

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE EM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO

Silva, F.A.N¹, Lucena. S²

^{1,2} Universidade Federal de Pernambuco, R. Prof. Artur de Sá, 50740-521,
Recife - PE Brasil, fabioadriano@yahoo.com.br, lucena@ufpe.br

Resumo – Simulações computacionais em regime transiente de um reator de leito fixo catalítico foram realizadas a fim de se investigar o processo de oxidação parcial possibilitando implementações de futuras estratégias controle. Um modelo matemático isotérmico foi desenvolvido levando-se em consideração condições de operação relevantes a operações industriais ($p=10$ e $T=800^{\circ}\text{C}$). O modelo do reator é baseado em catalisadores de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram, estes catalisam a formação indireta do gás de síntese via oxidação total seguida pela reforma com vapor d'água, reforma com dióxido de carbono e reação de water-gas-shift. Os resultados mostraram a que a formação do gás síntese é acompanhada de uma quantidade significativa de CO_2 e H_2O provenientes da combustão completa de parte do metano.

Palavras-Chave: simulação, oxidação parcial, metano, gás de síntese;

Abstract – Computational simulations in transient regimen of a reactor of catalytic fixed stream bed had been carried through in order to investigate the process of partial oxidation making possible implementations of future control strategies. An Isothermal mathematical model was developed taking in consideration excellent readinesses the industrial operations ($p=10$ and $T=800^{\circ}\text{C}$). The reactor's model is based on catalysers of $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, these catalyzes the indirect formation of the synthesis gas saw total oxidation followed by the steam reforming, CO_2 reforming and water-gas-shift reaction. The results had shown the one that the formation of the gas synthesis is folloied of a significant amount of CO_2 and H_2O proceeding from the complete combustion of part of the methane.

Keywords: simulation, partial oxidation, methane, synthesis gas;

1. Introdução

A oxidação parcial do metano recebe crescente atenção no mundo inteiro como uma tecnologia alternativa à obtenção de gás de síntese. A redução do custo total de investimento de uma planta de oxidação parcial com relação a reforma com vapor, fortemente endotérmica, tem despertado o interesse da comunidade industrial e científica em obter condições de operação adequadas para o processo de oxidação parcial. A manufatura de gás de síntese por reforma a vapor continua sendo dominante na indústria química. A eficiência é alta, porém, associada a um grande investimento. Uma maior compreensão dos limites do processo tem resultado na busca por operações mais econômicas. Os recentes e futuros desenvolvimentos vão focar no design de novos equipamentos e processos capazes de reduzir o custo do investimento. Desta forma, tanto na comunidade industrial como na acadêmica diversos grupos de pesquisa estudam processos ou combinações de processos que sejam capazes de reduzir os custos de produção e de capital investido na manufatura do gás de síntese (Rostrup-Nielsen, 1993). Dentre os processos alternativos de obtenção do *syngas* a oxidação parcial catalítica tem se destacado por ser um processo levemente exotérmico, fornecer uma razão de H_2/CO de aproximadamente igual a 2 (dois) que é ideal para processos de conversão de gases para líquidos (Ji et al., 2001). Vários tipos de reatores catalíticos têm sido propostos para a reação de oxidação parcial do metano, esta pode ocorrer na presença de catalisadores metálicos do grupo VIII como Ni, Rh, Ru, Pt, Ir e Pd. Os processos comerciais de conversão do metano são baseados na rota do gás de síntese. Contudo, reações de oxidação são geralmente mais rápidas que reações de reforma com vapor sugerindo que o gás de síntese pode ser produzido em reatores menores pelo uso direto do O_2 ao invés de vapor. A oxidação parcial catalítica do metano consiste basicamente em dois estágios: oxidação total

de parte do metano seguida pela reforma vapor e do dióxido de carbono (Fathi et al., 1998). A modelagem e simulação de reatores para oxidação parcial catalítica do gás natural é complexa e requer uma cinética detalhada, a fim de que o processo seja bem representado (Groote e Froment, 1996). Apesar da reação de combustão, fortemente exotérmica, que ocorre no reator de oxidação parcial, o processo global da conversão do metano para gás de síntese é levemente exotérmico devido às reações endotérmicas presentes (Gosiewski *et al.*, 1999).

