

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

ANÁLISE E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA REAÇÃO DE REVERSE WATER-GAS SHIFT PARA APLICAÇÃO EM FISCHER-TROPSCH

AUTORES:

Antônio Matheus Lima Bezerra¹, Domingos Fabiano Santana de Souza¹, Osvaldo Chiavone Filho¹, Giovanny Silva de Oliveira², Juan Alberto Chavez Ruiz², Fabiola Correia de Carvalho², Tellys Lins Almeida Barbosa², Paula Fabiane Pinheiro do Nascimento², Ciro Evandro da Silva Lobo²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte

²Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis

ANÁLISE E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA REAÇÃO DE REVERSE WATER-GAS SHIFT PARA APLICAÇÃO EM FISCHER-TROPSCH

Resumo

As mudanças climáticas acarretadas pela emissão de gases de efeito estufa, a maior parte advinda de atividades antrópicas, têm se tornado cada vez mais preocupantes. É amplamente aceito entre as comunidades globais a necessidade de reduzir significativamente a emissão desses gases, em especial o CO₂, a fim de minimizar o aquecimento global. Em contrapartida, o crescimento da população global leva a desafios devido a fatores como aumento de demanda de energia, o que ocasiona maiores emissões de CO₂. Desta forma, a utilização do dióxido de carbono em processos se torna uma medida necessária para desfossilização. O RWGS, Reverse Water-Gas Shift Reaction, é um processo que transforma H₂ e CO₂ em gás de síntese, o qual pode ser usado em outros processos industriais, tais como o Fischer-Tropsch para produção de combustíveis líquidos, tal como o querosene sustentável de aviação. Para obtenção dos dois gases de entrada, uma rota possível utiliza a eletrólise da água para formar o gás hidrogênio em conjunto com a tecnologia de captura direta do dióxido de carbono do ar (DAC) para obtenção do CO₂. A simulação computacional desempenha um papel fundamental no projeto de processos químicos. Atualmente, há um grande número de softwares comerciais amplamente aceitos. Este trabalho se concentra na simulação do processo de RWGS, com o software DWSIM, utilizando correntes de H₂ e CO₂ admitidas do processo de eletrólise da água e DAC, respectivamente, para geração do gás de síntese. Foi estudada a influência das condições operacionais do RWGS (pressão e temperatura) no desempenho geral do processo e as variações de razão molar de H₂/CO₂ é investigada na conversão do processo. As condições de operação variam entre 650 e 1000 °C e 1 – 30 bar. Descobriu-se que a formação de metano depende, majoritariamente, da temperatura e da pressão no RWGS.

Palavras-chave: RWGS, Gás de síntese, Simulação, Utilização de CO₂.

Abstract

Climate changes caused by the emission of greenhouse gases, most of which come from human activities, have become increasingly worrying. It is widely accepted among global communities the need to significantly reduce the emission of these gases, especially CO₂, in order to minimize global warming. On the other hand, global population growth leads to challenges due to factors such as increased energy demand, which leads to greater CO₂ emissions. In this way, the use of carbon dioxide in processes becomes a necessary measure for defossilization. RWGS, Reverse Water-Gas Shift Reaction, is a process that transforms H₂ and CO₂ into synthesis gas, which can be used in other industrial processes, such as Fischer-Tropsch for the production of liquid fuels, such as sustainable aviation kerosene. To obtain the two input gases, one possible route uses the electrolysis of water to form hydrogen gas in conjunction with the technology of direct capture of carbon dioxide from the air (DAC) to obtain CO₂. Computer simulation plays a fundamental role in the design of chemical processes. Currently, there are

a large number of widely accepted commercial software. This work focuses on simulating the RWGS process, with the DWSIM software, using H₂ and CO₂ streams admitted from the water electrolysis process and DAC, respectively, to generate synthesis gas. The influence of RWGS operating conditions (pressure and temperature) on the overall process performance was studied and variations in the H₂/CO₂ molar ratio were investigated in the process conversion. Operating conditions vary between 650 and 1000 °C and 1 – 30 bar. It was found that methane formation is mostly dependent on temperature and pressure in RWGS

Keywords: RWGS, Syngas, Simulation, CO₂ utilization.

