



Produção de Combustíveis Líquidos a partir de Biogás e Biometano

Nota Técnica



CIBIOGAS
ENERGIAS RENOVÁVEIS



UNITED NATIONS
INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION



GLOBAL ENVIRONMENT FACILITY
INVESTING IN OUR PLANET

MINISTÉRIO DO
DESENVOLVIMENTO REGIONAL

MINISTÉRIO DO
MEIO AMBIENTE

MINISTÉRIO DE
MINAS E ENERGIA

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES





Parceiros do Projeto



Parceiros nesta Atividade



Comitê Diretor do Projeto



UNITED NATIONS
INDUSTRIAL DEVELOPMENT ORGANIZATION



GLOBAL ENVIRONMENT FACILITY
INVESTING IN OUR PLANET

MINISTÉRIO DO
DESENVOLVIMENTO REGIONAL

MINISTÉRIO DO
MEIO AMBIENTE

MINISTÉRIO DE
MINAS E ENERGIA

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



www.gefbiogas.org.br

This project/program is funded by the Global Environment Facility

Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil)



Este documento está sob a licença Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License. Citações ao material deste documento devem ser da seguinte forma:

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO INDUSTRIAL; CENTRO INTERNACIONAL DE ENERGIAS RENOVÁVEIS. **Produção de combustíveis líquidos a partir de biogás e biometano**: nota técnica. Brasília: MCTI, 2022. *E-book*. (Projeto Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira: GEF Biogás Brasil).

COMITÊ DIRETOR DO PROJETO

Fundo Global para o Meio Ambiente
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações
Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Ministério de Minas e Energia
Ministério do Meio Ambiente
Ministério do Desenvolvimento Regional
Centro Internacional de Energias Renováveis
Itaipu Binacional

PARCEIROS DO PROJETO

Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
Associação Brasileira do Biogás
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FICHA TÉCNICA

Nome do produto:

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano – Nota Técnica

Componente Output e Outcome:

1.2 / 1.2.2

Publicado pelas entidades:

Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações - MCTI
Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial - UNIDO
Centro Internacional de Energias Renováveis - CIBiogás

Entidade(s) diretamente envolvida(s):

Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás)

Autoria e Coautoria:

Alexia Coelho Vieira – UNIDO/CIBiogás
Aline Scarpetta – CIBiogás
Maiara Fernanda Garcia – CIBiogás
Paulo Cremonez – UNIDO

Revisão técnica:

Franciele Natividade – CIBiogás
Karina Navarro - CIBiogás

Coordenação:

Felipe Souza Marques – UNIDO/CIBiogás
Rafael Menezes – MCTI

Editoração:

Nicole Mattiello

Data da publicação: Foz do Iguaçu, agosto, 2022

O68p Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial.

Produção de combustíveis líquidos a partir de biogás e biometano: nota técnica / Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial ; Centro Internacional de Energias Renováveis. – Brasília: Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações, 2022.

33 p.:il. – (GEF Biogás Brasil)

ISBN: 978-65-87432-65-6

1. Combustível líquido. 2. Biogás. 3. Biometano. I. Vieira, Alexia Coelho. II. Scarpetta, Aline. III. Garcia, Maiara Fernanda. IV. Cremonez, Paulo. V. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. VI. UNIDO. VII. Centro Internacional de Energias Renováveis. VIII. Título. IX. Série.

CDU 662.767.2



APRESENTAÇÃO

O Projeto “Aplicações do Biogás na Agroindústria Brasileira” (GEF Biogás Brasil) reúne o esforço coletivo de organismos internacionais, setor privado, entidades setoriais e do Governo Federal em prol da diversificação da matriz energética do país por meio do biogás.

O Projeto é liderado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), implementado pela Organização das Nações Unidas para o Desenvolvimento Industrial (UNIDO), financiado pelo Fundo Global para o Meio Ambiente (GEF), e conta com o Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) como principal entidade executora.

O objetivo do Projeto é reduzir a emissão de gases de efeito estufa, fortalecendo as cadeias de valor e inovação tecnológica ligadas à produção de biogás. Por meio de ações concretas, o Projeto amplia a oferta de energia e combustível no Brasil a partir da geração de biogás e biometano, fortalecendo as cadeias nacionais de fornecimento de tecnologia no setor e facilitando investimentos.

O biogás é uma fonte renovável de energia elétrica, energia térmica e combustível. Seu processamento também resulta em biofertilizantes de alta qualidade para uso agrícola. A gestão sustentável dos resíduos orgânicos provenientes da agroindústria e de ambientes urbanos por meio da produção de biogás traz um diferencial competitivo para a economia brasileira. Desenvolver a cadeia de valor do biogás significa investir em uma economia circular envolvendo inovação e novas oportunidades de negócios. Indústrias de equipamentos e serviços, concessionárias de energia e gás, produtores rurais e administrações municipais estão entre os beneficiários do Projeto, que conta com US \$7,828,000 em investimentos diretos.

Com abordagem inicial na Região Sul e no Distrito Federal, o Projeto gera impactos positivos para todo o país. As atividades do Projeto incluem a atuação direta junto a empresas, cooperativas e entidades da governança do biogás para implementar acordos de cooperação, fazer análises de mercado, desenvolver modelos de negócio inovadores e atrair investimentos nacionais e internacionais.

O Projeto também investe diretamente na otimização de plantas de biogás mais eficientes, seguras e com modelos replicáveis, entregando ao mercado exemplos práticos de sucesso operacional. Além disso, o Projeto desenvolve ferramentas digitais e atividades de capacitação que atualizam e dinamizam o setor, facilitando o desenvolvimento de projetos executivos de biogás. Em paralelo, especialistas do Projeto desenvolvem estudos técnicos com dados inéditos que apoiam o avanço de políticas públicas favoráveis ao biogás. Dessa forma, o Projeto entrega para o mercado brasileiro mais competitividade, fomentando o biogás como um grande catalizador de novas oportunidades.

Sumário

Resumo/Abstract.....	06
Impactos.....	07
1. Introdução.....	07
2. Biogás: Origem e Potencial	08
3. Rotas tecnológicas para a produção de combustíveis líquidos a partir do biogás	9
3.1 Rotas de reforma para o biogás e o biometano	10
3.1.1 Reforma a Vapor (RV)	11
3.1.2 Reforma a Seco (RS)	12
3.1.3 Bi-Reforma	14
3.1.4 Tri-Reforma.....	15
3.2 Processos de conversão pós-reforma.....	16
4. Combustíveis líquidos obtidos a partir do biogás e biometano.....	18
4.1 Bioquerosene de Aviação (BioQAV).....	19
4.2 Diesel.....	20
4.3 Gasolina.....	20
4.4 Metanol.....	21
4.5 Biometano Liquefeito.....	22
5. Análise das rotas tecnológicas de reforma para o biogás e biometano.....	23
6. Desafios e oportunidades.....	26
Referências.....	28

Resumo/Abstract

PORTUGUÊS

O biogás é um recurso energético valioso para a diversificação da matriz energética renovável brasileira, devido a ampla disponibilidade de substratos disponíveis em todo o território do país e pela versatilidade de aplicações, como a geração de energia elétrica, térmica e mobilidade, através da produção de biometano. Recentemente, o avanço da pauta climática colocou em destaque a ameaça da predominância dos combustíveis fósseis no setor de transportes, abrindo espaço no mercado para o desenvolvimento de combustíveis limpos advindos de fontes renováveis e com reduzida pegada de carbono. Este cenário é uma excelente oportunidade para o setor do biogás introduzir uma quarta rota de aproveitamento energético desse recurso renovável, representado pela introdução das tecnologias de reforma catalítica e síntese de Fischer-Tropsch em sua cadeia de produção, visando ampliar o seu portfólio de produtos aos "combustíveis verdes" como a gasolina verde, diesel verde, bioquerosene de aviação, biometanol, entre outros combustíveis avançados que irão contribuir para a descarbonização da matriz energética brasileira. Além do impacto direto na substituição de combustíveis, o biogás está conectado com agendas de sustentabilidade regionais, onde os energéticos são produzidos e consumidos regionalmente, reduzindo custos ambientais de transporte e logística.

Palavras-chave: Reforma catalítica, Fischer-Tropsch, Hidrocarbonetos renováveis

ENGLISH

Biogas is a valuable energy resource to promote the diversification of the Brazilian renewable energy matrix, due to the wide availability of substrates throughout the country and the versatility of applications, such as the generation of electric energy, thermal energy, and mobility, through the production of biomethane. Recently, the advance of the climate agenda has highlighted the threat of the predominance of fossil fuels in the transport sector, opening space in the market for the development of clean fuels from renewable sources with a reduced carbon footprint. This scenario is an excellent opportunity for the biogas sector to introduce the fourth route of energy use of this renewable resource, represented by the introduction of catalytic reform and Fischer-Tropsch synthesis in its production chain, aiming to expand its product portfolio to "green fuels" such as green gasoline, green diesel, aviation biokerosene, biomethanol, among other advanced fuels that will contribute to the decarbonization of the Brazilian energy matrix. In addition to the direct impact on fuel substitution, biogas is connected with regional sustainability agendas, where energy sources are produced and consumed regionally, reducing environmental costs of transport and logistics.

Keywords: Catalytic Reforming, Fischer-Tropsch, Renewable Hydrocarbons

Impactos

A utilização do biogás para a produção de combustíveis avançados e outros produtos químicos é um tópico em desenvolvimento no mundo todo e, portanto, os processos envolvidos encontram-se em um nível inicial de maturidade tecnológica. Todavia, a demanda urgente por combustíveis alternativos e a alta disponibilidade de recursos renováveis no território brasileiro criam um ambiente favorável para acelerar o desenvolvimento técnico e econômico de tais tecnologias no Brasil. Espera-se com esta publicação, subsidiar o setor do biogás e a comunidade científica-acadêmica com informações atualizadas sobre os processos que visam a conversão do biogás e do biometano para a produção de diversos combustíveis líquidos utilizados no setor de transportes, focando nas tecnologias de reforma catalítica e síntese de Fischer-Tropsch.

Espera-se ainda com esta publicação apresentar a oportunidade de diversificação de produtos que poderá ser valiosa para o fortalecimento da cadeia do biogás e a consolidação deste energético como uma importante fonte de energia de diversos tipos no Brasil. Assim, será apresentado alguns dos principais combustíveis que podem ser obtidos a partir do biogás, evidenciando a sua importância econômica e estratégica para o país.

1. Introdução

A conferência das partes, COP-26, da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima, delimitou compromissos climáticos ambiciosos para a redução das emissões globais de gases do efeito estufa (GEE). Uma das grandes novidades da edição foi a inclusão da proposta para a redução das emissões globais de metano (CH_4) em 30% até 2030. A busca por neutralidade climática por meio da mitigação das emissões de dióxido de carbono (CO_2) e CH_4 , estimula o uso das tecnologias de biodigestão como instrumento de descarbonização da economia.

Atualmente, o biogás oriundo da digestão anaeróbia vem ganhando espaço na matriz energética brasileira, transformando resíduos orgânicos em energia elétrica, térmica e biometano. Recentemente, as oportunidades para o biogás estão se expandindo para a produção de combustíveis líquidos avançados de grande relevância para a economia, tais como o diesel, a gasolina e o querosene de aviação. Isso é possível a partir da integração e adaptação de processos consolidados na indústria petroquímica para as condições do biogás, promovendo a atualização dos processos e utilizando matéria-prima renovável. Essa estratégia faz parte de um setor emergente, o “Power to X” (PtX).

O conceito PtX propõe o desenvolvimento de tecnologias para a produção de combustíveis e compostos químicos utilizando energia e matérias-primas renováveis e com balanço neutro (ou até mesmo negativo) de carbono. Trata-se de uma estratégia disruptiva que permitirá a redução da utilização de combustíveis fósseis em setores econômicos com alta intensidade de emissões, como a aviação, transporte marítimo, além das indústrias química, siderúrgica e cimentícia.

No Brasil, a ampliação das políticas de incentivo à produção e ao uso de fontes alternativas de energia e combustíveis, como o “*RenovaBio*” e o programa “*Combustíveis do Futuro*”, além do atual desenvolvimento do setor de biogás, criam um cenário favorável para a construção da cadeia “*Power to X*” em torno do biogás e biometano. Um dos fatores que tornam estes recursos atrativos é a possibilidade de converter gases do efeito estufa em uma variedade de produtos renováveis, contribuindo para a retirada de carbono da atmosfera e reduzindo a pegada de carbono do setor de transportes.

