



II CONGRESSO BRASILEIRO DE
PESQUISA E INOVAÇÃO EM EDUCAÇÃO

APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO 3² PARA AVALIAÇÃO DA CONVERSÃO DE METANO

LUCAS DAVID BIONDO; CHRISTIAN MANERA; CESAR AGUZZOLI; MARCELO
GODINHO

RESUMO

A decomposição de metano para a produção de hidrogênio é classificada como azul-turquesa, um intermediário entre o hidrogênio verde e o hidrogênio azul. Essa tecnologia não gera gases de efeito estufa e não requer a instalação de CCUS (captura e armazenamento de carbono), tornando-se ambientalmente competitiva entre as tecnologias, uma vez que o único subproduto é carbono sólido. Esta pesquisa contribui para otimizar os parâmetros de temperatura e GHSV (velocidade espacial horária de gás) para a conversão do metano, adotando o conceito de planejamento de experimentos para coletar dados e identificar fatores significativos por meio de um planejamento fatorial completo 3². A maior conversão de metano foi obtida a 900K e 6000mL.h⁻¹.g⁻¹. O catalisador utilizado foi caracterizado por FEG-MEV.

Palavras-chave: Planejamento de experimentos; aquecimento global; mudanças climáticas, matrizes energéticas, combustíveis de baixo carbono.

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2022, entre as decisões adotadas pela Conferência das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas (COP27), que tem como objetivo limitar o aquecimento global por meio de reduções sustentáveis nas emissões de gases de efeito estufa (GEE), decidiu-se reduzir as emissões de dióxido de carbono em 45% até 2030 em relação aos níveis de 2010, e alcançar neutralidade total de emissões de dióxido de carbono até 2050 (ONU, 2022). Para alcançar isso, é necessário desenvolver processos de transição das matrizes energéticas atuais, especialmente dos combustíveis fósseis, para combustíveis de baixo carbono.

Atualmente, o processo industrial mais comumente utilizado para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor do metano presente no gás natural, que representou 62% da produção de hidrogênio em 2021 (IEA, 2022), embora uma quantidade significativa de dióxido de carbono seja gerada no processo devido ao uso de vapor d'água, em torno de 5,5kg de CO₂ para cada 1kg de hidrogênio produzido.

Como alternativa, a decomposição do metano usando catalisadores, mas sem o uso de vapor d'água, surge como um processo mais adequado do ponto de vista ambiental, produzindo apenas hidrogênio e carbono sólido como produtos (DIPU, 2021).

A presente pesquisa tem como objetivo avaliar o desempenho catalítico de um catalisador comercial tradicional de níquel suportado em alumina – Ni/Al₂O₃ – utilizado para a conversão de metano, otimizando os parâmetros operacionais GHSV (velocidade espacial horária de gás) e temperatura, a fim de maximizar a conversão de metano e, consequentemente, a produção de hidrogênio. Isso será alcançado por meio da aplicação de um planejamento fatorial 3² de experimentos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Planejamento fatorial 3^2

A Tabela 1 demonstra o planejamento experimental fatorial completo conduzido com variações no GHSV e temperatura para a conversão de metano. Cada experimento foi realizado em triplicata.

Tabela 1 – Níveis e fatores de controle para o planejamento fatorial 3^2 .

Fatores de controle	Níveis		
	-1	0	+1
X1 GHSV ($\text{mL.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$)	6000	12000	18000
X2 Temperatura (K)	800	900	1000

A variável de resposta escolhida foi a conversão de metano (X_{CH_4}). Para avaliar os resultados, foi utilizado o software StatSoft Statistica 8.0, considerando um nível de significância de 5%.

2.2 Procedimento experimental

Os ensaios foram conduzidos sob pressão atmosférica em um microreator de quartzo de leito fixo com um diâmetro interno de 26 mm e um comprimento de 250 mm para avaliar a conversão do metano, de acordo com a Figura 1.

