

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO LÍTIO SOBRE CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL NA
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO BIOGÁS**

TESE DE DOUTORADO

CRISTINE MUNARI STEFFENS

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DO LÍTIO SOBRE CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL NA
REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO BIOGÁS**

CRISTINE MUNARI STEFFENS

Tese de Doutorado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração:

Pesquisa e Desenvolvimento de
Processos

Orientador:

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado ***AVALIAÇÃO DO LÍTIO SOBRE CATALISADORES À BASE DE NÍQUEL NA REAÇÃO DE REFORMA A SECO DO BIOGÁS*** elaborado por Cristine Munari Steffens, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Prof. Dr.^a Morgana Rosset – PQI/ USP

Prof. Dr. Fabiano Bernardi – IF/UFRGS

Prof. Dr.^a Fernanda de Castilhos– DEQ/UFSM

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, ao Departamento de Engenharia Química e à Universidade Federal do Rio Grande do Sul por fornecer os meios de realização do curso e da Tese de Doutorado, e à CAPES e CNPq pelo fomento a este estudo.

Ao prof. Dr. Oscar William Perez Lopez por aceitar ser meu orientador, diante das dificuldades enfrentadas no Doutorado em tempo parcial, pela dedicação diária para o bom andamento do trabalho, pelos valiosos ensinamentos passados e pela excelente orientação nas atividades do laboratório e na escrita dos artigos.

Aos componentes da banca avaliadora, prof^a Dr^a Morgana Rosset, prof. Dr. Fabiano Bernardi e prof^a Dr^a Fernanda de Castilhos, pela disponibilidade e interesse em participar desta banca e pelas contribuições significativas para o presente trabalho.

Aos professores que passaram pela minha vida e que de alguma forma contribuíram para a pessoa e profissional que sou hoje e aos técnicos do DEQUI pelo auxílio nas análises realizadas.

Aos queridos colegas do laboratório PROCAT, por toda a ajuda que me deram nestes anos. Sem vocês eu não teria conseguido superar os inúmeros obstáculos de um Doutorado em tempo parcial. Obrigada pelo carinho, pelos momentos de desabafo e pela companhia agradável no dia a dia do laboratório.

Aos meus colegas de serviço por terem ouvido tanto a respeito da minha pesquisa e por terem me incentivado a continuar. Aos meus amigos de longa data que estiveram presentes ao longo dos anos e por torcerem por mim.

À minha família, em especial aos meus pais, Anamelia Munari Steffens e Walter João Steffens, pela educação que eu tive e por acreditarem em mim, por estarem sempre presentes em todas as fases da minha vida. Sem vocês, com certeza, eu não seria o que sou hoje.

Ao meu companheiro de vida, Daniel Peter, por ser o meu suporte em todos estes anos, por aturar os meus dias difíceis e o pouco tempo disponível para os nossos momentos de lazer, por ter sido a minha válvula de escape nos piores momentos, por ter literalmente me acompanhado nessa jornada, em quase todas as vindas para a UFRGS, tendo alterado toda a sua rotina para atender à minha e por ter tornado tudo muito mais fácil.

RESUMO

O hidrogênio é uma fonte promissora de energia, frente ao contexto atual de esgotamento dos combustíveis fósseis e de aumento da emissão dos gases causadores do efeito estufa. A rota tecnológica de obtenção deste combustível a partir da reforma a seco do biogás tem recebido atenção considerável dos pesquisadores, uma vez que converte os gases poluidores CH_4 e CO_2 no gás de síntese (H_2 e CO). No presente trabalho, foram sintetizados e caracterizados por diferentes técnicas 3 (três) grupos de catalisadores. O primeiro consistiu em catalisadores Li-Ni-Al derivados da hidrotalcita e preparados através do método de co-precipitação, em que o teor de Li foi variado de 0 a 9,1 wt%, sendo mantida a razão molar Ni/Al em 2. Com base nos resultados obtidos com os catalisadores supracitados, o segundo grupo contemplou 5 (cinco) catalisadores, de forma a avaliar o efeito de diferentes métodos de síntese, quais sejam, co-precipitação, impregnação a úmido e a seco e reconstrução pelo efeito “memória”. Por fim, o terceiro grupo consistiu na preparação de 2 (dois) catalisadores impregnados a úmido com Ni e 2 (dois catalisadores) impregnados com Ni e Li, variando-se o tipo de suporte, sendo eles, alumina e dolomita comerciais. Em relação ao grupo de catalisadores co-precipitados, a amostra Li2, com teor de lítio intermediário (5 wt% de Li), apresentou os melhores resultados, com maior resistência à desativação devido ao seu menor diâmetro de cristalito, o que resultou em maior resistência à sinterização, e a sua maior densidade de sítios básicos, resultando em menor taxa de carbono produzido. No que tange aos catalisadores obtidos por diferentes métodos de preparação tem-se que a amostra co-precipitada (CP) apresentou o melhor desempenho na reação, devido ao seu menor tamanho de cristalito, enquanto os piores resultados observados para as amostras impregnadas foram atribuídos ao maior tamanho de cristalito, bem como à formação da fase NiO *bulk* observados para estes catalisadores. Apesar de todos os catalisadores terem desativado em diferentes taxas durante a reação, a amostra CP foi a única que suportou 8 h de reação atingindo conversões intermediárias (53,8 and 88,2% de X_{CH_4} e X_{CO_2} , respectivamente, após 8h e reação). Para o grupo de catalisadores em que foi investigada a variação do suporte e o efeito do lítio, as amostras à base de dolomita, apesar de possuírem maior basicidade não apresentaram bom desempenho na reação, o que foi associado ao seu maior diâmetro de cristalito. Já os catalisadores à base de alumina, apresentaram conversões similares nas reações em rampa, sendo atingido o máximo de 60,6% de X_{CH_4} pelo catalisador AlNi20 e 93% de X_{CO_2} para ambos os catalisadores (AlNi20 e AlNi20Li1) em 750 °C. Nos testes de estabilidade, o aumento da basicidade do catalisador AlNi20Li1, relacionado à impregnação de lítio, contribuiu para a minimização da formação de carbono e, conseqüentemente, esta amostra resistiu às 8 h de reação.

Palavras-chave: hidrogênio; reforma a seco do biogás; lítio; catalisadores coprecipitados; diferentes métodos de preparação; variação do suporte; tamanho de cristalito; basicidade.

ABSTRACT

Hydrogen is a promising source of energy, given the current context of depletion of fossil fuels and increasing emissions of greenhouse gases. The technological route for obtaining this fuel from dry reforming of biogas has received considerable attention from researchers, since it converts polluting gases CH_4 and CO_2 into synthesis gas (H_2 and CO). In the present work, 3 (three) groups of catalysts were synthesized. The first consisted of Li-Ni-Al catalysts derived from hydrotalcite and prepared through the co-precipitation method, in which the Li content was varied from 0 to 9.1 wt%, maintaining the Ni/Al molar ratio at 2. Based on the results obtained with the aforementioned catalysts, the second group included 5 (five) catalysts, in order to evaluate the effect of different synthesis methods, namely, co-precipitation, wet and dry impregnation and reconstruction by the “memory” effect. Finally, the third group consisted of the preparation of 2 (two) wet impregnated catalysts with Ni and 2 (two) catalysts impregnated with Ni and Li, varying the type of support, being commercial alumina and dolomite. Regarding the group of co-precipitated catalysts, the Li2 sample, with intermediate lithium content (5 wt% Li), presented the best results, with greater resistance to deactivation due to its smaller crystallite diameter, which resulted in greater resistance to sintering, and its greater density of basic sites, resulting in a lower rate of carbon produced. Regarding the catalysts obtained by different preparation methods, it was observed that the co-precipitated sample (CP) presented the best performance in the reaction, due to its smaller crystallite size, while the worst results observed for the impregnated samples were attributed to the larger crystallite size, as well as to the formation of the NiO *bulk* phase observed for these catalysts. Although all catalysts deactivated at different rates during the reaction, the CP sample was the only one that supported 8 h of reaction, reaching intermediate conversions (53.8 and 88.2% of X_{CH_4} and X_{CO_2} , respectively, after 8 h of reaction). For the group of catalysts in which the support variation and the effect of lithium were investigated, the dolomite-based samples, despite having greater basicity, did not present good performance in the reaction, which was associated with their larger crystallite diameter. The alumina-based catalysts, on the other hand, presented similar conversions in the ramp reactions, with the maximum of 60.6% of X_{CH_4} being reached by the AlNi20 catalyst and 93% of X_{CO_2} for both catalysts (AlNi20 and AlNi20Li1) at 750 °C. In the stability tests, the increase in the basicity of the AlNi20Li1 catalyst, related to lithium impregnation, contributed to minimizing carbon formation and, consequently, this sample withstood 8 h of reaction.

Keywords: hydrogen; dry reforming of biogas; lithium; co-precipitated catalysts; different preparation methods; support variation; crystallite size; basicity

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Comportamento do consumo mundial de diferentes fontes de energia primária ao longo dos últimos anos. Fonte: adaptado de (Institute, 2023).	23
Figura 3.2. Aspectos relevantes das fontes fósseis em comparação com as fontes de energia renovável para produção de H ₂ . Fonte: adaptado de (ENERGY, [s. d.].....	27
Figura 3.3. Curvas de temperatura limite de deposição de coque sob diversas razões de alimentação de CO ₂ /CH ₄ e pressões operacionais. Fonte: adaptado de (Wang; Lu; Millar, 1996).....	33
Figura 3.4. Principais abordagens que têm sido consideradas para aumentar a estabilidade de catalisadores à base de níquel. Fonte: elaborado a partir de (Dębek <i>et al.</i> , 2017).	35
Figura 3.5. Ilustração do método de co-precipitação para obtenção de materiais derivados de estruturas do tipo hidrotalcita. Fonte: (Grupo do Laboratório de Processos Catalíticos – PROCAT, 2024).....	37
Figura 3.6. Ilustração da estrutura da hidrotalcita. Fonte: adaptado de (Sikander; Sufian; Salam, 2017).....	39

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Custos estimativos para produção de H ₂ com o uso de diferentes tecnologias. Fonte: adaptado de (Longden <i>et al.</i> , 2022).	25
Tabela 3.2. Propriedades e composição do biogás, obtido a partir de diferentes fontes. Fonte: adaptado de (Gao <i>et al.</i> , 2018).	29
Tabela 3.3. Principais reações possíveis de ocorrer na reação de reforma do metano. Fonte: adaptado de (Nikoo; Amin, 2011).....	31
Tabela 4.1. Composições nominais dos catalisadores suportados, reconstruído e derivados de HDL preparados neste estudo.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – *Brunauer-Emmett-Teller*

BJH – *Barrett-Joyner-Halenda*

CCU – *Carbon Capture and Utilization*

CO₂- TPD – CO₂ temperature-programmed desorption

DRM – *Dry Reforming of Methane*

DRX/XRD – *Difração de Raios-X/X-Ray Diffraction*

EDS – *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*

GHG – *Greenhouse Gases*

GHSV – *Gas Hourly Space Velocity*

HDL/LDH – *Hidróxido Duplo Lamelar/Layered Double Hydroxide*

HFC – *Hidrofluorocarbonetos*

HT – *Hidrotalcita/hydrotalcite*

H₂- TPD – H₂ temperature-programmed desorption

OCDE – *Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico*

PFC – *Perfluorocarbonetos*

SAMP3 – *Multipurpose equipment*

SEM – *Scanning Electron Microscopy*

SRM – *Scanning Electron Microscopy*

RWGS – *Reverse Water-Gas Shift*

TCD – *Thermal Conductivity Detector*

TPD – *Temperature Programmed Desorption*

TPO – *Temperature Programmed Oxidation*

TPR – *Temperature Programmed Reduction*

LISTA DE SÍMBOLOS

A	– Número de átomos de níquel (Ni) na superfície por unidade de área [átomos m ⁻²]	
a	– Distância entre cátions nos HDLs	[Å]
c	– Distância entre camada nos HDLs	[Å]
D _{pore}	– Diâmetro de poros	[nm]
D _{red}	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores reduzidos	[nm]
D _{stab}	– Diâmetro de cristalitos de catalisadores usados em reações de estabilidade	[nm]
F _{reacout}	– Vazão molar de reagente na saída do reator	[mol.min ⁻¹]
F _{reacin}	– Vazão molar de reagente na entrada do reator	[mol.min ⁻¹]
F _{H₂out}	– Vazão molar de hidrogênio (H ₂) na saída do reator	[mol.min ⁻¹]
F _{COout}	– Vazão molar de monóxido de carbono (CO) na saída do reator	[mol.min ⁻¹]
F _S	– Fator estequiométrico	[adimensional]
K	– Fator de forma	[adimensional]
L	– Diâmetro de cristalitos de amostras calcinadas determinado pela Equação de Scherrer a partir de difração de raios-X	[nm]
M _m	– Massa molar de níquel (Ni)	[g mol ⁻¹]
N _A	– Número de Avogadro	[átomos mol ⁻¹]
S _{BET}	– Área superficial específica determinada por método BET	[m ² .g ⁻¹]
S _{H₂}	– Seletividade para hidrogênio (H ₂)	[adimensional]
S _{CO}	– Seletividade para monóxido de carbono (CO)	[adimensional]
S _{Ni⁰}	– Área metálica	[m ² .g ⁻¹]
T	– Temperatura	[°C]
V _{pore}	– Volume de poros	[cm ³ .g ⁻¹]
W _m	– Teor de níquel (Ni)	[g g _{cat} ⁻¹]
X _{reac}	– Conversão de reagente	[adimensional]
X _{CH₄}	– Conversão de metano (CH ₄)	[adimensional]

X_{CO_2} – Conversão de dióxido de carbono (CO_2)

[adimensional]

Y – Quantidade de H_2 quimissorvido [mol g_{cat}^{-1}]

β – Largura do pico de difração de raios-X (DRX) à meia altura [rad]

θ – Ângulo de difração [rad]

λ – Comprimento de onda da radiação [nm]

γ^{NiO} – Dispersão metálica [%]

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo geral.....	20
2.2	Objetivos específicos	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	O Hidrogênio como fonte de energia renovável frente ao contexto atual mundial	22
3.2	O Biogás e a Reforma a seco do Biogás	28
3.3	Catalisadores utilizados na Reforma a seco do Biogás	34
3.3.1	Catalisadores derivados da hidrotalcita	35
3.3.2	Catalisadores suportados	40
3.3.3	Catalisadores modificados com promotores	44
4	METODOLOGIA	47
4.1	Síntese dos catalisadores	47
4.1.1	Síntese dos catalisadores por co-precipitação.....	48
4.1.2	Síntese dos catalisadores do Grupo II	48
4.1.3	Síntese dos catalisadores do Grupo III	50
4.2	Caracterização dos catalisadores	50
4.2.1	Fisissorção de N ₂	51
4.2.2	Difração de Raios-X (DRX)	51
4.2.3	Redução à temperatura programada (H ₂ -TPR)	52
4.2.4	Dessorção de CO ₂ à temperatura programada (CO ₂ -TPD)	52

4.2.5	Dessorção de H ₂ à temperatura programada (H ₂ -TPD).....	53
4.2.6	Oxidação à temperatura programada (TPO)	54
4.2.7	Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)	54
4.3	Testes catalíticos	55
5	Biogas dry reforming over Li–Ni–Al LDH-derived catalysts	59
	Abstract.....	61
	Highlights.....	62
6	Influence of Li incorporation method on Li-Ni-Al catalysts for dry reforming of biogas	63
	Abstract.....	63
7	Effect of lithium and support type on Ni-based catalysts for use in the biogas dry reforming	65
	Abstract.....	65
8	ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS REFERENTES AOS 3 GRUPOS DE CATALISADORES	66
9	CONCLUSÕES FINAIS.....	70
10	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	74
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

A atual situação mundial aponta para o esgotamento das fontes fósseis, o aumento acelerado da demanda energética e das emissões dos gases de efeito estufa (*Greenhouse Gases- GHG*), atingindo um máximo recorde de 39,3 milhões de toneladas de CO₂ em 2022 (Institute, 2023), levando a uma preocupação com o desenvolvimento de novas rotas para a obtenção de energias renováveis cada vez maior. Tal preocupação é refletida nas discussões acerca da preservação do meio ambiente, cada vez mais frequentes nas agendas das organizações políticas, instituições de pesquisa e empresas privadas.