2. Descrição da Modelagem Matemática e Cinética das Reações

2.1 Modelagem Matemática

O processo dinâmico foi descrito por um sistema de equações diferenciais parciais definidos pelo balanço de massa da fase gasosa e da fase sólida para os componentes i da fase gasosa, ou seja, metano, oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. No modelo descrito foram levadas as seguintes considerações: a) Os efeitos de transporte de massa intraparticular foram expressos em termos dos fatores de efetividade das reações (Groote e Froment, 1996); b) fator de efetividade constante ao longo do leito catalítico; c) mistura perfeita na direção radial do reator; d) operação isotérmica; e) perfil de velocidade constante ao longo do leito;

Equação da continuidade para o componente i fase gasosa

$$\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial t} = \text{Def}_i \frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial z^2} - v \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial z} + \frac{k_{G,i} a_v}{C_{G,0} \varepsilon} (y_{S,i} - y_{G,i}) \quad (1)$$

Balanço de massa para a fase sólida:

$$\rho_s (1 - \varepsilon) \eta_{k,i,k} R_k = k_{G,i} a_v (y_{S,i} - y_{G,i}) \quad (2)$$

$$\text{onde: } y_{G,i} = \frac{C_{G,i}}{C_{G,0}}$$

Combinando as equações 1) e 2) obtém-se:

$$\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial t} = \text{Def}_i \frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial z^2} - v \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial z} + \frac{\rho_s}{C_{G,0} \varepsilon} (1 - \varepsilon) \eta_{k,i,k} R_k(z,t) \quad (3)$$

Condições de Contorno:

$$y_{G,i}[z=0+] = y_{in,i} \quad (4)$$

$$\text{Def}_i \frac{\partial y_{G,i}[z=L]}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

Condições iniciais:

$$t = 0, \forall z \ y_{G,i}(z) = y_{G,i}^0(z) \quad (6)$$

A fim de se evitar problemas com unidades foram introduzidas variáveis adimensionais

$$\xi = z/L; \theta = v \cdot t/L \quad (7)$$

A seguinte aproximação por operadores diferenciais fornece:

$$\partial \xi = \partial z/L \quad (8)$$

$$\partial^2 \xi = \partial^2 z/L^2 \quad (09)$$

$$\partial \theta = \frac{v \cdot \partial t}{L} \quad (10)$$

Agora, a equação (3) foi expressa em termos dos novos operadores, a equação diferencial parcial do elemento i é representada da seguinte forma:

$$\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \theta} = \frac{\text{Def}_i}{v \cdot L} \frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} + \frac{\rho_s}{v \cdot C_{G,0} \cdot \varepsilon \cdot L} (1 - \varepsilon) \eta_{k,i,k} R_i(z,t) \quad (11)$$

$$\frac{1}{\text{Pe}} = \frac{\text{Def}_i}{v \cdot L} \quad (12)$$

Logo

$$\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \theta} = \frac{1}{\text{Pe}} \frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} + \frac{\rho_s}{v \cdot C_{G,0} \cdot \varepsilon \cdot L} (1 - \varepsilon) \eta_{k,i,k} R_i(z,t) \quad (13)$$

Os coeficientes de difusão efetiva foram avaliados levando-se em consideração a difusividade de Knudsen, difusividade molecular e admitindo o comportamento de gás ideal da fase gasosa, os valores dos coeficientes de difusão

efetiva foram calculados com as seguintes relações:
$$\frac{1}{\text{Def}_i} = \frac{\varepsilon}{\Gamma} \left(\frac{1}{D_{i,K}} + \frac{1}{D_{i,B}} \right) \quad (14)$$

2.2 Cinética das Reações

Neste estudo foi assumido que a oxidação parcial do metano ocorre de forma indireta em um catalisador de Ni suportado Al_2O_3 . Sendo consideradas as reações de combustão total do metano, reforma com vapor, reforma com dióxido de carbono estas taxas são combinadas no cálculo das reações envolvidas (Smet *et al.*, 2001). As taxas utilizadas nas simulações presentes neste trabalho foram propostas por Jin *et al.*, (2000). O conjunto de reações químicas que ocorrem no reator de oxidação parcial proposto é dado pelas seguintes equações com suas respectivas taxas de reação:



$$R_a = A_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{O}_2} \exp(-E_1 / RT)$$



$$R_b = A_2 P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} \exp(-E_2 / RT)$$



$$R_c = A_3 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} \exp(-E_3 / RT) \left(1 - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{K_1 P_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2}} \right)$$