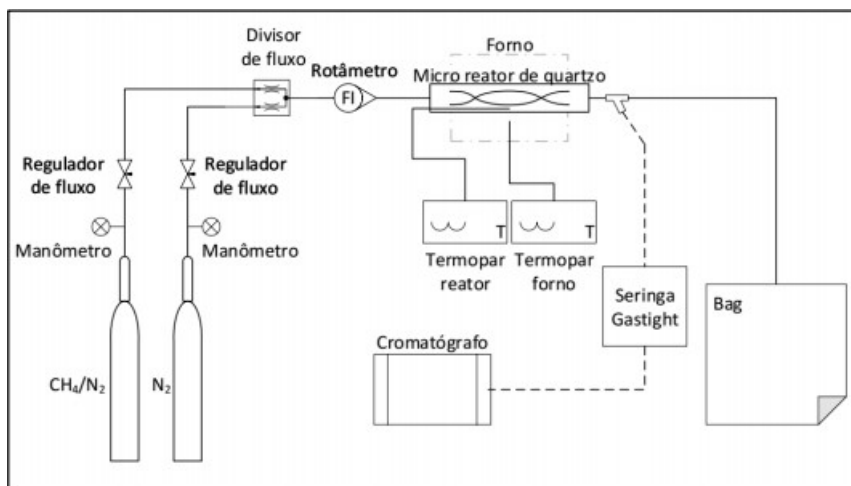


Figura 1 – Configuração experimental utilizada nos experimentos.

Em um experimento típico, foram utilizados 500 mg de um catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ disponível comercialmente, que foi triturado e peneirado em partículas com tamanho de malha 28-20. As partículas foram então carregadas no reator, e o gás de alimentação contendo 30% em volume de CH_4 e 70% em volume de N_2 foi introduzido no reator sob controle de vazão para condicionar as velocidades espaciais horárias de gás (GHSV).

O reator foi purgado com nitrogênio até que a temperatura de reação fosse alcançada. Ao longo de 1 hora de reação, os gases de exaustão foram amostrados em intervalos de tempo fixos usando uma seringa *gastight* e todos os produtos da reação foram coletados em bags. Tanto as amostras da seringa quanto os bags foram analisados usando um cromatógrafo gasoso (Dani Instruments, Master GC, Itália) equipado com um detector de condutividade térmica

(TCD) e uma coluna capilar Carboxen 1006 (Supelco), com N₂ atuando como gás de arraste.

2.3 Caracterização dos catalisadores

As análises de morfologia dos catalisadores foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) em um microscópio Tescan Mira 3.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Planejamento fatorial 3²

Os resultados de conversão de metano de acordo com o planejamento fatorial 3² (27 experimentos, contando com triplicatas) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Conversões de metano obtidas com o planejamento fatorial 3² em triplicata.

Experimento	GHSV (mL.h ⁻¹ .g ⁻¹)	Temperatura (K)	X _{CH₄} (%)
1	6000	800	70.01 ± 1.66
2	12000	800	45.87 ± 4.65
3	18000	800	49.47 ± 4.90
4	6000	900	80.9 ± 8.97
5	12000	900	54.05 ± 11.66
6	18000	900	15.22 ± 9.97
7	6000	1000	45.45 ± 7.72
8	12000	1000	33.49 ± 13.14
9	18000	1000	17.78 ± 8.88

Os efeitos padronizados dos fatores de controle (temperatura e GHSV) e suas interações, com um nível de significância de 5%, são apresentados na Figura 2 em ordem decrescente de magnitude.

