagel condensation. **Applied Catalysis A: General**, v. 312, p. 77-85, 2006.

MENDES, A. C. L. **Aplicação das técnicas de redução a temperatura programada (RTP) e dessorção a temperatura programada de amônia (DTP – NH₃) em catalisadores de níquel**, 46 p. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

MEYYAPPAN, M. et al. Carbon nanotube growth by PECVD: a review. **Plasma sources science and technology**, v. 12, n. 2, p. 205, 2003.

MEZALIRA, D. Z.; **Preparação e caracterização de materiais com propriedades catalíticas para a obtenção de hidrogênio e carbono nanoestruturado a partir da decomposição do etanol e do glicerol**. 258 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2011.

MONTAGNA, T. B.. Biogás oriundo de aterro sanitário como fonte alternativa e renovável de energia. **Revista Técnico-Científica**, n. 4, 2016.

MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia do Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2013.

MORAES, B. S. et al. Biogas production within the bioethanol production chain: Use of co-substrates for anaerobic digestion of sugar beet vinasse. **Bioresource Technology**, v. 190, p. 227-234, 2015.

MOUSAVI, S., ZAMANIYAN, A., IRANI, M., RASHIDZADEH, M. Generalized kinetic model for iron and cobalt based Fischer–Tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation, **Applied Catalysis A: General**, 2015.

MURAZA, O; GALADIMA, A. A review on coke management during dry reforming of methane. **International Journal of Energy Research**, v. 39, n. 9, p. 1196-1216, 2015.

NASCIMENTO, R. do; **Estudo da cinética de biodegradação de efluente com alta concentração de ácidos graxos**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2009.

OLIVEIRA, M. S. F. DE et al. Metodologias para Captura do Sulfeto de Hidrogênio. **Química dos Materiais**, v. 3, n. 1–2, 2013.

OMOREGBE, O., DANH, H. T., NGUYEN-HUY, C., SETIABUDI, H. D., ABIDIN, S. Z., TRUONG, Q. D., VO, D. V. N. Syngas production from methane dry reforming over Ni/SBA-15 catalyst: Effect of operating parameters. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 16, p. 11283-11294, 2017.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J.. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7813-7837, 2014.

PAWAR, V. et al. Study of the combined deactivation due to sulfur poisoning and carbon deposition during biogas dry reforming on supported Ni catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 30, p. 8448-8455, 2017.

PENTEADO, M. C. et al. Análise do potencial de geração de biogás a partir da biodigestão anaeróbia da vinhaça e bagaço de cana. **BIOFIX Scientific Journal**, v. 3, n. 1, p. 26-33, 2017.

PEREGO, C.; VILLA, P.. Catalyst preparation methods. **Catalysis Today**, v. 34, n. 3-4, p. 281-305, 1997.

PERES, A. P. G.. **Produção de gás de síntese a partir da glicerina**. 136 p. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Campinas, 2010.

PIREZ, C.; FANG, W.; CAPRON, M.; PAUL, S.; JOBIC, H.; DUMEIGNIL, F.; JALOWIECKI-DUHAMEL, L. Steam reforming, partial oxidation and oxidative steam reforming for hydrogen production from ethanol over cerium nickel based oxyhydride catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 518, p.78-86, 2016.

RAMOS, A. L. D. et al.. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. *Química Nova*, v. 34, n. 10, p. 1704-1716, 2011.

RABELO-NETO, R. C. et al. CO₂ reforming of methane over supported LaNiO₃ perovskite-type oxides. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 221, p. 349-361, 2018.

RATHOD, V.; BHALE, P. V. Experimental investigation on biogas reforming for syngas production over an alumina based nickel catalyst. **Energy Procedia**, v. 54, p. 236-245, 2014.

RAHEMI, N.; HAGHIGHI, M.; BABALUO, A. A.; ALLAHYARI, S.; JAFARI, M. F. Syngas production from reforming of greenhouse gases CH₄/CO₂ over Ni–Cu/Al₂O₃ nanocatalyst: Impregnated vs. plasma-treated catalyst. **Energy Conversion and Management**, v. 84, p. 50–59, 2014

RODEMERCCK, U., SCHNEIDER, M., LINKE, D. Improved stability of Ni/SiO₂ catalysts in CO₂ and steam reforming of methane by preparation via a polymer-assisted route. **Catalysis Communications**, v. 102, p. 98-102, 2017.