As taxas de reação para cada componente reacional são encontradas a partir da soma da contribuição de cada elemento i na reação k .

$$R_{\text{CH}_4} = -1 \cdot (R_a + R_b + R_c)$$

$$R_{\text{O}_2} = -2 \cdot R_a$$

$$R_{\text{CO}_2} = R_a - R_c$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot R_a - R_b$$

$$R_{\text{H}_2} = 3 \cdot R_b + 2 \cdot R_c$$

$$R_{\text{CO}} = R_a + 2 \cdot R_c$$

3. Metodologia de Solução

As simulações foram realizadas através de implementações de técnicas numéricas desenvolvidas no software Matlab 6.5. O sistema de equações diferenciais parciais foi inicialmente discretizado pelo método das diferenças finitas, originando um sistema de equações algébricas não lineares que foi solucionado utilizando-se o método iterativo de Newton Raphson, obedecendo às condições iniciais e de contorno no reator. Os termos de derivada primeira foi discretizado por diferenças avançadas, enquanto que os termos de 2ª ordem foi aproximado por diferenças centradas. A Tabela 1. fornece os valores dos parâmetros utilizados nas simulações, as constantes cinéticas e de taxas de reação estão publicadas em Ji *et al.* 2000.

Tabela 1. Parâmetros utilizados na simulação

P (bar)	10
T (K)	800
ρ_s (kg/m ³)	1750
Γ	4
ε	0.53
r(m)	0.006
v(m/s)	0.33

4. Resultados e Discussão

Os resultados das simulações computacionais são exibidos de forma gráfica no conjunto de figuras de 1 a 7.

