

10º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da Produção de CH_4 a partir da Conversão de CO_2 utilizando $\text{Ni-Ce/Al}_2\text{O}_3$: Influência da Razão CO_2/H_2 e Estimativa do Custo de Aquisição de uma Planta de Metanação

AUTORES:

Hugo Andersson Dantas Medeiros
Aline Estevam Carvalho
Francisco Wilton Miranda da Silva
Rafael Barbosa Rios

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal Rural do Semi-Árido – UFERSA

ESTUDO DA PRODUÇÃO DE CH₄ A PARTIR DA CONVERSÃO DE CO₂ UTILIZANDO Ni–Ce/Al₂O₃: INFLUÊNCIA DA RAZÃO CO₂/H₂ E ESTIMATIVA DO CUSTO DE AQUISIÇÃO DE UMA PLANTA DE METANAÇÃO

Abstract

One of the most debated climate issues is the increase in carbon dioxide (CO₂) emissions into the atmosphere, mainly due to the burning of fossil fuels. Several studies point to CO₂ as the main responsible for global warming. Therefore, studies that aim to mitigate the emissions of this gas or even use it in other processes are gaining more attention. As large industries end up producing too much CO₂ during burning or power generation, the work of converting CO₂ to methane (CH₄) has been presented as an alternative to make the process self-sustaining while reducing CO₂ emissions. Sabatier reaction-based kinetics are being researched, making it possible to assess the economic viability of using CO₂ to produce a synthetic natural gas. A standard plant to CO₂ methanation was simulated using UniSim® Design Suite R430 software. The kinetic model that describes this reaction, as well as all kinetic parameters, were reported in the literature and implemented in the simulation software in order to obey the temperature range in which the kinetics were obtained. An analysis was performed to indicate the best temperature and dimensions of an isothermal reactor. With a 5 m length reactor operating at a temperature of 400 °C and a pressure of 5 atm, a maximum conversion of CO₂ and a production of 0,1040 million kg/h of CH₄ were obtained with a flowrate of 0,2854 million kg/h of CO₂ and 0,0523 million kg/h of H₂. The simulation results were relatively close to the theoretical values reported in the literature for a CO₂ to CH₄ conversion plant. Based on the simulated and optimized plant, an estimated total cost of purchasing one methane plant per ton of CH₄ produced per hour was made. An investment cost of approximately R\$ 1,1508 million/tons of CH₄ produced per hour was estimated.

Introdução

Diante de uma crescente demanda energética mundial, tem-se investido cada vez mais em tecnologias para geração de energias limpas, como a energia solar e eólica. Porém, em um futuro não tão distante, tais fontes não serão capazes de suprir tal demanda (GARMSIRI *et al.*, 2014). Além disso, a emissão de CO₂ a partir da queima de combustíveis fósseis vem sendo apontada como a maior responsável pelo aquecimento global (JUNG *et al.*, 2019). Nesse aspecto, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas para viabilizar processos de reutilização de gás carbônico para síntese de combustíveis (ÁLVAREZ *et al.*, 2017; SUN e SIMAKOV, 2017), evitando assim sua liberação na atmosfera e possibilitando a redução no consumo de combustíveis fósseis.

Assim, a fim de diminuir o impacto causado pela emissão de dióxido de carbono e sabendo que o gás natural é um combustível fóssil, composto majoritariamente por metano e amplamente utilizado nas indústrias de grande porte para geração de energia (BAIER *et al.*, 2018), estudos sobre a conversão de CO₂ em metano vêm obtendo destaque na literatura. Tal conversão pode ser realizada a partir de uma rota conhecida como reação de Sabatier, cuja a cinética vem sendo amplamente avaliada e discutida, como mostram os trabalhos de Alarcón *et al.* (2018); Lunde (1973); Takami e Takeshige (1988); Quy *et al.* (1976), permitindo que novos estudos sobre a viabilidade econômica do processo possam ser desenvolvidos.

Esta produção do metano (gás natural sintético) ocorre a partir da reação de hidrogenação do CO₂ e, dentre as rotas para sua obtenção, a metanação catalítica do CO₂ tem se mostrado como uma opção viável (GUILERA *et al.*, 2018; GÖTZ *et al.*, 2014). Entretanto, poucos estudos se preocuparam em definir as melhores condições de operação de uma planta industrial com tal finalidade, além de não terem feito estudos para estimar o investimento total de aquisição dessa planta. Diante disso, este trabalho tem como objetivo principal simular uma planta de metanação de CO₂ a partir do modelo cinético proposto por Alarcón *et al.* (2018), obter as condições operacionais ótimas de reação e, a partir destas condições, realizar uma análise econômica capaz de prever o investimento total para a aquisição de uma planta produtiva em função de sua capacidade de produção de tonelada de CH₄/h.

