Produção de hidrogênio sustentável via reforma do biogás sobre catalisadores NiO-MxOy - Al2O3(M = Na, K, Ca e Mg)

José Luiz Cunha Cordeiro¹,²; Gabrielle S. Aquino²; Jefferson S.Silva¹,²; Karen V. Pontes¹; Muddasar Safdar ³; Jessica S. Paff ³; Bogdan Dorneanu3; Harvey Arellano-Garcia3; Artur José. S. Mascarenhas¹,²

1Programa de Pós-Graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, R. Prof. Aristides Novis, 2, Federação, 40210-910, Salvador –BA.

² Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147, Campus de Ondina, 40170-280, Salvador – BA

3Department of Process and Plant Technology at the Branden-burg University of Technology Cottbus-Senftenberg, Germany

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – Uma maneira sustentável de gerar hidrogênio é através da reforma seca do biogás, que usa gás metano e dióxido de carbono para produzir hidrogênio. Este estudo revela resultados parciais da reforma seca do biogás em catalisadores NiO-MxOy-Al2O3 (M=Na, K, Ca e Mg). A conversão de CO2 variou entre 79% e 94%, a de CH4 entre 58% e 75%, a razão H2/CO entre 0,98 e 1,15 e o rendimento de H2 entre 37% e 45%. Esses valores superam referências literárias e o catalisador industrial, destacando a promessa desses materiais para produção de hidrogênio sustentável. O catalisador com Ca se destacou devido à maior basicidade superficial, exibindo os melhores resultados de conversão e rendimento em H2.

*Palavras-chave: Hidrogênio sustentável; reforma seca; biogás; catalisadores.*

ABSTRACT - A sustainable way to generate hydrogen is through dry reforming of biogas, which utilizes methane and carbon dioxide to produce hydrogen. This study presents partial results of dry biogas reforming on NiO-MxOy-Al2O3 catalysts (M=Na, K, Ca, and Mg). CO2 conversion ranged from 79% to 94%, CH4 conversion from 58% to 75%, H2/CO ratio between 0.98 and 1.15, and H2 yield between 37% and 45%. These values surpass literary references and industrial catalyst, highlighting the promise of these materials for sustainable hydrogen production. The Ca-promoted catalyst stood out due to higher surface basicity, exhibiting the best conversion and H2 yield results.

*Keywords: Sustainable Hydrogen; Dry Reforming; Biogas; Catalysts.*

## Introdução

A produção de hidrogênio sustentável como novo vetor energético é de extrema importância devido ao seu papel no processo de transição energética para uma economia de baixo carbono. Uma das formas de se produzir hidrogênio sustentável é a partir da reforma do biogás, que é um gás gerado pela decomposição da matéria orgânica, constituído predominantemente por metano (CH4) e dióxido de carbono (CO2). A reforma do biogás colabora de forma conjunta com a diminuição da emissão de gases potencialmente estufa, bem como com a produção de hidrogênio sustentável.

Os catalisadores mais empregados para a produção de hidrogênio sustentável via reforma do biogás são catalisadores baseados em óxido de níquel e óxido de alumínio. A inserção de promotores para maximizar a produção de hidrogênio faz-se necessária tendo em vista que catalisadores de níquel e alumina sofrem desativação muito rápida devido à elevada deposição de coque (2). Com base nisso, o presente trabalho tem como objetivo principal testar catalisadores de níquel alumina com diferentes promotores para produção de hidrogênio sustentável.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores*

Os materiais foram preparados pelo método da combustão, utilizando precursores de grau analítico: ureia (Merck), Ni(NO3)2.6H2O (Merck) e Al2O3.9H2O (Merck), e variando a composição do precursor com NaNO3 (Merck), KNO3(Merck), Ca(NO3)2.4H2O (Merck), e Mg(NO3)2.6H2O (Merck). O processo de combustão se inicia a 400ºC com a auto-ignição dos reagentes e, após o processo de combustão se completar, os sólidos formados permaneceram ainda por 30 minutos para eliminação de resíduos nitratos ou carbonáceos. Por fim, os materiais foram calcinados a 800°C por 3 horas e peneirados entre 100-200 mesh. Os materiais sintetizados foram 30%NiO-Al2O3 e 30%NiO-6%MxOy - Al2O3 (M = Na, K, Ca e Mg).

*Teste catalítico*

Inicialmente reduziu-se 200 mg de catalisador a uma temperatura de 700ºC em um fluxo total de 100 mL.min-1 durante uma hora na composição 1:9 de H2/N2. Após a redução, foram realizados os testes catalíticos em um reator de leito fixo (PID) com analisador de gases acoplado, com um fluxo total de 150 mL min-1, sendo 60 mL min-1 de CH4, 40 mL/min de CO2 e 50mL/min de N2 durante 6 horas (2). Como critério de comparação, testes com catalisador industrial foram realizados nas mesmas condições dos catalisadores sintetizados. Os parâmetros catalíticos foram calculados de acordo com:

|  |  |
| --- | --- |
| $$X\_{CH\_{4}}(\%)=(CH\_{4,entra}–CH\_{4,sai})/CH\_{4,entra}∙100$$ | (1) |
| $$X\_{CO\_{2}}(\%)=(CO\_{2,entra}–CO\_{2,sai})/CO\_{2,entra}∙100$$ | (2) |
| $$R\_{H\_{2}-CO}=H\_{2,sai}/CO\_{sai}∙100$$ | (3) |
| $$Y\_{H\_{2}}(\%)=H\_{2,sai}/2∙CH\_{4,in}$$ | (4) |
| Resultados e Discussões |  |

Os resultados dos testes catalíticos são expressos em função da temperatura de 700ºC, que foi a temperatura utilizado em todos os testes catalíticos. Os resultados foram expressos em função da conversão de CO2, conversão de CH4, rendimento em H2 e razão H2/CO. A tabela 2, apresenta os resultados obtidos após 6 horas de teste catalítico.

