

Brasília, DF
Outubro, 2014

Autores

Emerson Léo Schultz
Engenheiro químico, doutor
em Engenharia Química,
pesquisador da Embrapa
Agroenergia, DF,
emerson.schultz@embrapa.br

Itânia Pinheiro Soares
Química, doutora em Química
Analítica, pesquisadora da
Embrapa Agroenergia, DF,
itania.soares@embrapa.br

Reforma do biogás – revisão

O biogás é uma mistura de gases composta normalmente de 60-65% de metano (CH_4), 35-40% dióxido de carbono (CO_2) e outros constituintes minoritários como sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH_3). Sua composição depende de fatores como o tipo e concentração do material orgânico a ser digerido (NOYOLA et al., 2006). O biogás é obtido durante a digestão anaeróbia de biomassa residual, por microrganismos que decompõem o material orgânico “in natura”, o que normalmente é realizado em equipamentos conhecidos como biodigestores (ALVES et al., 2013). Dessa forma, o biogás é considerado um biocombustível por ser obtido de fontes renováveis.

O biogás tem grande potencial de uso como alternativa aos combustíveis fósseis, podendo ser empregado diretamente em caldeiras ou aquecedores para geração de calor, na cogeração, produzindo eletricidade e ainda como biometano, após processo de purificação (ALVES et al., 2013).

Nas últimas décadas, tem-se estudado os processos de reforma do biogás, explorando seu potencial para geração de produtos de maior valor agregado. A produção de gás de síntese rico em hidrogênio, a partir da reforma do biogás, pode gerar benefícios para motores a gás, como a maior eficiência e menor emissão de óxidos de nitrogênio (NO_x), quando comparado com a combustão direta do biogás (ASHRAFI et al., 2008). A umidade, assim como o dióxido de carbono, são impurezas que reduzem o poder calorífico do biogás (ALVES et al., 2013). Além disso, o H_2S é outro componente indesejável, pois é corrosivo e danifica equipamento e acessórios utilizados para gerar energia a partir do biogás (HORIKAWA et al., 2004). As tecnologias empregadas na reforma do biogás são as mesmas empregadas no gás natural: reforma a vapor, oxidação parcial, autotérmica e seca (DAMYANOVA et al., 2011). Embora tenha grande gasto de energia, o principal processo industrial de produção de hidrogênio é pela reforma a vapor do metano (OYAMA et al., 2012), em que a razão H_2/CO produzida é igual a três.

Produção de Biogás

O biogás é obtido no processo de digestão anaeróbia que tradicionalmente é usado no tratamento de efluentes industriais, de lodo de esgoto e de dejetos animais (HARTMANN; AHRING, 2005; YADVIKA et al., 2004).

No processo de digestão anaeróbia ocorre a degradação da matéria orgânica pela ação de diversos microrganismos na ausência de oxigênio livre. É um processo complexo e natural que pode ser dividido em quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (WEILAND, 2010; ABBASI et al., 2012).

A produção do biogás ocorre na última etapa da digestão anaeróbia, na metanogênese. Dois grupos de bactérias metanogênicas produzem metano: um produz a partir do acetato e outro a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. Essas bactérias são anaeróbias estritas (WEILAND, 2010; PARKIN; OWEN, 1986).

A digestão anaeróbia pode ocorrer em diferentes condições de temperaturas:

- ☐ Digestão mesofílica: ocorre entre 20-45° C, sendo que a temperatura ótima se situa em torno de 35° C.
- ☐ Digestão termofílica: ocorre na faixa de 45-60° C e a temperatura ideal se situa em aproximadamente 55° C.

A digestão mesofílica tende a ser mais robusta e tolerante do que o processo termofílico, mas necessita de tanques de digestão maiores, e sanitização, se necessário, é um processo em estágio separado. Já na digestão termofílica, o processo opera a taxas de conversão maiores, alcança maior eliminação de patógenos e vírus, mas a tecnologia empregada é mais cara, utiliza grande quantidade de energia e necessita de maior grau de monitoramento (SINGH; PRERNA, 2009).

Purificação do Biogás

O biogás, em sua forma bruta, é completamente saturado de vapor de água e, além do metano e do dióxido de carbono, possui quantidades não desprezíveis de sulfeto de hidrogênio (H_2S), entre outras substâncias (GUIA prático do biogás ..., 2010). Muitas dessas substâncias são consideradas impurezas e devem ser removidas antes da sua utilização. O grau de purificação depende da aplicação do biogás (RYCKEBOSCH et al., 2011).