Metodologia

Uma planta de produção de metano a partir da hidrogenação do dióxido de carbono, baseada na reação de Sabatier, foi simulada utilizando o software UniSim® Design Suite R430. Informações necessárias para implementação do modelo cinético no simulador foram reportadas por Alarcón *et al.* (2018). Os parâmetros cinéticos foram reportados a partir da reação do CO₂ com H₂ na presença do catalisador Ni–Ce/Al₂O₃ em uma faixa de temperatura de 200 – 400 °C. As Equações (1) e (2) descrevem as taxas de reação na ordem direta e inversa, respectivamente.

$$r_{direta} = 8,38 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{-E1}{RT}\right) (C_{CO_2})^{0,171} (C_{H_2})^{0,683} \quad (1)$$

$$r_{inversa} = 8,78 \cdot 10^{17} \exp\left(\frac{-E2}{RT}\right) (C_{CO_2})^{-0,829} (C_{H_2})^{-3,316} \quad (2)$$

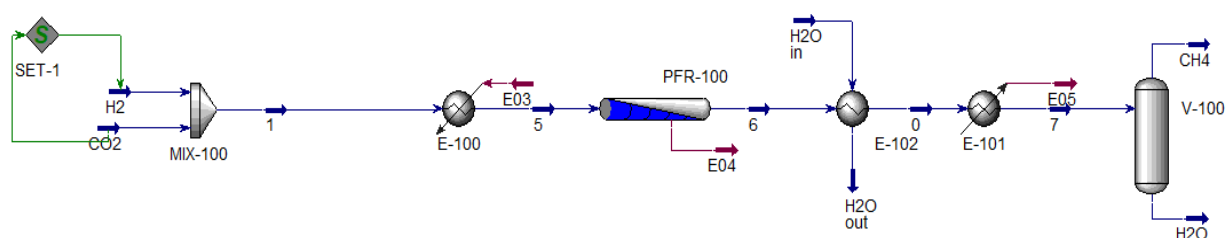
Sendo C_{CO_2} e C_{H_2} as concentrações do CO₂ e do H₂, respectivamente, em kgmol/m³, R a constante universal dos gases (J/mol.K), T a temperatura (K) e $E1$ e $E2$ as energias de ativação, respectivamente dadas por $6,20 \times 10^7$ J/kgmol e $2,33 \times 10^8$ J/kgmol.

Apesar da reação ocorrer em fase gasosa, Alarcón *et al.* (2018) obteve resultados satisfatórios considerando a taxa de reação em função da concentração, no qual a dependência da taxa de reação é praticamente linear a concentração, permitindo concluir que a ordem da reação global é próxima a 1.

As vazões de alimentação desse trabalho foram baseadas no estudo de caso reportado por Baier *et al.* (2018), que avaliou a viabilidade da produção de CH₄ a partir da conversão de CO₂ produzido por uma indústria de cimento. Por fim, para realização desse trabalho foram assumidos os parâmetros operacionais de reação e condições das correntes reportadas por Alarcón *et al.* (2018).

Resultados e Discussão

Como já mencionado, a simulação foi realizada com base nos dados cinéticos reportados por Alarcón *et al.* (2018), a uma pressão de 5 atm e dentro da faixa de temperatura pela qual a lei de velocidade foi obtida. A Figura 1 representa o fluxograma do processo de produção de metano a partir da hidrogenação do CO₂.

Figura 1 – Fluxograma do processo de produção de CH₄ a partir do CO₂ e H₂.

Fonte: Autoria própria (2019).

A simulação foi realizada inicialmente a partir das vazões reportadas em Baier *et al.* (2018), como apresentado na Tabela 1. Após um estudo de caso para avaliar a melhor razão de alimentação CO₂/H₂, obteve-se a razão CO₂/H₂ = 4. As vazões obtidas para as correntes de entrada e de saída do processo são apresentadas na Tabela 1.