2. Biogás: Origem e Potencial

A rota de digestão anaeróbia (DA) além de uma estratégia para o tratamento de resíduos orgânicos, também é tida como uma tecnologia que auxiliará a redução da dependência por combustíveis fósseis e, conseqüentemente, fornecerá energia com reduzido impacto ambiental (SCHIEVANO et al., 2009). A obtenção de combustíveis produzidos de forma descentralizada e *in loco* eleva o interesse no desenvolvimento de pesquisas e tecnologias voltadas ao aproveitamento energético dos produtos do processo de biodigestão (CREMONEZ et al., 2021).

O biogás *in natura* produzido no processo de DA pode ser considerado um vetor energético composto por teores consideráveis de metano (50 - 75%) e dióxido de carbono (25 - 50%), além de baixas concentrações de outros gases como sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃) e siloxanos (BARBERA et al., 2019). Sua composição e conseqüentes propriedades delimitam suas possíveis destinações energéticas. A distribuição das aplicações do biogás no Brasil é apresentada na Figura 1.

A utilização do biogás para a produção de energia elétrica é dominante, mas, recentemente, o interesse em torno do biometano, obtido a partir da purificação do biogás, vêm se expandido principalmente por se tratar de uma opção renovável de um combustível veicular. Além do biometano, o biogás é um potencial vetor energético para a produção de outros tipos de combustíveis utilizados no setor de transportes, que mundialmente é o maior emissor de CO₂. No Brasil, no período pré-pandêmico, em 2019, o setor de transportes foi responsável pela emissão de 196,5 MtCO_{2e}, e é o maior responsável pela emissão de GEE no setor de energia (47%) (OBSERVATÓRIO DO CLIMA, 2020).

O biogás pode se tornar um grande aliado na mitigação dos gases do efeito estufa a partir da incorporação de tecnologias “*Power-to-X*” em sua cadeia produtiva. Os processos *PtX* visam estabelecer novas rotas para produção de combustíveis líquidos utilizando fontes renováveis, como o biogás e o biometano, o que irá fortalecer ainda mais o papel desses valiosos recursos dentro do setor de mobilidade. Dentro do conceito *PtX*, o metano e o dióxido de carbono podem ser convertidos em combustíveis líquidos por meio da integração dos processos de reforma catalítica e da reação de Fischer-Tropsch.

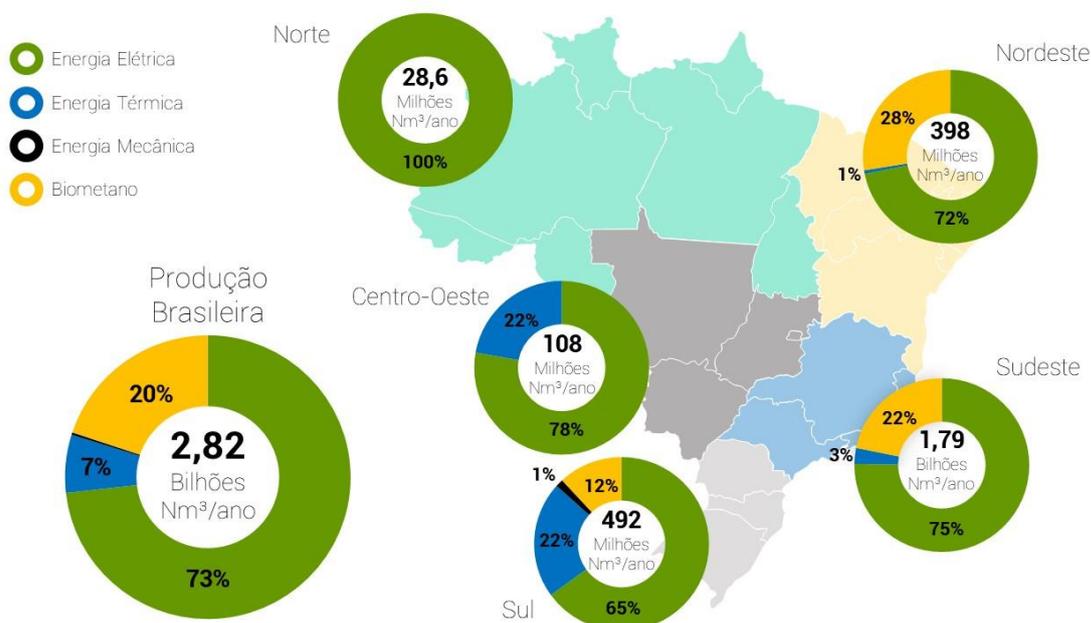


Figura 1. Distribuição das aplicações do biogás no Brasil em 2021.

A tecnologia de reforma catalítica a vapor é uma rota consolidada na indústria petroquímica, e visa a conversão do gás natural em gás de síntese, também conhecido como *syngas*, uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). O gás de síntese pode ser diretamente aplicado na produção de energia elétrica e térmica, ou ser utilizado como precursor de produtos com alto valor agregado e ampla diversidade de aplicações, tais como combustíveis e compostos químicos.

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) refere-se coletivamente a processos para a conversão de gás de síntese em óleo cru sintético (syncrude). O nome homenageia os inventores, os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch, e até hoje é uma das reações industriais mais relevantes para a produção de combustíveis líquidos e químicos. As instalações industriais de Fischer-Tropsch atualmente convertem, em sua maioria, carvão em combustíveis líquidos, *Coal-to-liquid* (CTL), ou gás natural em combustíveis líquidos, *Gas-to-Liquid* (GTL), no entanto é cada vez mais discutida a conversão de biomassa e resíduos em combustíveis líquidos por meio da síntese FT (DE KLERK, 2011).

A reforma catalítica aliada ao processo de Fischer-Tropsch é capaz de converter o biogás e o biometano em combustíveis e compostos químicos importantes para a economia como a gasolina, o diesel, o metanol, o querosene e a nafta. Processos catalíticos como esses, que são amplamente utilizados para valorizar o gás natural, podem ser adaptados para o análogo, biometano, e até mesmo para as condições do biogás, que por sua vez possui uma composição mais rica em dióxido de carbono (CO_2).

3. Rotas tecnológicas para a produção de combustíveis líquidos a partir do biogás

A composição química variada do biogás viabiliza múltiplas rotas tecnológicas que proporcionam o seu completo aproveitamento, seja ele de cunho energético ou industrial. Para tanto, diversas tecnologias vêm sendo desenvolvidas e/ou aprimoradas com o objetivo de fornecer ao mercado meios mais eficientes para a remoção de contaminantes e de gases traços que compõem o biogás, visando ampliar sua gama de aplicações.

Há duas rotas tecnológicas possíveis para valorização do biogás, tendo em vista a produção de combustíveis líquidos. Uma delas, já desenvolvida, é a purificação do biogás para obtenção de biometano. Esse processo pode ocorrer a partir de diferentes tecnologias de separação de gases, com base nos princípios de absorção, adsorção, filtração e criogenia. O biometano, por sua vez, pode ser liquefeito e transformado em um combustível líquido análogo ao GNL. Outra possível rota é através da reforma catalítica, processo ainda em desenvolvimento para o biogás, que permite o aproveitamento do biogás tratado – ou seja, após a remoção de impurezas e contaminantes – ou do biogás purificado a biometano, dando ênfase a produção do gás de síntese.

O grande interesse por esses processos se dá na possibilidade de valorização do CO_2 e do CH_4 , dois gases precursores do efeito estufa e presentes no biogás, que podem ser empregados na geração de diversos combustíveis líquidos com balanço neutro de carbono e com alto valor agregado. A Figura 2 apresenta as duas possibilidades de rota para produção de combustíveis líquidos renováveis, a primeira relacionada a reforma catalítica do biogás e a segunda relacionada aos processos de purificação do biogás e liquefação do biometano.

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

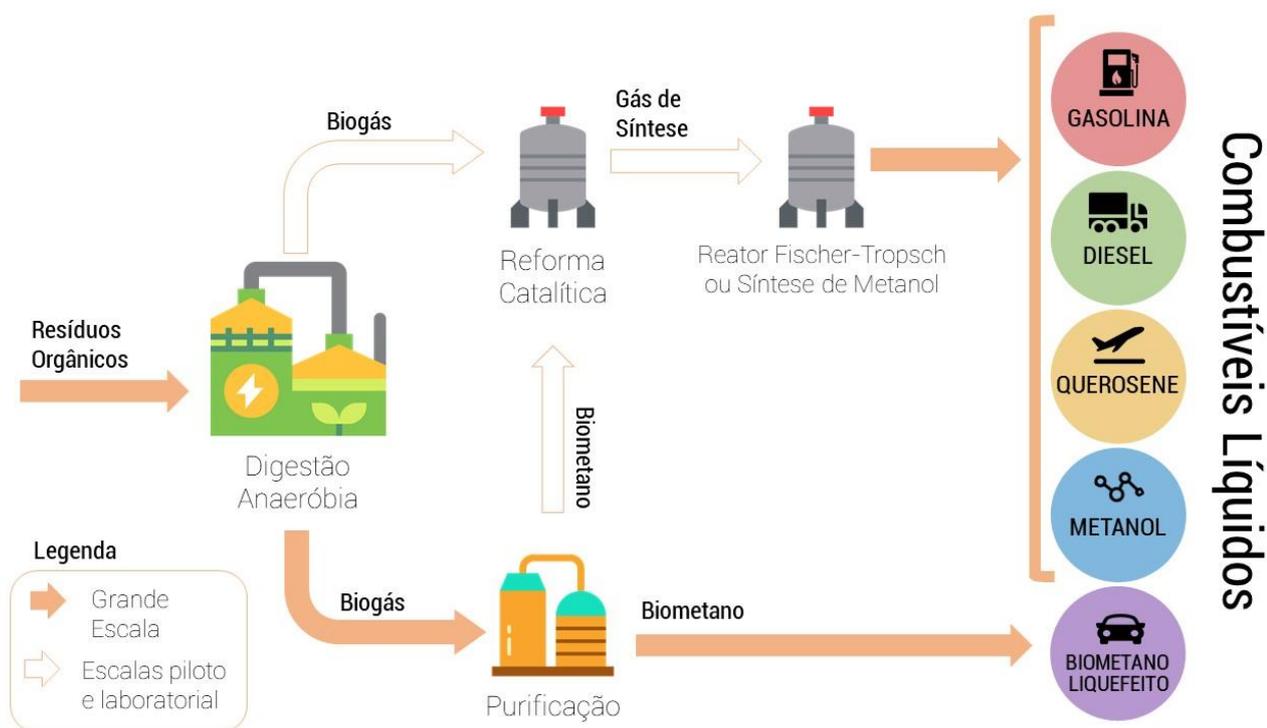


Figura 2. Potenciais rotas tecnológicas para a valorização do biogás.

3.1 Rotas de reforma para o biogás e o biometano

Como já comentado em seções anteriores, a tecnologia de reforma catalítica a vapor é uma rota já consolidada para a transformação do gás natural em gás de síntese, versátil precursor para a produção de hidrocarbonetos. A composição variada e o alto teor de dióxido de carbono do biogás abrem espaço para o desenvolvimento de outros tipos de reforma, criando um novo mercado para o setor e consolidando o biogás como alternativa de recurso renovável para a produção de combustíveis.

As subseções a seguir descreverão as principais características operacionais, configurações e rendimentos das principais rotas de reforma catalítica para a produção de gás de síntese aplicáveis ao biogás e ao biometano, sendo elas:

- I. Reforma a Vapor (RV)
- II. Reforma a Seco (RS)
- III. Bi-reforma
- IV. Tri-reforma

Estes quatro processos possuem características operacionais distintas que influenciam a viabilidade técnica e econômica e, principalmente, a composição do gás de síntese produzido. Para a produção de combustíveis líquidos, a razão H_2/CO do gás de síntese é um fator determinante na seletividade das reações e está conectada com o tipo de combustível que será favorecido ao final do processo.

Após discutir as rotas de reforma, serão apresentados dois processos utilizados para a conversão do gás de síntese em combustíveis líquidos, sendo eles os processos de Fischer-Tropsch e de síntese de metanol.