O sulfeto de hidrogênio é tóxico e exala um odor desagradável de ovo podre. O vapor do biogás se combina com o sulfeto de hidrogênio gerando ácido sulfúrico, que causa corrosão nos motores utilizados na geração de energia térmica e/ou elétrica a partir do biogás, bem como em tubulações e dutos de exaustão, entre outros equipamentos (GUIA prático do biogás ..., 2010; JORGENSEN, 2009; PIPATMANOMAI et al., 2009). Além disso, em processos de reforma, o H_2S provoca o envenenamento de muitos catalisadores empregados, como os baseados em níquel (BEURDEN, 2004; GALLEGU et al., 2009). Entretanto, catalisadores tolerantes a H_2S têm sido investigados (SAHA et al., 2014; LAOSIRIPOJANA et al., 2010).

O biogás pode conter entre 100 e 3.000 ppm de H_2S (WEILAND, 2010). LANSING et al. (2008) caracterizaram o biogás obtido da digestão anaeróbia de dejetos suínos e encontraram uma concentração de H_2S de 381 ± 53 ppm.

Existem diversas técnicas que podem ser empregadas para remoção do H_2S , como absorção em soluções químicas, adsorção sobre sólidos adsorventes, adição de sais/óxidos de ferro no biodigestor e remoção biológica (ABATZOGLOU; BOIVIN, 2009; RYCKEBOSCH et al., 2011).

A remoção biológica tem sido bastante empregada atualmente. Nela o H_2S é oxidado para enxofre e sulfato por microrganismos, normalmente do gênero *Thiobacillus*, podendo ser realizada dentro do próprio biodigestor pela adição de pequenas quantidades de ar ou em filtros biológicos após o biodigestor (RYCKEBOSCH et al., 2011; WEILAND, 2010; ALEGUE et al., 2012). Entre as desvantagens desse processo é que o excesso de O_2/N_2 no biogás implica dificuldades na remoção de outros compostos, além disso, se realizada dentro do biodigestor pode causar riscos de explosão e afetar o processo anaeróbio (RYCKEBOSCH et al., 2011).

A remoção de outros componentes do biogás pode ser necessária, como vapor de água, amônia, dióxido de carbono, hidrocarbonetos halogenados e compostos orgânicos de silício (siloxanos). O modo mais simples de remoção de vapor de água é por refrigeração, condensando o vapor, mas processos de adsorção e absorção também podem ser utilizados. Dentre os processos utilizados para remoção de CO_2 , estão processos de absorção, adsorção e separação por membranas. Amônia pode ser removida por adsorção em carvão ativado e também em algumas unidades de remoção de CO_2 . Compostos halogenados e de silício são removidos por adsorção em carvão ativado (RYCKEBOSCH et al., 2011; ALEGUE et al., 2012).

Reforma do Biogás

Processos de reforma de metano são usados para produção de gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2). O gás de síntese possui diversas aplicações, como a produção de metanol, amônia, hidrogênio,

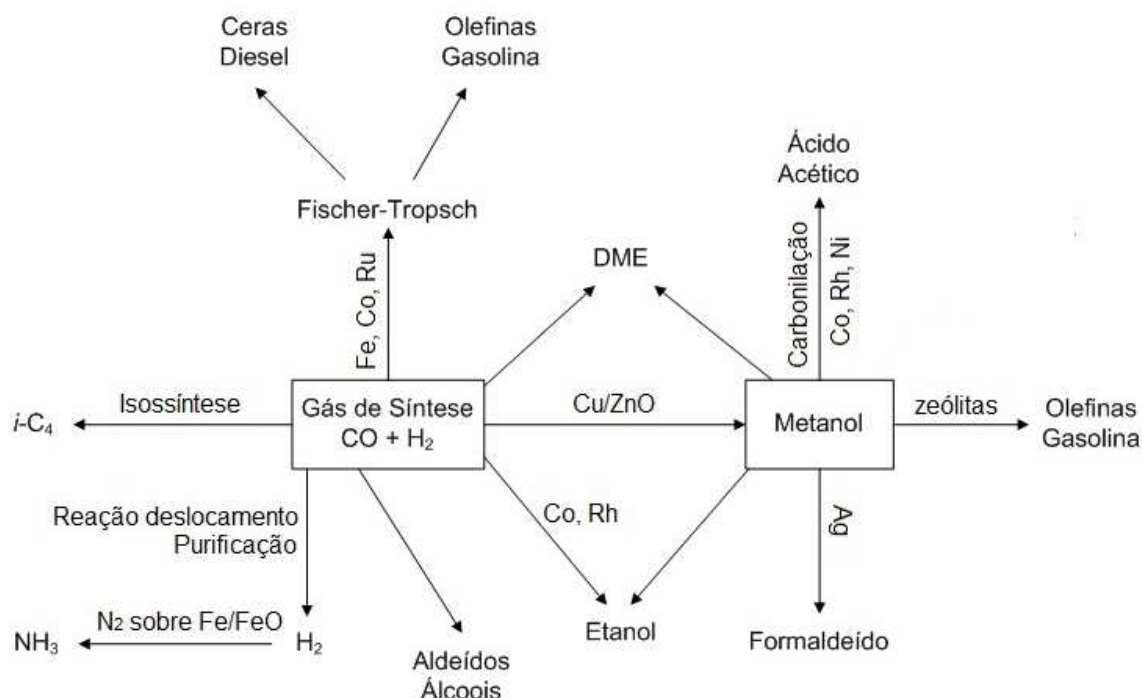


Figura 1 .Produtos obtidos a partir do gás de síntese (DME – dimetil éter; i-C₄ – isobutano e isobuteno).