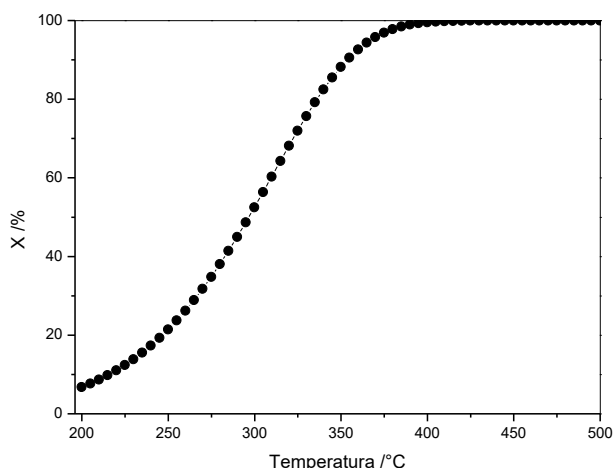
Tabela 1 – Vazões de entrada e saída do processo de produção de CH₄ a partir do CO₂ e H₂.

Componente	Esse trabalho	Baier <i>et al.</i> (2018)
	Kg/h x 10 ⁶	
H ₂	0,0523	0,0525
CO ₂	0,2854	0,2854
H ₂ O	0,2334	0,2329
CH ₄	0,1040	0,1027

Fonte: Autoria própria (2019).

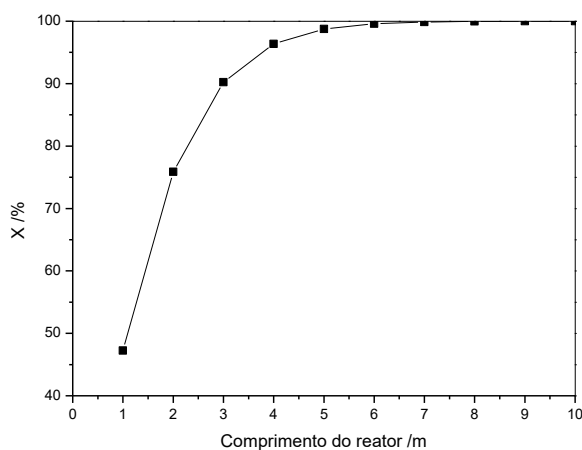
Com os dados de alimentação da planta obtidos, foi possível avaliar a conversão de CO₂ em função da temperatura da reação e do comprimento do reator. Estas avaliações permitiram determinar os valores ideais para alguns parâmetros a fim de se obter a máxima conversão da reação, na menor temperatura possível e com o menor reator.

A Figura 2 mostra o comportamento da curva de conversão de CO₂ em função da temperatura para um intervalo de 200 °C a 500 °C. Essa figura evidencia que quanto maior a temperatura, maior é a conversão do CO₂ (para a faixa de temperatura avaliada), atingindo seu máximo valor a uma temperatura de 400 °C. Nota-se que a curva de conversão apresenta um crescimento mais significativo após a temperatura de 275 °C. Este comportamento é esperado e, apesar da reação de Sabatier ser altamente exotérmica, operações práticas reacionais acima de 275 °C favorecem a ignição do reator (SUN e SIMAKOV, 2017). Além disso, a conversão máxima a 400 °C não provoca danos ao catalisador, já que a desativação catalítica para catalisadores a base de níquel acontece a temperaturas a partir de 550 °C (SUN e SIMAKOV, 2017). Portanto, obedecendo a faixa de temperatura do modelo cinético adotado, foi adotada a temperatura de 400 °C para operação isotérmica do reator.

Figura 2 – Conversão da reação para o CO₂ em função da temperatura.

Fonte: Autoria própria (2019).

A conversão de CO₂ em função do comprimento do reator, operando isotermicamente, é mostrada na Figura 3. Para cinéticas com a ordem consideradas baixas ($n \approx 1$), um reator unitubular pode ser considerado como uma configuração ideal (LEVENSPIEL, 1999). Dessa forma, avaliou-se a conversão da reação ao longo do reator, já que este parâmetro impacta diretamente no custo do equipamento. A Figura 3 mostra que, para atingir uma conversão máxima, operando isotermicamente a 400 °C, é necessário um reator de 5 metros de comprimento.

Figura 3 – Conversão em função do comprimento do reator.

Fonte: Autoria própria (2019).