Neste contexto, o hidrogênio surge como uma alternativa sustentável e emergente aos combustíveis convencionais, apresentando diferentes vantagens como exemplo o fato de a sua queima ser livre de emissões de CO₂ e outros gases poluentes (De-León Almaraz *et al.*, 2013; Haryanto *et al.*, 2005; Konieczny *et al.*, 2008; Nasser *et al.*, 2022).

Apesar das características positivas mencionadas acima, atualmente 96% do H₂ é oriundo de fontes não renováveis (gás natural e hidrocarbonetos), sendo a principal rota utilizada para produção deste combustível a reforma a vapor do metano. Apesar da alta eficiência (50%) deste processo e do custo relativamente baixo, quando comparado à oxidação parcial e à gaseificação do carvão, as

emissões de CO₂ são elevadas (Agency, 2015; Konieczny *et al.*, 2008; Minutillo *et al.*, 2018).

Como alternativa, tem sido estudada a produção de H₂ através da reforma a seco do biogás, que é um gás renovável, gerado normalmente pela degradação anaeróbia de biomassa (Zeng *et al.*, 2018). O biogás bruto é composto de 55 a 70% de CH₄, 30 a 45% de CO₂, traços de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e frações de vapor de água, sendo, portanto, a reforma do biogás essencialmente a reforma do metano com CO₂. O apelo ambiental da reforma a seco do biogás é relevante, uma vez que este combustível é composto pelos principais gases causadores do efeito estufa, CH₄ e CO₂, os quais são convertidos em gás de síntese (H₂ e CO) (Aramouni *et al.*, 2018; Busca *et al.*, 2010). Este produto tem diversas aplicações, como por exemplo, na síntese do metanol e de Fischer-Tropsch (FT), bem como na produção de outros químicos (Holladay *et al.*, 2009).

Diferentes catalisadores têm sido estudados para a reação de reforma do biogás, sendo os catalisadores à base de níquel os mais comumente utilizados, haja vista o baixo custo, alta atividade e disponibilidade destes materiais (Kalai *et al.*, 2018; Zhang; Wang; Dalai, 2007). Apesar de tais vantagens, estes catalisadores são desativados pela formação de coque e ocorrência de sinterização das partículas de níquel (Aghaali; Firoozi, 2021; Georgiadis *et al.*, 2023; Ginsburg *et al.*, 2005). Para controlar a formação de carbono nestes materiais, o método de síntese, a adição de promotores e o tipo de suporte usados têm sido estudados (Benrabaa *et al.*, 2017; Dębek *et al.*, 2017).

Promotores e suportes com caráter básico possuem significativa relevância para a reação em questão, uma vez que esta propriedade aumenta a adsorção de CO₂, facilitando, assim, a gaseificação do carbono depositado (Abdulrasheed et al., 2019). Corthals et al. (2008) atribuíram a maior basicidade dos catalisadores à menor deposição de carbono devido à ocorrência da reação de Boudouard (Corthals et al., 2008). Ademais, outra variável que pode ser controlada, no método de preparação do catalisador, é o uso de determinados precursores, onde o metal é distribuído homogeneamente, resultando em catalisadores com o metal ativo mais disperso e estável na superfície, o que ocorre com catalisadores derivados de estruturas similares à hidrotalcita (Serrano-Lotina et al., 2011).

As hidrotalcitas encontram-se no grupo dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), também denominados como argilas aniônicas (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). A decomposição de compostos semelhantes à hidrotalcita, após a calcinação, produz óxidos mistos, os quais apresentam elevada área superficial, estabilidade térmica e propriedades básicas, o que leva ao aumento da quimissorção de CO₂ e maior resistência à produção de carbono (Fang et al., 2021; Hermes; Lansarin; Perez-Lopez, 2011; Serrano-Lotina et al., 2011). Outras vantagens, como a possibilidade de incorporar diferentes metais à estrutura, baixo custo de síntese e alta reprodutibilidade são observadas para o uso destes materiais (Chaghouri et al., 2022).

Neste aspecto, os trabalhos do grupo PROCAT dos autores Calgaro e Perez-Lopez (2019) e Rosset et al. (2021) mostraram-se promissores para a

reação de reforma a seco do biogás no que tange ao uso de catalisadores Ni-Al derivados da hidrotalcita modificados com Li, o qual apresenta caráter básico. Contudo, apesar destes trabalhos terem atingido bons resultados, o teor molar de Li utilizado foi de apenas 6 e 11%, o que representa baixíssimos teores de Li em massa, isto é, 0,9 e 1,8%, respectivamente, dada a baixa massa molar deste elemento.

Desta forma, considerando que há poucos trabalhos encontrados na literatura acerca do Li como promotor em catalisadores à base de níquel para a reforma a seco do biogás; que inexistem trabalhos que estudem o efeito da variação do teor de Li nas propriedades de catalisadores à base de Ni derivados de compostos semelhantes à hidrotalcita, especialmente com teores de Li representativos; que inexistem trabalhos que avaliem o efeito da variação do método de síntese com catalisadores à base de Ni e modificados com Li; três grupos de catalisadores foram preparados para o presente trabalho. Visando avaliar a variação do teor de Li, o primeiro grupo foi composto por 5 (cinco) catalisadores Ni-Li-Al co-precipitados com precursores do tipo hidrotalcita, em que o teor de Li foi variado de 0 a 9,1 wt%, sendo mantida a razão molar Ni/Al em 2. Com base nos resultados obtidos com os catalisadores supracitados, o segundo grupo contemplou 5 (cinco) catalisadores, de forma a avaliar diferentes métodos de síntese, quais sejam, co-precipitação, impregnação a úmido e a seco e reconstrução pelo efeito “memória”. Por fim, o terceiro grupo consistiu na preparação de 2 (dois) catalisadores impregnados a úmido com Ni e 2 (dois) catalisadores impregnados com Ni e Li, variando-se o tipo de suporte, sendo

eles, alumina e dolomita comerciais. Desta forma, este trabalho estudou a obtenção de hidrogênio por meio da aplicação de catalisadores à base de Ni e modificados com Li na reação de reforma a seco do biogás.

O presente trabalho está estruturado em capítulos, conforme exposto a seguir. No Capítulo 1, consta a abordagem referente aos aspectos relevantes que motivaram a realização deste trabalho. Já o Capítulo 2 contempla os objetivos gerais e específicos deste estudo, enquanto a revisão bibliográfica referente aos temas principais deste trabalho é apresentada no Capítulo 3. O Capítulo 4 contempla as metodologias utilizadas na preparação, caracterização e nos testes catalíticos dos catalisadores. Os resultados obtidos e às respectivas conclusões estão dispostas no formato de artigos nos Capítulos 5, 6 e 7. A análise conjunta dos resultados obtidos com os 3 (três) grupos de catalisadores está contemplada no Capítulo 8. Por fim, as conclusões finais estão dispostas no Capítulo 9 enquanto as sugestões para trabalhos futuros, bem como as referências bibliográficas utilizadas no presente trabalho estão apresentadas no Capítulo 10.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O trabalho em questão objetiva a avaliação de catalisadores à base de Ni e modificados com Li na reação de reforma a seco do biogás para a produção de hidrogênio.

2.2 Objetivos específicos

- A preparação de catalisadores Ni-Li-Al co-precipitados com precursores do tipo hidrotalcita, com teores de Li entre 0 e 9,1% wt%, mantendo-se a razão molar Ni/Al em 2 e avaliação da variação do teor de Li;
- A preparação de 5 (cinco) catalisadores à base de Ni e modificados com Li, através de diferentes métodos de síntese, quais sejam, co-precipitação, impregnação a úmido e a seco e reconstrução pelo efeito “memória”, e avaliação de diferentes métodos de síntese;
- A preparação de 2 (dois) catalisadores impregnados a úmido com Ni e 2 (dois catalisadores) impregnados com Ni e Li, utilizando-se diferentes suportes (alumina e dolomita comerciais) e avaliação do efeito do tipo de suporte empregado e do Li como promotor.
- A avaliação do desempenho dos catalisadores na reação de reforma a seco do biogás para a produção de H₂;

- A caracterização dos catalisadores preparados, através de diferentes técnicas;
- A avaliação do efeito das propriedades texturais, básicas e de redutibilidade dos catalisadores na reação de reforma a seco do biogás;
- A avaliação da desativação dos catalisadores estudados;
- A avaliação da formação de carbono após os testes catalíticos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os assuntos principais contemplados na presente tese de Doutorado. Sendo assim, este capítulo inicia abordando-se o hidrogênio como fonte de energia renovável frente ao contexto atual de esgotamento das fontes fósseis e de aumento da demanda energética. Após, prosseguiu-se com a explanação acerca do biogás e da reação de reforma a seco deste combustível, abordando-se os aspectos termodinâmicos e as condições para a realização desta reação. Na última parte, são tratados os principais catalisadores utilizados na reforma do biogás, os quais foram divididos em catalisadores derivados de estruturas do tipo hidrotalcita, catalisadores suportados e, por fim, aqueles modificados com a adição de promotores.

3.1 O Hidrogênio como fonte de energia renovável frente ao contexto atual mundial

O contexto atual mundial é de aumento da demanda energética, especialmente das fontes fósseis. Conforme o *Statistical Review of World Energy* de 2023 do *Energy Institute*, no ano de 2022, houve um aumento de 1% (6,6 Exajoules) no consumo total de energia primária, atingindo cerca de 3% acima do nível alcançado no período pré-COVID de 2019. A Figura 3.1 representa o aumento do consumo mundial das diferentes fontes de energia primária, sendo

que as energias renováveis representaram um aumento de 7,5%, isto é, um aumento de quase 1% em comparação a 2021. Os países não pertencentes à OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) foram responsáveis pelo aumento de 20,5 EJ em comparação com o consumo de 2019, sendo 72% deste aumento atribuído à China (Institute, 2023).

Consumo Mundial

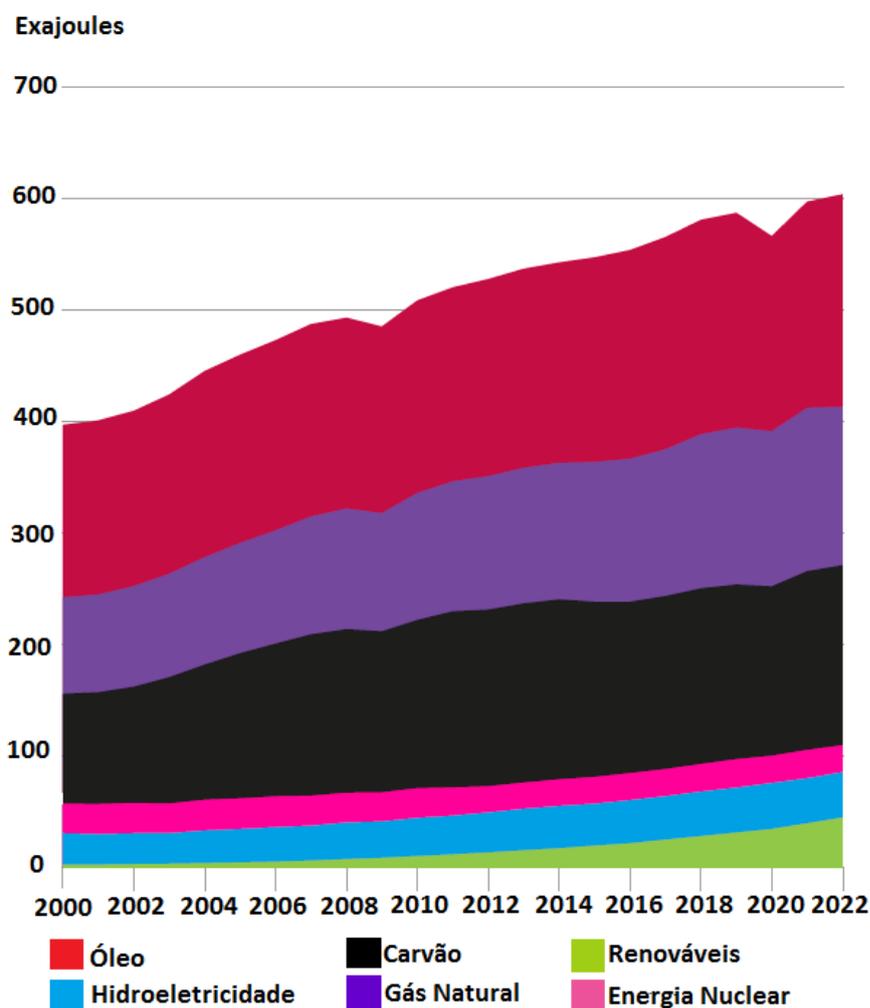


Figura 3.1. Comportamento do consumo mundial de diferentes fontes de energia primária ao longo dos últimos anos. Fonte: adaptado de (Institute, 2023).

As consequências do aumento da demanda energética não se limitam ao esgotamento dos recursos energéticos, mas alcançam prejuízos do ponto de vista ambiental, uma vez que a maior parcela da matriz energética mundial ainda é oriunda de fontes fósseis, não renováveis, tais como, petróleo e carvão (Fan; Tahir, 2021).