Fonte: adaptado de Spath e Dayton (2003).

hidrocarbonetos via síntese de Fischer-Tropsch (OLAH et al., 2013b; SPATH; DAYTON, 2003). A Figura 1 mostra os produtos que podem ser obtidos do gás de síntese.

Para obtenção de hidrogênio a partir do gás de síntese, o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono (CO₂) pela reação de deslocamento do gás d'água e o CO₂ é separado, normalmente por absorção em aminas. Entretanto, plantas modernas usam sistemas de adsorção por variação de pressão (Pressure Swing Adsorption – PSA) para purificação do hidrogênio (AGRAFIOTIS et al., 2014; GALLUCCI et al., 2013; ARMOR, 1999).

Os processos de reforma de metano podem ser aplicados ao biogás, pois aquele é o seu principal componente. Esses processos incluem a reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Algumas variações desses processos também são encontradas na literatura, como a reforma usando vapor de água e CO₂, chamada de bi-reforma, e a reforma com vapor de água, O₂ e CO₂, chamada de tri-reforma ou reforma autotérmica do biogás (BHAVANI et al., 2013; ASENCIOS et al., 2013; OLAH et al., 2013a; IZQUIERDO et al., 2013; SUN et al., 2010).

Reatores estão sendo desenvolvidos para os processos de reforma de metano, como reatores solares e reatores de membrana (AGRAFIOTIS et al., 2014; GALLUCCI et al., 2013).

No primeiro caso, reatores adaptados para utilização da energia solar têm sido estudados nos últimos anos, sendo que alguns desses estudos têm focalizado o scale-up dos processos (AGRAFIOTIS et al., 2014). Os reatores são empregados em processos endotérmicos de reforma como a reforma a vapor e reforma seca, para redução do gasto energético.

No segundo caso, reatores de membrana são investigados na reforma do biogás, levando em consideração que nesse tipo de reator o equilíbrio da reação pode ser deslocado por remoção do hidrogênio formado. Desse modo, a reação e separação podem ocorrer simultaneamente no mesmo sistema. Oyama et al. (2012) compararam o desempenho de reatores convencionais e reatores de membrana, para reforma a vapor e reforma seca, com a pressão do sistema variando de 1 a 20 atm. Em ambos os processos de reforma houve aumento do rendimento da reação quando se utilizava o reator de membrana. No entanto, com o aumento

de pressão, verificou-se a redução de rendimento na reforma a vapor nos dois tipos de reatores.

Estudos também estão sendo realizados sobre a aplicação do biogás diretamente em células de combustível, processo conhecido como reforma interna. Células de combustível que operam a altas temperaturas, como células de combustível de óxido sólido (SOFC) e células de combustível de carbonato fundido (MCFC), são mais adequadas para essa finalidade, pois apresentam maior capacidade de integrar a reforma interna, bem como tolerância a contaminantes, mantendo alta eficiência elétrica (próximo de 50%) (ALVES et al., 2013; SHIRATORI et al., 2008; ROH et al., 2010).

Reforma a Vapor

O processo industrial mais empregado para produção do gás de síntese é a reforma a vapor do metano (AGRAFIOTIS et al., 2014), em que o metano reage com vapor de água para produzir monóxido de carbono e hidrogênio, por um processo endotérmico que requer temperaturas próximas de 900 °C (ZHAI et al., 2011; ROH et al., 2012), de acordo com a equação 1. A reação leva a uma razão molar H₂/CO igual a três (ALVAREZ-GALVAN et al., 2011). O monóxido de carbono formado reage com o vapor de água, para gerar mais hidrogênio (equação 2). Apesar de a segunda, conhecida como reação de deslocamento gás-água ser exotérmica, as duas reações ocorrem simultaneamente.



O catalisador mais empregado na reforma a vapor é o níquel suportado em matrizes como Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, CaO, TiO e MgO (SARKAR et al., 2012). Ainda são empregados metais nobres como Pt, Rh, Pd. O Ni tem a vantagem do menor custo, porém com desvantagem de ser menos estável, sofrendo desativação pela formação de coque. Como alternativa, para minimizar a deposição de carbono na superfície do

catalisador, são utilizados promotores como metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Catalisadores bimetálicos a base de níquel têm sido utilizados com objetivo de aumentar a reatividade, estabilidade e reduzir a tendência de formação de coque na superfície catalítica, adicionando-se para isso, pequenas quantidades de metais, como ródio, platina ou paládio. Izquierdo et al. (2014) utilizaram catalisadores de níquel suportados em zeólita, com e sem adição de ródio. Foram comparadas também as reformas a vapor, seca, oxidativa e tri-reforma, utilizando tais catalisadores. O catalisador bimetálico se mostrou mais eficiente com melhores resultados na reforma a vapor e tri-reforma, com uma razão H₂/CO próxima de 2.