Com os resultados da simulação, foi alcançada uma produção de 0,1040 milhões de kg/h de CH₄ para uma vazão de 0,2854 milhões de kg/h de CO₂ e 0,0523 milhões de kg/h de H₂. A partir desses dados foi possível realizar uma estimativa de investimento para a aquisição de uma planta de metanação de CO₂ por tonelada de CH₄ produzido, de maneira que o cálculo incluiu os custos de investimento de

capital fixo (FCI), como os custos de equipamentos (aquecedor, arrefecedor, reator e vaso *flash*), bem como o capital de giro (WC) e os custos dos reagentes (CO₂ e H₂), de acordo com as vazões de alimentação. A metodologia adotada pode ser encontrada em Towler e Sinnott (2008). A Tabela 2 mostra os resultados do investimento total para aquisição da planta.

Tabela 2 – Investimento total para aquisição da planta de conversão de CO₂ em CH₄.

	Esse trabalho	Baier <i>et al.</i> (2018)
	x 10 ⁶	
I _{total} (R\$/ton CH ₄)	1,1508	1,4122

Fonte: Autoria própria (2019).

Os resultados da Tabela 2 indicam que esse trabalho obteve um investimento menor para aquisição da planta quando comparado aos resultados reportados por Baier *et al.* (2018). Porém, vale salientar que no trabalho de Baier *et al.* (2008) a estimativa de investimento foi feita sem levar em consideração uma cinética de reação real e nem uma planta trabalhando em condições ótimas.

Conclusões

Foi simulada a planta de conversão de CO₂ em CH₄ baseada na reação de Sabatier. A simulação permitiu determinar as condições operacionais durante a etapa de reação que retornassem a máxima conversão de CO₂, resultando em um reator de 5 m de comprimento, operando isotermicamente a 400 °C e a uma pressão de 5 atm. Além disso, a razão de alimentação entre as vazões de CO₂ e H₂ deve ser 4. Foi estimado um custo de investimento de aproximadamente R\$ 1,1508 milhões/toneladas de CH₄ produzido por hora. Apesar do investimento total para aquisição da planta simulada ter sido menor quando comparado ao resultado reportado na literatura, é importante salientar que a estimativa desse trabalho foi feita baseada na cinética da reação e em condições operacionais otimizadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Honeywell por ter concedido a licença do software UniSim® Design Suite R430 para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

ALARCÓN, A.; GUILERA, J.; ANDREU, T. CO₂ conversion to synthetic natural gas: Reactor design over Ni–Ce/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 140, n. Chemical reaction engineering, p. 155–165, 2018.

ÁLVAREZ, A. et al. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9804–9838, 2017.

BAIER, J.; SCHNEIDER, G.; HEEL, A. A Cost Estimation for CO₂ Reduction and Reuse by Methanation from Cement Industry Sources in Switzerland. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, n. February, p. 1–9, 2018.

GARMSIRI, S., ROSEN, M.A., SMITH, G.R., 2014. Integration of Wind Energy, Hydrogen and Natural Gas Pipeline Systems to Meet Community and Transportation Energy Needs: A Parametric Study 2506–2526. <https://doi.org/10.3390/su6052506>

GÖTZ, M., KOCH, A.M., GRAF, F., 2014. State of the Art and Perspectives of CO₂ Methanation Process Concepts for Power-to-Gas Applications. Copenhagen: International Gas Union Research Conference; 2014

GUILERA, J., RAMON MORANTE, J., & ANDREU, T. (2018). Economic viability of SNG production from power and CO₂. **Energy Conversion and Management**, 162, 218–224. doi:10.1016/j.enconman.2018.02.037

JUNG, S.; PARK, Y.; KWON, E. E. Strategic use of biochar for CO₂ capture and sequestration. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 32, n. March, p. 128–139, 2019.

LEVENSPIEL, O. Chemical Reaction Engineering. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38(11), p. 4140–4143, 1999.

P.J. Lunde FLK (1973) Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst. **J Catal.** 30:423–429

QUY, T.; QUACH, P.; ROULEAU, D. Kinetics of the Reaction Between Carbon Dioxide and Hydrogen over a Ruthenium Catalyst in a Continuous Stirred Tank Reactor. 1976.

SUN, D.; SIMAKOV, D. S. A. Thermal management of a Sabatier reactor for CO₂ conversion into CH₄: Simulation-based analysis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, n. July, p. 368–382, 2017.

TAKAMI, K.; TAKESHIGE, T. Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La₂O₃ catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 66, n. 1, p. 343–347, 1988.

TOWLER G.; SINNOT, R. Chemical Engineering Design: Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design. Oxford: Elsevier, 2008.