A queima desses combustíveis fósseis gera a emissão de gases de efeito estufa que acarreta no aquecimento global, ocasionando o aumento dos níveis dos oceanos, derretimento das geleiras, desequilíbrio do ecossistema, surgimento de catástrofes climáticas, dentre outras consequências desastrosas (See, 2001). O dióxido (CO_2), o monóxido de carbono (CO), o metano (CH_4), os hidrofluorcarbonetos (HFCs), os perfluorocarbonetos (PFCs), os óxidos nítricos (NO_x) e de enxofre (SO_x) são os principais gases responsáveis pelo efeito estufa, destacando-se o CO_2 como protagonista, haja vista a sua altíssima concentração na atmosfera (Tan, 2014). Neste passo, segundo o *Energy Institute*, um novo recorde de 39,3 mil milhões de toneladas de dióxido de carbono foi atingido, representando um aumento de 0,8% em relação a 2021. Tais emissões contribuíram com 87% do total das emissões globais (Institute, 2023).

Diante deste cenário atual mundial de crescente demanda energética, somado ao aumento da emissão de gases poluentes, é imprescindível o desenvolvimento de fontes de energia renováveis, sustentáveis e “ambientalmente amigas”, como por exemplo o hidrogênio (Abdeen *et al.*, 2016). Este, por sua vez, trata-se de uma fonte de energia limpa, sendo, portanto, uma alternativa para os combustíveis fósseis devido aos seguintes motivos: sua

queima não gera emissões de CO₂ e outros poluentes; capacidade de substituir o gás natural a longo prazo; é o elemento mais abundante no universo e tem a maior quantidade de energia por unidade de massa dos combustíveis conhecidos (121 kJ/g) (De-León Almaraz *et al.*, 2013; Haryanto *et al.*, 2005; Konieczny *et al.*, 2008; Nasser *et al.*, 2022).

O hidrogênio pode ser produzido a partir dos combustíveis fósseis ou ainda através de fontes renováveis, uma vez que não é uma fonte energética encontrada naturalmente livre (Al-Hassani; Abbas; Wan Daud, 2014). Entretanto, as rotas a partir das fontes renováveis apresentam algumas limitações industriais, como, por exemplo, o custo para produção de H₂ (ENERGY, [s. d.]). A partir da Tabela 3.1, tem-se que, atualmente, produzir hidrogênio a partir de combustíveis fósseis custa menos do que produzi-lo através da eletrólise alimentada por energia renovável (Longden *et al.*, 2022). O custo estimativo considerando a captura e armazenamento de carbono (*Carbon Capture and Utilization* - CCU) aumenta consideravelmente para as rotas a partir das fontes fósseis. Longden *et al.* (2022) também estimaram o custo da rota a partir da eletrólise após a redução dos custos de capital e/ou eletricidade, o que é esperado em um futuro próximo, o que resultou em uma diminuição significativa.

Tabela 3.1. Custos estimativos para produção de H₂ com o uso de diferentes tecnologias.
Fonte: adaptado de (Longden *et al.*, 2022).

Tecnologia para produção de H₂	Custo estimativo médio/kg de H₂ produzido
Reforma a vapor do metano	\$1,66 (\$2,09)*
Gaseificação do carvão	\$1,84 (\$2,23)*
Eletrólise	\$3,64 (\$1,86)**

* Custo contempla a captura e armazenamento de carbono;

** Custo estimado após a redução dos custos de capital e/ou eletricidade.

Desta forma, considerando-se os custos ainda bastante altos para a obtenção de H₂ a partir das fontes renováveis, tem-se que atualmente 96% do hidrogênio produzido no mundo ocorre através de fontes não renováveis, quais sejam, reforma a vapor do metano, oxidação parcial, reforma autotérmica e pirólise de hidrocarbonetos (Agency, 2015; Konieczny *et al.*, 2008; Minutillo *et al.*, 2018). Neste contexto, a estimativa de produção do H₂ é de 48% do hidrogênio a partir do gás natural, 30% a partir do petróleo e 18% por meio do carvão, enquanto que apenas 4% é obtido a partir da eletrólise da água (Agency, 2015; Konieczny *et al.*, 2008; Minutillo *et al.*, 2018; Nasser *et al.*, 2022)

A partir das fontes renováveis há basicamente duas rotas principais para produção do hidrogênio: a partir da eletrólise da água e através da reforma do biogás/fermentação de resíduos. Na Figura 3.2, consta um comparativo da produção de hidrogênio a partir das fontes fósseis com relação às fontes de biomassa/resíduo e eletrólise da água. Destacam-se as seguintes vantagens para as três fontes supracitadas, respectivamente: baixo custo e larga escala de produção, subprodutos relevantes como eletricidade e químicos, possibilidade de o sistema ser acoplado a energias renováveis.

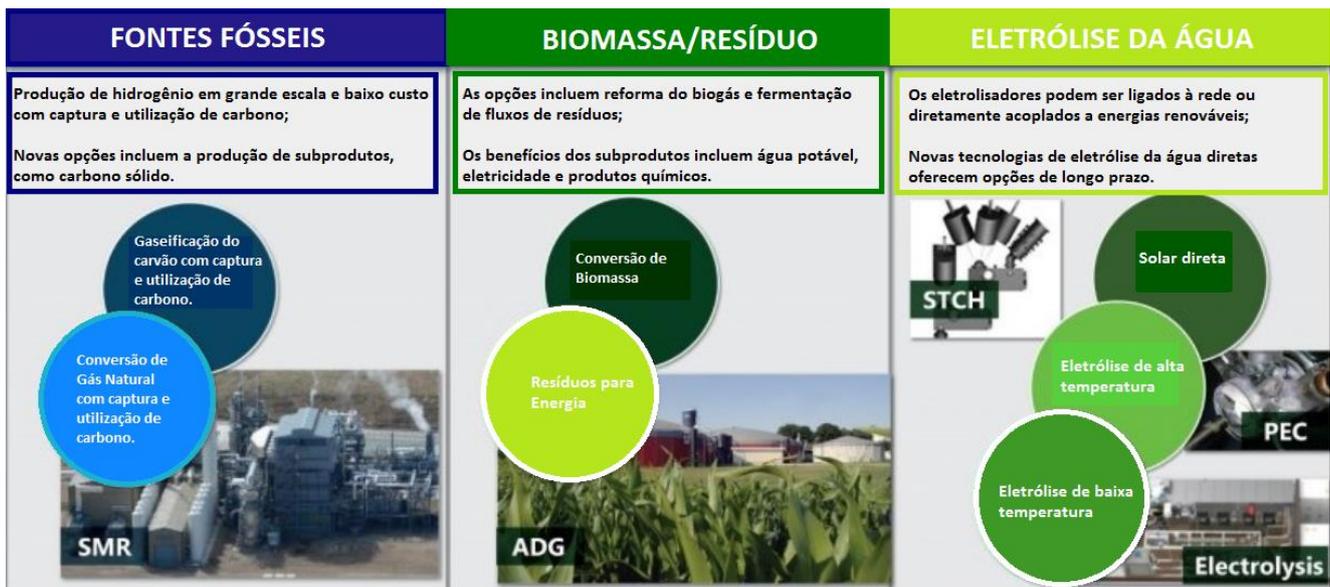


Figura 3.2. Aspectos relevantes das fontes fósseis em comparação com as fontes de energia renovável para produção de H₂. Fonte: adaptado de (ENERGY, [s. d.]

Especificamente quanto à reforma a seco do biogás, ocorre a conversão dos gases de efeito estufa (CH₄ e CO₂) no gás de síntese, que é composto por H₂ e CO, e possui diversas aplicações, como por exemplo o uso na síntese do metanol, como matéria-prima na síntese de Fischer-Tropsch e para a produção de outros produtos químicos (Holladay *et al.*, 2009). A síntese de Fischer-Tropsch consiste na conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos. Através do craqueamento e da modernização usando processos petroquímicos tradicionais, estes hidrocarbonetos podem ser transformados em olefinas leves (C₂-C₄), sendo esta rota, portanto, uma alternativa relevante do ponto de vista ambiental para a produção destes compostos, haja vista o significativo consumo energético associado à produção de olefinas leves por meio da reforma a vapor (Lu *et al.*, 2015; Torres Galvis; De Jong, 2013).

Apesar das vantagens relacionadas ao uso do hidrogênio como matriz energética obtido a partir das rotas “ambientalmente amigas”, diversos são os desafios a serem superados, no que tange especialmente ao custo de produção. Especificamente com relação à rota da reforma a seco do metano/biogás, apesar do seu potencial econômico e ambiental, esta reação ainda é um processo industrial imaturo devido ao problema associado ao desenvolvimento de catalisadores com uma longa vida útil em funcionamento a um preço baixo, adequado para comercialização (Gao *et al.*, 2018). Neste aspecto, um dos obstáculos a serem superados é a desativação do catalisadores em condições adversas de reação, uma vez que esta reação é endotérmica, exigindo-se altas temperaturas para alcançar conversões adequadas, o que normalmente acarreta na sinterização do metal e na deposição de coque (Das *et al.*, 2019).

3.2 O Biogás e a Reforma a seco do Biogás

A reação de reforma a seco do biogás (combustível renovável) é essencialmente a reforma seca do metano ou reforma do metano com CO₂, uma vez que o biogás bruto é composto de 55 a 70% de CH₄, 30 a 45% de CO₂, bem como de traços de sulfeto de hidrogênio (H₂S) e frações de vapor d'água (Priebe *et al.*, 2016). Ressalta-se que a composição deste combustível depende da fonte de obtenção, sendo a principal através da digestão anaeróbica da matéria orgânica (Zeng *et al.*, 2018). Na Tabela 3.2, constam as propriedades e

composição do biogás, obtido a partir de diferentes fontes, onde se constata significativa discrepância, especialmente com relação aos componentes principais.

Tabela 3.2. Propriedades e composição do biogás, obtido a partir de diferentes fontes. Fonte: adaptado de (Gao *et al.*, 2018).

Fonte	Digestores de lodo de esgoto	Digestores de resíduos agrícolas	Aterros sanitários
Densidade normal (kg/N m ³)	1.16	1.16	1.27
Densidade relativa	0.9	0.9	1.1
Índice de Wobbe (MJ/N m ³)	26	27	18
Ponto de Orvalho (°C)	35	35	0–25
Poder calorífico inferior (kW h/N m ³)	6.0–7.5	5.0–7.5	4.4–5.5
CH ₄ (%)	58–75	45–75	35–65
CO ₂ (%)	20–40	25–55	15–40
N ₂ (%)	0–8.1	0–5	1–25
O ₂ (%)	< 1	0.01–2	1–5
H ₂ (%)	traces	< 0.5	0
H ₂ S (ppm)	0–62.9	10–180	0–427.5
H ₂ O (%)	n.r.	n.r.	1–5
CO (%)	< 0.2	< 0.2	< 0.2
NH ₃ (mg/N m ³)	traces	0.01–2.50	traces
Siloxano (mg/N m ³)	0.1–5.0	traces	0.1–5.0
Benzeno (mg/N m ³)	0.1–0.3	0.1–1.1	0.6–35.6
Tolueno (mg/N m ³)	2.8–11.8	0.2–7	1.7–287
Cloro Total (mg/N m ³)	n.r.	0–5	17.4–200

As impurezas existentes no biogás, tais como N₂ e H₂S, prejudicam a qualidade do combustível do biogás, sendo, portanto, necessário o uso de tecnologias de purificação para controlar os níveis de impurezas aceitáveis, as quais dependem dos diferentes usos (Gao *et al.*, 2018). Dentre as tecnologias utilizadas, estão a absorção, adsorção por oscilação de pressão, tecnologia de membrana, tecnologia criogênica e métodos biológicos (Gao *et al.*, 2018).

Desta forma, ao ser utilizada matéria-prima obtida a partir de biomassa, torna-se necessário verificar a inclusão no processo da etapa de purificação da matéria-prima gasosa obtida. De forma a proteger os catalisadores anteriormente às reações, tais impurezas indesejadas podem ser removidas ou, ainda, convertidas cataliticamente em espécies desejadas (Yung; Jablonski; Magrini-Bair, 2009).

A reação de reforma a seco do biogás transforma os principais gases causadores do efeito estufa (CH_4 e CO_2) no gás de síntese (H_2 e CO) com uma razão molar igual a 1 e, por este motivo, tem sido alvo de estudo de diferentes grupos de pesquisa.

Diversas são as reações paralelas que podem ocorrer simultaneamente à reforma a seco do metano, conforme consta na Tabela 3.3, adaptada de Nikoo e Amin (2011). A reação reversa de deslocamento gás-água (Reação 2 da Tabela 3.3) afeta diretamente o equilíbrio da reação para a produção do gás de síntese, causando um decréscimo na razão H_2/CO , já que ocorre a formação de água. Essa reação também leva a uma maior conversão de CO_2 do que CH_4 (Kathiraser *et al.*, 2015). Já as reações de decomposição do metano e de Boudouard ou desproporcionamento de CO (Reações 8 e 9 da Tabela 3.3) afetam o desempenho dos catalisadores, devido à formação de carbono, bloqueando o leito ou provocando o colapso do suporte do catalisador, sendo, por conseguinte, o maior desafio da reação de reforma a seco do metano (Rostrup-Nielsen, 1997).

Tabela 3.3. Principais reações possíveis de ocorrer na reação de reforma do metano. Fonte: adaptado de (Nikoo; Amin, 2011).

Número da reação	Reação	ΔH_{298} (kJ/mol)
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	247
2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41
3	$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	106
4	$2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	284
5	$\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	136
6	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90.6
7	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49.1
8	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	74.9
9	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172.4
10	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90
11	$\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$	-131.3
12	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2$	258.4
13	$3\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OCH}_3 \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$	136
14	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$	204.8
15	$2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-37
16	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
17	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206.2

A partir da energia livre de Gibbs, tem-se que a decomposição do CH_4 ocorre principalmente em temperaturas superiores a $553\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a reação de Boudouard ocorre principalmente em temperaturas abaixo de $700\text{ }^\circ\text{C}$. Desta forma, $553\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$ é a faixa de temperatura na qual ocorre a deposição de coque. Ainda, a formação de carbono está intimamente relacionada às proporções de carbono, hidrogênio e oxigênio no gás bruto. Reações que utilizem o biogás com razões menores de O/C e H/C tendem a uma maior deposição de coque. Portanto, a deposição de coque é mais provável de ocorrer na reforma a seco do que na reforma a vapor e na oxidação parcial (Rostrup-Nielsen, 1997). Ainda, outro fator que contribui para a maior produção de carbono na reforma a seco do biogás é o maior acúmulo de monóxido de carbono na superfície do catalisador (Guerra *et al.*, 2014).

