

## Efeito do método de preparação de catalisadores NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a conversão do biogás via reforma seca do metano

Anderson S. Francelino<sup>1\*</sup> Alessandra F. Lucrédio<sup>1</sup> Victor L. Dejani<sup>1</sup> Elisabete M. Assaf<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

\*e-mail: andersonusp@usp.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - O biogás, oriundo da digestão anaeróbia de matéria orgânica, possui elevado potencial como fonte renovável de carbono para produção de combustíveis limpos. Nesse contexto, a reforma seca do metano (RSM) destaca-se como uma rota viável para a conversão do biogás em gás de síntese. Entretanto, a RSM ainda é considerada uma tecnologia imatura do ponto de vista industrial, principalmente devido às dificuldades em desenvolver catalisadores de baixo custo e resistentes à desativação por deposição de coque e sinterização. Diante disso, o catalisador NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi preparado por mistura física, impregnação úmida, co-precipitação e síntese mecanoquímica, com o objetivo de estudar como o método de preparo influencia em suas propriedades e, consequentemente, em seu desempenho na conversão do biogás via RSM. Observou-se que os catalisadores obtidos por co-precipitação e síntese mecanoquímica apresentaram melhor desempenho, o que pode ser associado à maior formação de fases espinélio (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), que promovem uma interação metal-suporte mais forte em função da distribuição mais homogênea do níquel, levando a uma maior dispersão da fase ativa.

**Palavras-chave:** Catálise Heterogênea, reforma seca do metano, biogás.

**ABSTRACT** - Biogas, derived from the anaerobic digestion of organic matter, has high potential as a renewable carbon source for the production of clean fuels. In this context, dry reforming of methane (DRM) stands out as a viable route for converting biogas into synthesis gas. However, DRM is still considered an immature technology from an industrial perspective, mainly due to the challenges in developing low-cost catalysts with high resistance to deactivation by coke deposition and sintering. In this regard, the NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared via physical mixing, wet impregnation, co-precipitation, and mechanochemical synthesis, aiming to investigate how the preparation method influences its properties and, consequently, its performance in biogas conversion via DRM. Catalysts prepared by co-precipitation and mechanochemical synthesis showed superior performance, which may be attributed to the increased formation of spinel phases (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) that enhance the metal-support interaction through a more homogeneous distribution of nickel, thereby resulting in higher dispersion of the active phase.

**Keywords:** Heterogeneous catalysis, dry reforming of methane, biogas.

### Introdução

O biogás, produto da digestão anaeróbia de matéria orgânica complexa promovida por microrganismos, tem grande potencial como fonte renovável de carbono para produção de combustíveis limpos. Assim, a reforma seca do metano (RSM: CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> → 2CO + 2H<sub>2</sub>) destaca-se como uma rota viável para a conversão do biogás em gás de síntese (1). Contudo, a RSM ainda é considerada uma tecnologia imatura no âmbito industrial, principalmente devido às dificuldades em desenvolver catalisadores de baixo custo e resistentes à desativação por deposição de coque e sinterização. Dentre os materiais estudados, o níquel (Ni) tem sido explorado devido ao seu baixo custo e atividade comparável à de metais nobres, apesar de ser suscetível à desativação (1). Sob essa perspectiva, o método de síntese tem mostrado exercer grande influência sobre as propriedades físico-químicas dos catalisadores, configurando-se como uma estratégia promissora para aprimorar seu desempenho na RSM (1). Assim, o presente

trabalho busca investigar a influência do método de preparação de catalisadores NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a conversão do biogás via RSM.

### Experimental

Os catalisadores foram preparados por mistura física (MIS), impregnação úmida (IMP), co-precipitação (COP) e síntese mecanoquímica (MEC), de forma que o material obtido ao final fosse composto por 10% de NiO e 10% de MgO em massa de catalisador. Na mistura física, os óxidos (preparados previamente por co-precipitação dos nitratos com NaOH) foram misturados por maceração. Na impregnação úmida, os nitratos de Ni e Mg, dissolvidos em água deionizada, foram homogeneizados com γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 2 h, e o solvente removido a vácuo em rotaevaporador. Na co-precipitação, quantidades adequadas dos nitratos de Ni, Mg e Al em solução aquosa foram co-precipitadas com uma solução de NaOH 1,2 M em pH 9,5. A suspensão foi agitada por 1 h e o sólido obtido filtrado à vácuo e lavado

com água deionizada até a neutralidade. A síntese mecanoquímica foi realizada em um moinho de esferas RETSCH MM 400 por 15 min a 30 Hz, pela a adição direta dos nitratos de Ni e Mg e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com razão massa-esfera igual a 20. Todos os materiais, exceto o preparado por mistura física, foram secos a 85 °C por 20 h e calcinados a 600 °C por 3 h.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDX) e redução a temperatura programada com hidrogênio (RTP- $\text{H}_2$ ). Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo a 700 °C, com 100 mg de catalisador e alimentação  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$  (4:4:1) a fluxo total de 90  $\text{mL min}^{-1}$ , após redução prévia a 750 °C por 1 h. A análise dos gases foi feita em cromatógrafo a gás com duas colunas (Propak K e peneira molecular) e detector FID.