Reforma Seca

A reforma seca ou reforma com CO₂ ocorre pela reação entre o metano e o dióxido de carbono, produzindo gás de síntese, de acordo com a equação 3.



Essa reação vem sendo estudada como uma alternativa a reforma a vapor, principalmente por utilizar dois gases que contribuem para o aumento do efeito estufa (CH₄ e CO₂), e assim, é um processo relevante ambientalmente (ALVES et al., 2013; OYAMA et al., 2012).

A reforma seca, no entanto, apresenta uma desvantagem em relação à reforma a vapor que é o maior risco de desativação do catalisador pela formação de coque, devido ao maior teor carbonáceo na superfície catalítica. Para minimizar esse inconveniente são estudados os catalisadores bimetálicos, usualmente de níquel. DAMYANOVA et al. (2011) fizeram uso de um catalisador bimetálico PdNi, suportado em alumina. Para potencializar o efeito, foi testada a adição de fósforo em concentrações variando de 0,5-5% (em peso). Os resultados foram mais eficientes com teor de fósforo próximos de 0,5%.

SAHA et al. (2014) estudaram catalisadores Ni-Co suportados em alumina e uma mistura de óxidos para aumentar a basicidade do catalisador. Sendo o

Ni a espécie ativa e o Co o metal de sacrifício para melhorar a tolerância ao enxofre, enquanto que os óxidos foram empregados para aumentar a área superficial do catalisador.

Reforma oxidativa ou oxidação parcial

Na oxidação parcial, metano é aquecido na presença de uma quantidade limitada de oxigênio puro em um reformador (CHAUBEY et al., 2013). A reação é exotérmica e é considerada uma reação mais rápida que a reforma a vapor, Eq. 4 (PEÑA et al., 1996).



Eq. 4 $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -35,6 \text{ kJ/mol}$

A oxidação parcial é dividida em (i) oxidação parcial térmica e (ii) oxidação parcial catalítica.

A oxidação parcial catalítica de metano para obtenção de gás de síntese atrai interesse acadêmico e industrial pelo potencial de redução de custo, sendo mais eficiente energeticamente que a reforma a vapor (REQUIES et al., 2005; PEÑA et al., 1996).

A mistura H_2/CO é produzida em uma razão molar próxima de 2, a qual é adequada para uso na produção de metanol e na síntese de Fischer-Tropsch. O processo também é realizado em temperaturas nas quais emissões de NO_x não são produzidas. Além disso, a oxidação parcial pode ser realizada em condições de velocidade espacial horária de gás elevadas, o que possibilita a redução de investimentos e menor escala de produção para alcançar a mesma capacidade (ZHU et al., 2004; REQUIES et al., 2005).

Os catalisadores empregados nesse processo incluem metais nobres, como Pd, Pt, Rh e Ru, e metais não-nobres, como Ni, Co e Fe. Para os catalisadores de metais não-nobres, a atividade segue essa ordem: $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$. Catalisadores de ferro e cobalto apresentaram menor atividade por que eles possuem maior atividade para combustão total do metano. Diversos suportes têm sido usados nesses catalisadores, como Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , entre outros. Promotores também são empregados nesses catalisadores, como CeO_2 e La_2O_3 (ZHU et al., 2004; ENGER et al., 2008; ROCHA et al., 2012; AL-SAYARI, 2013).

Reforma Autotérmica

Outro processo de reforma é conhecido como reforma autotérmica, que é a combinação de reforma a vapor com o processo de oxidação parcial (CHAUBEY et al., 2013; ARMOR, 1999). Esse é um processo autônomo em que a conversão de hidrocarbonetos é realizada em um único reator.

Em geral, existem dois tipos de sistemas de reforma autotérmica. O primeiro sistema é compacto e útil para aplicações em células de combustível. Este possui apenas um leito catalítico, no qual as reações de combustão e reforma a vapor ocorrem simultaneamente. O segundo sistema possui duas seções separadas, na primeira seção a oxidação parcial não catalítica ocorre usando um queimador e as reações de reforma ocorrem em um leito catalítico. Esse último sistema é apropriado para conversão de gás natural ou biogás em combustíveis líquidos (gas to liquid – GTL) (NEZHAD et al., 2009).