Observando-se, na Tabela 3.3, a entalpia da reação de reforma do metano, tem-se que se trata de uma reação altamente endotérmica, limitada em temperaturas abaixo de $642\text{ }^\circ\text{C}$ (Aramouni *et al.*, 2018; Busca *et al.*, 2010; Nair;

Kaliaguine, 2016; Rosset; Féris; Perez-Lopez, 2020; Świrk Da Costa *et al.*, 2018), sendo necessárias altas temperaturas (700-900 °C) para aumentar a conversão dos reagentes (Gao *et al.*, 2018). No que tange à razão H₂/CO, a diminuição observada, nas faixas de temperatura estudadas por alguns autores, tem sido atribuída à reação reversa de deslocamento gás-água, devido à maior produção de CO do que H₂, bem como à gaseificação do carbono (Reação 9 inversa), pois ambas as reações são endotérmicas (Bezerra *et al.*, 2018; Calgaro; Rocha; Perez-Lopez, 2020; Rosset; Féris; Perez-Lopez, 2020). Além disso, Calgaro *et al.* (2020) explicaram esse comportamento pela predominância da reação de reforma a seco do CH₄ em relação ao CH₄ da reação de decomposição, sendo que a primeira reação é mais endotérmica do que esta última (Calgaro; Rocha; Perez-Lopez, 2020).

A Figura 3.3 ilustra as curvas de temperatura limite de deposição de coque sob diversas razões de alimentação de CO₂/CH₄ e pressões operacionais (Wang; Lu; Millar, 1996), sendo possível constatar que maiores pressões acarretam em temperaturas limites superiores, isto é, a formação de carbono passa a ocorrer em temperaturas maiores. Por outro lado, mantendo-se a pressão de operação constante, tem-se que a diminuição da relação de alimentação CO₂/CH₄ aumenta a temperatura limite. Sendo assim, como o teor de CH₄ costuma ser superior ao de CO₂ no biogás, há a tendência de formação de coque.

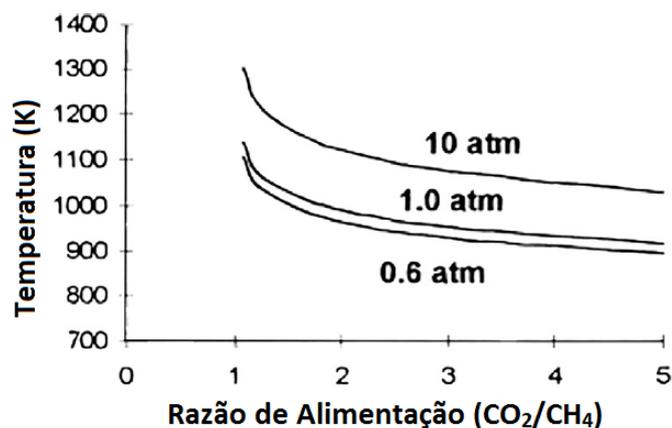


Figura 3.3. Curvas de temperatura limite de deposição de coque sob diversas razões de alimentação de CO₂/CH₄ e pressões operacionais. Fonte: adaptado de (Wang; Lu; Millar, 1996).

O mecanismo da reação estudada, proposto por Chaudhary et al. (2024), compreende a decomposição de CH₄ em sítios de Ni, seguido pela oxidação do CH₄ decomposto pelo CO₂. Este processo de deposição de carbono requer partículas maiores de Ni, indicando que uma dispersão fina de Ni no suporte adequado pode limitar o tamanho do Ni e, assim, evitar a deposição de carbono, havendo conseqüentemente uma exposição de sítios mais ativos para a reação de reforma (Chaudhary et al., 2024).

De forma a controlar a formação de carbono e a sinterização da fase ativa, na reação de reforma a seco do metano, diferentes catalisadores têm sido estudados. Embora os catalisadores à base de metais nobres apresentem menor desativação pela deposição de carbono, os catalisadores à base de níquel têm sido priorizados devido à alta atividade e disponibilidade, bem como ao menor custo de síntese observados para estes materiais (Gao et al., 2018). Desta

forma, diferentes variáveis têm sido consideradas para alterar as propriedades dos catalisadores, conforme será explanado no próximo tópico.

3.3 Catalisadores utilizados na Reforma a seco do Biogás

A desativação dos catalisadores à base de níquel pode ser controlada através do método de síntese do catalisador, do tipo e das propriedades do suporte utilizado e, ainda, por meio da introdução de promotores na formulação do catalisador (Dębek *et al.*, 2017). Além disso, as temperaturas de redução e calcinação, a ordem de impregnação dos metais no suporte e o tamanho das partículas de níquel afetam o desempenho dos catalisadores (Wang *et al.*, 2018).

Além disso, outra variável que pode ser controlada, no método de preparação do catalisador, é o uso de determinados precursores, onde o metal é distribuído homogeneamente, resultando em catalisadores com o metal ativo mais disperso e estável na superfície, o que ocorre em catalisadores derivados de estruturas do tipo hidrotalcita (Serrano-Lotina *et al.*, 2011).

A Figura 3.4 resume as principais abordagens que têm sido consideradas para aumentar a estabilidade de catalisadores à base de níquel.



Figura 3.4. Principais abordagens que têm sido consideradas para aumentar a estabilidade de catalisadores à base de níquel. Fonte: elaborado a partir de (Dębek *et al.*, 2017).

3.3.1 Catalisadores derivados da hidrotalcita

As hidrotalcitas (HTs) se referem a um tipo de argila encontrada na natureza e fazem parte do grupo dos hidróxidos duplos lamelares (HDL), também conhecidos como argilas aniônicas, as quais contemplam espécies aniônicas entre as camadas lamelares (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). A composição e o tipo de mineral utilizados, no método de preparação, definem a nomenclatura dos HDLs, tais como, a hidrotalcita (Mg²⁺, Al³⁺ e CO₃²⁻) e hidrocalumita (Ca²⁺, Al³⁺ e OH⁻) (Crepaldi; Valim, 1998).

Embora existam diferentes métodos para a síntese da hidrotalcita, quais sejam, co-precipitação, método de troca (substituição do ânion interlamelar), síntese hidrotérmica, hidrólise de uréia, auto-combustão e reconstrução do precursor calcinado através do “efeito memória”, o primeiro é o mais empregado. Outros métodos utilizados são o sol-gel e as sínteses hidrotérmica e por co-precipitação assistidas por ultrassom ou micro-ondas (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991; Dewangan *et al.*, 2020).

No preparo dos catalisadores por co-precipitação, ocorre a supersaturação das soluções de sais inorgânicos em uma solução alcalina através da evaporação ou da variação do pH da solução. A co-precipitação através do método de variação de pH é o método mais frequentemente utilizado, sendo essencial o controle desta variável, uma vez que se o pH for baixo, não ocorre a precipitação de todos os íons da solução, e, no caso do pH muito alto, poderá ocorrer a dissolução dos íons metálicos. Desta forma, o pH de saturação deve ser escolhido de acordo com os tipos de cátions utilizados (Sikander; Sufian; Salam, 2017). Neste método, uma solução aquosa de sais metálicos divalentes e trivalentes é adicionada simultaneamente com uma solução alcalina para promover a precipitação. A proporção de íons divalentes e trivalentes nas camadas hidroxila pode ser ajustada modificando a proporção dos sais metálicos (Sikander; Sufian; Salam, 2017). Após a etapa de precipitação, ocorre a cristalização, filtração e lavagem para remoção de íons alcalinos, e, por fim, a secagem para remoção de água residual são realizadas (Dewangan *et al.*, 2020), conforme ilustração da Figura 3.5.

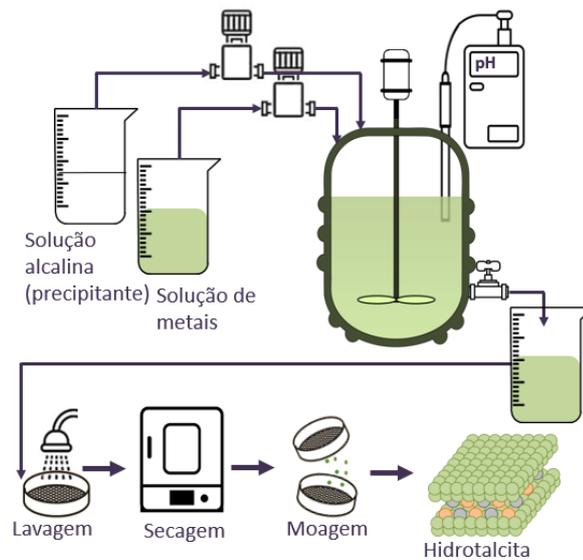


Figura 3.5. Ilustração do método de co-precipitação para obtenção de materiais derivados de estruturas do tipo hidrotalcita. Fonte: (Grupo do Laboratório de Processos Catalíticos – PROCAT, 2024).

Embora as hidrotalcitas possam ser utilizadas em diferentes formas, estes compostos têm sido usados principalmente em sua forma óxida obtida após a calcinação, isto é, os óxidos mistos, os quais possuem propriedades relevantes, quais sejam: a) propriedades básicas; b) alta área superficial; c) produzem óxidos com diâmetros de cristalitos pequenos e estáveis aos tratamentos térmicos, os quais formam cristalitos metálicos de diâmetros pequenos e termicamente estáveis, após a redução; d) “efeito memória” (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). Outras características das estruturas do tipo hidrotalcita têm atraído a atenção dos pesquisadores, como o baixo custo de síntese, possibilidade de incorporar diferentes metais à estrutura, alta reprodutibilidade e propriedades básicas que, conseqüentemente, levam ao aumento da

quimissorção de CO₂ e maior resistência à deposição de carbono (Chaghouri *et al.*, 2022; Hermes; Lansarin; Perez-Lopez, 2011; Serrano-Lotina *et al.*, 2011).

Quanto à estrutura das HTs, tem-se uma estrutura similar à da brucita (Mg(OH)₂), onde os íons divalentes e trivalentes estão coordenados octaédricamente a grupos hidroxilas, os quais compartilham suas arestas, havendo a formação de lamelas infinitas, conforme pode ser visualizado na Figura 3.6. As camadas intermediárias são estruturadas umas sobre as outras, sendo ligadas às camadas octaédricas externas por uma combinação de ligações de hidrogênio com moléculas de água e efeitos eletrostáticos com ânions intercamadas (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991; Sikander; Sufian; Salam, 2017). O espaçamento basal, que forma a célula unitária de um HDL de formato hexagonal, é definido como a distância entre o centro de duas lamelas adjacentes, incluindo, assim, a região interlamelar.

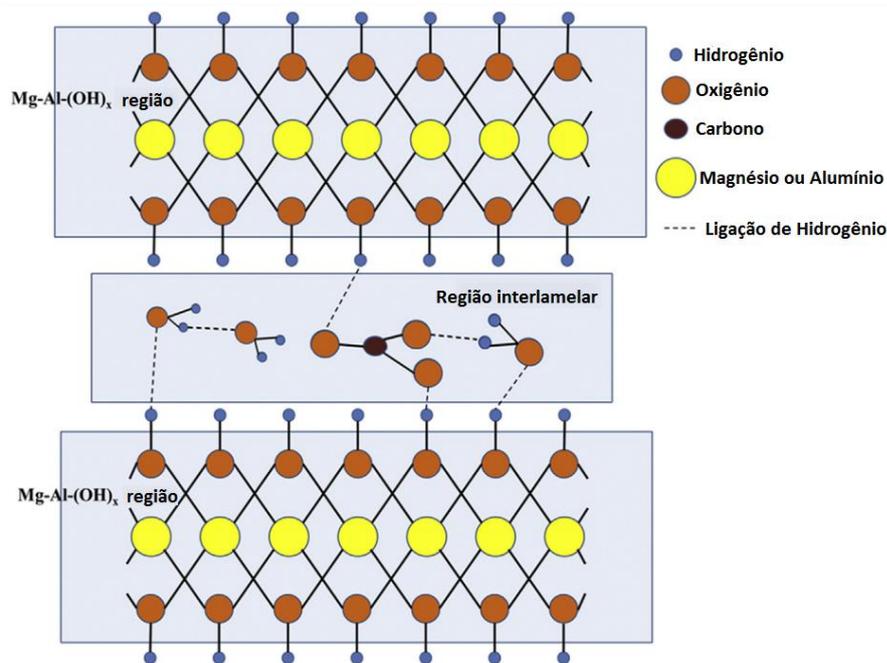


Figura 3.6. Ilustração da estrutura da hidrotalcita. Fonte: adaptado de (Sikander; Sufian; Salam, 2017).

A existência de cátions com valências distintas produz uma carga positiva na lamela, a qual é compensada por ânions e moléculas de água presentes entre as camadas (Vaccari, 1999). A síntese de uma ampla gama de compostos HT é viável, uma vez que é possível a alteração do tipo e as proporções de cátions divalentes e trivalentes (Chaghouri *et al.*, 2022).

Estes compostos são caracterizados pela fórmula química geral $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}A^{m-}_{x/m}.nH_2O$, onde 'n' representa o grau de hidratação, 'A^{m-}' representa um ânion intercalado com carga 'm-', enquanto M^{2+} e M^{3+} denotam cátions divalentes e trivalentes, respectivamente (Crepaldi; Valim, 1998). A versatilidade é uma das características principais dos compostos derivados de estruturas do tipo hidrotalcita, uma vez que diferentes elementos podem ser usados como metais divalentes e trivalentes, bem como variados ânions podem

compor a estrutura interlamelar, o que permite ajustes nas propriedades destes compostos de acordo com o uso pretendido. O uso de metais divalentes e trivalentes para a formação da estrutura da hidrotalcita é limitada ao raio iônico destes elementos, ocorrendo a formação da referida estrutura para aqueles elementos que possuem raio próximo ao do Mg^{2+} . De forma exemplificativa, tem-se que o elemento Be^{2+} (0,30 Å) é muito pequeno para coordenação octaédrica nos buracos de camadas semelhantes a brucita, enquanto Ca^{2+} (0,98 Å) é muito grande, havendo, nestes casos, a formação de outro tipo de estrutura (Cavani; Trifirò; Vaccari, 1991). Contudo, pesquisadores já relataram a formação de compostos derivados da hidrotalcita com pequenas quantidades de Ca^{2+} nas camadas interlamelares (Cao *et al.*, 2023; Qiu *et al.*, 2022).

Cavani *et al.* (1991) reportou a possibilidade de formação da estrutura hidrotalcita com metais monovalentes apenas ao elemento Li^+ , já que o raio iônico deste elemento é comparável aos valores observados para os metais divalentes. Entretanto, outros pesquisadores já relataram a formação desta estrutura com outros elementos monovalentes, tais como, Na^+ e K^+ (Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts Rosset; Féris; Perez-Lopez, 2021).