3.1.1 Reforma a Vapor (RV)

A reforma a vapor do gás natural é considerada uma das principais e mais difundidas técnicas para produção de gás de síntese rico em hidrogênio. Essa tecnologia vem ganhando ainda mais atenção pela possibilidade do aproveitamento do biogás e do biometano na geração de produtos químicos de alto valor agregado. A reação tradicional da RV (Equação 1) é endotérmica e requer elevadas temperaturas para que seja favorecida. A reação converte o metano (CH₄) e água (em estado vapor) em um gás de síntese com alta concentração de hidrogênio, podendo apresentar teor de H₂ superior aos 70% (MORTENSEN e DYBKJÆR, 2015; ALVES et al., 2013).



Industrialmente, o leito reacional para o processo baseia-se em tubos (com diâmetro variando entre 7-16 cm e comprimento de até 12 m), preenchidos com catalisadores e mantidos dentro de fornos específicos. Dependendo da configuração do sistema, os reformadores podem contar com até 400 tubos reacionais. O fluxo de calor radial adotado varia entre 45-80 kW/m². De modo geral, catalisadores a base de níquel são os mais empregados por suas propriedades mecânicas, satisfatórios rendimentos e custo acessível (PANTOLEONTOS et al., 2012; GHOUSE e ADAMS, 2013).

Com relação às condições de processo, Chouhan et al. (2021) reportam o emprego de baixas pressões (1 - 5 bar) em ensaios experimentais e pressões elevadas (25 - 36,5 bar) em reformadores operados em escala industrial (visando-se processar grandes volumes de alimentação de gás). As proporções de vapor de água para metano empregados no processo variam 1 a 5. Além disso, as temperaturas reacionais normalmente compreendem faixa entre 500 -900 °C. A partir da Tabela 1, podem ser visualizados alguns trabalhos que reportam condições e rendimentos de produtos para sistemas de reforma a vapor do biogás e do metano enriquecido.

Conforme mencionado anteriormente, o processo de reforma a vapor é adequado principalmente a conversão do metano, considerando a reação principal do processo. A aplicação da tecnologia ao biogás também pode ser realizada, no entanto, menores rendimentos são esperados para esse processo, visto que, diferentemente do gás natural, o biogás possui uma concentração mais elevada de CO₂. Chouhan et al. (2021) reportam rendimentos entre 0,29 - 0,61 mols de hidrogênio em sistemas de reforma alimentados com biogás de composições variando entre razões CH₄/CO₂ de 40/60 até 80/20. Avraam et al. (2010) afirmam que a razão entre H₂/CO obtido para o gás de síntese depende fortemente da concentração relativa de CO₂ na alimentação do reformador. Os autores relatam que a elevação na razão CH₄/CO₂ de 0,5 para 2,5 decorre em elevação nas razões entre H₂/CO que podem chegar até 4. Trabalhos em escala industrial citados na Tabela 1 apresentam corrente de entrada composta por concentrações de metano muito superiores às de dióxido de carbono.

Nesse sentido, técnicas de reforma combinadas, que permitem a conversão do dióxido de carbono presente no biogás juntamente com o metano, podem ser empregadas visando elevar a eficiência da reforma a vapor. Tais processos (Bi-reforma e Tri-reforma) serão descritos nas seções a seguir.

Tabela 1. Parâmetros operacionais, proporções entre reagente e produtos de sistemas de reforma a vapor

Trabalho	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Razão H ₂ O/CH ₄	Razão CH ₄ /CO ₂	Resultados – Gás de síntese	Escala
Avraam et al. (2010)	620-800	1	3 a 5	0,5 a 2,5	1,5-4 (Razão H ₂ /CO)	laboratorial
Pantoleonos et al. (2012)	520	25,7	3,356	17,73	64,5-65,4% para o rendimento de H ₂ (base seca)	industrial
Ghouse e Adams (2013)	520	28,1	3,335	26,29	64,5-70,6% para o rendimento de H ₂ (base seca)	industrial
Lulianelli et al. (2015)	380-450	2	3 a 4	diferentes razões	até 70% para o rendimento de H ₂	laboratorial
Cipiti et al. (2016)	700-900	1	1 a 5	60/40	1,75 - 3,90 (Razão H ₂ /CO)	laboratorial

*Composição do gás de síntese produzidos na reforma

3.1.2 Reforma a Seco (RS)

A Reforma a Seco (RS) ocorre quando o CO₂ reage com o CH₄ ocorrendo a produção de CO e H₂ (Equação 2). A técnica é considerada atraente do ponto de vista ambiental, pois consome dois gases que contribuem significativamente para o efeito estufa. Os benefícios ambientais podem ser ainda maiores se a fonte de energia utilizada na conversão dos gases for advinda de rotas renováveis (ALVES et al., 2013).

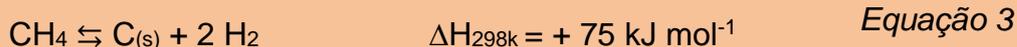
O processo catalítico é endotérmico, portanto, ocorre sob condições de temperaturas extremamente elevadas para que se obtenha equilíbrio na formação do gás de síntese (PAKHARE e SPIVEY, 2014). Com relação aos parâmetros operacionais de processo, observam-se temperaturas reacionais variando entre 650 - 850 °C, sob pressão atmosférica e razão CH₄/CO₂ entre 1 e 2.

O desenvolvimento de catalisadores eficientes e estáveis é um dos focos principais das pesquisas relacionadas aos processos de reforma catalítica do biogás. Metais como o Ródio (Rh), Rutênio (Ru) e a Platina (Pt) podem ser considerados mais ativos, no entanto, apresentam elevado custo e disponibilidade limitada. Desse modo, a aplicação do processo com catalisadores à base de Níquel (Ni) tem se mostrado atraente, apesar de sua maior susceptibilidade à formação de coque (ZHAO et al., 2020).

Um dos pontos mais interessantes no emprego da técnica de reforma a seco para conversão catalítica do biogás é referente ao seu baixo requisito quanto ao teor de metano presente no biogás. Como evidenciado na Equação principal do processo (Equação 2) e com o respaldo de boa parte dos trabalhos anteriormente citados, proporções semelhantes entre metano e dióxido de carbono são ideais para que o processo ocorra com elevada eficiência. Pesquisas recentes comprovam elevada eficiência na conversão dos substratos em produtos, observando-se resultados superiores aos 95% obtidos nos trabalhos desenvolvidos por Aguiar et al. (2019) e Bach et al. (2019).



Apesar das oportunidades relacionadas a técnica de RS, problemas associados a reações secundárias, como a formação de coque (Equação 3), enquadram-se dentre os principais desafios para o avanço da tecnologia. A deposição do coque no leito dos reatores promove a inativação dos catalisadores e, por consequência, a redução na eficiência de conversão do biogás (ARBAG et al. 2015). Em resposta a essa problemática, diversas pesquisas relacionadas a regeneração e recuperação de catalisadores vem sendo desenvolvidas. O processo de regeneração pode ser realizado empregando-se oxigênio, dióxido de carbono ou água, podendo ocorrer no próprio leito do reator (BERNDT, 2016; RANJEKAR e YADAV, 2021).



A Tabela 2 reúne parâmetros técnicos de operação para pesquisas relacionadas a reforma a seco do biogás.

Tabela 2. Condições operacionais e razão de gás de síntese produzido via RS

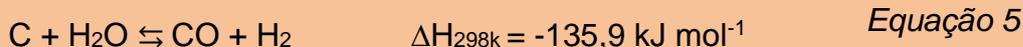
Trabalho	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Razão CH ₄ /CO ₂	Razão H ₂ /CO
Evans et al. (2014)	700-900	1	2	1
Arbag et al. (2015)	600-750	1	1	0,59 a 0,80
Yentekakis et al. (2015)	750	1	1 a 1,8	~1
Bian et al. (2016)	750	1	1	0,8
Kalai et al. (2018)	600-750	1	Diferentes razões	>0,8
Aguiar et al. (2019)	700-800	1	1	1
Bach et al. (2019)	650-750	1	1	0,3 a 1,7
Yentekakis et al. (2019)	750	1	1	1
Gao et al. (2020)	600-850	1	1	1

3.1.3 Bi-Reforma

Visando reduzir problemas associados a formação de coque na RS do biogás, diversos trabalhos buscaram combinar a reforma a seco com a reforma a vapor, denominando o processo como *Bi-reforma* ou *Reforma a vapor do Biogás* (ROY et al., 2018), que tem sua reação global representada pela Equação 4 (KUMAR et al., 2015), sendo ela o produto da soma das reações previamente descritas nas equações 1 e 2.



Uma das principais justificativas pelo emprego da tecnologia da bi-reforma se dá pela minimização dos depósitos de carbono por meio da presença de vapor de água na reação (Equação 5). Proporções ideais entre $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ normalmente se aproximam de 3/1/2, ao passo que, dependendo das características e composição do biogás, pode ser necessário o seu enriquecimento para obtenção de maiores concentrações de metano e maior eficiência do processo de reforma.



Na Tabela 3 são apresentados diversos artigos de literatura que realizaram a bi-reforma visando-se a produção do gás de síntese.

Tabela 3. Literatura sobre reforma a vapor do biogás (bi-reforma)

Trabalho	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Razão ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$)	Razão H_2/CO
Kim et al. (2015)	850	1	1,0/0,34/1,2	2
Li et al. (2015)	650-850	1	1,0/0,8/0,4	1
Park et al. (2015)	750-900	1	1,0/1,0/2,0	1,5 a 2,0
Singh et al. (2018)	800	1	1,0-3,0/1,0-2,0/2,0	2,1
Ren e Zhao (2019)	700	1	1,0/0,4/0,8	2,1
Rahmat et al. (2020)	700-800	1	1,0-2,0 (CH_4/CO_2)	2,6
Santos et al. (2020)	800	1	3,0/1,0/2,0	3

Com relação a literatura acerca da tecnologia, trabalhos têm-se demonstrado extremamente promissores para obtenção de outros produtos químicos, como o metanol (KUMAR et al., 2015). Apesar das vantagens referentes a redução nas formações de coque e inativação de catalisadores, alguns desafios tecnológicos são visualizados para o processo de bi-reforma. A primeira delas se relaciona a conversão das espécies químicas alimentadas, constatando-se reduzidas conversões para o CO_2 . Além disso, outro impasse se relaciona a necessidade de uma fonte externa de calor para o aquecimento prévio do vapor de água e do processo como um todo. Tal demanda pode reduzir significativamente a

eficiência energética global das plantas em que a tecnologia é empregada (VITA et al., 2014).

3.1.4 Tri-Reforma

Uma outra opção para a reforma do biogás, que passou a ser estudada com mais profundidade na última década, é a Tri-reforma. Esse processo se destaca pelo aproveitamento dos gases combustão de usinas elétricas que tinham os hidrocarbonetos como combustíveis base (SONG e PAN, 2004). O processo consiste basicamente na combinação da reforma a seco, reforma a vapor e uma nova etapa relacionada a oxidação parcial do metano, de forma conjunta e em um único processo. Algumas das reações preferenciais do processo já foram descritas nas sessões anteriores. Demais reações seguem relacionadas abaixo nas Equações 6 e 7 (VITA et al., 2014).

Assim como no caso da bi-reforma, essa tecnologia visa beneficiar o processo de reforma a seco em duas frentes: gerar gás de síntese em razões H₂/CO superiores e mitigar ou eliminar a deposição de coque nos catalisadores, elevando assim sua vida útil. A tri-reforma garante a geração de um gás de síntese com características interessantes para a posterior síntese Fischer-Tropsch e produção de hidrocarbonetos renováveis (SONG e PAN, 2004).



Considerando as equações químicas envolvidas no processo, o uso de uma quantidade apropriada de O₂ melhora a conversão de CH₄, além de compensar parte do consumo de energia e prevenir a formação de coque, sendo que esse componente é praticamente todo consumido no processo. Outro fator a se considerar refere-se ao equilíbrio das reações, ao elevar as razões de H₂O para CH₄, observa-se a elevação para o equilíbrio nas conversões de CH₄. Apesar disso, a presença e elevação nas razões de O₂ e H₂O podem reduzir as conversões de CO₂, já que estas espécies são mais reativas quimicamente (ZHAO et al., 2020). A Tabela 4 reúne diversos trabalhos dispostos em literatura que empregaram a rota da tri-reforma.