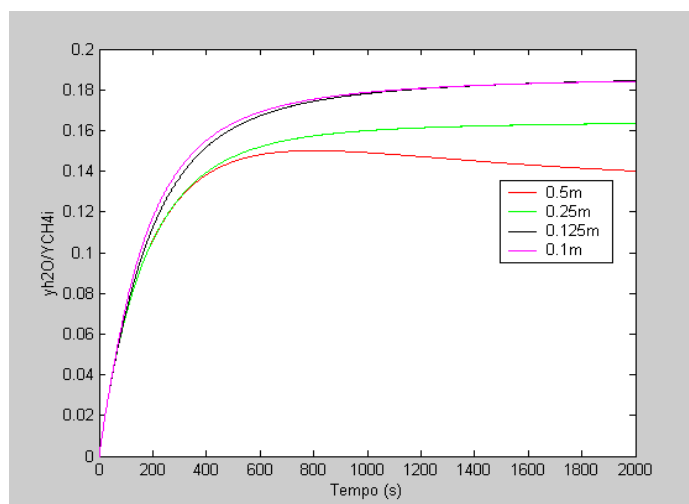


Figura 1. Fração de água no reator em função do tempo

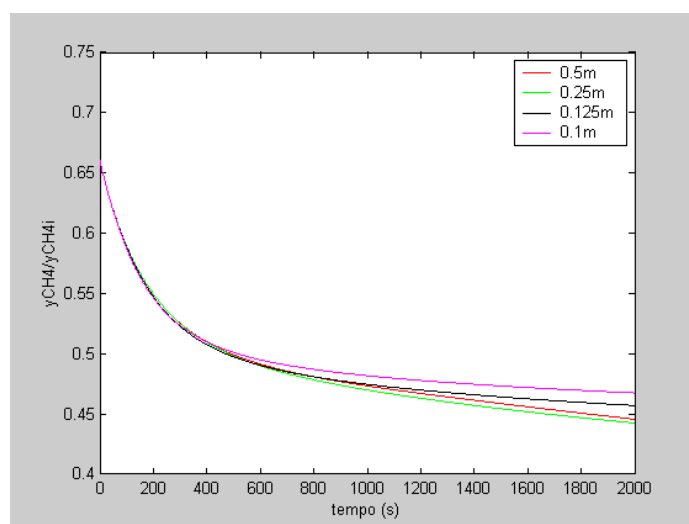


Figura 2. Fração de metano no reator em função do tempo

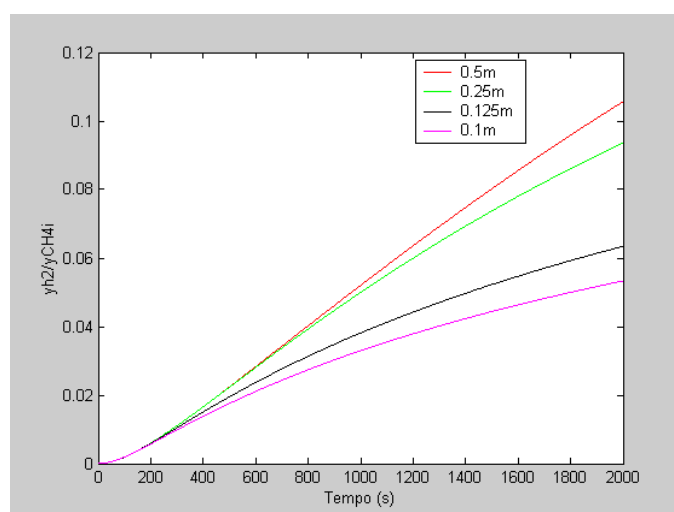


Figura 3. Fração de hidrogênio no reator em função do tempo

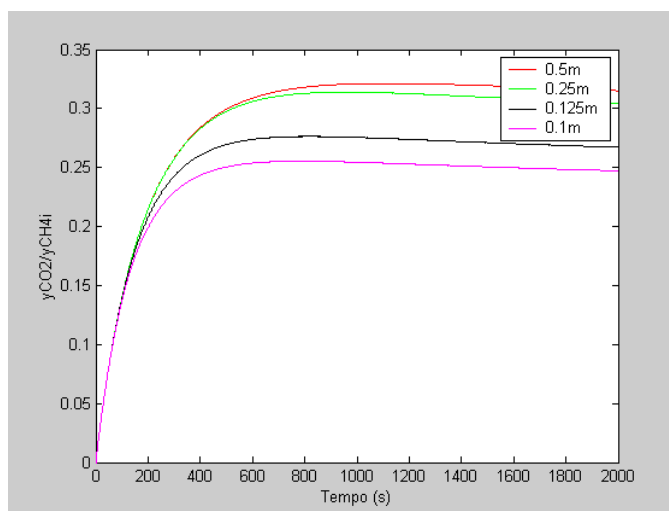


Figura 4. Fração de dióxido de carbono no reator em função do tempo

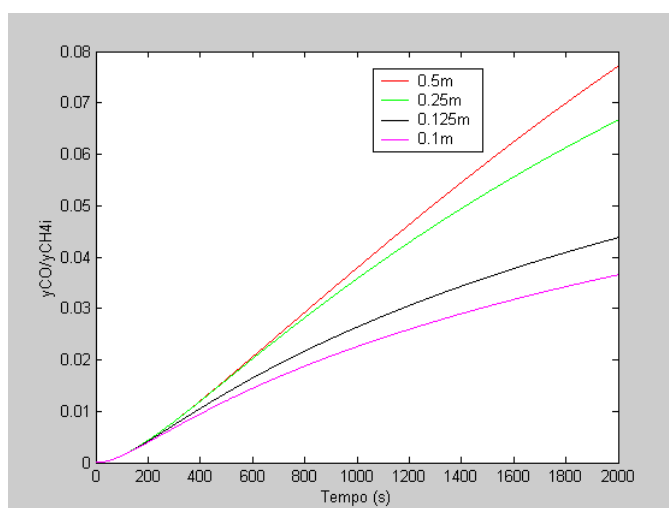


Figura 5. Fração de monóxido de carbono no reator em função do tempo

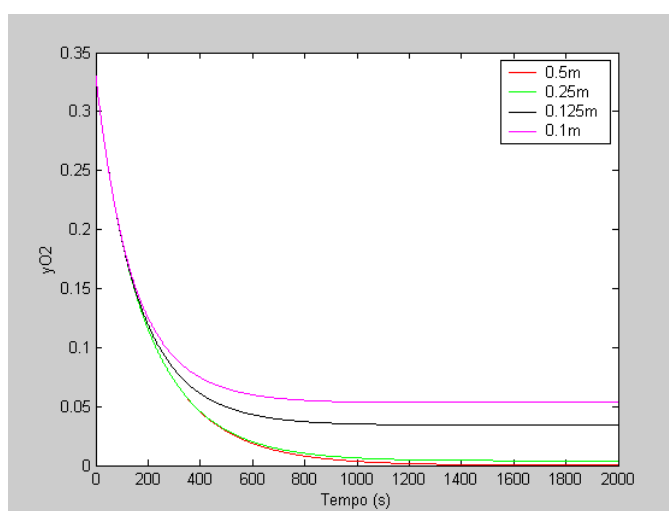


Figura 6. Fração de oxigênio no reator em função do tempo

As Figuras 1 a 6 exibem os perfis de concentração de cada componente em relação a concentração inicial de metano. Nestas figuras procurou-se demonstrar através da simulação computacional como se comporta cada componente em seções distintas do reator de oxidação parcial num intervalo de tempo de 2000 segundos. Observando-se as Figuras 1 e 4 fica claro que durante o processo juntamente com o H_2 e CO formados (Figuras 3 e 5) forma-se uma

significativa quantidade de água e dióxido de carbono provenientes da combustão completa de parte do metano com o oxigênio. O oxigênio (Figura 6) é totalmente consumido durante a reação enquanto que o metano por ser bastante estável não é totalmente convertido, a conversão incompleta do metano são explicados pela razão de alimentação de oxigênio para metano ser igual 0.5 e pela presença de CO_2 (Bizzi *et. al.*, 2002). A água, por sua vez, se forma no início do reator, porém vai sendo consumida ao longo dele. Este consumo de água pode ser explicado pela reação do metano com o vapor d'água (ver Figura 1).

A fim de comparar os perfis de cada componente é exibida a Figura 7 reunindo os componentes da fase gasosa.

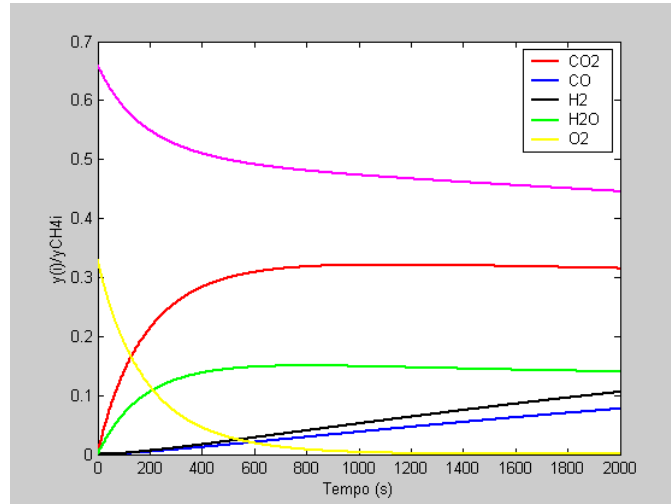


Figura 7. Fração dos componentes reacionais no reator em função do tempo