## Resultados e Discussão

Conforme a Tabela 1, as análises de EDX indicaram teores de NiO e MgO próximos aos valores nominais em todas as amostras, confirmando a eficácia das sínteses e a incorporação dos componentes desejados.

**Tabela 1.** Composição química, grau de redução e tamanho dos cristallitos de Ni nos catalisadores obtidos por DRX.

| Material | Teor em massa (%) |      | Grau de redução (%)* | Tamanho dos cristallitos de Ni <sup>0</sup> (nm)** |
|----------|-------------------|------|----------------------|----------------------------------------------------|
|          | NiO               | MgO  |                      |                                                    |
| MIS      | 9,9               | 8,5  | 95,0                 | 35,5                                               |
| IMP      | 10,6              | 9,7  | 68,0                 | 10,0                                               |
| COP      | 10,0              | 8,8  | 59,0                 | 10,1                                               |
| MEC      | 11,8              | 11,4 | 58,0                 | 8,6                                                |

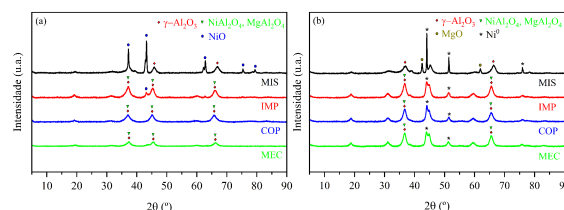
\*Determinados por RTP- $\text{H}_2$ ; \*\* Estimado pela Eq. de Scherrer considerando o pico em 51,5°.

A Figura 1a, que indica os difratogramas dos catalisadores calcinados, demonstrou que MIS apresentou clara separação de fases, com picos distintos de NiO (PDF 47-1049) e  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF 50-741). Por outro lado, IMP, COP e MEC apresentaram picos compatíveis com as fases espinélio  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (PDF 10-339) e  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (25-1152), sugerindo a formação dessas estruturas durante a síntese. Já a Figura 1b, que apresenta os difratogramas dos catalisadores reduzidos *ex-situ*, confirmou a formação de níquel metálico (Ni<sup>0</sup>). Além disso, observa-se que IMP, COP e MEC apresentaram menor tamanho de cristallito em comparação a MIS, o que pode ser associado à formação dos aluminatos, que intensificam a interação metal-suporte, e propiciam a produção de cristallitos menores (2).

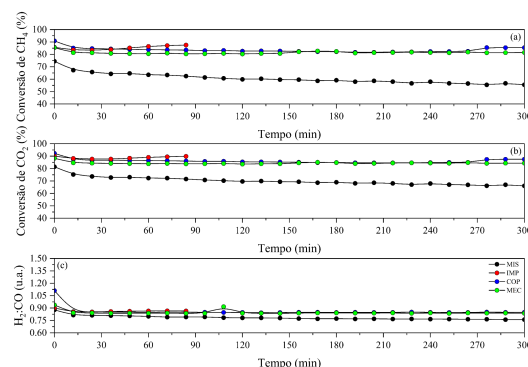
As análises de RTP- $\text{H}_2$  indicaram que MIS apresentou picos de redução entre 350 °C e 500 °C, com alto grau de redução, sugerindo baixa interação metal-suporte. Já IMP, COP e MEC, com picos simétricos em torno de 750 °C e baixo grau de redução (Tabela 1), sugerem a presença de fases espinélio (3), compatíveis com os dados de DRX.

Conforme indicado na Figura 2, os catalisadores COP e MEC apresentaram o melhor desempenho, com alta

conversão e estabilidade ao longo de toda a reação. Contudo, o catalisador MIS apresentou menor conversão inicial e desativação progressiva. Apesar das altas conversões de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , a reação com o catalisador IMP foi interrompida após 80 min devido ao aumento de pressão no reator, sugerindo a formação de carbono filamentososo (4). Todos os catalisadores exibiram razão  $\text{H}_2:\text{CO}$  menor que 1, atribuída ao maior consumo de  $\text{CO}_2$  pela reação reversa de deslocamento gás-água ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ).



**Figura 1.** Difratogramas de raios X dos catalisadores: (a) após calcinação e (b) após redução. Fases cristalinas identificadas com base no banco de dados ICDD.



**Figura 2.** Perfis de conversão de (a)  $\text{CH}_4$ , (b)  $\text{CO}_2$  e (c) razão  $\text{H}_2:\text{CO}$ .

## Conclusões

Os catalisadores MEC e COP apresentaram melhor desempenho, atribuído à maior formação de fases do tipo espinélio, que intensificam a interação metal-suporte, geram menores partículas de Ni e favorecem a estabilidade e a resistência à desativação.

## Agradecimentos

Ao CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (Processo 127542/2024-8).

## Referências

- Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti, *Energy Convers. Manage.* **2018**, 171, 133–155.
- Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina, J.E. Sueiras, *Chem. Mater.* **2000**, 12(2), 331–335.
- J. Zielinski, *J. Catal.* **1982**, 76(1), 157–163.
- P. Forzatti, L. Lietti, *Catal. Today* **1999**, 52(2–3), 165–181.