**Tabela 2.** Resultados obtidos após 6 horas de teste catalítico

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Nome | $$X\_{CH\_{4}}(\%)$$ | $$X\_{CO\_{2}}(\%)$$ | $$Y\_{H\_{2}}(\%)$$ | $$R\_{H\_{2}-CO}$$ |
| NiO-Al2O3 | 88 | 69 | 41 | 0,98 |
| Na-NiO-Al2O3 | 79 | 58 | 37 | 1,15 |
| K-NiO-Al2O3 | 85 | 64 | 40 | 1,08 |
| Ca-NiO-Al2O3 | 94 | 75 | 45 | 1,01 |
| Mg-NiO-Al2O3 | 88 | 69 | 42 | 1,04 |
| Catalisador Industrial | 70 | 49 | 26 | 0,82 |

 O catalisador industrial de reforma reportado foi escolhido como critério de comparação. Observa-se que os materiais aqui produzidos possuem maiores valores de conversão de CO2 e CH4 que o catalisador industrial, o que mostra que são materiais promissores para o aproveitamento destes dois gases potencialmente estufa para geração de hidrogênio sustentável. Além disso, o rendimento em hidrogênio dos materiais produzidos é mais de 10% superior em todos os catalisadores quando comparados ao catalisador industrial, o que mostra que esses materiais podem ser aplicados para produção de hidrogênio.

 Um outro parâmetro catalítico importante é a razão H2/CO. Os materiais aqui sintetizados apresentam valores da razão H2/CO maiores que o catalisador industrial, o que mostra que esses materiais estão produzindo um gás de síntese de maior qualidade, visto que a quantidade de hidrogênio produzida é maior que a do monóxido de carbono. Além disso, essa melhor qualidade do gás de síntese sugere que posteriormente esse gás de síntese pode ser utilizado para produção de produtos de alto valor agregado, tais como amônia, metanol, entre outros(3)(4).

 Ao comparar os materiais sintetizados com a literatura, observa-se que 3 dos parâmetros catalíticos são maiores que aqueles encontrados na literatura, enquanto apenas a razão H2/CO é próxima ao valores da literatura. Catalisadores do tipo 5%NiO-Al2O3; Na-NiO-Al2O3; K-NiO-Al2O3; 5%Ca-5%NiO-Al2O3; 5%Mg-5%NiO-Al2O3 apresentaram valores de conversão de CO2 entre 45 e 80%, valores de conversão de CH4 entre 55 e 75%, valores de rendimento em H2 entre 10 e 35% e razão H2/CO entre 0,7 e 1,5 (3)(4), o que mostra que os materiais aqui apresentados são promissores.

 Entre os materiais sintetizados, o material Ca-NiO-Al2O3 se destacou nos parâmetros de conversão de CO2 e CH4 e consequentemente no rendimento em H2. Isso se deve ao fato de o CO2 interagir de melhor maneira com os íons óxidos superficiais de natureza básica referentes às espécies de óxido de cálcio e vão produzir carbonatos superficiais. Esses carbonatos podem participar do mecanismo da reação de reforma seca, visto que o aumento da basicidade promove uma maior adsorção dos gases sobre a superfície, promovendo assim melhores resultados (3)(4). Estudos mais aprofundados de caracterização serão realizados para explicar melhor os fenômenos.

## Conclusões

O método da combustão foi promissor para produção dos catalisadores, visto que os parâmetros catalíticos obtidos para os novos catalisadores são em todos os casos maiores que os parâmetros catalíticos para o catalisador industrial. O promotor que mostrou ser o melhor foi o Ca, devido aos maiores valores de conversão e rendimento alcançados e isso pode estar ligado à maior basicidade superficial. Estudos mais aprofundados de caracterização serão realizados.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes (001) e à GIZ (Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH) pelo suporte financeiro. O Projeto "Produção de hidrogênio verde via reforma do biogás obtido de resíduos agropecuários – AGROH2V" foi selecionado pelo Programa de Inovação em Hidrogênio Verde (iH2Brasil) na categoria de INSTITUIÇÕES SEM FINS LUCRATIVOS. Este programa é uma realização da Aliança Brasil-Alemanha de Hidrogênio Verde com apoio do projeto H2Brasil, que integra a Cooperação Brasil-Alemanha para o Desenvolvimento Sustentável e é implementado pela GIZ e pelo Ministério de Minas e Energia (MME) com apoio do Ministério Federal da Cooperação Econômica e do Desenvolvimento (BMZ) da Alemanha. O principal objetivo do H2Brasil é apoiar a expansão do mercado de hidrogênio verde e produtos derivados no Brasil.

## Referências

1. Prato-Garcia, D; A. Robayo-Avendaño, A; Vasquez-Medrano, R, *Gas Sci Eng,* **2023,** 111, 204918.
2. Rosset, M; Féris, L.A; Perez-Lopez, O.W, *Cat Tod*, **2021**, 381, 96-107
3. Park, M.J; Kim, H.M; Gu, Y;J; Jeong, D.W*, Energy*, **2023,** 265, 126273
4. Jabbour, K *et al.,* *App Cat-B Env*, **2017**, 201. 527-542.