3.3.2 Catalisadores suportados

Diferentes suportes têm sido extensivamente estudados ao longo dos anos, para a aplicação na reforma a seco do metano, tais como óxidos simples (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , La_2O_3 , CeO_2), sílicas mesoporosas ordenadas

(SBA-15, La_2O_3 , TiO_2), óxidos mistos ($\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$); zeólitas (zeólita Y, zeólita A, zeólita X, ZSM-5); argilas (clinoptolita, diatomita, vermiculita, montmorlonita); e materiais à base de carbono (nanotubos de carbono, carvão ativado) (Dębek *et al.*, 2017).

Geralmente, o suporte é um material com uma área superficial considerável, onde o catalisador é depositado, sendo que a escolha deste material influencia diretamente no desempenho dos catalisadores. Diversas propriedades dos catalisadores podem ser alteradas com o uso de materiais suportados, quais sejam, área superficial, propriedades ácido-básicas, controle do tamanho de poro e de partícula, variabilidade de interações metal-suporte, dentre outros (Fan; Tahir, 2021).

Um dos objetivos do uso do suporte é promover uma melhor dispersão da fase ativa no suporte. Neste sentido, tem-se que catalisadores com menores tamanhos de cristalito apresentam melhor dispersão da fase ativa no suporte. Salienta-se que o teor de metal a ser impregnado é limitado, uma vez que o excesso de metal ocasiona o aumento do tamanho dos cristalitos, havendo, assim, a diminuição da dispersão e da interação metal-suporte (Fan; Tahir, 2021).

A alumina é um dos suportes mais frequentemente estudados para catalisadores à base níquel, visto que é relativamente barata, dispõe de alta área superficial específica, bem como sua fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui alta estabilidade térmica. Entretanto, as propriedades catalíticas do catalisador $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ na reação de reforma a seco do metano e sua resistência à formação de carbono

dependem da estrutura do catalisador, composição, condições de calcinação e método de preparação (Dębek *et al.*, 2017).

A distribuição dos espinélios, NiAl_2O_4 e Ni_2AlO_4 , tem efeito no desempenho e na resistência dos catalisadores para a deposição de carbono. Pesquisadores estudaram a influência da temperatura de calcinação na atividade de catalisadores impregnados de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Com o aumento da temperatura de calcinação, maiores quantidades da fase espinélio NiAl_2O_4 foram formadas, o que suprimiu a atividade catalítica em baixas temperaturas (abaixo de $700\text{ }^\circ\text{C}$), porém aumentou a resistência do catalisador à formação de coque (Becerra *et al.*, 2001). Conforme explicado por Hu *et al.* (2004) isto se deve ao fortalecimento da ligação Ni-O no espinélio NiAl_2O_4 com relação ao NiO, aumentando, assim, a dificuldade de redução do Ni^{2+} a Ni^0 , e resultando na formação de menores cristalitos de níquel na superfície (Hu; Ruckenstein, 2004).

Sokolov *et al.* (2012) sintetizaram uma série de catalisadores à base de Ni usando diferentes suportes, incluindo $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ni/MgO , Ni/TiO_2 , Ni/SiO_2 , Ni/ZrO_2 e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, os quais foram testados na reação de reforma a seco do metano em baixa temperatura ($400\text{ }^\circ\text{C}$), em que uma proporção de alimentação de CO_2/CH_4 de 1:1 foi utilizada nos testes. Com base nos rendimentos de H_2 após as primeiras 1–10 h de reação, os pesquisadores concluíram que a atividade catalítica obedeceu à seguinte tendência: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{TiO}_2 > \text{Ni}/\text{MgO} > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{SiO}_2$ (Sokolov *et al.*, 2012). O referido autor atribuiu o efeito da morfologia do suporte no desempenho desta reação à natureza das espécies de NiOx formadas durante a etapa de preparação dos

catalisadores. Desta forma, os catalisadores menos estáveis apresentaram uma variedade de partículas de NiOx, incluindo NiO-*bulk* fracamente ligado ao suporte, enquanto o suporte mesoporoso preparado, qual seja, La₂O₃-ZrO₂ apresentou espécies de NiOx altamente dispersas e mais fortemente ligadas.

Além de suportes únicos, muitos pesquisadores concentraram seus esforços em catalisadores baseados em suportes mistos. Min et al. (2015) investigou o desempenho de catalisadores Ni/MgO-Al₂O₃ sistematicamente em várias proporções Mg/Al (15% em peso de Ni). Maior atividade catalítica e resistência ao carbono foram observadas em proporções MgO/(MgO+Al₂O₃) de 0,44-0,86. Ressalta-se que as propriedades básicas da superfície do MgO contribuem com a minimização da formação de carbono, de forma que há um aumento da adsorção de CO₂ no catalisador, sendo que o CO₂ adsorvido reage com carbono, havendo, desta forma, a regeneração do catalisador (Min et al., 2015).

No que tange aos métodos de preparação dos catalisadores suportados, os métodos de impregnação são os mais simples e difundidos, onde é utilizado um suporte poroso para a distribuição da fase ativa. A impregnação úmida consiste no preparo de uma quantidade da solução precursora, contendo os teores metálicos desejados, superior ao volume dos poros do suporte. O suporte é então adicionado nesta solução sob agitação mecânica, produzindo-se uma “pasta fina”. Já, na impregnação a seco ou incipiente, a solução é preparada em quantidade suficiente para que seja preenchido apenas o volume dos poros do suporte, sobre o qual a solução será então dispersada (Mehrabadi et al., 2017).

Além das impregnações supracitadas, existem outras variações. No caso da impregnação simultânea de dois ou mais precursores metálicos, o método é denominado de “co-impregnação”, enquanto a impregnação de metais de forma sucessiva é chamada de “impregnação sequencial” (Mehrabadi *et al.*, 2017).

3.3.3 Catalisadores modificados com promotores

Promotores adequados são frequentemente adicionados aos catalisadores a fim de melhorar o seu desempenho. Eles podem melhorar a estabilidade dos catalisadores, devido ao aumento da dispersão da fase ativa ou à modificação das propriedades químicas, ou ainda, podem melhorar a atividade e seletividade através do aumento das reações catalíticas (Campanati; Fornasari; Vaccari, 2003). Além disso, tais materiais possuem geralmente a função de melhorar a dispersão de espécies metálicas ativas e de auxiliar na gaseificação do carbono acumulado (Arora; Prasad, 2016).

Diversos elementos têm sido usados como promotores, especialmente os metais alcalinos e terrosos (Gao *et al.*, 2018). Os efeitos dos promotores alcalinos, no comportamento de catalisadores heterogêneos, têm sido associados a um enriquecimento eletrônico de partículas metálicas (efeito eletrônico) que influencia seus caminhos de interação com moléculas de reagentes/produtos (Arena; Frusteri; Parmaliana, 1999).

A adição de promotores básicos pode afetar a interação metal-suporte e melhorar as propriedades básicas dos catalisadores, melhorando tanto a atividade quanto a estabilidade do níquel (Guczi *et al.*, 2010). Neste passo, os

promotores têm sido utilizados, nos catalisadores para a reação de reforma do metano, de forma a inibir a formação de carbono, modificando-se a fase ativa do níquel, o que reduz a desativação pela formação de carbono.

Para a reação de reforma do metano, diferentes autores estudaram o aumento da estabilidade de catalisadores à base de Ni com a utilização de promotores e suportes com alto caráter básico, resultando em menor formação de carbono e, portanto, na menor desativação dos catalisadores (Pérez-Madrigal *et al.*, 2023). Pérez-Madrigal *et al.* (2023) investigaram o impacto do promotor de lítio suportado em TiO₂ na atividade e estabilidade da reação de reforma a seco do metano, mantendo-se constante a composição da fase ativa (partículas de Ni). Observou-se que o lítio aumentou a basicidade e a estabilidade destes catalisadores (Pérez-Madrigal *et al.*, 2023). Pompeo *et al.* (2005) avaliaram catalisadores à base de níquel suportados em sílica modificada com Li e observaram o aumento na resistência à desativação por deposição de carbono (Pompeo *et al.*, 2005).

Especificamente no que diz respeito ao uso de catalisadores à base de Ni derivados de estruturas do tipo hidrotalcita, na reação de reforma a seco do biogás, o uso do Li⁺ como promotor foi avaliado em trabalho anterior do nosso grupo, onde a incorporação de outros cátions monovalentes, K⁺ e Na⁺, em catalisadores Ni-Al foi investigado. O catalisador com K⁺ apresentou as maiores conversões de metano nas reações em rampa, enquanto as amostras com Na⁺ e Li⁺ foram mais estáveis em relação às conversões de CH₄ e CO₂, respectivamente. Além disso, o catalisador com lítio apresentou maior

resistência à sinterização (Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts Rosset; Féris; Perez-Lopez, 2021).

Calgaro e Perez-Lopez (2019) avaliaram diferentes promotores (Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn) em catalisadores de Ni-Al derivados de estruturas do tipo hidrotalcita. O catalisador à base de lítio alcançou conversões intermediárias de CH₄ e permaneceu ativo até 300 min de reação (Calgaro; Perez-Lopez, 2019).

O uso de metais terras raras como promotores catalíticos para a referida reação também tem sido estudado (Gao *et al.*, 2018). Os óxidos de terras raras podem ajudar a controlar a seletividade da reação de reforma a seco do metano, por meio da inibição das reações de formação de carbono, ou do fortalecimento da adsorção de CO₂ no suporte (Dębek *et al.*, 2016; Gao *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2011). Debek *et al.* (2016) descobriram que a incorporação de Ce em catalisadores derivados de hidrotalcita contendo níquel resultou em um aumento da redutibilidade das espécies de níquel e levou à formação de novos sítios básicos fortes, o que melhorou a estabilidade destes catalisadores na reação de reforma a seco do metano.

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese dos catalisadores

Os catalisadores preparados neste trabalho foram divididos em três grupos, de acordo com a Tabela 4.1. Os catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram preparados pela metodologia da co-precipitação enquanto aqueles do grupo II foram preparados por diferentes métodos de síntese. Os catalisadores suportados do grupo III foram preparados por impregnação úmida.

Tabela 4.1. Composições nominais dos catalisadores suportados, reconstruído e derivados de HDL preparados neste estudo.

Método de síntese	Tipo de catalisador	Grupo	Catalisadores	Suporte	Li wt%	Ni wt%	Al wt%
Co-precipitação	Derivado de HDL	I	Li0	-	0	81,3	18,7
			Li1		2,5	79,3	18,2
			Li2		4,8	77,4	17,8
			Li3		7,0	75,6	17,4
			Li4		9,1	73,9	17,0
Impregnação úmida	Suportado	II	WI-NC	NiAl-HT	4,8	77,4	17,8
Impregnação úmida	Suportado		WI-C	NiAl-óxido	4,8	77,4	17,8
Impregnação seca	Suportado		DI	NiAl-óxido	4,8	77,4	17,8
Reconstrução	Reconstruído		RE	*	-	-	-
Co-precipitação	Derivado de HDL		CP	-	4,8	77,4	17,8
Impregnação úmida	Suportado	III	AlNi20	Alumina	0	20	-
			AlNi20Li1	Alumina	1	20	-
			DNi20	Dolomita	0	20	-
			DNi20Li1	Dolomita	1	20	-

*O material inicial (NiAl) usado para reconstrução foi calcinado a 400 °C.

4.1.1 Síntese dos catalisadores por co-precipitação

Os catalisadores derivados de hidróxidos duplos lamelares (Grupo I e catalisador CP do Grupo II) foram sintetizados pela via da co-precipitação em um reator encamisado tipo tanque contínuo agitado (reator CSTR), conforme esquema já apresentado na Figura 3.5. Foi adicionado continuamente uma solução 1 M contendo nitrato de níquel hexahidratado (Sigma-Aldrich, 97%), nitrato de alumínio (Synth, 98-102%) e nitrato de lítio (Sigma-Aldrich, 99,5%), com uma solução alcalina (2 M) contendo uma mistura equimolar de carbonato de sódio (Synth, 99,99%) e hidróxido de sódio (Synth, 97%). A temperatura e o pH foram mantidos em 50 °C e $8,0 \pm 0,1$, respectivamente. O precipitado foi agitado por 1 h a 50 °C, filtrado a vácuo, lavado com água deionizada até uma condutividade menor que 50 μS e seco a 80°C por 12 h. O material resultante foi moído e peneirado (32- 42 mesh) e calcinado em um reator tubular de quartzo com vazão de ar sintético de 50 mL min^{-1} a 600 °C por 6 h (Calgaro; Perez-Lopez, 2019; Lima; Dias; Perez-Lopez, 2020; Rosset; Féris; Perez-Lopez, 2021).

4.1.2 Síntese dos catalisadores do Grupo II

Cinco amostras foram preparadas por diferentes métodos, conforme mostrado na Tabela 4.1, utilizando-se como base o catalisador Li-Ni-Al do Grupo I, o qual possui uma razão Ni/Al igual a 2 e 5 wt% de Li (Steffens; Perez-Lopez, 2024), denominado neste Grupo como amostra CP, cujo método de

síntese já foi descrito no tópico anterior. As amostras impregnadas com lítio e a reconstruída foram sintetizadas a partir da amostra inicial co-precipitada com níquel e alumínio (Ni-Al).

O material de partida denominado NiAl-HT foi preparado pela via da co-precipitação, através da adição contínua de uma solução contendo nitrato de níquel hexahidratado e nitrato de alumínio com uma solução alcalina contendo uma mistura de carbonato de sódio e hidróxido de sódio. O procedimento de co-precipitação para a amostra CP (Li co-precipitado junto com Ni e Al) foi o mesmo descrito acima, onde o nitrato de lítio (LiNO_3) foi adicionado à solução contendo os metais.

Para a amostra preparada pela reconstrução do NiAl-HT com a incorporação de Li (catalisador RE), 1,5 g do material de partida (NiAl-HT) foi calcinado a 400 °C por 12 h (NiAl-400 °C) e disperso em 50 mL de uma solução 1 mol L⁻¹ de LiNO_3 . Após, a mistura foi agitada por 24 h, mantendo-se a temperatura em 50 °C. O material resultante foi lavado com água deionizada até atingir condutividade menor que 300 μS . O método de reconstrução usado foi baseado em trabalho anterior do nosso grupo (Rosset; Féris; Perez-Lopez, 2021).

Duas amostras foram preparadas por impregnação úmida do suporte NiAl-HT com nitrato de lítio. Uma amostra foi obtida por impregnação de Li no suporte NiAl-HT na forma de hidrotalcita (não calcinada), denominada como WI-NC. A outra amostra foi obtida por impregnação de Li no suporte NiAl na forma de óxido (NiAl-HT previamente calcinado a 600 °C por 6 h), denominada como

WI-C. Depois disso, as misturas foram mantidas por 4 h sob agitação à temperatura ambiente.

Uma última amostra foi preparada por impregnação a seco (denominada DI), em que 0,5 g de nitrato de lítio foi diluído em 0,5 mL de água deionizada, sendo esta solução pulverizada em 1,0 g do suporte NiAl na forma de óxido (NiAl-HT previamente calcinado a 600 °C por 6 h). O material então permaneceu em repouso por 4 h, antes da secagem.