Introdução

Nas últimas décadas, as atividades antrópicas têm sido a principal causa da emissão de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, e essa tendência tende a crescer à medida que o desenvolvimento continua. O uso não sustentável de combustíveis fósseis, juntamente com os riscos ambientais associados à sua exploração e extração, é uma preocupação crescente. Torna-se fundamental união de esforços para encontrar soluções que proporcionem fontes de energia limpas e renováveis.

Segundo a *International Energy Agency* (IEA), o setor de transporte, em particular, representa cerca de um quarto do total das emissões globais de carbono, tornando-se um dos principais contribuintes para o aquecimento global. Portanto, é imperativo focar na oferta de fontes de energia alternativas para reduzir as emissões de GEE. Financeiramente, como o petróleo é um recurso escasso, o surgimento de uma solução alternativa também é essencial para enfrentar os custos crescentes do petróleo no futuro. Nesse sentido, o setor de transporte insere novas estratégias para conter suas emissões através de combustíveis limpos (IEA, 2023).

De acordo com a Agência Nacional de Aviação Civil (ANAC), a aviação, em especial, contribui com cerca de 3,5% das emissões de CO₂ causadas pelo homem – com projeção para crescer 5,3% ao ano até 2030. O setor aéreo vive hoje uma corrida para promover a sua descarbonização e uma eventual saída é a produção de QAV Sintético (equivalente ao termo *Synthetic Aviation Fuel* – SAF ou, a depender da rota utilizada, e-SAF, caracterizando o eletrocombustível produzido com fontes renováveis), que pode ser obtido através de seis rotas homologadas pela ASTM (ANAC, 2019).

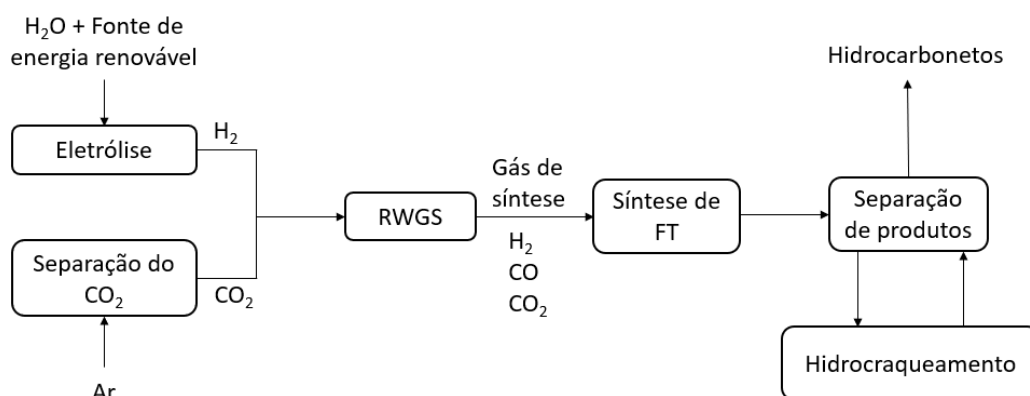
Embora novas tecnologias desempenhem um papel crítico na redução das emissões de CO₂, uma grande quantidade de gases ainda está sendo produzida e liberada na atmosfera. Para contribuir com sua redução, várias tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) ou utilização (CCU) estão sendo desenvolvidas nos últimos anos. Enquanto o CCS lida principalmente com a captura de CO₂ para evitar as emissões de CO₂ na atmosfera, as tecnologias CCU visam a transformação do CO₂ em diversos produtos de valor agregado, como olefinas, ácido fórmico, dimetiléter (DME), ureia, dimetilcarbonato (DMC), ácido acético, metanol ou gás natural sintético (González-Castaño et al., 2021).