A reforma autotérmica é considerada como a principal opção para produção de gás de síntese em grande escala. O processo típico aplicado ao gás natural inclui as etapas de dessulfurização, pré-reforma adiabática, reforma e recuperação de calor (AASBERG-PETERSEN et al., 2003). A parte fundamental do processo é reformador autotérmico, que consiste de um queimador, uma câmara de combustão e um leito de catalisador em vaso de pressão (DYBKJAER; CHRISTENSEN, 2001).

O reformador autotérmico não requer fonte externa de calor ou trocadores de calor indiretos. Isso torna os reformadores autotérmicos mais simples e mais compactos do que os reformadores a vapor, e é provável que eles tenham menor custo de investimento. Em um reformador autotérmico todo o calor gerado pela reação de oxidação parcial é usado para conduzir a reação de reforma a vapor. Assim, estes reformadores normalmente oferecem eficiências maiores do que sistemas de oxidação parcial, nos quais o excesso de calor não é facilmente recuperado (OGDEN, 2001). Para produção de hidrogênio, esse processo, e também a oxidação parcial, necessita de uma unidade de separação de oxigênio, a qual é considerada complexa e cara. Sem essa unidade, o hidrogênio estará diluído com nitrogênio, o que diminui, por exemplo, a eficiência de células de combustível (HOLLADAY et al., 2004).

A reforma autotérmica pode ser representada pelas seguintes reações (PIÑA; BORIO, 2006):

Zona de combustão:



Eq. 5 $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = -124 \text{ kJ/mol}$

Zonas catalíticas e térmicas:



Eq. 1 $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = + 206,2 \text{ kJ/mol}$



Eq. 2 $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = - 41,2 \text{ kJ/mol}$



Eq. 6 $\Delta H^\circ_{298\text{K}} = + 165 \text{ kJ/mol}$

Os parâmetros operacionais de um reator de reforma autotérmica incluem a razão de oxigênio/carbono, vapor/carbono, temperatura e pressão. A pressão de operação estabelecida para reatores de grande capacidade é entre 20 e 40 bar ou acima. Baixas pressões (< 12 bar) não são viáveis devido à formação de fuligem, que não pode ser eliminada com a adição de vapor (RAMOS; ZEPPIERI, 2013).

Um catalisador para reforma autotérmica deve fornecer a composição desejada do gás de síntese, remover precursores de fuligem, apresentar estabilidade a altas temperaturas e pressões parciais de vapor, preservar resistência mecânica com sinterização moderada. Ni/MgAl₂O₄, por exemplo, é um catalisador usado em instalações industriais, produzido pela empresa Haldor Topsøe, que atende os requisitos técnicos. Outro catalisador é de Pt suportado em Al₂O₃/MgO, que também fornece o desempenho mencionado (RAMOS; ZEPPIERI, 2013; PIÑA; BORIO, 2006). Outros catalisadores também têm sido empregados na reforma autotérmica, como Rh/Al₂O₃ e óxido de níquel-óxido de lantânio-aluminato (SIMEONE et al., 2008, SULZER METCO INC., 2009).

Conclusão

O biogás é uma mistura gasosa com potencial de aplicação em processos de reforma para produção de gás de síntese. Para aplicação do biogás em um processo de reforma de metano, seu principal componente, a purificação deve ser realizada, especialmente para remoção de H₂S, que é corrosivo e provoca desativação dos catalisadores de reforma.

Entre os processos de reforma de biogás estão reforma a vapor, reforma seca, oxidação parcial e reforma autotérmica. Caso o dióxido de carbono (CO₂) não seja removido do biogás, os processos de reforma que podem ser aplicados são: reforma seca, reforma usando vapor de água e CO₂, também chamada de bi-reforma, e reforma com vapor de água, O₂ e CO₂, chamada de tri-reforma ou reforma autotérmica do biogás.

O principal catalisador usado nos processos de reforma é o níquel suportado em alumina (Ni/Al₂O₃), mas outros suportes também são usados, como sílica (SiO₂) e zircônia (ZrO₂). Entretanto, os catalisadores de níquel sofrem desativação pela deposição de carbono e sinterização da fase metálica nas temperaturas que a reforma é realizada (T > 700° C). Para superar esses problemas, várias abordagens são adotadas, como alteração do suporte ou adição de um ou mais metais ao níquel, principalmente promotores como Ce e La.

O gás de síntese obtido do processo de reforma de biogás possui diversas aplicações, como produção de metanol, hidrogênio e síntese de Fischer-Tropsch. A razão H₂:CO do gás de síntese depende do tipo de reforma e da composição do biogás (porcentagem de metano, remoção ou não do CO₂), por exemplo, na reforma a vapor do biogás com remoção do CO₂ (biometano), a razão H₂:CO é próxima de 3, enquanto na reforma a vapor do biogás sem remoção de CO₂, a razão H₂:CO é próxima de 2.