Os materiais resultantes preparados pelos diferentes métodos supracitados foram secos durante a noite a 80 °C, moídos e peneirados (32- 42 mesh) e por fim calcinados em um reator tubular de quartzo com uma vazão de ar sintético de 50 mL min⁻¹ a 600 °C por 6 h.

4.1.3 Síntese dos catalisadores do Grupo III

Os catalisadores deste grupo foram preparados pela via da impregnação úmida, conforme já descrito no tópico anterior, e utilizando-se diferentes suportes, quais sejam, alumina e dolomita comerciais.

4.2 Caracterização dos catalisadores

Diferentes técnicas foram utilizadas para a caracterização dos catalisadores com o objetivo de avaliar as propriedades estruturais, físico-químicas e morfológicas dos catalisadores não calcinados (frescos), calcinados,

reduzidos e usados nas reações. Os tópicos subsequentes contemplam as metodologias de análise.

4.2.1 Fisissorção de N₂

As propriedades superficiais foram avaliadas por meio de medidas de adsorção/dessorção de N₂, sendo utilizado para tanto um analisador de poros e superfície Quantachrome (NOVA4200e, Quantachrome Instruments). As amostras foram desgaseificadas em 300 °C por 3 h a vácuo, anteriormente às análises, as quais foram realizadas em atmosfera de N₂ na temperatura de N₂ líquido (-196 °C). A área de superfície específica foi estimada pelo método multiponto BET (Brunauer-Emmett-Teller), enquanto o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foi empregado para obter o volume e o tamanho dos poros (Rosset *et al.*, 2019).

4.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X (DRX) das amostras não calcinadas, calcinadas, reduzidas e usadas nas reações foram obtidas usando um difratômetro BRUKER D2-Phaser com radiação Cu-K α a 30 kV e 10 mA, passo de 0,02° e tempo de exposição de 1 s.

O tamanho médio dos cristalitos foi estimado através da equação de Scherrer (Eq. 4.1) para Ni⁰ em $2\theta = 44,5^\circ$ (Aghaali; Firoozi, 2019):

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

onde L, λ , K, θ e β são definidos como tamanho do cristalito, comprimento de onda de raios-X, constante de Scherrer, ângulo do pico e largura do pico principal à meia altura, respectivamente.

Para estimar os parâmetros de rede (a e c) da fase hidrotalcita, foi utilizada a equação de Bragg (Eq. (4.2)):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4.2)$$

onde θ é o ângulo de difração, d é o espaçamento interplanar e λ é o comprimento de onda do raio-X (Elhalil *et al.*, 2018). Assumindo o empacotamento hexagonal da fase hidrotalcita, os parâmetros de célula 'a' e 'c' foram obtidos a partir das reflexões (110) e (003) como 'a' = 2d₁₁₀ e 'c' = 3d₀₀₃, respectivamente.

4.2.3 Redução à temperatura programada (H₂-TPR)

As análises térmicas foram conduzidas usando um equipamento multipropósito (SAMP3) com um detector de condutividade térmica. Nas medidas de redução à temperatura programada (TPR), 0,1 g de amostra calcinada foi aquecida a 10 °C min⁻¹ até 850 °C sob uma mistura de H₂/N₂ a 10% com um fluxo total de 30 mL min⁻¹ (Perez-Lopez *et al.*, 2006).

4.2.4 Dessorção de CO₂ à temperatura programada (CO₂-TPD)

Análises de dessorção de CO₂ à temperatura programada foram empregadas em equipamento multipropósito para medir as propriedades básicas das amostras. Primeiramente, 100 mg das amostras calcinadas foram reduzidos em 10% H₂/N₂ (30 mL min⁻¹) a 700 °C por 1 h. Após, essas amostras reduzidas foram desgaseificadas a 100 °C usando 30 mL min⁻¹ de He puro por 30 min e então foram saturadas com 30 mL min⁻¹ de CO₂ e purgadas novamente com He para remover espécies de CO₂ fisissorvidas. A dessorção de CO₂ foi registrada de 100 °C a 800 °C a 10 °C min⁻¹ sob a mesma vazão de He (Guo *et al.*, 2018; Lima; Dias; Perez-Lopez, 2020).

4.2.5 Dessorção de H₂ à temperatura programada (H₂-TPD)

As análises de dessorção de H₂ à temperatura programada foram empregadas em equipamento multipropósito para medir a área e a dispersão metálica da fase ativa. Anteriormente às análises, as amostras foram reduzidas conforme descrito no tópico anterior. Primeiramente 0,1 g das amostras reduzidas foram desgaseificadas com N₂ à temperatura ambiente com 30 mL min⁻¹ de N₂ durante 30 min. Após, a adsorção de H₂ foi realizada com 20 mL min⁻¹ de H₂ puro por 1 h e purgada novamente com N₂. A dessorção de N₂ foi registrada de 50 °C a 800 °C a 10 °C min⁻¹ sob a mesma vazão de N₂ (Stangeland *et al.*, 2018). Para calcular a dispersão metálica e a área metálica superficial, as Equações (4.3) e (4.4) foram utilizadas (Stangeland *et al.*, 2018):

$$\gamma_{Ni^0} (\%) = \frac{Y \times F_s}{\frac{W_m}{M_m}} \times 10 \quad (4.3)$$

$$S_{Ni^0} (m^2 g^{-1}) = \frac{Y \times N_A \times F_S}{A} \quad (4.4)$$

onde Y é a quantidade de H₂ quimicamente adsorvido (mol g_{cat}⁻¹), F_S é o fator estequiométrico (H₂/Ni = 2), A é o número de átomos de Ni localizados em uma unidade de área (1,54 × 10¹⁹ átomos m²), W_m e M_m são a carga metálica de Ni (g_{Ni} g_{cat}⁻¹) e a massa molar de Ni (58,69 g_{Ni} mol⁻¹), respectivamente, e N_A se refere ao número de Avogadro (6,023 × 10²³ átomos mol⁻¹).

4.2.6 Oxidação à temperatura programada (TPO)

As amostras usadas após as reações foram caracterizadas pelas análises de oxidação à temperatura programada (TPO) para medir o carbono produzido nas reações. Aproximadamente 10 mg dos catalisadores usados nas reações foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ da temperatura ambiente até 850 °C em uma termobalança (TA Instruments, SDT-Q600) sob fluxo de ar de 100 mL min⁻¹.

4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS)

Os catalisadores usados nas reações foram caracterizados usando Microscopia Eletrônica de Varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV-EDS) (Zeiss Evo MA10) para identificar os depósitos de carbono formados

durante as reações. As amostras foram revestidas com uma fina camada de ouro antes das análises.

4.3 Testes catalíticos

Os testes de atividade foram realizados em um reator tubular de quartzo de leito fixo aquecido em um forno elétrico resistivo à pressão atmosférica. Para suportar o leito catalítico foi usada lã de quartzo. Primeiramente, aproximadamente 0,1 g das amostras dos catalisadores foram reduzidas *in situ* a 700 °C por 1 h usando 100 mL min⁻¹ de H₂/N₂ na proporção de 1:9.

Os testes catalíticos foram realizados de 500 a 750 °C, enquanto para os testes de estabilidade, foi fixada a temperatura de 700 °C com tempo de duração de 480 min de reação. Um controlador de fluxo de massa (Bronkhorst, HI-TEC) foi usado para controlar uma vazão de gás de 100 mL min⁻¹ com uma proporção de 1,5:1:7,5 para CH₄:CO₂:N₂ com o objetivo de simular um biogás real. A velocidade espacial horária do gás (GHSV) calculada para os gases de entrada foi de 60000 mL h⁻¹ g_{cat}⁻¹.

As medições dos produtos e reagentes não convertidos foram realizadas *on-line* em um cromatógrafo gasoso (Varian 3600cx) equipado com uma coluna empacotada (Porapak Q) e um detector de condutividade térmica (TCD), utilizando N₂ como gás de arraste.

As conversões de CO₂ e CH₄ foram calculadas pela Equação (4.5) e a seletividade de H₂ e CO foram calculadas pela Equação (4.6) e Equação (4.7), respectivamente:

$$X_{reag}^* = \frac{F_{reag_{in}} - F_{reag_{out}}}{F_{reag_{in}}} \times 100 \quad (4.5)$$

$$S_{H_2} = \frac{F_{H_2_{out}}}{F_{H_2_{out}} + F_{CO_{out}}} \times 100 \quad (4.6)$$

$$S_{CO} = \frac{F_{CO_{out}}}{F_{H_2_{out}} + F_{CO_{out}}} \times 100 \quad (4.7)$$

*reagente: CO₂ or CH₄

Capítulos 5, 6 e 7

Nos próximos capítulos serão contemplados os artigos científicos produzidos durante o curso de doutorado, de acordo com as normativas estabelecidas pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ-UFRGS).

No Capítulo 5, o artigo intitulado “*Biogas dry reforming over Li-Ni-Al LDH-derived catalysts*” é abordado, em que catalisadores de Li-Ni-Al derivados da hidrotalcita foram sintetizados pelo método da co-precipitação, com variação do teor de Li de 0 a 9,1 wt% e mantendo-se a razão Ni/Al constante em 2. Tais catalisadores foram avaliados na reação de reforma a seco do biogás. O artigo está publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy* 71 (2024) 205-216. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.285>.

O Capítulo 6 aborda o segundo artigo intitulado “*Influence of Li incorporation method on Li-Ni-Al catalysts for dry reforming of biogas*”, onde catalisadores foram sintetizados por diferentes métodos e foram avaliados na reação da reforma a seco do biogás. Este artigo já foi submetido e aguarda revisão.

O Capítulo 7 é composto pelo terceiro artigo intitulado “*Effect of lithium and support type on Ni-based catalysts for use in the biogas dry reforming*”, em que quatro catalisadores foram sintetizados pela via da impregnação úmida, sendo avaliado o efeito do tipo de suporte e do lítio na reação da reforma a seco

do biogás. Este artigo ainda não foi submetido, porém encontra-se apto para
submissão.

5 Biogas dry reforming over Li–Ni–Al LDH-derived catalysts

Artigo publicado no periódico *International Journal of Hydrogen Energy*

71 (2024) 205-216. DOI: doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.285

Cristine Munari Steffens, Oscar W. Perez-Lopez*

Laboratory of Catalytic Processes–PROCAT, Department of Chemical
Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Ramiro
Barcelos Street, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brazil



Biogas dry reforming over Li–Ni–Al LDH-derived catalysts

Cristine Munari Steffens, Oscar W. Perez-Lopez*

Laboratory of Catalytic Processes, Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (FURG), Ramiro Barcelos Street, 2777, CEP 90035-007, Porto Alegre - RS, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Biogas dry reforming
H₂ production
LDH catalysts
Li–Ni–Al catalysts
Deactivation control

ABSTRACT

Biogas dry reforming or dry reforming of methane (DRM) is an alternative to produce hydrogen, in the context of development of sustainable routes for energy production, since this route uses CH₄ and CO₂, two greenhouse gases as reactants. However, the deactivation of catalysts due to carbon deposition and sintering is the main drawback of this reaction. In this work, with the aim of minimizing carbon formation and sintering during DRM, the effect of lithium as a promoter in catalysts Ni–Al derived from layered double hydroxides was investigated. The catalysts were prepared by co-precipitation and characterized by different techniques: BET surface area (SBET), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), CO₂ and H₂ temperature-programmed desorption (CO₂-TPD and H₂-TPD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), temperature-programmed oxidation (TPO). The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor using a synthetic biogas (60% CH₄ and 40% CO₂) in the temperature range of 500–750 °C. The incorporation of Li into the Ni–Al-LDH changed the reducibility and basicity of the catalysts. The Li2 sample containing an intermediary amount of Li (5 wt%) showed the highest reduction temperature and highest density of basic sites, which resulted in the smallest Ni crystallite size before and after the reaction. As a result, this catalyst presented the greater resistance to sintering and a lower rate of carbon produced. For the reaction carried out at 700 °C, only the Li2 catalyst remaining active during the test and reaching a maximum of 80% and a final CH₄ conversion of 54% after 480 min of reaction, whereas CO₂ conversion was higher than 90%. All other samples deactivated at different rates due to carbon deposition and sintering.

1. Introduction

Nowadays, the concern with the development of routes for the supply of renewable energy has been increasing, given the depletion of fossil sources and the increase in greenhouse gas emissions [1–4]. In this context, hydrogen is a sustainable and emerging alternative to conventional fuels, since it can contribute to the reduction of CO₂ emissions. The main industrial route for H₂ production is through the steam reforming of methane [5,6]. As an alternative, researchers have studied the production of this fuel through the biogas dry reforming, which is a renewable gas [7–10]. The main way to obtain biogas is through anaerobic digestion of organic matter [11], while raw biogas is composed of 55–70% CH₄, 30–45% CO₂, traces of hydrogen sulfide (H₂S) and water vapor fractions [12]. Thus, biogas reforming is essentially dry reforming of methane (DRM) or reforming of methane with CO₂.

The greenhouse gases, CH₄ and CO₂, are converted into synthesis gas (H₂ and CO) with a molar ratio equal to 1, through the biogas dry

reforming reaction (Equation (1)), which is highly endothermic, being limited at temperatures below 642 °C [13–17]. This product has several applications, such as use in the methanol synthesis, Fischer-Tropsch synthesis and in the production of other chemical products [18].

The reverse water-gas shift reaction (Equation (2)) generally affects the reaction equilibrium for the production of syngas, causing a decrease in the H₂/CO ratio, since the formation of water occurs [19,20]. Other side reactions such as CO disproportionation (Boudouard reaction (Equation (3))) and methane cracking (Equation (4)) affect the performance of catalysts, due to the formation of carbon, whose control is the main challenge of the DRM [20–22].



* Corresponding author.

E-mail address: perez@ufrgs.br (O.W. Perez-Lopez).<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.285>

Received 2 February 2024; Received in revised form 17 May 2024; Accepted 18 May 2024

Available online 21 May 2024

0360-3199/© 2024 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Abstract

Biogas dry reforming or dry reforming of methane (DRM) is an alternative to produce hydrogen, in the context of development of sustainable routes for energy production, since this route uses CH_4 and CO_2 , two greenhouse gases as reactants. However, the deactivation of catalysts due to carbon deposition and sintering is the main drawback of this reaction. In this work, with the aim of minimizing carbon formation and sintering during DRM, the effect of lithium as a promoter in catalysts Ni–Al derived from layered double hydroxides was investigated. The catalysts were prepared by co-precipitation and characterized by different techniques: BET surface area (SBET), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), CO_2 and H_2 temperature-programmed desorption (CO_2 -TPD and H_2 -TPD), Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS), temperature-programmed oxidation (TPO). The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor using a synthetic biogas (60% CH_4 and 40% CO_2) in the temperature range of 500–750 °C. The incorporation of Li into the Ni–Al- LDH changed the reducibility and basicity of the catalysts. The Li₂ sample containing an intermediary amount of Li (5 wt%) showed the highest reduction temperature and highest density of basic sites, which resulted in the smallest Ni crystallite size before and after the reactions. As a result, this catalyst presented the greater resistance to sintering and a lower rate of carbon produced. For the reaction carried out at 700 °C, only the Li₂ catalyst remaining active during the test and reaching a maximum of 80% and a final CH_4 conversion of 54% after

480 min of reaction, whereas CO₂ conversion was higher than 90%. All other samples deactivated at different rates due to carbon deposition and sintering.