Tabela 4. Literatura sobre Tri-reforma do biogás

Trabalho	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Razão de entrada	Razão H ₂ /CO
Sun et al. (2010)	700-850	1	CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O (2/1/0,6/0,6)	-
Vita et al. (2014)	800-900	1	CH ₄ /CO ₂ (60/40); Razões O ₂ /CH ₄ (0,1); Razões H ₂ O/CH ₄ (0,3; 0,5; 0,7)	-
Singha et al. (2016)	600-800	1	CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O/He (5/1/1/2/18)	2
Zou et al. (2016)	600-850	-	CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O (1/0,39/0,16/0,3)	-

Trabalho	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Razão de entrada	Razão H ₂ /CO
Izquierdo et al. (2018)	800	1	H ₂ O/C (1); O/C (0,25)	-
Alipour-Dehkordi e Khamedi (2019)	827	20 bar	CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O (1/1,33/0,47/2,47)	1,2 a 2,0
Kim et al. (2019)	750	1	CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O (2,59/1/0,2/1) (2,2/1/0,2/1) (2/1/0,2/1) (1,76/1/0,2/1)	1,7
Kumar et al. (2020)	800	-	CH ₄ /CO ₂ /O ₂ /H ₂ O/N ₂ (1/0,23/0,07/0,46/0,28)	1,82 a 1,98

3.2 Processos de conversão pós-reforma

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) foi criada na primeira metade do século XX, na Alemanha, motivada pela necessidade de rotas alternativas de produção de combustíveis durante a Segunda Guerra Mundial. Até 1938, a Alemanha já contava com pelo menos nove fábricas instaladas e, mesmo com o fim da guerra, as constantes variações nos preços do barril de petróleo estimularam o setor, ao passo que o interesse pelo processo se intensificou com a instalação de diversas novas plantas (DRY, 2002).

O processo de Fischer-Tropsch é um conjunto de processos catalíticos que visa converter o gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos. (HU et al., 2012). O produto da reação de Fischer-Tropsch é o óleo cru sintético (syncrude), que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos com diferentes pesos moleculares que indica o tamanho da cadeia carbônica e, conseqüentemente, o tipo de combustível favorecido no processo. A junção de fatores como o tipo de catalisador e as condições específicas do processo (temperatura, pressão e composição do gás de síntese) determinam a distribuição geral de pesos moleculares nos produtos formados durante a reação FT.

A grande vantagem de utilizar um gás de síntese derivado do biogás no processo de FT, é que os produtos da reação serão desprovidos de metais pesados e compostos nitrogenados presentes nos combustíveis derivados do petróleo (BRANCACCIO, 2017; EPE 2019a).

Comercialmente, os reatores de síntese FT distribuem-se nas seguintes faixas de temperatura: próximas a 340 °C, empregando-se catalisadores a base de ferro (Fe) para a produção de gasolina e olefinas; próximas a 230 °C, empregando-se catalisadores a base de Fe ou Co para a produção de diesel e ceras de cadeia linear (DRY, 2004). Além da temperatura, três principais categorias conformacionais são observadas para reatores FT, sendo elas: leito fixo, leito fluido e slurry FT reactors (SIE e KRISHNA, 1999; HU et al., 2012).

Atualmente, a rota FT apresenta nível de maturidade tecnológica bem desenvolvida, sendo muito empregado na produção de combustíveis líquidos, como: o metanol, o etanol, a gasolina, o diesel e o querosene (IRIBARREN et al., 2013). Em concordância, Chen et al. (2021) afirmam que a Síntese FT é um processo catalítico exaustivamente investigado visando a conversão do gás de síntese, ao passo que catalisadores a base de ferro (Fe) e cobalto (Co) são os mais empregados.

No mundo atual, onde a disponibilidade de energia, a mobilidade humana e o transporte de mercadorias tornaram-se fatores críticos para o desenvolvimento econômico e social, os combustíveis líquidos produzidos pela síntese FT podem ser considerados de

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

suma importância. No Brasil, a indústria petroquímica é, em geral, direcionada principalmente para a produção de hidrocarbonetos como o diesel e a gasolina utilizados como combustíveis no setor de transportes fortemente pautado no modal rodoviário.

A Figura 3 traz dados da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) que indicam uma perspectiva para a produção nacional de hidrocarbonetos até o ano de 2031, evidenciando a produção preferencial para combustíveis como a gasolina, diesel e óleo combustível.

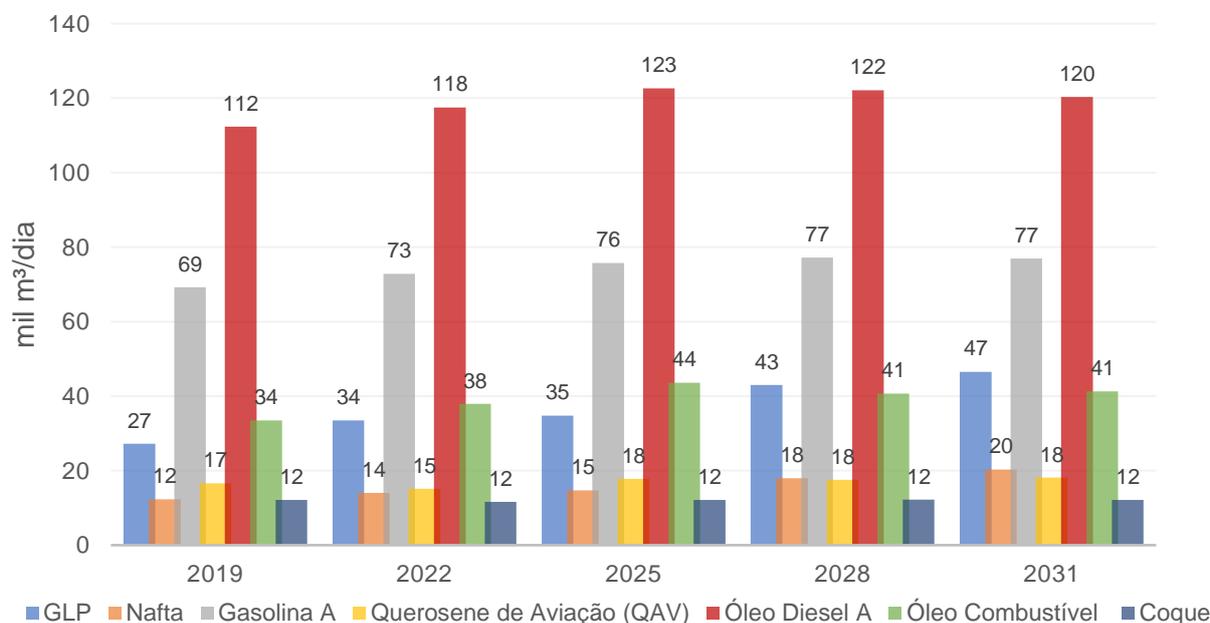
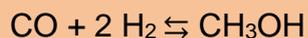


Figura 3. Perspectiva para a produção nacional dos principais hidrocarbonetos
Fonte: Adaptado de EPE, 2022.

Além da síntese de Fischer-Tropsch, o gás de síntese pode ser diretamente convertido em metanol a partir de uma etapa posterior de sua síntese catalítica onde a combinação do excesso de hidrogênio com monóxido de carbono reage para formar o álcool de baixo peso molecular (Equação 8). Como complemento, o dióxido de carbono presente residualmente no gás de síntese também pode reagir com o hidrogênio formando metanol e água. Alguns trabalhos relatam o processo de geração de gás de síntese e posterior produção de metanol como reforma de duas etapas (SILVA, 2016).



$$\Delta H_{298\text{K}, 50\text{bar}} = 90,7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Equação 8

O processo de produção de metanol a partir do gás de síntese foi inicialmente realizado pela Imperial Chemical Industries, ainda na década de 60, empregando-se um catalisador de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, com baixas pressões (5-10 bar) (OLAH et al., 2006). Catalisadores a base de Cu e ZnO são conhecidos como muito ativos nesta síntese. Com relação a condições operacionais empregadas atualmente na indústria, tem-se que os processos de produção de metanol são operados em pressões variando entre 50 e 100 bar, com temperaturas na faixa de 200 a 300 °C (SILVA SALES, 2013). Normalmente, baixas conversões são obtidas, ao passo que o metanol e a água são separados dos gases de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, sendo posteriormente reciclados em novos ciclos de reações (HERNÁNDEZ e MARTÍN, 2016; SPALLINA et al., 2019). A Tabela 5 reúne diversos trabalhos que estudaram o processo de Fischer-Tropsch na síntese de

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

hidrocarbonetos indicando condições operacionais mais relevantes empregadas nos ensaios.

Tabela 5. Literatura sobre síntese Fischer-Tropsch

Trabalho	Produto	H ₂ /CO	Catalisador	Pressão	Temperatura
Ciferno and Marano (2002)	Gasolina e Diesel	0.6	Fe	20-30 bar	200 – 300 °C
Farias et al. (2011)	Gases leves	1	Fe/K/SiO ₂	20 bar	270 °C
Farias et al. (2011)	Hidrocarbonetos de cadeia longa	1	Fe/K/SiO ₂	30 bar	240 °C
Ordonsky et al. (2017)	Olefinas leves	1	Bi/Fe/SiO ₂ , Pb/Fe/SiO ₂	5 bar	330 °C
Zhao et al. (2018)	Olefinas leves	2.7	Zn/Fe	20 bar	350 °C
Shahabuddin et al. (2020)	Parafinas de cadeia longa	2	Fe, Co	40-80 bar	200 - 240 °C
Silva Sales (2013)	Metanol	2	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	50 – 100 bar	200 - 300 °C

4. Combustíveis líquidos obtidos a partir do biogás e do biometano

A conversão do biogás e biometano em combustíveis líquidos é possível a partir da integração dos processos mencionados no capítulo anterior. A Figura 4 reúne de forma simplificada as possíveis rotas para a produção de combustíveis líquidos de grande interesse para o mercado brasileiro, tendo o biogás como matéria-prima.

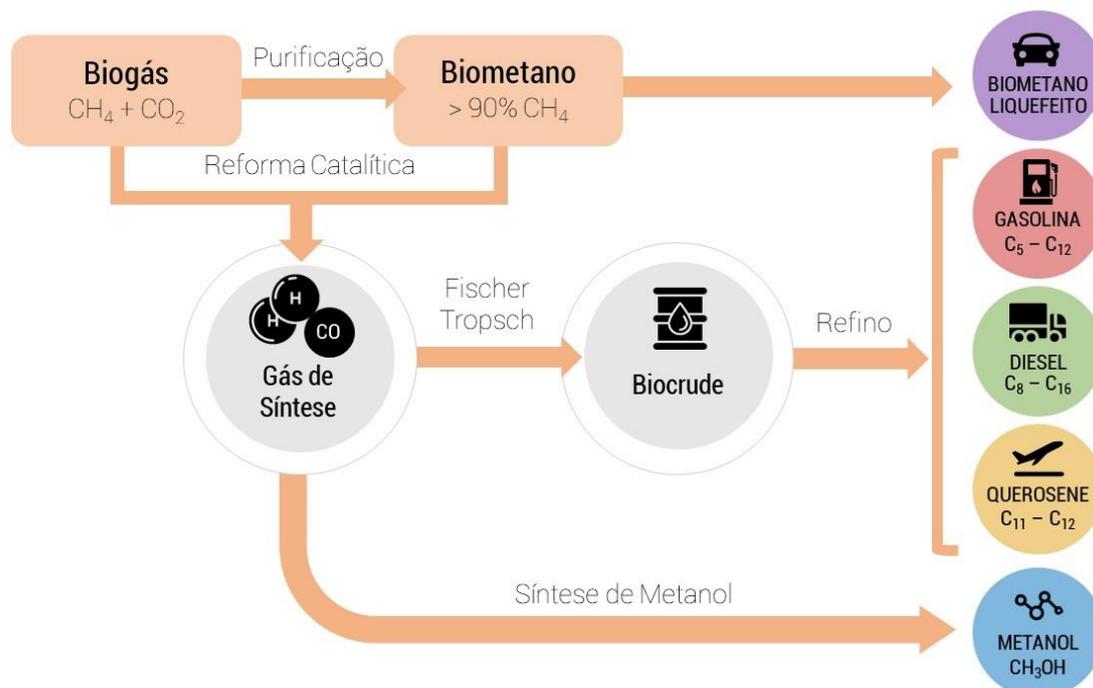


Figura 4. Combustíveis líquidos obtidos a partir do biogás e biometano

Os hidrocarbonetos mais usuais no setor de mobilidade, como a gasolina, diesel e querosene de aviação, são todos obtidos pela mesma rota tecnológica que integra a reforma catalítica do biogás ou biometano com a posterior conversão do gás de síntese em biocrude,

via reação de FT. A obtenção dos combustíveis de forma isolada é possível por meio de etapas de refino do biocrude.