O gás de síntese, uma matéria-prima essencial para a produção de bens de valor agregado, pode ser obtido, sob a perspectiva da valorização do CO₂, através da reforma seca do metano (DRM) e da

reação reversa de deslocamento gás-água – do inglês *Reverse Water-Gas Shift Reaction* (RWGS). O termo gás de síntese ou *syngas* é normalmente utilizado para misturas de hidrogênio e monóxido de carbono (H_2/CO) em várias proporções. Embora, tradicionalmente, o gás de síntese seja produzido a partir de quase toda matéria-prima contendo carbono como combustíveis fósseis e fontes de biomassa, a crescente demanda por combustíveis limpos reforça a importância de processos como RWGS. Além disso, os reatores RWGS podem ser implementados vantajosamente com a infraestrutura atual em qualquer indústria de carbono pesado. Dessa forma, a conversão de CO_2 em CO , através da reação reversa de deslocamento gás-água, tem sido considerada um processo promissor para a produção de gás de síntese que, por outro lado, tem um alto valor devido à sua importância no processo Fischer-Tropsch (FT) para a produção de biocombustíveis (González-Castaño et al., 2021). Além das rotas de produção de combustível baseadas em biomassa, hidrocarbonetos sintéticos podem ser obtidos a partir de eletricidade renovável, como energia eólica e solar, através do processo Power-to-Liquid (PtL) (Adelung, et al., 2021).

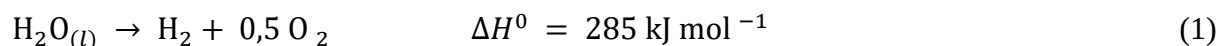
A Figura 1 ilustra uma configuração de processo para a produção de hidrocarbonetos sintéticos a partir de energia renovável. O dióxido de carbono pode ser recuperado de diversas fontes, como fábricas de aço, plantas de cimento, usinas de energia ou captura direta do ar (*Direct Air Capture* – DAC). Como a água e o CO_2 são moléculas muito estáveis, a produção de hidrogênio e monóxido de carbono requer uma quantidade significativa de energia.

Figura 1. Fluxograma básico do processo Power-to-Liquid através da Síntese de Fischer-Tropsch e da reação de Reverse Water-Gas Shift (RWGS).



Fonte: Adelung et al., 2021; Kaiser et al., 2013.

O RWGS é promissor para a valorização do CO_2 quando há disponibilidade de hidrogênio, preferencialmente de origem renovável – uma abordagem interessante é o H_2 proveniente da eletrólise da água (Equação 1) possuindo uma fonte sustentável de energia (Adelung et al., 2021).



Quando acoplado à síntese Fischer-Tropsch (FT), o processo integrado RWGS-FT permite a produção de combustíveis e produtos químicos sustentáveis a partir do CO_2 , promovendo uma abordagem de carbono neutro (Adelung et al., 2021). Contudo, a viabilidade da RWGS depende das condições operacionais, apresentando alguns desafios. A reação de RWGS (Equação 2) é termodinamicamente favorável em altas temperaturas devido à sua natureza endotérmica. Um dos

maiores desafios é realizar o processo em baixas temperaturas para minimizar o consumo de energia. A composição de equilíbrio é mostrado na Fig. 2 para uma razão molar de entrada de H_2/CO_2 de três em um faixa de temperatura de 100 a 1000 °C. Além da reação principal, diferentes reações secundárias podem ocorrer na unidade RWGS. Em temperaturas abaixo de 450 °C, a metanação do CO_2 , através da reação de Sabatier (Equação 3), tende a prevalecer sobre a RWGS, o que representa uma dificuldade adicional. (Kaiser et al., 2013; Portillo et al., 2023).