Keywords: Biogas dry reforming; H₂ production; LDH catalysts; Li–Ni–Al catalysts
Deactivation control.

Highlights

- Li–Ni–Al LDH-derived catalysts were successfully prepared by coprecipitation.
- The introduction of Li changes the reducibility and the basicity of Ni–Al.
- Sample with 5 wt% Li showed the smallest crystallite size and the highest basicity.
- Sample with 5 wt% Li showed the highest sintering resistance and the lowest carbon rate.
- Catalyst with 5 wt% Li was the only one that maintained activity with time-on-stream at 700 °C.

6 Influence of Li incorporation method on Li-Ni-Al catalysts for dry reforming of biogas

Cristine Munari Steffens¹, Oscar W. Perez-Lopez^{1*}

¹ Laboratory of Catalytic Processes–PROCAT, Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Ramiro

Barcelos Street, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brazil

*Corresponding author (O.W. Perez-Lopez).

Email: perez@ufrgs.br

ORCID: 0000-0002-5700-7508

Abstract

Hydrogen is a promising source of energy, given the current context of depletion of fossil fuels and increased emissions of greenhouse gases. The technological route for obtaining this fuel from the dry reforming of biogas has received considerable attention from researchers, as it converts the polluting gases CH₄ and CO₂ into synthesis gas (H₂ and CO). In this work, Ni-Al catalysts derived from hydrotalcite were modified with lithium through different methods and were tested in the biogas dry reforming. Coprecipitation, wet and dry impregnation methods were applied, as well as memory effect reconstruction. SBET, XRD, TPR, CO₂-TPD, SEM and TPO techniques were used for the characterization of the catalysts. For the catalytic tests, a flow rate of 60% CH₄ and 40% CO was used as synthetic biogas. The ramp tests were carried out in the range from 500 to 750 °C while the stability tests were carried out at 700 °C for 8 hrs. The results

demonstrated that the different Li incorporation methods had a strong effect on the surface, structural and reduction properties of the obtained catalysts. The coprecipitated sample (CP) presented the best performance in the reaction, due to its smaller crystallite size, high basicity and presence of weak, medium and strong basic sites, while the worst results observed for the impregnated samples were attributed to the formation of the LiAlO_2 phase in these samples, resulting in materials with low surface area and large crystallite size. The CP sample reached the highest conversion (54%) after 480 min of reaction and the low carbon formation rate.

Keywords: Biogas dry reforming; Hydrogen production; Ni-Al-LDH catalysts; Li incorporation; Deactivation control.

7 Effect of lithium and support type on Ni-based catalysts for use in the biogas dry reforming

Cristine Munari Steffens¹, Oscar W. Perez-Lopez¹

¹Laboratory of Catalytic Processes–PROCAT, Department of Chemical Engineering, Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Ramiro Barcelos Street, 2777, CEP 90035-007 Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract

Ni catalysts supported on alumina and dolomite, modified with Li, were synthesized via wet impregnation method and employed in biogas dry reforming. For samples characterization, BET, XRD, TPR, CO₂-TPD, TG, SEM and TPO techniques were used. Alumina-based catalysts showed superior performance, reaching values close to 55% and 98%, relative to X_{CH₄} at 600 °C and X_{CO₂} at 750 °C, respectively. For the stability tests carried out in 700 °C, lithium impregnation contributed to minimizing carbon formation, which allowed the AlNi20Li1 sample to withstand 8 h of reaction. The worst performance of dolomite-based catalysts was attributed to the larger crystallite size of these samples. Regarding the DTA and SEM results, the samples exhibited the formation of carbon nanotubes, except for the DNI20Li1 catalyst, which did not demonstrate coke formation due to its low catalytic activity.

Keywords: Biogas dry reforming; Ni catalysts supported; Modified with Li; Coke formation.

8 ANÁLISE CONJUNTA DOS RESULTADOS REFERENTES AOS 3 GRUPOS DE CATALISADORES

A partir da análise dos resultados obtidos com o grupo de catalisadores preparados através da co-precipitação, variando-se o teor de Li de 0 a 9,1 wt%, isto é, utilizando-se teores consideravelmente superiores aos encontrados preteritamente na literatura, foi possível constatar diferenças significativas nas propriedades dos catalisadores, especialmente com relação à basicidade e redutibilidade. Aumentando-se o teor de Li até 5 wt% (Li2), houve o aumento da temperatura de redução e da basicidade e, a partir deste teor, houve a diminuição destas propriedades, o que já indicava o teor de Li de 5 wt% como o ótimo, devido à maior estabilidade térmica e às propriedades básicas superiores desta amostra. Além disso, este catalisador apresentou o menor tamanho de cristalito antes e após a reação. Nos testes em rampa, essa amostra se destacou das demais, uma vez que conseguiu manter a atividade até 750 °C, o que foi atribuído ao seu menor tamanho de cristalito. Em relação aos testes de estabilidade, as propriedades básicas superiores da amostra Li2, bem como a não formação de *clusters*, responsáveis pela sinterização, contribuiu para a maior resistência à desativação desta amostra.

De forma a investigar o efeito do método de síntese nos catalisadores à base de Ni, o Li foi incorporado de diferentes formas na estrutura do suporte, mantendo-se a composição ótima do trabalho anterior. Tendo em vista a menor complexidade relacionada à síntese dos catalisadores preparados através dos métodos de impregnação, bem como à alta empregabilidade deste método,

objetivou-se a sua comparação com a via da co-precipitação. Ainda, a propriedade do efeito “memória” dos catalisadores derivados das estruturas semelhantes à hidrotalcita foi avaliada através do método da reconstrução. A incorporação do Li no suporte através das impregnações a úmido e a seco ocasionou a remoção parcial do Al para a formação do aluminato de lítio, o que foi comprovado através dos resultados de DRX. Essa remoção ocasionou a diminuição da área superficial específica destas amostras e, conseqüentemente, foi responsável pelo respectivo maior tamanho de cristalito. Observou-se ainda o efeito desta remoção no perfil de redução destes catalisadores, cujo pico foi deslocado para temperaturas inferiores, associado a menor estabilidade térmica destas amostras. Este efeito foi mais acentuado para as amostras impregnada a úmido (WI-NC e WI-C), o que está relacionado a um contato maior do Li com o Al em solução aquosa na impregnação úmida. Com relação à amostra reconstruída (RE), observou-se que essa reconstrução foi apenas parcial, devido ao aparecimento das reflexões atribuídas ao NiO no difratograma da amostra não calcinada. Sendo assim, a amostra co-precipitada se destacou dentre as demais, haja vista a sua maior atividade e resistência à desativação. Entretanto, o catalisador impregnado a seco exibiu atividade semelhante nos testes em rampa, bem como apresentou boa estabilidade e alta atividade, especialmente com relação a X_{CO_2} . Logo, levando-se em consideração o menor custo e a menor complexidade do método da impregnação a seco, este método também pode ser escolhido para a preparação destes catalisadores, haja vista os bons resultados obtidos.

O tipo de suporte empregado, assim como os promotores, possui efeito nas propriedades dos catalisadores, sendo que o caráter básico destas variáveis apresenta um papel relevante na minimização da formação de carbono na reação estudada. Desta forma, buscou-se a impregnação do “máximo” teor de níquel possível em diferentes suportes, quais sejam, alumina e dolomita, considerando a limitação de impregnação dos metais haja vista o controle do tamanho de cristalito. Assim, foi estabelecido o teor de 20 wt% de Ni, e de forma a manter aproximadamente a proporção entre Ni e Li utilizada nos grupos de catalisadores supracitados, definiu-se o teor de Li em 1 wt%. Apesar da maior basicidade dos catalisadores à base de dolomita, o tamanho de cristalito destas amostras prejudicou o seu desempenho nesta reação. A partir dos resultados de área superficial específica, infere-se que o teor de Ni impregnado foi muito alto para a baixa área deste suporte. Ainda assim, constata-se através dos resultados obtidos que estes catalisadores se mostraram promissores para esta reação, haja vista a sua elevada basicidade. Já com relação aos catalisadores à base de alumina, estes exibiram menores tamanhos de cristalito e maior estabilidade térmica, o que resultou em um melhor desempenho nas reações. O efeito do lítio nestes catalisadores minimizou a formação de carbono, devido ao aumento da basicidade, o que resultou na maior resistência à desativação, fazendo com que a amostra com Li (AlNi20Li1) suportasse 8 h de reação.

Comparando-se os catalisadores obtidos, nos três grupos supracitados, tem-se que a amostra Li2 foi a que apresentou os melhores resultados de

caracterização e atividade. Apesar da maior complexidade associada à técnica de co-precipitação, os resultados obtidos são consideravelmente superiores.

De forma geral, observou-se que o tamanho de cristalito teve um papel importante na atividade dos catalisadores enquanto a basicidade apresentou efeito significativo na resistência à desativação dos catalisadores, especialmente no que tange à formação de carbono. Neste sentido, o catalisador Li₂ apresentou o menor tamanho de cristalito antes e após as reações, o que refletiu no melhor desempenho catalítico, bem como exibiu propriedades básicas superiores, devido ao efeito do promotor Li no teor ótimo testado, impactando-se diretamente na maior resistência à desativação devido à formação de coque e/ou sinterização.

9 CONCLUSÕES FINAIS

No presente trabalho, 3 (três) grupos de catalisadores foram preparados para aplicação na reação da reforma a seco do biogás.

O primeiro grupo consistiu na obtenção de 5 (cinco) catalisadores Li-Ni-Al co-precipitados com precursores do tipo hidrotalcita, em que o teor de Li foi variado de 0 a 9,1 wt%, sendo mantida a razão molar Ni/Al em 2. Todos os materiais apresentaram estruturas típicas de hidrotalcitas. A incorporação de lítio teve efeito significativo nas propriedades dos catalisadores, especialmente na basicidade e redutibilidade. Claramente, foi possível observar que, na faixa de composição estudada, aumentando-se o teor de Li até 5 wt% (Li2), houve o aumento da temperatura de redução e da basicidade. Ao contrário, a partir deste teor, houve a diminuição destas propriedades, o que indica o teor de Li de 5 wt% como o ótimo. Os resultados de atividade confirmaram o melhor desempenho para a amostra Li2, com teor intermediário de Li (5 wt%), sendo atingido 67% de X_{CH_4} em 650 °C, enquanto os demais catalisadores alcançaram um máximo entre 50 e 60%. Para os testes de estabilidade realizados em 700 °C, todas as amostras desativaram em diferentes taxas durante a reação devido à deposição de carbono, sendo que apenas a amostra Li2 não apresentou aumento de pressão do reator. Outrossim, a sinterização contribuiu para a desativação dos catalisadores Li1, Li3 e Li4. Resumidamente, o melhor desempenho da amostra Li2, tanto nas reações em rampa quanto nos testes de estabilidade, foi atribuído

ao seu menor tamanho de cristalito, antes e após a reação, e à maior densidade de sítios básicos presentes neste catalisador.

De forma a avaliar o efeito de diferentes métodos de síntese nas propriedades de catalisadores de Ni e modificados com Li, o segundo grupo contemplou 5 (cinco) catalisadores, obtidos por co-precipitação, impregnação a úmido e a seco e reconstrução pelo efeito “memória”. Os catalisadores WI-NC e CP exibiram estrutura do tipo hidrotalcita, o que indica que o Li foi incorporado na estrutura da hidrotalcita, enquanto a reconstrução da amostra RE foi parcial. Quanto aos resultados de atividade, a amostra co-precipitada (CP) apresentou o melhor desempenho na reação, o que foi associado ao menor diâmetro de cristalito obtido para esta amostra, ao passo que o pior desempenho das amostras impregnadas foi atribuído ao maior tamanho de cristalitos, bem como à formação da fase NiO *bulk* observados para estes catalisadores. Especificamente quanto aos ensaios de estabilidade realizados em 700 °C, a amostra reconstruída suportou um curto período de reação (40 min) devido ao aumento da pressão do reator, ocasionado pela maior taxa de formação de carbono e, ainda, pela maior sinterização das partículas de Ni, quando comparada às demais amostras. Por outro lado, a amostra CP aguentou 8 h de reação, com conversões intermediárias, o que foi atribuído a não formação de *clusters*, bem como a baixa taxa de formação de carbono obtida para esta amostra. Claramente, o efeito do lítio neste catalisador, o que resultou na maior basicidade e na presença de sítios básicos fracos, médios e fortes, contribuiu para a menor taxa de formação de carbono e sinterização. A formação da fase

de aluminato de lítio nas amostras impregnadas teve consequências profundas na área de superfície específica, redutibilidade, tamanho do cristalito e basicidade, impactando conseqüentemente a atividade catalítica desses catalisadores.

Por fim, o terceiro grupo consistiu na síntese de 2 (dois) catalisadores impregnados a úmido com Ni e 2 (dois) catalisadores impregnados com Ni e Li, variando-se o tipo de suporte, sendo eles, alumina e dolomita comerciais. A pior performance foi observada para os catalisadores à base de dolomita devido ao maior diâmetro de cristalito e menor estabilidade térmica destas amostras, haja vista o alto teor de níquel impregnado neste suporte, cuja área superficial específica é relativamente baixa. Contudo, os catalisadores à base de alumina tiveram melhor desempenho, alcançando valores próximos à 55% e 98%, relativos à X_{CH_4} em 600 °C e X_{CO_2} em 750 °C, respectivamente. Para as reações em rampa, a adição de lítio nos catalisadores de alumina, apesar do aumento da basicidade, não produziu efeito significativo nos resultados das reações em rampa. Contudo, para os ensaios de estabilidade, a impregnação do lítio contribuiu para a minimização da formação de carbono, sendo possível, desta forma, a amostra AlNi20Li1 suportar 8 h de reação. Apesar dos piores resultados atingidos pelas amostras com dolomita, estes catalisadores mostraram-se promissores para esta reação, tendo em vista a sua elevada basicidade, sendo relevante testar, em trabalhos futuros, a impregnação de menores teores de níquel neste suporte, considerando que não há trabalhos na literatura utilizando este material para a reação estudada.