O metanol possui uma rota tecnológica muito similar aos hidrocarbonetos, sendo necessária a produção do gás de síntese como produto intermediário, via reforma do biogás ou biometano. O processo subsequente de conversão do gás de síntese em biometanol é uma tecnologia catalítica já disponível no mercado. Deste modo, para ambos os processos, reação FT ou síntese do metanol, o desafio atual é estabelecer um processo de reforma que seja eficiente para as condições do biogás.

O biometano liquefeito também é um produto do biogás com promissora aplicabilidade como combustível automotivo. Ele possui uma rota tecnológica mais simplificada, composto apenas por processos de purificação já consolidados no mercado, como as tecnologias de absorção, adsorção e separação por membranas.

As próximas sessões trazem uma análise mercadológica para os combustíveis líquidos obtidos via FT, o metanol e o biometano liquefeito, apontando a importância desses combustíveis no mercado brasileiro e na construção de uma economia carbono neutra.

4.1 Bioquerosene de Aviação (BioQAV)

O querosene é um produto da síntese FT composto por hidrocarbonetos principalmente na faixa de C_{11} - C_{12} . Quase a totalidade do querosene tem uso na aviação, sendo conhecido como querosene de aviação (QAV). O Brasil é o maior consumidor de combustíveis de aviação da América Latina tendo, em 2019, atingindo uma produção de 6,9 bilhões de litros (ANP (d), 2021; ANP (e), 2020). No ano seguinte, em decorrência da pandemia de Covid-19, houve a redução drástica do número de voos das companhias aéreas e um significativo decréscimo de 49,20% no consumo de QAV, reduzindo a produção em 3,55 bilhões de litros (ANP (c), 2021).

O Brasil é um país com dimensões continentais, onde a aviação cumpre um importante papel de modal para o transporte estratégico de pessoas e cargas. Ao mesmo tempo, o setor possui uma significativa participação nas emissões de GEE, totalizando 17 milhões de toneladas de CO_{2eq} emitidos pela aviação civil comercial e privada, o que corresponde a 4% das emissões totais brasileiras (ANAC, 2019).

A redução das emissões de GEE tornou-se meta central na aviação civil mundial em decorrência da regulamentação lançada pela Organização Internacional de Aviação Civil (ICAO), denominada "Sistema de Compensação e Redução de Carbono para a Aviação Internacional" (CORSIA, em inglês). Neste tratado, desde 2020, as companhias aéreas são obrigadas a criar estratégias para cumprirem as metas de redução dos seus impactos ambientais em relação a emissão de GEE.

O sistema estabelecido pelo CORSIA engloba estratégias de compensação e redução. A compensação de emissões inclui as transações de compra e venda de créditos de carbono. Enquanto as estratégias de redução englobam ações, como a melhoria da eficiência das aeronaves, otimização da operação e dos planos de voo e, finalmente, o uso de combustíveis de aviação alternativos ou, "*Sustainable Aviation Fuels*" (SAF). De acordo com a ICAO, o uso de combustíveis carbono neutro, como o bioquerosene de aviação (BioQAV), é determinante para o cumprimento das metas do setor, entretanto eles ainda precisam atingir melhores níveis de desenvolvimento e maturidade tecnológica.

A condição ideal para que combustíveis renováveis se tornem atrativos para a aviação é que ele seja "*drop-in*", ou seja, que ele mantenha as propriedades físicas e químicas semelhantes aos seus análogos fósseis, permitindo o seu uso sem necessidade de modificação nas aeronaves. A produção de BioQAV a partir do biogás ou do biometano se enquadra nesta categoria, uma vez que o gás de síntese produzido a partir da reforma

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

catalítica do biogás assemelha-se ao obtido do gás natural, tendo potencial para produzir um querosene muito semelhante ao QAV fóssil.

A produção de BioQAV a partir do biogás também é considerada uma solução estratégica para a distribuição de combustíveis em aeródromos localizados em regiões com logística desafiadora. A biodigestão de resíduos orgânicos gerados regionalmente pela agroindústria, por exemplo, é uma rica fonte geradora de biogás e de biometano que permitirá a produção descentralizada de BioQAV para atender mercados locais.

4.2 Diesel

O óleo diesel é composto por hidrocarbonetos na faixa de $C_8 - C_{16}$. Esse composto é aplicado principalmente como combustível em motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica. No território brasileiro vários tipos de diesel são ofertados no mercado para atender às diversas aplicações, sendo eles: Óleo diesel (S10 e S500) de uso rodoviário, Óleo diesel S1800 de uso não rodoviário, Óleo diesel marítimo DMA/DMB. Além desses tipos, o óleo diesel é classificado como “óleo diesel A” se não houver adição de biodiesel, e o “óleo diesel B” refere-se ao óleo diesel com adição de biodiesel na proporção definida pela legislação (ANP (a), 2021).

Em 2020, mesmo com a emergência sanitária do Covid-19, a comercialização de óleo diesel B se manteve estável, com aumento de 0,30%, totalizando 57,47 bilhões de litros (ANP (a), 2021). Esse comportamento reflete a importância do óleo diesel B no transporte de cargas no país e a relevância do modal rodoviário na matriz de transportes nacional.

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir da transesterificação de óleos e gorduras. A introdução do biodiesel na matriz energética e obrigatoriedade da sua mistura ao diesel fóssil teve início com o artigo 2º da Lei nº 11.097/2005. Atualmente, o percentual da mistura de biodiesel ao óleo diesel A é de 12,0% e sua especificação é estabelecida pela Resolução ANP nº 45, de 25 de agosto de 2014.

Em 2020, foram comercializados 6,6 bilhões de biodiesel, assim como o óleo diesel, mesmo na crise sanitária, houve um crescimento de 11,47% em relação a 2019, devido ao aumento da mistura obrigatória ao óleo diesel – em março, o teor de biodiesel no diesel aumentou de 11% para 12%, conforme estabelecido na Resolução nº 16/2018 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) (ANP (a), 2021).

Recentemente, vêm emergindo um novo combustível renovável destinado aos motores ciclo diesel, denominado *diesel verde*. A resolução nº 842/2021 da ANP, estabeleceu as especificações para o biocombustível, delimitando sua produção a partir das seguintes rotas: hidrotreamento de óleos e gorduras (animais e vegetais); gás de síntese advindo da conversão da biomassa; fermentação de carboidratos; oligomerização de etanol ou isobutanol; e hidrotermólise catalítica de óleo vegetal.

Por se tratar de um combustível “drop-in”, o diesel verde pode ser usado em motores a diesel com menores limitações apresentadas pelo biodiesel, além de contribuir para a redução entre 50% e 90% das emissões de gases de efeito estufa em relação ao diesel fóssil (IBP, 2021). A perspectiva prevê para os próximos anos a mistura comercial de blends de biodiesel, diesel verde e diesel petroquímico.

4.3 Gasolina

A gasolina é composta por hidrocarbonetos na faixa de $C_5 - C_{12}$. No Brasil, a demanda da gasolina é focada para o abastecimento da frota de veículos leves que operam no ciclo Otto. Em 2019, a demanda de combustíveis para esses veículos foi de 54,6 bilhões de litros de gasolina equivalente. De acordo com a perspectiva feita pela Empresa de Pesquisa

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

Energética (EPE), a frota nacional de veículos leves deverá atingir a marca de 47,6 milhões de unidades em 2030, com taxa de crescimento de 2,1% a.a. Esse cenário elevará a demanda de combustíveis do ciclo Otto a 60,2 bilhões de litros de gasolina equivalente (EPE, 2020).

Em 2020, a demanda de gasolina C, com 27% de etanol anidro, foi de 35,82 bilhões de litros. Esse valor representou uma queda de 6,13% no consumo deste combustível, sendo essa uma consequência da pandemia de Covid-19. Em 2020, a produção de gasolina A (pura) correspondeu a 24,4% da produção total de derivados energéticos do petróleo, totalizando aproximadamente 23 bilhões de litros (ANP (a), 2021). Estima-se que, em 2030, o volume deste combustível atinja 27,3 bilhões de litros, para o cenário de crescimento médio, valor próximo ao ocorrido em 2018 e 2019 (EPE, 2020).

As refinarias são as maiores responsáveis pela produção de gasolina A no país que atualmente conta com quinze refinarias que produzem esse tipo de produto. O maior volume de produção se localiza na região Sudeste (61,8%) e, em 2020, a Replan (SP) foi a refinaria que mais produziu gasolina A (20,1% do total deste produto). No mesmo ano, a importação de gasolina A totalizou 2,8 bilhões de litros, o que representa 14% do volume total de importações de derivados energéticos e apresentou um dispêndio ao país de US\$ 1,2 bilhão (ANP (a), 2021).

Esse cenário evidencia duas fragilidades no mercado brasileiro da gasolina. A primeira é a concentração da produção nacional na região sudeste, o que torna oneroso o transporte da gasolina para as outras regiões de um país com dimensões continentais como é o caso do Brasil. A segunda fragilidade é o expressivo volume de gasolina importado que nos coloca à mercê das flutuações cambiais. Neste contexto, a produção de gasolina renovável a partir do biogás emerge como uma oportunidade para a descentralização da produção e permite a interiorização do acesso deste combustível.

4.4 Metanol

O metanol (CH_3OH) é um dos quatro produtos básicos para a indústria química — ao lado de etileno, propileno e amônia — atuando como um importante solvente, utilizado para a fabricação de diversos produtos químicos, sendo que a maior parte da demanda mundial é centrada para a produção de formaldeído. Diferentemente do resto do mundo, no Brasil os maiores mercados consumidores do álcool são a indústria de fabricação de resinas (44%) e a indústria de produção de biodiesel (42%) (BNDES, 2020).

Nos últimos 15 anos, a produção de biodiesel no nosso país saltou de zero para 6 bilhões de litros anuais (ANP (f), 2020). Enquanto isso, a produção nacional de metanol foi descontinuada em 2016 e desde então, o Brasil tornou-se dependente do mercado externo para o fornecimento do principal insumo para a produção de biodiesel, importando cerca de 1,2 milhão de toneladas anualmente (COMEX STAT, 2021).

A implementação de políticas e programas de estímulo para a produção de biocombustíveis, como a “*RenovaBio*” e o “*Combustível do Futuro*”, tendem a aquecer a indústria do biodiesel no Brasil o que implicará em um progressivo aumento da demanda por metanol no país, conforme ilustrado na Figura 5.