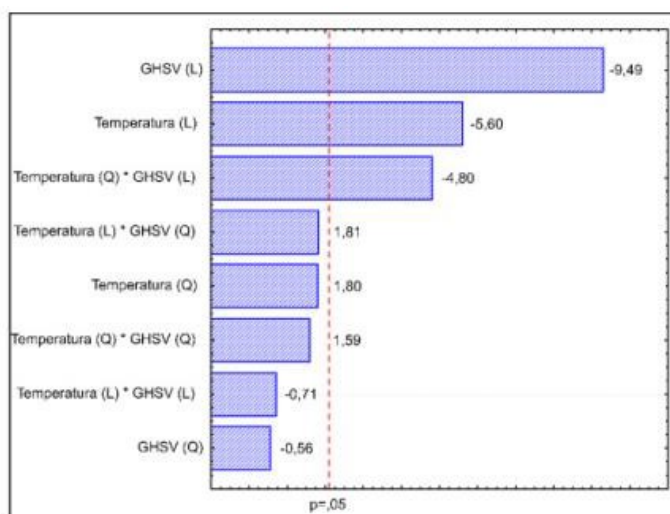


Figura 2 – Efeitos padronizados da GHSV, temperatura e suas interações, sobre as conversões de metano para tempo de reação de 1h.

A partir da análise da Figura 2, que apresenta o tratamento estatístico na forma de um diagrama de Pareto ajustado para um modelo de segunda ordem na conversão de metano, sugere-se que o efeito linear da temperatura e da GHSV, juntamente com a interação do efeito quadrático da temperatura e do efeito linear da GHSV, são os efeitos estatisticamente mais significativos para a conversão de metano nas condições experimentais utilizadas. Além disso, sugere-se que o aumento da temperatura e GHSV tem efeitos negativos na conversão de metano. O modelo adotado, uma análise de variância de duas vias e suas interações, teve um coeficiente de determinação (R^2) de 0,89, indicando uma interpretação significativa para a conversão de metano.

A Figura 3 demonstra o gráfico da superfície de resposta para as condições experimentais do planejamento fatorial 3^2 em triplicata.

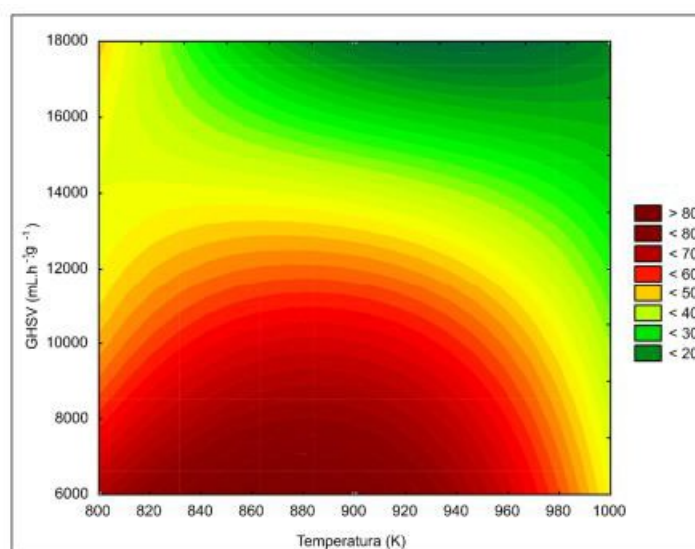


Figura 3 – Superfície de resposta para conversão de metano obtida com o planejamento fatorial 3^2 em triplicata.

A Figura 3 sugere que a condição experimental com temperatura intermediária (900 K) e GHSV mais baixa (6000 mL.h⁻¹.g⁻¹) obteve a maior taxa de conversão de metano (80,9% $\pm$ 8,97). A região vermelha escura ao redor desse ponto ainda sugere que maiores conversões de metano podem ser alcançadas com temperaturas ligeiramente mais baixas.

3.2 Caracterização dos catalisadores

As micrografias estão apresentadas na Figura 4. Uma estrutura composta por aglomerados de tamanho heterogêneo e contornos arredondados é observada. A estrutura é rica em canais de tamanho micrométrico. Na Figura 4B, em maior ampliação, pode-se observar que a estrutura é coberta por uma camada mais rugosa e clara, possivelmente relacionada à deposição de níquel.