De forma geral, tem-se que o tamanho de cristalito teve impacto direto na atividade dos catalisadores e o aumento da basicidade, através do promotor Li, teve efeito significativo na resistência à desativação dos catalisadores, especialmente no que tange à formação de carbono. Desta forma, tem-se que o catalisador Li₂ não somente exibiu os melhores resultados de caracterização, como também apresentou os melhores resultados de atividade e estabilidade.

10 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a impregnação de menores teores de níquel para o suporte dolomita;
- Utilizar outras técnicas de caracterização para compreender melhor como ocorre a deposição de carbono nos sítios ativos dos catalisadores;
- Avaliar e comparar a impregnação de níquel e lítio em outros suportes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEEN, Fouad R.H. *et al.* A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 693–702, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.006>.

ABDULRASHEED, Abdulrahman *et al.* A review on catalyst development for dry reforming of methane to syngas: Recent advances. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 108, n. November 2018, p. 175–193, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.054>.

AGENCY, International Energy. **Technology Roadmap Hydrogen and Fuel Cells**. [S. l.: s. n.], 2015.

AGHAALI, Mohammad Hadi; FIROOZI, Sadegh. Enhancing the catalytic performance of Co substituted NiAl₂O₄ spinel by ultrasonic spray pyrolysis method for steam and dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 1, p. 357–373, 2021.

AGHAALI, Mohammad Hadi; FIROOZI, Sadegh. Synthesis of nanostructured fcc/hcp hollow Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis and its dry reforming catalytic properties. **Powder Technology**, [s. l.], v. 356, p. 119–128, 2019.

AL-HASSANI, Amjed A.; ABBAS, Hazzim F.; WAN DAUD, W. M.A. Production of CO_x-free hydrogen by the thermal decomposition of methane over activated carbon: Catalyst deactivation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 39, n. 27, p. 14783–14791, 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.031>.

ARAMOUNI, Nicolas Abdel Karim *et al.* Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 82, n. September 2017, p. 2570–2585, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.076>.

ARENA, Francesco; FRUSTERI, Francesco; PARMALIANA, Adolfo. Alkali promotion of Ni/MgO catalysts. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 187, n. 1, p. 127–140, 1999.

ARORA, Shalini; PRASAD, Rajendra. An Overview on Dry Reforming of Methane: Strategies to Reduce Carbonaceous Deactivation of Catalysts. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, p. 108668–108688, 2016.

BENRABAA, Rafik *et al.* Physico-chemical properties and syngas production via dry reforming of methane over NiAl₂O₄ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 18, p. 12989–12996, 2017.

BEZERRA, Débora Morais *et al.* Biogas reforming over Ni catalysts dispersed in different mixed oxides containing Zn²⁺, Al³⁺ and Zr⁴⁺cations. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 102, n. January, p. 186–195, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.029>.

BUSCA, Guido *et al.* Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 35, n. 11, p. 5356–5366, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.124>.

CALGARO, Camila O.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming for

hydrogen production over Ni-M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn).

International Journal of Hydrogen Energy, [s. l.], v. 44, n. 33, p. 17750–17766,

2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.113>.

CALGARO, Camila O.; ROCHA, Ana Lúcia; PEREZ-LOPEZ, Oscar W.

Deactivation control in CO₂ reforming of methane over Ni–Mg–Al catalyst.

Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, [s. l.], v. 130, n. 1, p. 159–178,

2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11144-020-01770-3>.

CAO, Yuhang *et al.* Ca–La layered double hydroxide (LDH) for selective and

efficient removal of phosphate from wastewater. **Chemosphere**, [s. l.], v. 325, n.

January, p. 138378, 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.138378>.

CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays:

Preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 11, n. 2, p.

173–301, 1991.

CHAGHOURI, Muriel *et al.* Impact of impurities on biogas valorization through

dry reforming of methane reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**,

[s. l.], v. 47, n. 95, p. 40415–40429, 2022.

CHAUDHARY, Kirankumar J. *et al.* Enhanced hydrogen production through

methane dry reforming: Evaluating the effects of promoter-induced variations in

reducibility, basicity, and crystallinity on Ni/ZSM-5 catalyst performance. **Energy**

Conversion and Management: X, [s. l.], v. 23, p. 100631, 2024.

CORTHALS, Steven *et al.* Influence of composition of MgAl₂O₄ supported

NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming

of methane. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 138, n. 1–2, p. 28–32, 2008.

CREPALDI, Eduardo Luis; VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

DAS, Subhasis *et al.* Enhanced dry methane reforming over Ru decorated mesoporous silica and its kinetic study. **Journal of CO2 Utilization**, [s. l.], v. 29, n. December 2018, p. 240–253, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.016>.

DE-LEÓN ALMARAZ, Sofia *et al.* Assessment of mono and multi-objective optimization to design a hydrogen supply chain. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 38, n. 33, p. 14121–14145, 2013.

DEBEK, Radosław *et al.* A short review on the catalytic activity of hydrotalcite-derived materials for dry reforming of methane. **Catalysts**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 1–25, 2017.

DEBEK, Radosław *et al.* Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 41, n. 27, p. 11616–11623, 2016.

DEWANGAN, Nikita *et al.* Recent progress on layered double hydroxide (LDH) derived metal-based catalysts for CO2 conversion to valuable chemicals. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 356, n. May, p. 490–513, 2020.

ELHALIL, Alaâeddine *et al.* Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants. **Journal of Science: Advanced**

Materials and Devices, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 188–195, 2018.

ENERGY, U.S. DEPARTMENT OF. **Hydrogen Production**. [S. l.], [s. d.].

Disponível em: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production>. .

FAN, Wei Keen; TAHIR, Muhammad. Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO₂hydrogenation to renewable methane: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v.

9, n. 4, p. 105460, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>.

FANG, Xin *et al.* Progress in Adsorption-Enhanced Hydrogenation of CO₂ on Layered Double Hydroxide (LDH) Derived Catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 95, p. 16–27, 2021. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.12.027>.

GAO, Yuchen *et al.* A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 171, n.

April, p. 133–155, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.083>.

GEORGIADIS, Amvrosios G. *et al.* Biogas dry reforming over Ni/LnO_x-type catalysts (Ln = La, Ce, Sm or Pr). **International Journal of Hydrogen Energy**,

[s. l.], v. 48, n. 52, p. 19953–19971, 2023. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.046>.

GINSBURG, Jason M. *et al.* Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models.

Industrial & Engineering Chemistry Research, [s. l.], v. 44, n. 14, p. 4846–

4854, 2005.

GUCZI, L. *et al.* Methane dry reforming with CO₂: A study on surface carbon species. **Applied Catalysis A: General**, [s. l.], v. 375, n. 2, p. 236–246, 2010.

GUERRA, Cosimo *et al.* Optimization of dry reforming of methane over Ni/YSZ anodes for solid oxide fuel cells. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 245, p. 154–163, 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.088>.

GUO, Xinpeng *et al.* Highly Active Ni-Based Catalyst Derived from Double Hydroxides Precursor for Low Temperature CO₂ Methanation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, n. 28, p. 9102–9111, 2018.

HARYANTO, Agus *et al.* Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 19, n. 5, p. 2098–2106, 2005.

HERMES, Natanael A.; LANSARIN, Marla A.; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Catalytic decomposition of methane over M-Co-Al catalysts (M = Mg, Ni, Zn, Cu). **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 141, n. 7, p. 1018–1025, 2011.

HOLLADAY, J. D. *et al.* An overview of hydrogen production technologies. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 139, n. 4, p. 244–260, 2009.

HU, Y.; RUCKENSTEIN, E. Catalytic Conversion of Methane to Synthesis Gas by Partial Oxidation and CO₂ Reforming. **Chemistry, Engineering, Environmental Science**, [s. l.], v. 48, p. 297–345, 2004.

INSTITUTE, Energy. **Statistical Review of World Energy 2023BP Energy Outlook 2023**. [S. l.: s. n.], 2023.

KALAI, Dori Yosef *et al.* Active and stable hydrotalcite derived Ni catalysts for CO₂ reforming of methane: Comparison with catalysts by incipient wetness. **Journal of CO₂ Utilization**, [s. l.], v. 25, n. December 2017, p. 346–355, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.018>.

KATHIRASER, Yasotha *et al.* Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 278, p. 62–78, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.143>.

KONIECZNY, A. *et al.* Catalyst development for thermocatalytic decomposition of methane to hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 264–272, 2008.

LIMA, Dirléia dos Santos; DIAS, Yan Resing; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. CO₂ methanation over Ni–Al and Co–Al LDH-derived catalysts: the role of basicity. **Sustainable Energy & Fuels**, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 5747–5756, 2020.

LONGDEN, Thomas *et al.* ‘Clean’ hydrogen? – Comparing the emissions and costs of fossil fuel versus renewable electricity based hydrogen. **Applied Energy**, [s. l.], v. 306, p. 118145, 2022.

LU, Yongwu *et al.* Fischer–Tropsch synthesis of liquid hydrocarbons over mesoporous SBA-15 supported cobalt catalysts. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, p. 59792–59803, 2015.

MEHRABADI, Bahareh A.T. *et al.* A Review of Preparation Methods for Supported Metal Catalysts. **Advances in Catalysis**, [s. l.], v. 61, p. 1–35, 2017.

MIN, Ji Eun *et al.* Carbon dioxide reforming of methane on Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios. **Journal of**

Industrial and Engineering Chemistry, [s. l.], v. 26, p. 375–383, 2015.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.012>.

MINUTILLO, M. *et al.* Assessment of a sustainable energy chain designed for promoting the hydrogen mobility by means of fuel-cell powered bicycles. **Energy**,

[s. l.], v. 153, p. 200–210, 2018. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.014>.

NAIR, Mahesh Muraleedharan; KALIAGUINE, Serge. Structured catalysts for dry reforming of methane. **New Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 40, n. 5, p. 4049–

4060, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5NJ03268G>.

NASSER, Mohamed *et al.* A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. **Environmental**

Science and Pollution Research, [s. l.], v. 29, n. 58, p. 86994–87018, 2022.

Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23323-y>.

NIKOO, M. Khoshtinat; AMIN, N. A.S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing**

Technology, [s. l.], v. 92, n. 3, p. 678–691, 2011. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.027>.

PEREZ-LOPEZ, Oscar W. *et al.* Effect of composition and thermal pretreatment on properties of Ni-Mg-Al catalysts for CO₂ reforming of methane. **Applied**

Catalysis A: General, [s. l.], v. 303, n. 2, p. 234–244, 2006.

PÉREZ-MADRIGAL, Vicente *et al.* Dry Reforming of Methane over Li-Doped Ni/TiO₂ Catalysts: Effect of Support Basicity. **Methane**, [s. l.], v. 2, n. 4, p. 452–

469, 2023.

POMPEO, Francisco *et al.* Characterization of Ni/SiO₂ and Ni/Li-SiO₂ catalysts for methane dry reforming. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 107–108, p. 856–862, 2005.

PRIEBE, G. P.S. *et al.* Anaerobic digestion of chrome-tanned leather waste for biogas production. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 129, p. 410–416, 2016.

QIU, Shangkai *et al.* Adsorption performance and mechanism of Ca–Al-LDHs prepared by oyster shell and pop can for phosphate from aqueous solutions. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 303, n. September 2021, 2022.

ROSSET, Morgana *et al.* Adsorbents derived from hydrotalcites for the removal of diclofenac in wastewater. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 175, n. April, p. 150–158, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.014>.

ROSSET, Morgana; FÉRIS, Liliana Amaral; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming over Ni-Al catalyst: Suppression of carbon deposition by catalyst preparation and activation. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 45, n. 11, p. 6549–6562, 2020.

ROSSET, Morgana; FÉRIS, Liliana Amaral; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming over Ni-M-Al (M = K, Na and Li) layered double hydroxide-derived catalysts. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 381, n. June 2020, p. 96–107, 2021.

ROSSET, Morgana; FÉRIS, Liliana Amaral; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming using Ni–Al-LDH catalysts reconstructed with Mg and Zn. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 46, n. 39, p. 20359–20376,

2021.

ROSTRUP-NIELSEN, Jens R. Industrial relevance of coking. **Catalysis Today**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 225–232, 1997.

SEE, Michael. **Greenhouse Gas Emissions: Global Business Aspects**. [S. l.: s. n.], 2001.

SERRANO-LOTINA, A. *et al.* Biogas reforming on La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 196, n. 9, p. 4404–4410, 2011.

SIKANDER, U.; SUFIAN, S.; SALAM, M. A. A review of hydrotalcite based catalysts for hydrogen production systems. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 42, n. 31, p. 19851–19868, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.089>.

SOKOLOV, Sergey *et al.* Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La₂O₃-ZrO₂ supported Ni catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 113–114, p. 19–30, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.09.035>.

STANGELAND, Kristian *et al.* Active and stable Ni based catalysts and processes for biogas upgrading: The effect of temperature and initial methane concentration on CO₂ methanation. **Applied Energy**, [s. l.], v. 227, n. August 2017, p. 206–212, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.080>.

STEFFENS, Cristine Munari; PEREZ-LOPEZ, Oscar W. Biogas dry reforming over Li–Ni–Al LDH-derived catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 71, n. May, p. 205–216, 2024. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.05.285>.

ŚWIRK DA COSTA, Katarzyna *et al.* Dry reforming of methane over Zr- and Y-modified Ni/Mg/Al double-layered hydroxides. **Catalysis Communications**, [s. l.], v. 117, n. June, p. 26–32, 2018.

TAN, Zhongchao. **Air Pollution and Greenhouse Gases: From Basic Concepts to Engineering Applications for Air Emission Control**. [S. l.: s. n.], 2014.

TORRES GALVIS, Hirsia M.; DE JONG, Krijn P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review. **ACS Catalysis**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 2130–2149, 2013.

VACCARI, A. Clays and catalysis: A promising future. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 161–198, 1999.

WANG, Ye *et al.* Low-temperature catalytic CO₂ dry reforming of methane on Ni-based catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 169, n. June 2017, p. 199–206, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.10.007>.

WANG, Shaobin; LU, G. Q. (Max); MILLAR, Graeme J. Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 10, p. 896–904, 1996.

YUNG, Matthew M.; JABLONSKI, Whitney S.; MAGRINI-BAIR, Kimberly A. Review of catalytic conditioning of biomass-derived syngas. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 23, n. 4, p. 1874–1887, 2009.

ZENG, Y. X. *et al.* Low temperature reforming of biogas over K-, Mg- and Ce-

promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for the production of hydrogen rich syngas: Understanding the plasma-catalytic synergy. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 224, n. September 2017, p. 469–478, 2018.

ZHANG, Jianguo; WANG, Hui; DALAI, Ajay K. Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Journal of Catalysis**, [s. l.], v. 249, n. 2, p. 300–310, 2007.

ZHU, Jianqiang *et al.* The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 7094–7104, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.133>.