Para obtenção de hidrogênio a partir do gás de síntese obtido na reforma de biogás, é necessário a reação de deslocamento e um processo de purificação. Neste caso, quanto maior a razão H₂:CO obtida no processo de reforma, menores serão os custos relacionados com a reação de deslocamento e a purificação. Assim, para a produção de hidrogênio a partir do biogás, com ou sem remoção de CO₂,

a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica são mais indicadas.

Referências

- AASBERG-PETERSEN, K.; CHRISTENSEN, T. S.; NIELSEN, C. S.; DYBKJAER, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. *Fuel Processing Technology*, Amsterdam, v. 83, n. 1-3, p. 253-261, 2003.
- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr*, Sussex, v. 3, n. 1, p. 42-71, 2009.
- ABBASI, T.; TAUSEEF, S. M.; ABBASI, S. A. Anaerobic digestion for global warming control and energy generation – An overview. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Oxford, v. 16, n. 5, p. 3228-3242, 2012.
- AGROFIOTIS, C.; VON STORCH, H.; ROEB, M.; SATTLER, C. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Oxford, v. 29, p. 656-682, 2014.
- ALEGUE, L. B.; HINGE, J.; ALLÈ, K. Overview of biogas technologies for production of liquid transport fuels. Aarhus: Danish Technological Institute, 2012. Disponível em: < www.teknologisk.dk/_root/media/52680_Report-Biogas%20technologies%20for%20production%20of%20liquid%20transport%20fuels.pdf > . Acesso em: mar. 2014.
- AL-SAYARI, S. A. Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas. *The Open Catalysis Journal*, Sharjah, v. 6, p. 17-28, 2013.
- ALVAREZ-GALVAN, M. C.; MOTA, N.; OJEDA, M.; ROJAS, S.; NAVARRO, R. M.; FIERRO, J. L. G. Direct methane conversion routes to chemicals and fuels. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 171, n. 1, p. 15-23, 2011.
- ALVES, H. J.; BLEY JUNIOR, C.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; FRIGO, M. S.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.
- ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. *Applied Catalysis A-General*, Amsterdam, v. 176, n. 2, p. 159-176, 1999.
- ASENCIOS, Y. J. O.; RODELLA, C. B.; ASSAF, E. M. Oxidative reforming of model biogas over NiO-Y₂O₃-ZrO₂ catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, Amsterdam, v. 132, p. 1-12, 2013.
- ASHRAFI, M.; PFEIFER, C.; PROLL, T.; HOFBAUER, H. Experimental study of model biogas catalytic steam reforming: impact of sulfur on the deactivation and regeneration of Ni-based catalysts. *Energy & Fuels*, Washington, v. 22, n. 6, p. 4190-4195, 2008.
- BEURDEN, P. van. On the catalytic aspects of steam-methane reforming: a literature survey. [Petten]: Energy Research Centre of the Netherlands, 2004. ECN-1-04-003. Disponível em: < [ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2004/i04003.pdf](http://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2004/i04003.pdf) > . Acesso em: mar. 2014.
- BHAVANI, A. G.; KIM, W. Y.; LEE, J. S. Barium substituted lanthanum manganite perovskite for CO₂ reforming of methane. *ACS Catalysis*, v. 3, p. 1537-1544, 2013.
- CHAUBEY, R.; SAHU, S.; JAMES, O. O.; MAITY, S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Oxford, v. 23, p. 443-462, 2013.
- DAMYANOVA, S.; PAWELEC, B.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G. Biogas reforming over bimetallic PdNi catalysts supported on phosphorus-modified alumina. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 36, n. 17, p. 10635-10647, 2011.
- DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, T. S. Syngas for large scale conversion of natural gas to liquid fuels. *Studies in Surface Science and Catalysis*, Amsterdam, v. 136, p. 435-440, 2001.
- ENGER, B. C.; LØDENG, R.; HOLMEN, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 346, n. 1-2, p. 1-27, 2008.
- GALLEGO, J.; BATIOT-DUPEYRAT, C.; BARRAULT, J.; MONDRAGÓN, F. Severe deactivation of a LaNiO₃ perovskite-type catalyst precursor with H₂S during methane dry reforming. *Energy Fuels*, Washington, DC, v. 23, p. 4883-4886, 2009.
- GALLUCCI, F.; FERNANDEZ, E.; CORENGIA, P.; VAN SINT ANNALAND, M. Recent advances on membranes and membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, Oxford, v. 92, p. 40-66, 2013.
- GUIA prático do biogás: geração e utilização. 5. ed. Gülzow: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, 2010. Disponível em: < <http://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/l/e/leitfadenbiogas-por-finalweb-20131002.pdf> > . Acesso em: mar. 2014.
- HARTMANN, H.; AHRING, B. K. The Future of Biogas Production. In: PETERSEN, L. S.; LARSEN, H. (Ed.). *Technologies for Sustainable Energy Development in the Long Term. Proceedings Risø International Energy Conference*, 23-25 May 2005. Disponível em: < <http://www.risoe.dk/rispubl/SYS/syspdf/ris-r-1517.pdf> > . Acesso em: set. 2014.