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

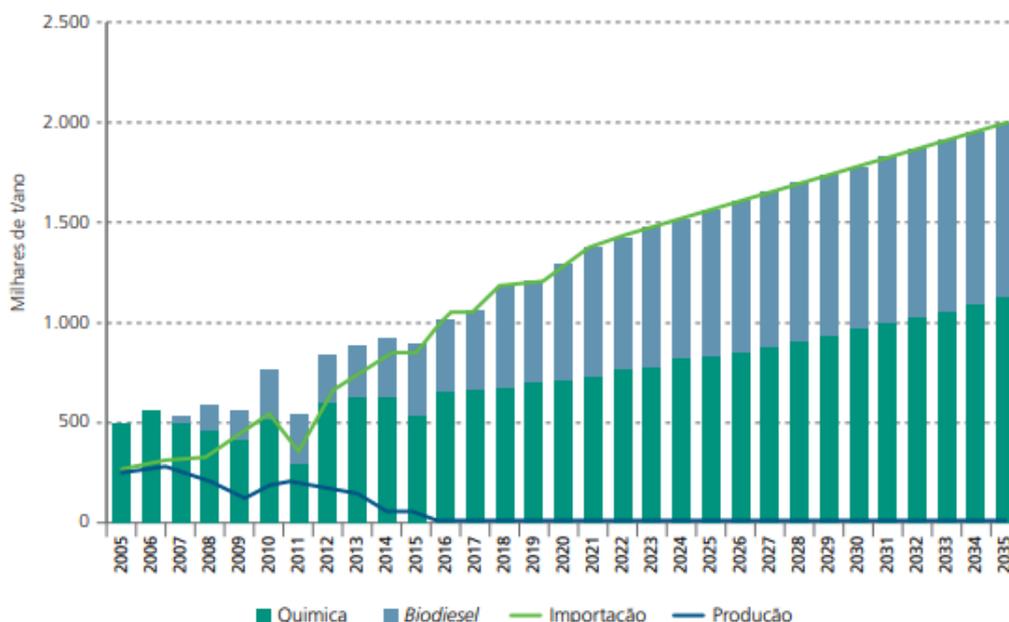


Figura 5. Projeção da demanda de metanol.

Fonte: BNDES, 2020.

Deste modo, dada a relevância do metanol para o setor de combustíveis, torna-se necessária a consolidação de estratégias que assegurem o fornecimento deste insumo para garantir a segurança da expansão do biodiesel. Além disso, deve-se abrir espaço para novas rotas tecnológicas que priorizem o uso de recursos renováveis para a produção do chamado biometanol. De acordo com o *Methanol Institute*, quando comparado com combustíveis fósseis, o biometanol pode reduzir de 65% a 95% as emissões de carbono. Entretanto, a sua expansão ainda é travada pelo seu elevado custo de produção quando comparado ao metanol derivado de fontes fósseis, como o gás natural e carvão (IRENA, 2021).

4.5 Biometano liquefeito

O biometano é tido como alternativa para o gás natural liquefeito (GNL). A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), regulamenta os requisitos para que o biogás possa ser comercializado como biometano, sendo essencial que o gás contenha no mínimo 90% de metano em sua composição. Para que essa condição seja alcançada, processos de purificação são aplicados, visando a remoção do CO₂ do biogás (ANP (b), 2020).

O metano, seja advindo do biogás purificado (biometano) ou do gás natural, apresenta em condições normais de temperatura e pressão, densidade de energia de apenas 0,11% da gasolina (FEROLDI, 2017). Visando elevar a densidade energética do gás, o biometano comprimido (Bio-GNC) pode ser obtido e armazenado pela compressão do gás sob pressões superiores aos 200 bar. Enquanto o biometano liquefeito (Bio-GNL) é produzido em condições extremas de temperatura (-163 °C). O consumo de energia é de aproximadamente 1 kWh/Nm³ de biometano ou 10% do teor de energia produzido do biogás. O armazenamento é realizado posteriormente em acumuladores de baixa pressão (GIZ, 2016).

Além dos benefícios ambientais e sociais, o uso do biometano fortalece o mercado nacional, já que o gás é produzido localmente, e não é influenciado pelas oscilações cambiais e variações severas de preços, ao contrário dos combustíveis convencionais. Assim, o uso de um combustível de preços mais estáveis, como o biometano, garante maior

segurança aos mercados que englobam os custos de transporte em suas atividades mercantis.

A tendência do biometano é se consolidar cada vez mais na matriz de transportes brasileira como um combustível sustentável e de baixo carbono. Na Europa, o biometano já é visualizado como uma interessante opção para o setor rodoviário de longa distância e marítimo, nesses casos específicos o uso de bio-GNL pode demonstrar-se mais econômico do que o próprio diesel (GONÇALVES e LEÃO, 2020). Gustafsson e Svensson (2021) reportam o desenvolvimento de diversos motores de ônibus e caminhões para propulsão a metano de fabricantes como Daimler, Iveco, Scania e Volvo Trucks. De forma paralela, uma infraestrutura para abastecimento com esse combustível vem sendo desenvolvida.

Apesar de suprir problemas relacionados a densidade energética, a produção ainda implica em elevado gasto energético e físico, devido as etapas de pré-tratamento de resíduos, digestão anaeróbia, purificação do biogás e liquefação do biometano (QYYUM et al., 2020). Criar mecanismos para o investimento em empreendimentos de pequeno porte configura-se como uma grande oportunidade para avanço das fronteiras do conhecimento, desenvolvimento de tecnologias e aprimoramento de processos para ampliar a viabilidade dos projetos de biometano liquefeito em escala comercial.

Como alternativa, diversos estudos têm buscado desenvolver e otimizar tecnologias de armazenamento por adsorção de metano empregando-se os mais diversos adsorventes, principalmente o carvão ativado (LOZANO-CASTELLO et al., 2002; FEROLDI et al., 2017). Nesse sentido, o desenvolvimento de pesquisas visando aumentar a competitividade das tecnologias relacionadas ao setor é fator fundamental para difusão do uso do biometano como combustível veicular e marítimo.

5. Análise das rotas tecnológicas de reforma para o biogás e o biometano

Conforme já reportado na seção 2, grande parte das rotas tecnológicas estudadas para o aproveitamento do biogás visando a formação de combustíveis líquidos, encontram-se em fase de *scale-up*, com estudos reportados principalmente em escalas laboratorial e piloto, e em sua grande maioria realizados fora do Brasil.

A Tabela 5 delimita qualitativamente os aspectos de maior relevância acerca das tecnologias de reforma levantadas como opções tecnológicas viáveis para produção do gás de síntese a partir do biogás.

Tabela 5. Avaliação de fatores relevantes para as rotas de reforma do biogás

Parâmetros/Técnica	Reforma a Vapor	Reforma a Seco	Bi-Reforma	Tri-Reforma
Literatura Disponível	Alto	Alto	Baixo	Baixo
Gasto Energético	Alto	Alto	Médio	Médio/Baixo
Conversão de CO ₂	Não há	Alto	Baixo	Médio
Razão Biogás (CH ₄ /CO ₂)*	Alto teor de metano	1/1	2/1-3/1	2/1-3/1
Formação de Coque	Baixo	Alto	Médio/Baixo	Médio/Baixo
Razão Gás de Síntese (H ₂ /CO)*	2/1 ou superior	1/1	2/1	2/1

Resistência à H ₂ S	Baixa	Baixa	Baixa	Baixa
--------------------------------	-------	-------	-------	-------

*Razões médias que variam de acordo com a literatura.

De acordo com as informações levantadas, tem-se que a reforma a seco e reforma a vapor são tecnologias amplamente estudadas, com parâmetros de processo bem definidos, reações primárias e secundárias conhecidas e uma vasta gama de catalisadores testados. De modo geral, a técnica de reforma a vapor apresenta interessante nível de maturidade industrial e comercial, apesar de sua aplicação para o biogás ainda ser restrita e pouco conhecida. Já as tecnologias de Bi-reforma e Tri-reforma são decorrentes da combinação desses e outros processos (como a oxidação parcial do metano), suas bibliografias são mais recentes, com pesquisas que normalmente decorrem da adaptação de processos, sistemas e catalisadores já estudados anteriormente.

Apesar do vasto conhecimento sobre a tecnologia de reforma a seco, sua aplicabilidade em escalas piloto e industrial ainda é inédita no Brasil, e há poucos registros de aplicações no âmbito internacional, diferentemente dos cases relacionados à reforma a vapor. Isso ocorre, porque a reforma a vapor é amplamente empregada na conversão do metano do gás natural para produção de H₂ e biopolímeros, apresentando rápida cinética de reação e diversos benefícios econômicos (JUNG et al., 2021).

O consumo energético aplicado a cada rota de reforma pode variar de acordo com diversos fatores específicos, como nível tecnológico, escala da planta e otimização de parâmetros operacionais. De forma geral, por envolver a presença de reações exotérmicas, o processo de Tri-reforma apresenta menor consumo de energia. Esse método foi introduzido como uma alternativa na redução dos elevados gastos energéticos das tecnologias anteriormente desenvolvidas (reforma a seco principalmente), estima-se que a tri-reforma consome em média 45,8% menos do que a reforma a seco do biogás e 19,7% menos energia do que a reforma a vapor (SINGHA et al., 2016; ZAIN e MOHAMED, 2018; ZHAO et al., 2019). Por outro lado, um dos grandes problemas associados ao processo de tri-reforma está relacionada a formação de *hotspots* devido a condição exotérmica das reações de oxidação do metano, decorrendo em possíveis riscos de explosões e de sinterização dos catalisadores, o que pode levar à obstrução do leito catalítico (KHADEMI et al., 2021; DWIVEDI et al., 2021). Esses riscos, quando associados ao baixo conhecimento sobre a aplicação da tecnologia em larga escala podem inviabilizar sua escolha como uma opção viável para o presente projeto.

Sobre a razão entre CH₄/CO₂, para a reforma a seco, boa parte dos trabalhos indica a utilização de um biogás em iguais proporções entre CH₄ e CO₂, o que é facilmente obtido em biodigestores rurais e agroindustriais, não necessitando de etapas de enriquecimento além daquelas que visam remover a umidade e o H₂S. Já com relação a reforma a vapor, reações com o CO₂ são inexistentes ou secundárias, sendo a tecnologia aplicada particularmente ao biometano ou gás natural. Para bi-reforma e tri-reforma, boa parte dos trabalhos encontrados empregaram biogás com maiores proporções de CH₄ frente ao CO₂, requerendo um possível enriquecimento do biogás *in natura* para melhor aproveitamento das reações (quando o biogás utilizado é pobre em metano).

De forma complementar a análise da composição do biogás ideal para aplicação de cada tecnologia descrita, relacionam-se as conversões dos reagentes e seletividade dos principais catalisadores empregados. Nesse quesito, todos os processos apresentam elevadas conversões para o CH₄, alcançando valores muito próximos aos 100% de conversão. Para conversão do CO₂, a ordem decrescente de eficiência é reforma a seco > tri-reforma > bi-reforma > reforma a vapor (de modo geral, a reforma a vapor desconsidera a conversão do CO₂). Um ponto para explicação de tal condição pode decorrer da maior

reatividade do CH_4 frente ao CO_2 nos outros processos. Outro fator importante relacionado a seletividade dos catalisadores é que, a reforma a seco apresenta uma menor quantidade de reações envolvidas no processo, permitindo maior especificidade do catalisador e, conseqüentemente, maiores rendimentos.

A busca por catalisadores versáteis, que permitam elevado desempenho tanto em processos de reforma a seco quanto de reforma a vapor e de oxidação parcial, tem se intensificado e é alvo de estudos em universidades e centros de pesquisa, no entanto, pouco se sabe sobre o escalonamento desses compostos.

Para o item de desativação dos catalisadores pela formação de coque, entende-se que o desenvolvimento de tecnologias combinadas de bi-reforma e tri-reforma surgiram para conter esse grande impasse ocorrido em maiores proporções na reforma a seco. Boa parte dos trabalhos relacionados à tecnologia seca relatam a deposição de coque e perda de eficiência dos catalisadores sob longos períodos de operação contínua. Por outro lado, avanços recentes demonstram técnicas extremamente eficientes para regeneração de catalisadores, proporcionando catalisadores com atividades muito próximas das originalmente obtidas. Ranjekar e Yadav (2021) citam a regeneração por oxidação, tanto *ex-situ*, quanto *in-situ*. Para tal, diversos agentes gaseificantes de baixo custo, podem ser empregados, com oxigênio, hidrogênio, dióxido de carbono e ar sintético.

Com relação a razão H_2/CO do gás de síntese gerado no processo, a reforma a seco gera um gás de síntese com razão próxima a 1, processos de bi-reforma e tri-reforma geram gases com razões próximas a 2 e a reforma a vapor permite a geração de um gás de síntese com elevadas concentrações de H_2 . A razão de concentração dos componentes do gás de síntese é um importante fator na escolha do processo subsequente de processamento desse gás. Com base nesse aspecto, a escolha de uma tecnologia pode ser baseada em razões ideais para obtenção de determinado produto de interesse. Ainda cabe ressaltar que processos pós-reforma podem ser empregados na adequação da razão desejada de H_2/CO do gás de síntese.