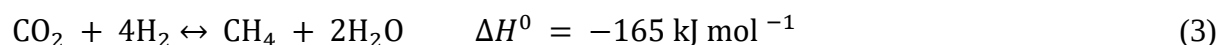
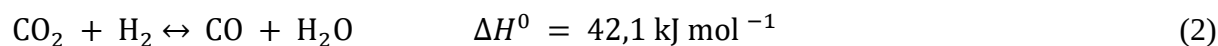
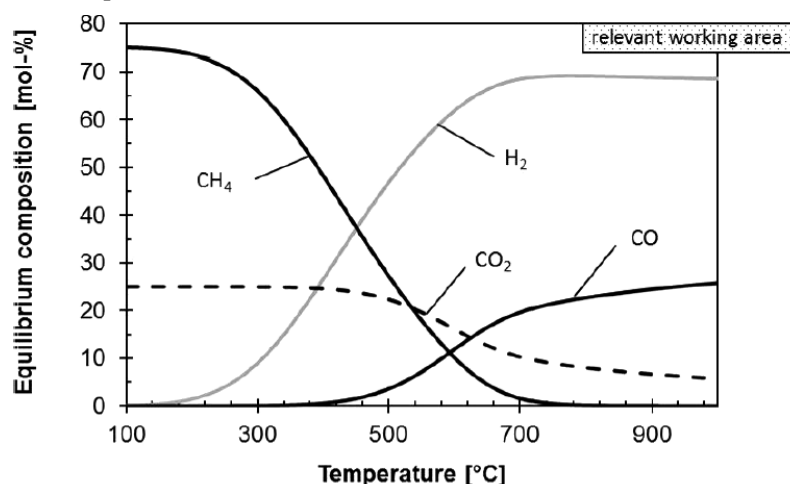


Figura 2. Composição de equilíbrio termodinâmico do produto gasoso de Reação RWGS a 0,1 MPa para uma razão molar de entrada $H_2/CO_2 = 3$.



Fonte: Kaiser et al., 2013.

Metodologia

A simulação de processos é uma ferramenta bem estabelecida na indústria de processos, sendo utilizada para estudar operações unitárias, bem como múltiplas unidades interligadas ou mesmo plantas inteiras (Bezzo et al., 2004).

Apanhado geral para a simulação do processo

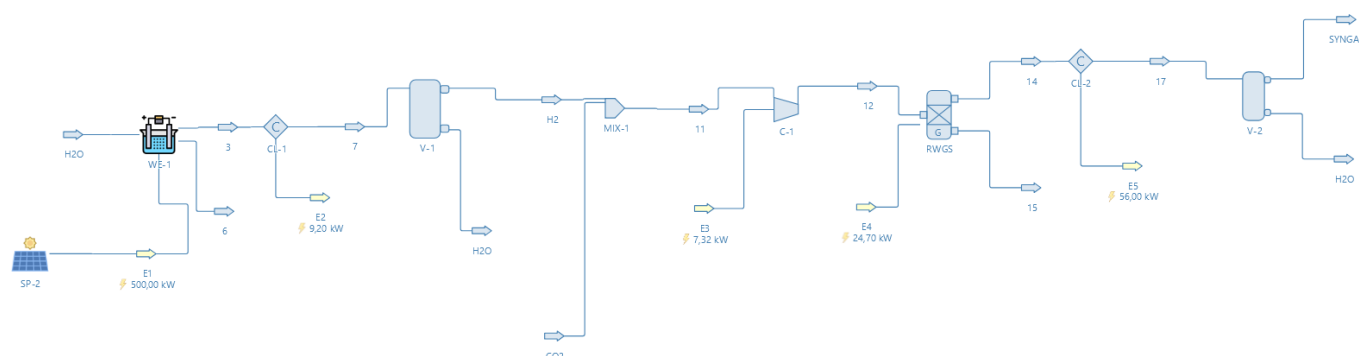
O processo é modelado no DWSIM versão 8.6.8. A equação de estado Peng-Robinson é usada, o que é comum para a produção de petróleo e gás, bem como para a separação de hidrocarbonetos. As espécies químicas envolvidas no modelo são H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e H_2O . A temperatura T e a pressão p_{RWGS} representam a temperatura e a pressão na saída do reator RWGS. O reator RWGS é modelado como um reator Gibbs (minimização de Gibbs) e assim assumindo equilíbrio termodinâmico na respectiva temperatura e pressão de saída do reator. As condições de operação simuladas variam de 650 a 1000 °C e 1–30 bar. Também variou-se a razão de alimentação de H_2/CO_2 com valores de 1 e 3. Ao todo foram feitas 24 simulações.