- HOLLADAY, J. D.; WANG, Y.; JONES, E. Review of developments in portable hydrogen production using microreactor technology. *Chemical Reviews*, Washington, DC, v. 104, n. 10, p. 4767-4790, 2004.
- HORIKAWA, M. S.; ROSSI, F.; GIMENES, M. L.; COSTA, C. M. M.; da SILVA, M. G. C. Chemical absorption of H_2S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, São Paulo, v. 21, n. 3, p. 415-422, 2004.
- IZQUIERDO, U.; BARRIO, V. L.; BIZKARR, K.; GUTIERREZ, A. M.; ARRAIBI, J. R.; GARTZIA, L.; BAÑUELOS, J.; LOPEZ-ARBELOA, I.; CAMBRA, J. F. Ni and Rh-Ni catalysts supported on Zeolites L for hydrogen and syngas production by biogas reforming processes. *Chemical Engineering Journal*, Lausanne, v. 238, p. 178-188, 2014.
- IZQUIERDO, U.; BARRIO, V. L.; REQUIES, J.; CAMBRA, J. F.; GÜEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L. Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 38, n. 18, p. 7623-7631, 2013.
- JORGENSEN, P. J. Biogas: green energy. Aarhus: Aarhus University, 2009. Disponível em: < <http://www.lemvigbiogas.com/BiogasPJuk.pdf> > . Acesso em: mar. 2014.
- LANSING, S.; VÍQUEZ, J.; MARTÍNEZ, H.; BOTERO, R.; Martin, J. Quantifying electricity generation and waste transformations in a low-cost, plug-flow anaerobic digestion system. *Ecological Engineering*, Oxford, v. 34, p. 332-348, 2008.
- LAOSIROPOJANA, N.; CHAROJROCHKUL, S.; KIM-LOHSONTORN, P.; ASSABUMRUNGRAT, S. Role and advantages of H_2S in catalytic steam reforming over nanoscale CeO_2 -based catalysts. *Journal of Catalysts*, San Diego, v. 276, n. 1, p. 6-15, 2010.
- NEZHAD, M. Z.; ROWSHANZAMI, S.; EIKANI, M. H. Autothermal reforming of methane to synthesis gas: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 34, n. 3, p. 1292-1300, 2009.
- NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNANDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: odor control and energy/resource recovery. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, Dordrecht, v. 5, n. 1, p. 93-114, 2006.
- OGDEN, J. M. Review of small stationary reformers for hydrogen production. Golden: [International Energy Agency], 2001. Report to the International Energy Agency. Disponível em: < https://www.princeton.edu/pei/energy/publications/texts/Ogden_01_Review_of_small_stationary_reformers_for_hydrogen.pdf > . Acesso em: fev. 2014.
- OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; CZAUN, M.; PRAKASH, G. K. S. Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas ($CO-2H_2$) for methanol and hydrocarbon synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, Easton, v. 135, p. 648-650, 2013a.
- OLAH, G. A.; PRAKASH, G. K. S.; GOEPPERT, A.; CZAUN, M.; MATHEW, T. Self-sufficient and exclusive oxygenation of methane and its source materials with oxygen to methanol via metgas using oxidative bi-reforming. *Journal of the American Chemical Society*, Easton, v. 135, n. 27, p. 10030-10031, 2013b.
- OYAMA, S. T.; HACARLIOGLU, P.; GU, Y.; LEE, D. Dry reforming of methane has no future for hydrogen production: comparison with steam reforming at high pressure in standard and membrane reactors. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 37, n. 13, p. 10444-10450, 2012.
- PARKIN, G. F.; OWEN, W. F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering*, New York, v. 112, n. 5, p. 867-920, 1986.
- PEÑA, M. A.; GÓMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 144, n. 1-2, p. 7-57, 1996.
- PIÑA, J.; BORIO, D. O. Modeling and simulation of an autothermal reformer. *Latin American Applied Research*, Bahia Blanca, v. 36, n. 4, p. 289-294, 2006.
- PIPATMANOMAI, S.; KAEWLUAN, S.; VITIDSANT, T. Economic assessment of biogas-to-electricity generation system with H_2S removal by activated carbon in small pig farm. *Applied Energy*, London, v. 86, p. 669-674, 2009.
- RAMOS, L.; ZEPPIERI, S. Feasibility study for mega plant construction of synthesis gas to produce ammonia and methanol. *Fuel*, Oxon, v. 110, p. 141-152, 2013.
- REQUIES, J.; CABRERO, M. A.; BARRIO, V. L.; GÜEMEZ, M. B.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L.; PÉREZ-ALONSO, F. J.; OJEDA, M.; PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO and Ni/La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A-General*, Amsterdam, v. 289, n. 2, p. 214-223, 2005.
- ROCHA, K. O.; SANTOS, J. B. O.; MEIRA, D.; PIZANI, P. S.; MARQUES, C. M. P.; ZANCHET, D.; BUENO, J. M. C. Catalytic partial oxidation and steam reforming of methane on La₂O₃-Al₂O₃ supported Pt catalysts as observed by X-ray absorption spectroscopy. *Applied Catalysis A-General*, Amsterdam, v. 431, p. 79-87, 2012.
- ROH, H.-S.; EUM, I.-H.; JEONG, D.-W. Low temperature steam reforming of methane over Ni-Ce(1-x)Zr(x)O₂ catalysts under severe conditions. *Renewable Energy*, Oxford, v. 42, p. 212-216, 2012.