ROHSTOFFE, FACHAGENTUR NACHWACHSENDE. Guia prático do biogás: geração e utilização. **Ministério da Nutrição, Agricultura e Defesa do Consumidor da Alemanha**, 2010.

ROSSETTI, I. et al. Syngas production via steam reforming of bioethanol over Ni–BEA catalysts: A BTL strategy. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16878-16889, 2016.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass And Bioenergy**, v. 35, n. 5, p.1633- 1645, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. John Wiley & Sons, 1984.

Salam, M. A., Abdullah, B. Catalysis mechanism of Pd-promoted γ -alumina in the thermal decomposition of methane to hydrogen: A density functional theory study. **Materials Chemistry and Physics**, v. 188, p. 18-23, 2017.

SANTOS, A.; V. VIANA, M. M.; MEDEIROS, F. H. A.; MOHALLEM, N. D. S. O incrível mundo dos materiais porosos: características, propriedades e aplicações. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 4-11, 2015.

SANTOS, F. M.; SANTOS, F.. Combustível" hidrogênio". **Millenium**, p. 252-270, 2005.

SCHAFFER, J. V. et al.. Potencial de Produção de Hidrogênio a partir da Reforma Catalítica do Biogás na Região Oeste do Paraná. **Revista Tecnológica**, v. 23, n. 1, p. 119-129, 2015.

SCHAFFNER, R. A.. **Catalisadores Ni/Al₂O₃ para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2018.

SCHWANKE, A. J.; PERGHER, S. B. C.. Peneiras moleculares mesoporosas MCM-41: uma perspectiva histórica, o papel de cada reagente na síntese e sua caracterização básica. **Perspectivas**, v. 36, p. 113-125, 2012.

SCHWENGBER, C. A., SILVA, F. A., SCHAFFNER, R. A., FERNANDES-MACHADO, N. R. C., FERRACIN, R. J., BACH, V. R., ALVES, H. J.. Methane dry reforming using Ni/Al₂O₃ catalysts: Evaluation of the effects of temperature, space velocity and reaction time. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 3, p. 3688-3695, 2016.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.

SHARIFI, M.; HAGHIGHI, M.; RAHMANI, F.; KARIMIPOUR, S. Syngas production via dry reforming of CH₄ over Co- and Cu-promoted Ni/Al₂O₃-ZrO₂ nanocatalysts synthesized via sequential impregnation and sol-gel methods. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 993-1004, 2014.

SILVA, A. S., SILVA, F. L. H. D., Carvalho, M. W. N. C., Pereira, K. R. O. Hidrólise de celulose por catalisadores mesoestruturados NiO-MCM-41 e MoO₃-MCM-41. **Química Nova**, v. 35, n. 4, p. 683-688, 2012.

SILVA, R. Energias Renováveis. **Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego**, Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 35-41, 2007. Disponível em: <<http://www.essentiaeditora.iff.edu.br/index.php/boletim/article/view/2177-4560.20070007/192>>, 2020.

SILVA, R. C., MARCHI NETO, I. D., Seifert, S. S. Electricity supply security and the future role of renewable energy sources in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 328-341, 2016.

SONG, Z. et al. Improved Effect of Fe on the Stable NiFe/Al₂O₃ Catalyst in Low-Temperature Dry Reforming of Methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 39, p. 17250-17258, 2020.

SOUZA, M. G. de. **Catalisadores de Ni suportado em MgAl₂O₄ para reforma a seco do metano: efeito da rota de síntese por combustão nas propriedades catalíticas**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2019.

SOUZA, O.; FEDERIZZI, M.; COELHO, B.; WAGNER, T. M.; WISBECK, E. Biodegradação de resíduos lignocelulósicos gerados na bananicultura e sua valorização para a produção de biogás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**. Campina Grande, v. 14, n. 4, p. 438–443, 2010.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening--technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. **National Renewable Energy Lab.**, Golden, CO.(US), 2003.