Para uma razão $H_2/CO_2 = 1$, a alimentação do reator é dada pela vazão molar de 1,29554 mol/s de H_2 e CO_2 , e para $H_2/CO_2 = 3$ tem-se uma vazão molar de entrada de vazão molar de 1,29554 mol/s de H_2 e 0,43185 mol/s de CO_2 .

Resultados e Discussão

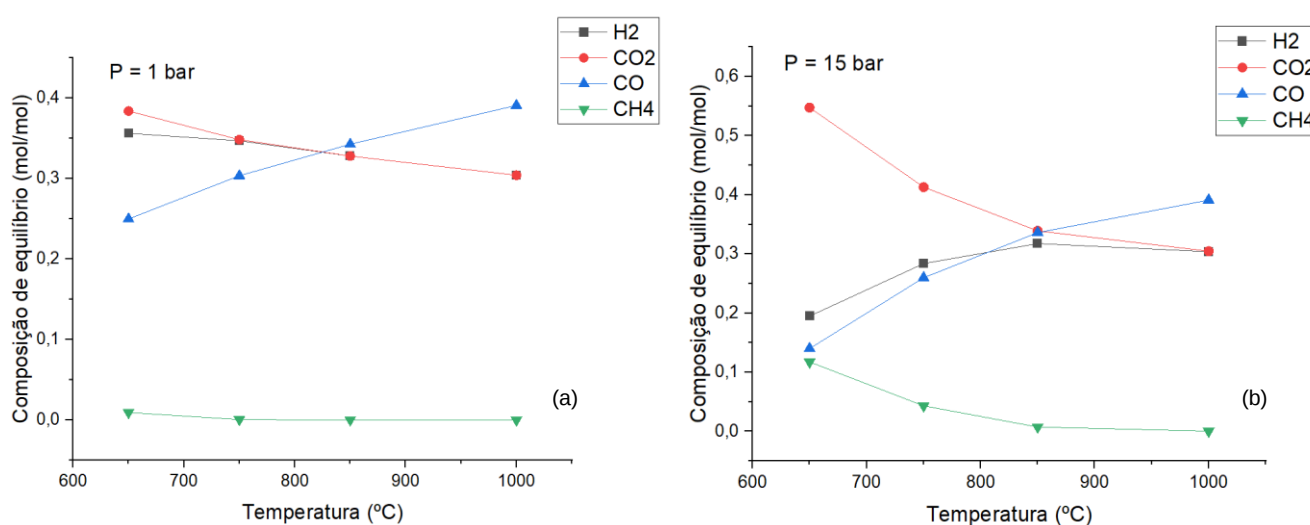
A simulação conta com a primeira etapa em que ocorre a eletrólise da água para geração do H_2 , no qual parte da água não eletrolisada é resfriada e passa por um separador gás-líquido para obtenção do H_2 puro. Ao sair do separador, a corrente de H_2 se junta com uma corrente de CO_2 admitida de um processo de DAC, em que são enviadas a um compressor antes de passarem ao reator de RWGS. Após a reação de equilíbrio ocorreres no reator de Gibbs, os gases do RWGS contam com água, por isso a necessidade de passar por um resfriamento e um separador gás-líquido para obtenção do gás de síntese.