ROH, H.-S.; JUNG, Y.; KOO, K. Y.; JUNG, U. H.; SEO, Y.-S.; YOON, W. L. Steam reforming of methane over highly active and KOH-resistant $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for direct internal reforming (DIR) in a molten carbonate fuel cell (MCFC). *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam, v. 383, n. 1-2, p. 156-160, 2010.

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

SAHA, B.; KHAN, A.; IBRAHIM, H.; IDEM, R. Evaluating the performance of non-precious metal based catalysts for sulfur-tolerance during the dry reforming of biogas. *Fuel*, Oxon, v. 120, p. 202-217, 2014.

SARKAR, B.; TIWARI, R.; SINGHA, R. K.; SUMAN, S.; GHOSH, S.; ACHARYYA, S.; MANTRI, K.; KONATHALA, K. L. N. S.; PENDEM, C.; BAL, R. Reforming of methane with CO_2 over Ni nanoparticle supported on mesoporous ZSM-5. *Catalysis Today*, Amsterdam, v. 198, n. 1, p. 209-214, 2012.

SHIRATORI, Y.; OSHIMA, T.; SASAKI, K. Feasibility of direct-biogas SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 33, n. 21, p. 6316-6321, 2008.

SIMEONE, M.; SALEMME, L.; ALLOUIS, C. Reactor temperature profile during autothermal methane reforming on $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by IR imaging. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 33, n. 18, p. 4798-4808, 2008.

SINGH, S. P.; PRERNA, P. Review of recent advances in anaerobic packed-bed biogas reactors. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, Oxford, v. 13, n. 6-7, p. 1569-1575, 2009.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening: technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. Golden: National Renewable Energy Laboratory, 2003. Disponível em: < <http://www.nrel.gov/docs/fy04osti/34929.pdf> > . Acesso em: abr. 2014.

SULZER METCO INC. S. T. HUSSAIN, E. STELMACK. Supported catalyst for steam methane reforming and autothermal reforming reactions. B01J 21/00. US7592290 B2. 07/04/2005. 22/09/2009.

SUN, D.; LI, X.; JI, S.; CAO, L. Effect of O_2 and H_2O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*, Amsterdam, v. 19, n. 4, p. 369-374, 2010.

WEILAND, P. Biogas production: current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, New York, v. 85, n. 4, p. 849-860, 2010.

YADVIKA; SANTOSH; SREEKRISHNAN, T. R.; KOHLI, S.; RANA, V. Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques – a review. *Bioresource Technology*, Oxon, v. 95, n. 1, p. 1-10, 2004.

ZHAI, X.; DING, S.; LIU, Z.; JIN, Y.; CHENG, Y. Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. *International Journal of Hydrogen Energy*, Oxford, v. 36, n. 1, p. 482-489, 2011.

ZHU, Q.; ZHAO, X.; DENG, Y. Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Journal of Natural Gas Chemistry*, Dalian, v. 13, n. 4, p. 191-203, 2004.

Circular Técnica, 13



Ministério da
Agricultura, Pecuária
e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Agroenergia
Endereço: Parque Estação Biológica - PqEB s/n,
Brasília, DF
Fone: (61) 3448-4246
Fax: (61) 3448-1589
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
Versão eletrônica (2014)

Comitê de publicações

Presidente: Marcia Mitiko Onoyama.
Secretária-Executiva: Lorena Costa Garcia.
Membros: Betânia Ferraz Quirino, Diogo Keiji Nakai,
Eduardo Fernandes Formighieri, Felipe B. P. Carvalho,
João Ricardo M. Almeida, Larissa Andreani Carvalho,
Maria Iara Pereira Machado, Silvia Belém Gonçalves.

Expediente

Supervisão editorial: Marcia Mitiko Onoyama.
Revisão de texto: Emerson Léo Schultz e Itânia
Pinheiro Soares.
Editoração eletrônica: Maria Goreti Braga dos Santos.
Normalização bibliográfica: Maria Iara Pereira Machado.