SPEIGHT, J. G. **The Biofuels Handbook**, RSC Publishing, 2011.

SRICHAT, A.; SUNTIVARAKORN, R.; KAMWILAISAK, Khanita. A development of biogas purification system using calcium hydroxide and amine solution. **Energy Procedia**, v. 138, p. 441-445, 2017.

STAFFELL, I. et al.. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. **Energy & Environmental Science**, v. 12, n. 2, p. 463-491, 2019.

SUÁREZ, J. L. R.. **Producción de biogás a partir de biomasa de la microalga *scenedesmus* sp. procedente de diferentes procesos**. 2014. Tese de Doutorado. Universidad Politécnica de Madrid.

TALKHONCHEH, S. K.; HAGHIGHI, M. Syngas production via dry reforming of methane over Ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 23, p. 16-25, 2015.

TAVARES, D. J. M. C.. **Métodos para determinação do coeficiente de difusão de COVs em materiais de construção: estudo comparativo**. 2009. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

TIAN, J. et al. Facile immobilization of Ni nanoparticles into mesoporous MCM-41 channels for efficient methane dry reforming. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 40, n. 9, p. 1395-1404, 2019.

TITUS, J. et al. Dry reforming of methane with carbon dioxide over NiO–MgO–ZrO₂. **Catalysis Today**, v. 270, p. 68-75, 2016.

TRIOLO, J. M. et al. Biochemical methane potential and anaerobic biodegradability of non-herbaceous and herbaceous phytomass in biogas production. **Bioresource technology**, v. 125, p. 226-232, 2012.

TWIGG, M.V.. **Catalyst Handbook**, 2^a Edition. London: Mason Publishing. 1997.

VARGAS, R. A. et al.. Hidrogênio: o vetor energético do futuro. São Paulo: **Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN)**, 2006.

VASCONCELOS, B. R. DE; MINH, D. P.; SHARROCK, P.; NZIHOU, A. Regeneration study of Ni / hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming. **Catalysis Today**, [s.1], v. 310, p. 107–115, 2018.

VERAS, T. S., MOZER, T. S., SILVA, C. A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n.4, p. 2018-2033, 2017.

VORONTSOV, V. A. et al. Influence of a reaction mixture streamline on partial oxidation of methane in an asymmetric microchannel reactor. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 1, p. 325-330, 2014.

WANG, S., Lu, G. Q.. Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH₄ reforming with carbon dioxide. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 2, p. 248-256, 1998.

WIDERA, B.. Renewable hydrogen implementations for combined energy storage, transportation and stationary applications. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 16, p. 100460, 2020.

XU, J. et al. Enhancement of the catalytic performance and coke resistance of alcohol-promoted Ni/MCM-41 catalysts for CH₄/CO₂ reforming. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 55, p. 30484-30495, 2020.

XUE, Z.; SHEN, Y.; ZHU, S.; LI, P.; ZENG, Y.; XI, Z.; CAI, Y. Autothermal reforming of ethyl acetate for hydrogen production over Ni₃La₇O₁₀/Al₂O₃ catalyst. **Energy Conversion And Management**, v. 146, p.34-42, 2017.

ZAIN, M. M.; MOHAMED, A. R. An overview on conversion technologies to produce value added products from CH₄ and CO₂ as major biogas constituents. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 98, n. April, p. 56–63, 2018.

ZHANG, F. et al.. The survey of key technologies in hydrogen energy storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 33, p. 14535-14552, 2016.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D.-J.. Biogas from anaerobic digestion processes: **Research updates. Renewable Energy**, v. 98, p.108-119, 2016.

ZHANG, R. J., Xi A., G. F., I. G., M. F., Yu, W. U., Hong, N. I. E. E., Li, D. D. Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. **Jornal de Combustível Química e Tecnologia**, v. 43, n. 11, p. 1359-1365, 2015.

ZHENG, Y., Zhao, J., Xu, F., Li, Y. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 42, p. 35-53, 2014.