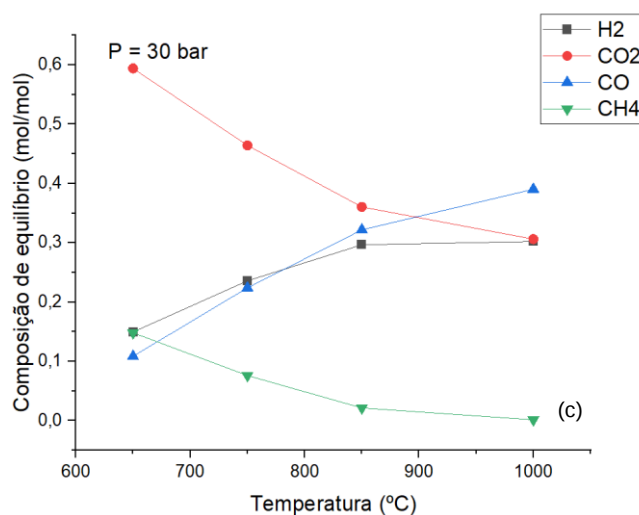
Figura 3. Fluxograma do processo de conversão de H_2 e CO_2 em gás de síntese via RWGS



Fonte: Autor (2024).

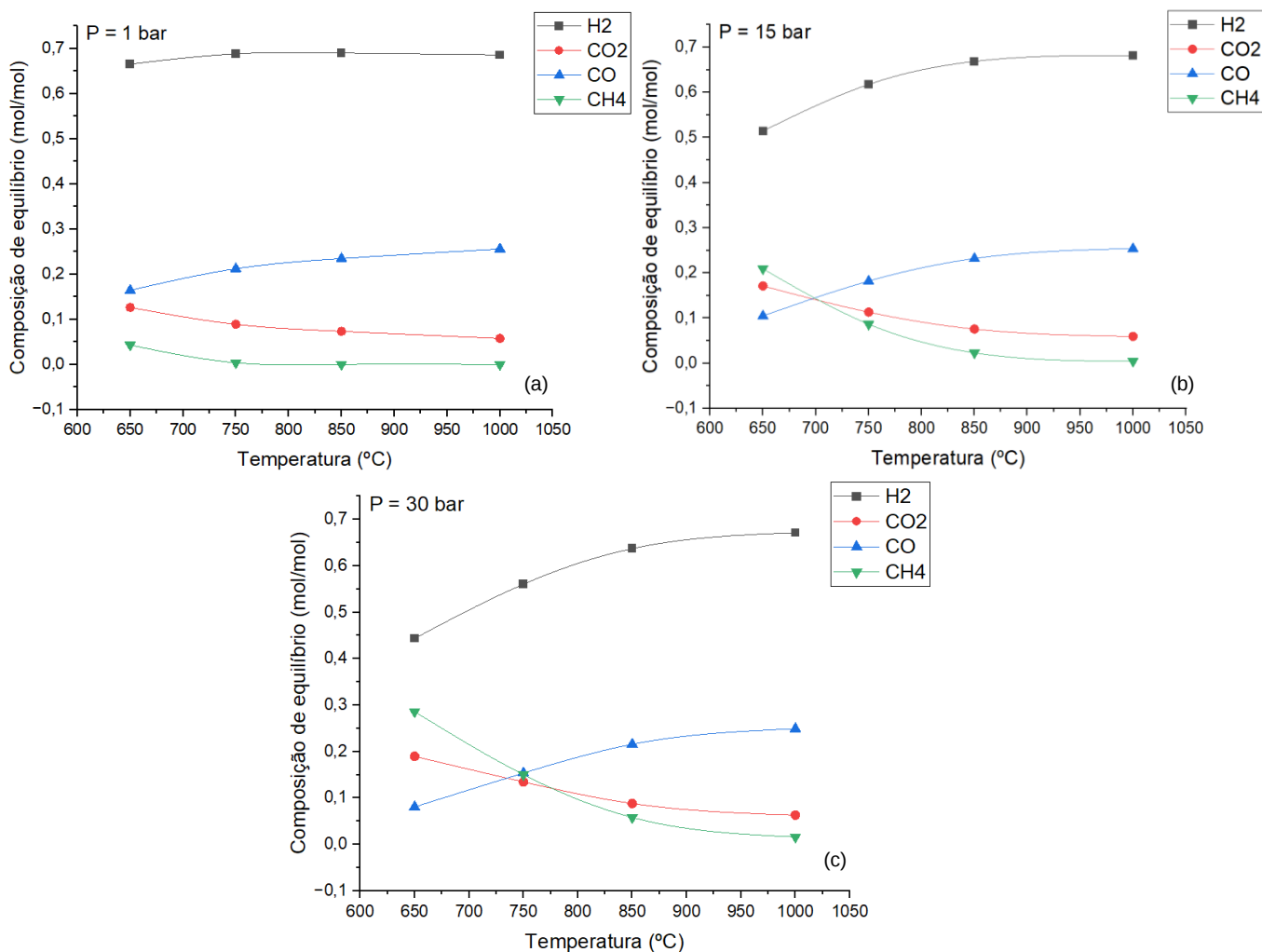
Figura 4. Gráficos das composições do syngas em função da Temperatura das 12 simulações para $H_2/CO_2 = 1$ com $p_{RWGS} = 1$ bar (a), $p_{RWGS} = 15$ bar (b), $p_{RWGS} = 30$ bar (c).