O H_2S é corrosivo em meio gasoso, tendo seu potencial elevado ainda mais em meio aquoso, causando danos aos equipamentos em que entra em contato, principalmente aos grupos motogeradores (ANGHEBEN, 2017). Com relação às características do biogás empregado nos processos de reforma, considera-se que o H_2S apresenta impactos de iguais proporções para todos os processos de reforma, sendo indicada sua total remoção antes da conversão do biogás. Mesmo que alguns trabalhos indiquem resistência dos catalisadores a certas concentrações do ácido, etapas subsequentes de aproveitamento do gás de síntese também demandam teores extremamente baixos do contaminante (<1 ppm).

Examinando a complexidade da planta, para todos os quatro sistemas de reforma as condições de temperaturas e pressões são similares, as operações ocorrem sob condições de pressão atmosférica para todos os casos estudados e temperaturas na faixa de 600°C a 850°C , indicando complexidade reduzida. Cabe-se ressaltar que um dos maiores gargalos técnicos dos processos de reforma rodeiam a produção, uso e regeneração dos catalisadores, sendo minimizados em processos mais simples como a reforma a vapor e reforma a seco. Ainda, quando comparados os quatro sistemas, entende-se que a necessidade de aparatos voltados à correção estequiométrica e de vaporização/condensação de água podem ser fatores que elevam os custos de implementação e operação de plantas de bi e tri reformas e devem ser levados em consideração durante a tomada de decisão.

Sobre considerações econômicas, Hernández e Martín (2019) avaliaram o processo de tri-reforma como mais rentável diante de outras configurações da reforma catalítica. Enquanto o processo de reforma a seco garante maior aproveitamento do CO_2 , um passivo ambiental altamente disponível.

Em relação a competitividade comercial, todas as rotas de reforma do biogás compartilham da necessidade de otimização das tecnologias e abertura de novos mercados que estimulem a adoção de processos sustentáveis, valorizando o impacto positivo que esses empreendimentos causam na dimensão socioambiental.

6. Desafios e Oportunidades

A presente seção visa pontuar os principais desafios tecnológicos colocados aqui como oportunidades para o desenvolvimento de pesquisas, aprimoramento de tecnologias e abertura de mercado para os próximos anos.

Escalonamento de plantas: Muitos são os casos de sucesso relacionados à implementação e operação de plantas de reforma catalítica pelo mundo, entretanto poucos são os relatos nacionais de estudo e aprimoramento dessas tecnologias, especialmente quando se trata da técnica aplicada ao biogás. O desenvolvimento, adaptação e configuração de equipamentos e reatores em escala piloto e industrial é fundamental para o avanço da reforma do biogás no Brasil e o conhecimento da sua viabilidade econômica e técnica aplicado em larga escala. O CIBiogás prevê a implantação de uma unidade piloto para produção de gás de síntese e metanol a partir da reforma a seco do biogás para os próximos anos. Tal projeto visa contribuir para o escalonamento da tecnologia a nível nacional, além de solucionar diversos desafios relacionados ao uso do biogás *in natura*.

Desenvolvimento de catalisadores: Uma ampla literatura traz diversas opções de catalisadores com elevada seletividade e eficiência, apesar disso, grande parte dos trabalhos indicam que a produção desses catalisadores ainda é feita em proporções extremamente limitadas e com uso de técnicas onerosas e complexas. Considerando que os catalisadores são componentes fundamentais para eficiência do processo, o foco em pesquisa e desenvolvimento visando a produção de catalisadores eficientes, de baixo custo e que viabilizem a escalabilidade da produção é de extrema importância para o avanço do setor.

Razão H₂:CO: Determinadas condições operacionais ou catalisadores empregados nos processos de reforma podem levar a produção de um gás de síntese que não apresente razões H₂:CO adequadas aos processos subsequentes de produção de combustíveis líquidos, normalmente pelas baixas concentrações de hidrogênio obtidas. Para solução desse desafio, algumas oportunidades são consideradas, como: (1) adição de hidrogênio verde ou renovável; (2) adição de um reator WGS (*Water gas shift*) pós-reforma, onde cada molécula de CO é convertida em CO₂ quando em contato com o vapor de água produzindo H₂ adicional; (3) uso de membranas para remoção de parte do CO. Assim como para as técnicas de reforma, os sistemas mencionados necessitam de amplo investimento em pesquisa e desenvolvimento para elevar o seu nível de maturidade tecnológica.

Biogás *in natura*: A maior parte dos estudos dos processos de reforma aplicadas ao biogás foram feitas em escala laboratorial, empregando misturas sintéticas que simulam a composição do biogás. Deste modo, é desconhecido o comportamento e impactos da utilização do biogás *in natura* sob reatores e catalisadores do processo. Apesar de alguns estudos publicados descreverem o efeito prejudicial do contaminante H₂S no biogás sobre a reforma do biogás, pesquisas sobre o efeito de traços de amônia, umidade e siloxanos ainda são desconhecidos, mesmo que aplicados em pequenas escalas. Tal cenário reforça a necessidade de investimentos em pesquisas associadas ao setor do biogás.

Investimentos em P&D+I: Estamos diante de uma oportunidade única de obter combustíveis líquidos renováveis em escala industrial a partir da transformação de toneladas de resíduos orgânicos disponíveis em todo território nacional que, atualmente, são grandes passivos ambientais. A contribuição deste tipo de empreendimento se estende para a abertura de novos mercados pautados na economia verde, que visam oferecer maior

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

segurança operacional e acesso à energia firme e renovável em todo o país. Apesar do grande potencial de contribuição econômica e socioambiental, o uso de tecnologias relacionadas à conversão do biogás e do biometano em combustíveis líquidos ainda é incipiente no Brasil. Neste sentido, o investimento em P&D+I configura-se como uma forte estratégia na construção de uma economia competitiva focada em processos, produtos e serviços sustentáveis e carbono neutro, por meio da geração de conhecimento e da formação de uma rede de parcerias e conhecimentos técnicos.

Desafios de mercado: A preocupação com as alterações climáticas está mudando os rumos do mercado mundial que está cada vez mais orientado para soluções em prol de um consumo sustentável e carbono neutro. O movimento de transição energética é peça central no processo de descarbonização da economia, cujo principal desafio é a introdução de fontes renováveis de energia em mercados desenvolvidos em torno dos combustíveis fósseis. A ampliação de estudos de mercado para os combustíveis renováveis provenientes do biogás fornecerá suporte e visão estratégica para a criação de novos mercados, apoiados em subsídios e políticas que reconheçam o impacto socioambiental desses combustíveis como uma valiosa vantagem econômica e competitiva.

REFERÊNCIAS

ANAC. **Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas da Aviação Civil: 2019**. Agência Nacional de Aviação Civil – Brasília: ANAC, 2019.

ANP (a). **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2021**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Rio de Janeiro: ANP, 2021.

ANP (b). **Biometano**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Rio de Janeiro: ANP, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biometano>>. Acesso em: 08 dez. 2021.

ANP (c). **Comercialização de combustíveis em 2020 teve queda de 5,97% na comparação com 2019 devido à pandemia**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/comercializacao-de-combustiveis-em-2020-teve-queda-de-5-97-na-comparacao-com-2019-devido-a-pandemia> Acesso em: 15 dez. 2021.

ANP (d). **Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Combustíveis de Aviação**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - Rio de Janeiro: ANP, 2021. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-dinamicos-do-abastecimento/painel-dinamico-do-mercado-brasileiro-de-combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em: 15 dez. 2021.

ANP (e). **Combustíveis de Aviação**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Rio de Janeiro: ANP, 2020. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/combustiveis-de-aviacao>>. Acesso em: 16 dez. 2021.

ANP (f). **Produção de biodiesel (metros cúbicos) 2005-2021**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Rio de Janeiro: ANP, 2020.

AGUIAR, M.; CAZULA, B. B.; COLPINI, L. M. S.; BORBA, C. E.; DA SILVA, F. A.; NORONHA, F. B.; ALVES, H. J. Si-MCM-41 obtained from different sources of silica and its application as support for nickel catalysts used in dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 60, p. 32003-32018, 2019.

ALIPOUR-DEHKORDI, A.; KHAMEDI, M. H. Use of a micro-porous membrane multi-tubular fixed-bed reactor for tri-reforming of methane to syngas: CO₂, H₂O or O₂ side-feeding. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 60, p. 32066-32079, 2019.

ALVES, H. J.; BLEY JR., C. B.; NIKLEVICZ, R. R.; FRIGO, E. P.; SATO FRIGO, M.; COIMBRA-ARAÚJO, C. H. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-5225, 2013.

ARBAG, H.; YASYERLI, S.; YASYERLI, N.; DOGU, G.; DOGU, T.; ČRNIVEC, O.; PINTAR, A. Coke Minimization during Conversion of Biogas to Syngas by Bimetallic Tungsten–Nickel Incorporated Mesoporous Alumina Synthesized by the One-Pot Route. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 54, n. 8, p. 2290–2301, 2015.

AVRAAM D. G.; HALKIDES, T. I.; LIGURAS, D. K.; BERKETIDOU, O. A.; GOULA, M. A. An experimental and theoretical approach for the biogas steam reforming reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 18, p. 9818-9827, 2010.

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

BACH, V. R.; CAMARGO, A. C.; SOUZA, T. L.; CARDOZO-FILHO, L.; ALVES, H. J. Dry reforming of methane over Ni/MgO–Al₂O₃ catalysts: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 8, p. 5252-5263, 2020.

BARBERA, E.; et al. From biogas to biomethane: A process simulation-based techno-economic comparison of different upgrading technologies in the Italian context. **Renewable Energy**, v. 135, p. 663-673, 2019.

BIAN, Z.; Suryawinata, I. Y.; KAWI, S. Highly carbon resistant multicore-shell catalyst derived from Ni-Mg phyllosilicate nanotubes@silica for dry reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 195, p. 1-8, 2016.

BNDES. Gás para o desenvolvimento. **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social** – Rio de Janeiro : BNDES, 2020.

CHEN, Y.; WEI, J.; DUYAR, M. S.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y.; LIU, J. Catalisadores à base de carbono para síntese Fischer-Tropsch. **Chem. Soc. Rev.**, v. 50, p. 2337-2366, 2021.

CHOUHAN, K.; K.; SINHA, S.; KUMAR, S.; KUMAR, S. Simulation of steam reforming of biogas in an industrial reformer for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 53, p. 26809-26824, 2021.

CIBIOGÁS. **BiogásMap**. Centro Internacional de Energias Renováveis - CIBIOGÁS. 2021a. Disponível em: <<https://mapbiogas.cibiogas.org/>>. Acesso em: 15/12/2021.

CIFERNO, J.P., MARANO, J.J. Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production. **U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory**, 2002.

CIPITÌ, F.; BARBERA, O.; BRIGUGLIO, N.; GIACOPPO, G.; ITALIANO, C.; VITA, A. Design of a biogas steam reforming reactor: A modelling and experimental approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 27, p. 11577-11583, 2016.

COMEX STAT. Exportação e Importação Geral. Base de dados do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços, Governo Federal, 2021. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>

CREMONEZ, P. A.; TELEKEN, J. G.; MEIER, T. R. W.; ALVES, H. J. Two-Stage anaerobic digestion in agroindustrial waste treatment: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 281, 111854, 2021.

Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ). Biometano como combustível veicular. Probiogás; organizadores, Ministério das Cidades, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ); autor, Uwe Becher. - Brasília, DF: Ministério das Cidades, 2016.

DIETERICH, V.; BUTTLER, A.; HANEL, A.; SPLIETHOFF, H.; FENDT, S. Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review. **Energy Environ. Sci.**, v. 13, p. 3207-3252, 2020.

DRY, M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3-4, p. 227-241, 2002.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer–Tropsch process. **Appl. Catal. A**, v. 276, p. 1–3, 2004.

Produção de Combustíveis Líquidos a partir do Biogás e Biometano

DWIVEDI, A.; GUDI, R.; BISWAS, P. An improved water electrolysis and oxy-fuel combustion coupled tri-reforming process for methanol production and CO₂ valorization. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 1, 105041, 2021.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Plano Decenal de Expansão de Energia 2031 – Capítulo VI: Abastecimento de derivados de petróleo. Empresa de Pesquisa Energética – Rio de Janeiro: EPE, 2022.

Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Cenários de Oferta e Demanda do Ciclo Otto: 2021 – 2030. Empresa de Pesquisa Energética – Rio de Janeiro: EPE, 2020.

EVANS, S. E.; STANIFORTH, J. Z.; DARTON, R. J.; ORMEROD M. A nickel doped perovskite catalyst for reforming methane rich biogas with minimal carbon deposition. **Green Chemistry**, v. 16, p. 4587-4594, 2014.

FARIAS, F.E.M., RABELO NETO, R.C., BALDANZA, M.A.S., SCHMAL, M., FERNANDES, F.A.N. Effect of K promoter on the structure and catalytic behavior of supported iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. **Braz. J. Chem. Eng.** 28, 495-504, 2011.

FEROLDI, M. **Armazenamento de biogás purificado (biometano) na forma adsorvida utilizando carvão ativado**. 2017. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia na Agricultura) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel-PR.

GAO, Y.; JIANG, J.; MENG, Y.; AIHEMAITI, A.; JU, T.; CHEN, X.; YAN, F. A novel nickel catalyst supported on activated coal fly ash for syngas production via biogas dry reforming. **Renewable Energy**, v. 149, p. 786-793, 2020.

GHOUSE, J. H.; ADAMS, T. A.; A multi-scale dynamic two-dimensional heterogeneous model for catalytic steam methane reforming reactors. **Int J Hydrogen Energy**, v. 38, p. 9984-9999, 2013.

GONÇALVES, H.; LEÃO, T. P. **Fórum Energias Renováveis em Portugal 2020**. Lisboa-PT: Edição LNEG, 2020.

HERNÁNDEZ, B.; MARTÍN, M. Optimal Process Operation for Biogas Reforming to Methanol: Effects of Dry Reforming and Biogas Composition. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 55, n. 23, p. 6677–6685, 2016.

HERNÁNDEZ, B.; MARTÍN, M. Optimization of Biogas to Syngas via Combined Super-Dry and Tri-Reforming. Analysis of Fischer-Tropsch Fuels Production. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 46, p. 193-198, 2019.

HIGMAN, C. GSTC Syngas Database: 2017 Update. Gasification & Syngas Technologies Conference. Colorado Springs, 17th October 2017.

HU, J.; YU, F.; LU, Y. Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. **Catalysts**, v. 2, n. 2, p. 303-326, 2012.

Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás (IBP). O que é diesel verde ou diesel renovável? Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás – Rio de Janeiro: IBP, 2021. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/noticias/o-que-e-diesel-verde-ou-diesel-renovavel/>. Acesso em: 16 dez 2021

International Renewable Energy Agency (IRENA); Methanol Institute. Innovation Outlook – Renewable Methanol. International Renewable Energy Agency (IRENA), Abu Dhabi: 2021.

IRIBARREN, D.; SUSMOZAS, A.; DUFOUR, J. Life-cycle assessment of Fischer–Tropsch products from biosyngas. **Renewable Energy**, v. 59, p. 229-236, 2013.

IZQUIERDO, U.; GARCÍA-GARCÍA, I.; GUTIERREZ, A. M.; ARRAIBI, J. R.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; ARIAS, P. L. Catalyst Deactivation and Regeneration Processes in Biogas Tri-Reforming Process. The Effect of Hydrogen Sulfide Addition. **Catalysts**, v. 8, n. 12, p. 1-19, 2018.

JUNG, S.; LEE, J.; MOON, D. H.; KIM, K.-H.; KOWN, E. E. Upgrading biogas into syngas through dry reforming. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 143, 110949, 2021.

KALAI, D. Y.; STANGELAND, K.; JIN, Y.; TUCHO, W. M.; YU, Z. Biogas dry reforming for syngas production on La promoted hydrotalcite-derived Ni catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 42, p. 19438-19450, 2018.

KHADEMI, M. H.; ALIPOUR-DEHKORDI, A.; TABESH, M. Optimal design of methane tri-reforming reactor to produce proper syngas for Fischer-Tropsch and methanol synthesis processes: A comparative analysis between different side-feeding strategies. **International Journal of Hydrogen Energy**, In press, 2021.

KIM, A. R.; LEE, H. Y.; LEE, D. H.; KIM, B. W.; CHUNG, C. H.; MOON, D. J.; JANG, E. J.; PANG, C.; BAE, J. W. Combined steam and CO₂ reforming of CH₄ on LaSrNiO_x mixed oxides supported on Al₂O₃-modified SiC support. **Energy Fuel**, v. 29, p. 1055-1065, 2015.

KIM, S.; CRANDALL, B. S.; LANCE, M. J.; CORDONNIER, N.; LAUTERBACH, J.; SASMAZ, E. Activity and stability of NiCe@SiO₂ multi-yolk-shell nanotube catalyst for tri-reforming of methane. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 259, 118037, 2019.

KUMAR, N.; SHOJAEI, M.; SPIVEY, J. J. Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 9, p. 8-15, 2015.

KUMAR, R.; KUMAR, K.; PANT, K. K.; CHOUDARY, N. V. Tuning the metal-support interaction of methane tri-reforming catalysts for industrial flue gas utilization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 3, p. 1911-1929, 2020.

LI, W.; ZHAO, Z.; DING, F.; GUO, X.; WANG, G. Syngas production via steam-CO₂ dual reforming of methane over LA-Ni/ZrO₂ catalyst prepared by l-arginine ligand-assisted strategy: enhanced activity and stability. **ACS Sustain. Chem. Eng.**, v. 3, p. 3461-3476, 2015.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. **Fuel**, v. 81, p. 1777-1803, 2002.

LULIANELLI, A.; LIGUORI, S.; HUANG, Y.; BASILE, A. Model biogas steam reforming in a thin Pd-supported membrane reactor to generate clean hydrogen for fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 273, p. 25-32, 2015.

MORTENSEN, P.; DYBKJÆR, I. Industrial scale experience on steam reforming of CO₂-rich gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 495, p. 141-151, 2015.

ORDOMSKY, V.V., LUO, Y., GU, B., CARVALHO, A., CHERNAVSKI, P.A., CHENG, K., KHODAKOV, A.Y. Soldering of iron catalysts for direct synthesis of light olefins from syngas under mild reaction conditions. **ACS Catal.** 10, 6445-6452, 2017.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, p. 7813-7837, 2014.

PANTOLEONTOS, G.; KIKKINIDES, E. S.; GEORGIADIS, M. C. A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor. **Int J Hydrogen Energy**, v. 37, p. 16346-16358, 2012.

PARK, D.; LEE, C.; MOON, D.J.; KIM, T. Design, analysis, and performance evaluation of steam-CO₂ reforming reactor for syngas production in GTL process. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 40, p. 11785-11790, 2015.

QYYUM, M. A.; HAIDER, J.; QADEER, K.; VALENTINA, V.; KHAN, A.; YASIN, M.; ASLAM, M.; GUIDO, G.; PELLEGRINI, L. A.; LEE, M. Biogas to liquefied biomethane: Assessment of 3P's—Production, processing, and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 119, 109561, 2020.

RAHMAT, N.; YAAKOB, Z.; RAHMAN, N. A.; JAHAYA, S. S. Renewable hydrogen-rich syngas from CO₂ reforming of CH₄ with steam over Ni/MgAl₂O₄ and its process optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 843–856, 2020.

RANJEKAR, A.; YADAV, G. D. Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 98, n. 1, 100002, 2021.

REN, P.; ZHAO, Z. Unexpected coke-resistant stability in steam-CO₂ dual reforming of methane over the robust Mo₂C-Ni/ZrO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 119, p. 71-75, 2019.

ROY, P. S.; SONG, J.; KIM, K.; PARK, C. S.; RAJU, A. S. K. CO₂ conversion to syngas through the steam-biogas reforming process. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 25, p. 275-282, 2018.

SANTOS, D. B. L.; NORONHA, F. B. HORI, C. E. Bi-reforming of methane for hydrogen production using LaNiO₃/CexZr_{1-x}O₂ as precursor material. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 27, p. 13947-13959, 2020.

SHAHABUDDIN, M., ALAM, M.T., KRISHNA, B.B., BHASKAR, T., PERKINS, G. A review on the production of renewable aviation fuels from the gasification of biomass and residual wastes. **Bioresour. Technol.** 312, 123596, 2020.

SCHIEVANO, A.; D'IMPORZANO, G.; ADANI, F. Substituting energy crops with organic wastes and agro-industrial residues for biogas production. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 8, p. 2537-2541, 2009.

SIE, S. T.; KRISHNA, R. Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors. **Appl. Catal. A**, v. 186, p. 55–70, 1999.

SILVA SALES, D. C. **Desenvolvimento da Tecnologia GTL de produção de metanol a partir do gás de síntese**. 2013. 182 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE.

SINGH, S.; BAHARI, M. B.; ABDULLAH, B.; PHUONG, P. T. T.; TRUONG, Q. D.; VO, D.-V. N.; Adesina, A. A. Bi-reforming of methane on Ni/SBA-15 catalyst for syngas production: influence of feed composition. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 43, p. 17230-17243, 2018.

SINGHA, R. K.; DAS, S.; PANDEY, M.; KUMAR, S.; BAL, R.; BORDOLOI, A. Ni nanocluster on modified CeO₂–ZrO₂ nanoporous composite for tri-reforming of methane. **Catal. Sci. Technol.**, v. 6, p. 7122-7136, 2016.

SILVA, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). **Fuel Processing Technology**, v. 145, p. 42-61, 2016.

SONG, C.; PAN, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. **Catalysis Today**, v. 98, n. 4, p. 463-484, 2004.

SPALLINA, V.; MOTAMEDI, G.; GALLUCI, F.; SINT ANNALAND, M. V. Techno-economic assessment of an integrated high pressure chemical-looping process with packed-bed reactors in large scale hydrogen and methanol production. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 88, p. 71-84, 2019.

SUN, D.; LI, X.; JI, S.; CAO, L. Effect of O₂ and H₂O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 369-374, 2010.

VITA, A.; PINO, L.; CIPITÌ, F.; LAGANÀ, M.; RECUPERO, V. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 47-58, 2014.

YENTEKAKIS, I. V.; GOULA, G.; PANAGIOTOPOULOU, P.; KATSONI, A.; DIAMADOPOULOS, E.; MANTZAVINOS, D.; DELIMITIS, A. Dry Reforming of Methane: Catalytic Performance and Stability of Ir Catalysts Supported on γ -Al₂O₃, Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{2- δ} (YSZ) or Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2- δ} (GDC) Supports. **Topics in Catalysis**, v. 58, p. 1228–1241, 2015.

YENTEKAKIS, I. V.; GOULA, G.; HATZISYMEON, M.; BETSI-ARGYROPOULOU, I.; BOTZOLAKI, G.; et al. Effect of support oxygen storage capacity on the catalytic performance of Rh nanoparticles for CO₂ reforming of methane. **Appl. Catal. B Environ.**, v. 243, p. 490-501, 2019.

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

ZHAO, X.; NAQI, A.; WALKER, D. M.; ROBERGE, T.; KASTELIC, M.; JOSEPH, B.; KUHN, J. N. Conversion of landfill gas to liquid fuels through a TriFITS (tri-reforming and Fischer–Tropsch synthesis) process: a feasibility study. **Sustain. Energy Fuels**, v. 3, p. 539-549, 2019.

ZHAO, X.; JOSEPH, B.; KUHN, J.; OZCAN, S. Biogas Reforming to Syngas: A Review. **iScience**, v. 23, n. 5, 101082, 2020.

ZHAO, M., CUI, Y., SUN, J., ZHANG, Q. The modified iron catalyst for direct synthesis of light olefin from syngas. *Catal. Today*, 316, 142-148, 2018.

ZOU, H.; CHEN, S.; HUANG, J.; ZHAO Z. Effect of additives on the properties of nickel molybdenum carbides for the tri-reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 38, p. 16842-16850, 2016.



ABiogás
Associação Brasileira do Biogás



CIBIOGAS
ENERGIAS RENOVÁVEIS



MINISTÉRIO DO
DESENVOLVIMENTO REGIONAL

MINISTÉRIO DO
MEIO AMBIENTE

MINISTÉRIO DE
MINAS E ENERGIA

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO

MINISTÉRIO DA
CIÊNCIA, TECNOLOGIA
E INOVAÇÕES



Biogás
BRASIL