Como pode ser visto na Figura 7, a oxidação parcial deve ser cuidadosamente acompanhada, a fim de evitar que a reação de oxidação completa, que produz energia para o processo, não influencie a produção do *synga* com quantidades altas de água e dióxido de carbono.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem aos componentes do PRH-28 da UFPE e à Agência Nacional de Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro.

6. Referências

- BIZZI, M. ; BASINI, L. ; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. (2002) "Short contact time catalytic partial oxidation of methane: analysis of transport phenomena effects", Chemical Engineering Journal., vol.90, p 97 - 106.
- GOSIEWSKI, K.; BARTMANN, U.; MOSZCZYNSKI, M.; MLECZKO, L. (1999) "Effect of the intraparticle mass transport limitations on temperature profiles and catalytic performance of the reverse-flow reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas", Chemical Engineering Science., vol. 54, p. 4589 - 4602.
- GROOTE, A. M. D.; FROMENT, G. F. (1996) "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", Applied Catalysis, vol.138, p.245 - 264
- JI, Y.; LI, W.; XU, H.; CHEN, Y. (2001) "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in a fluidized-bed", Applied Catalysis, vol. 213, p. 25 - 31.
- JIN, W.; Gu, S.; S, Li.; HUANG, P.; XU, N.; SHI, J. (2000) "Experimental and simulation study on a catalyst packed tubular dense membrane reactor for partial oxidation of methane to syngas", Chemical Engineering Science., vol 55 p. 2617-2625
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. (1993) "Production of synthesis gas", Catalysis Today, vol. 18, p. 305-324.
- SMET, C. R. H.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B.(2001) "Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells", Chemical Engineering Science., vol. 56, p. 4849 - 4861.