Fonte: Autor (2024).

Figura 5. Gráficos das composições do *syngas* em função da Temperatura das 12 simulações para $H_2/CO_2 = 3$ com $p_{RWGS} = 1$ bar (a), $p_{RWGS} = 15$ bar (b), $p_{RWGS} = 30$ bar (c).



Fonte: Autor (2024).

Conclusões

De maneira geral, observa-se que o processo de RWGS acoplado com hidrogênio proveniente da eletrólise e CO₂ do DAC traz benefícios devido ao alcance da descarbonização e, quando acoplado a uma etapa de FT se torna essencial para síntese de combustíveis sustentáveis e respectiva valorização do CO₂.

A partir de simulações, constatou-se que o RWGS deve ser realizado em altas temperaturas, especialmente acima de 800 °C. O principal produto é então o CO, e apenas pequenas quantidades de CH₄ são formadas como subproduto. Devido às restrições impostas pela termodinâmica, o CO₂ não é completamente convertido em temperaturas inferiores a 1000 °C.

Agradecimentos

Agradecimento ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH 44.1 – ANP e ao Instituto SENAI de Inovação em Energias Renováveis – ISI-ER.

Referências Bibliográficas

ADELUNG, S.; MAIER, S.; DIETRICH, R. Impact of the reverse water-gas shift operating conditions on the Power-to-Liquid process efficiency. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, v. 43, p. 100897, 2021.

ANAC. Mudança Climática, 2019. Disponível em: <<https://www.anac.gov.br/assuntos/paginas-tematicas/meio-ambiente/mudanca-climatica>>. Acesso em: 05 jun. 2024.

BEZZO, F. et al. Using process simulators for steady-state and dynamic plant analysis: An industrial case study. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 82, n. 4, p. 499-512, 2004.

GONZÁLEZ-CASTAÑO, M.; DORNEANU, B.; ARELLANO-GARCÍA, H. The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective. *Reaction Chemistry & Engineering*, v. 6, n. 6, p. 954-976, 2021.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), CO₂ Emissions in 2022, 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>>. Acesso em: 12 jun. 2024.

KAISER, P. et al. Production of liquid hydrocarbons with CO₂ as carbon source based on reverse water-gas shift and Fischer-Tropsch synthesis. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 85, n. 4, p. 489-499, 2013.

PORTILLO, E. et al. Is the RWGS a viable route for CO₂ conversion to added value products? A techno-economic study to understand the optimal RWGS conditions. *Science of The Total Environment*, v. 857, p. 159394, 2023.