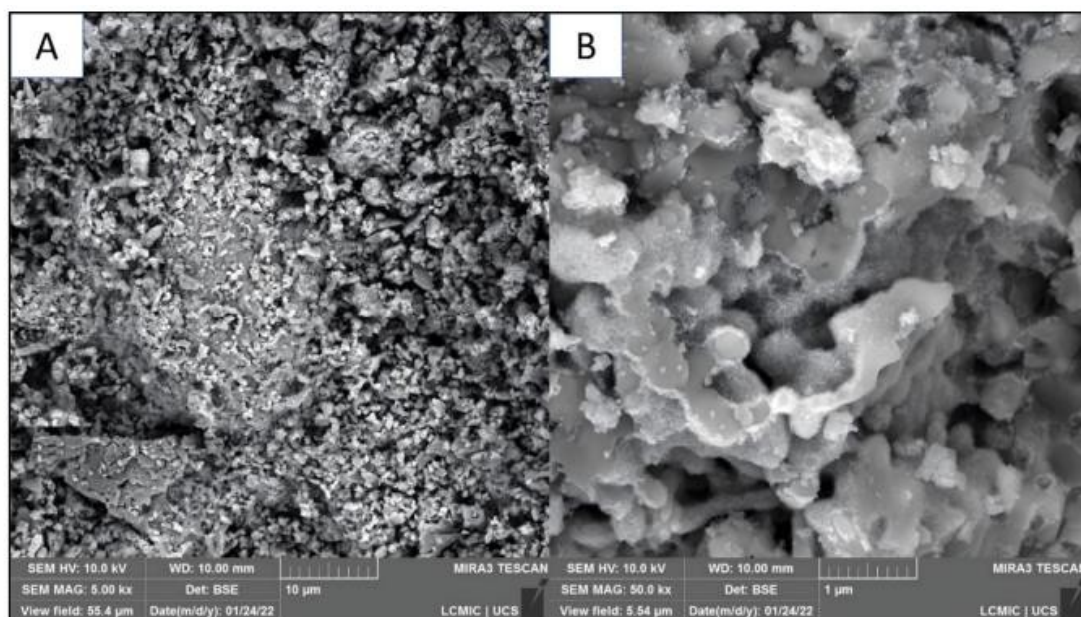


Figura 4 – Imagens de MEV do catalisador comercial com aumentos de a) 5000x e b) 50000x.

4 CONCLUSÃO

O planejamento fatorial 3^2 foi utilizado para investigar as condições operacionais na decomposição do metano. O experimento realizado com GHSV de $6000 \text{ mL.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ e temperatura de 900 K foi considerado o mais significativo em termos de conversão de metano, alcançando uma taxa de conversão de 80,9%.

Vale ressaltar que velocidades espaciais horárias de gás mais altas tiveram um efeito negativo na decomposição do metano. Isso provavelmente se deve à redução do tempo de residência do gás no reator e à maior disponibilidade de CH_4 no processo.

A análise estatística sugere que uma GHSV de $6000 \text{ mL.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, juntamente com temperaturas ligeiramente mais baixas do que 900 K, podem ser usadas para obter maiores conversões de metano.

REFERÊNCIAS

DIPU, A.L. Methane decomposition into CO_x -free hydrogen over a Ni-based catalyst: an overview. **International Journal of Energy Research**, 45(7).9858-9877. 2021.

IEA – International Energy Agency. **Global Hydrogen Review 2022**. Paris. 284p. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>. Accessed 10 June 2023.

ONU – United Nations. **Decision 21/CP.27 FCCC/CP/2022/10/Add.2**. Decisions adopted by the Conference of the Parties. 50p. Disponível em: https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cp2022_10a02_adv.pdf. Acesso em: 10/06/2023. 2022.