

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

REATOR INDUSTRIAL DE PRÉ-REFORMA CATALÍTICA: MODELAGEM PERMANENTE

Johanna Fernández López¹, Regina Maria Matos Jorge²

¹Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, Brasil, CEP 81531-990, johannaf@ufpr.br

²Universidade Federal do Paraná, Curitiba/PR, Brasil, CEP 81531-990, rjorge@ufpr.br

Resumo – A pré-reforma catalítica de hidrocarbonetos pesados para a produção de gás de síntese é um importante processo na indústria petroquímica e refinarias e implica benefícios econômicos e operacionais. A pré-reforma adiabática de nafta com o catalisador comercial CRG com 77% de NiO é estudada em um reator industrial de leito fixo. O intervalo típico de temperatura está entre 440 a 480°C, a pressão varia de 15 a 20 bar, e a razão molar na alimentação H₂O/C é igual a 3. As reações de metanação e *water gas shift* são consecutivas à reação de reforma a vapor. Os perfis experimentais de temperatura mostram o avanço da zona de reação no leito catalítico. Como a reação de reforma é fortemente endotérmica, a identificação indireta da zona de reação é feita pela ocorrência de regiões com baixos níveis de temperatura. A frente de reação caminha axialmente no reator a medida que a zona de reação em uso perde a sua atividade catalítica. A cinética das reações e as equações de conservação foram formuladas mediante um modelo matemático pseudo-homogêneo unidimensional.

Palavras-Chave: pré-reforma adiabática; modelagem; reforma a vapor; gás de síntese

Abstract – The catalytic pre-reforming of higher hydrocarbons in syngas production is an important process in the chemical industry and refineries and implies both economic and operational benefits. The naphtha adiabatic pre-reforming on a commercial CRG (77% NiO) catalyst is studied in an industrial fixed bed reactor. The typical temperature range is between 440 to 480°C, the pressure varies from 15 to 20 bar, and the molar ratio of the inlet flow rate of H₂O/C is equal to 3. The methanation and water gas shift reactions are consecutive to the steam reforming reaction. The experimental temperature profile shows the movement of the reaction front in the fixed catalytic bed. As the reforming reaction is strongly endothermic, there is possible to identify the reaction front by the occurrence of low temperature levels. The reaction front moves axially in the reactor as the actual reaction zone loses its catalytic activity. The reaction kinetics and the conservation equations follow the one-dimensional pseudo-homogeneous mathematical model.

Keywords: adiabatic pre-reforming; modeling; steam reforming; syngas

1. Introdução

Os processos de transformação catalítica de hidrocarbonetos são de grande importância na indústria petroquímica e refinarias. A reforma a vapor de hidrocarbonetos é o processo mais amplamente usado para a produção de hidrogênio e gás de síntese (Rostrup, 2002). Em este processo os hidrocarbonetos pesados são convertidos mediante vapor em uma mistura de hidrogênio, óxidos de carbono e metano, sobre um catalisador a base de níquel. Os hidrocarbonetos usados para a manufatura de H_2 podem variar de gás natural a naftas com ponto de ebulição final de 200 C.

Nos últimos anos, o hidrogênio tem sido amplamente usado como matéria prima na indústria química, no refino de petróleo e indústria petroquímica. Os processos de hidrocrackeamento e hidrotratamento, aplicações do gás de síntese tais como a produção de amônia e metanol, síntese de Fischer-Tropsch e a fabricação de químicos em usos específicos como os produtos farmacêuticos, são áreas nas quais o hidrogênio é utilizado (Furimsky, 1998; Pena *et. al.*, 1996). Adicionalmente, o hidrogênio é considerado como sendo uma fonte de energia no futuro já que este oferece muitas vantagens econômicas e ambientais quando comparado com outros combustíveis (Jamal e Wyszynski, 1994; Rosen, 1991).

Este trabalho concentra-se na modelagem de um reator industrial de pré-reforma catalítica de nafta: a cinética das principais reações e as equações de conservação em regime permanente. Adicionalmente, são estudados os perfis de temperatura típicos, fornecidos pelas folhas de processo da Unidade Industrial para cinco anos de operação, que correspondem a duas campanhas. O catalisador utilizado nestas campanhas foi o CRG-F com 77% de NiO, enquanto que a atual está empregando um catalisador pertencente à nova geração de catalisadores para reforma industrial de nafta, o CRG-LHR com teor de NiO inferior a 50%.

2. Processo de Pré-reforma Adiabática

A pré-reforma adiabática é um processo bem estabelecido na produção moderna de gás de síntese e hidrogênio e implica em benefícios operacionais e econômicos. Através da pré-reforma adiabática, os hidrocarbonetos pesados são convertidos em metano, hidrogênio e óxidos de carbono sem produtos intermediários mediante baixos intervalos de temperatura, tipicamente de 350-550°C, pressões totais entre 15 e 35 bar e razões molares H_2O/C entre 1 e 5. Posteriormente, a corrente do produto pode ser re-aquecida a 650°C ou temperaturas ainda maiores sem risco de craqueamento térmico.

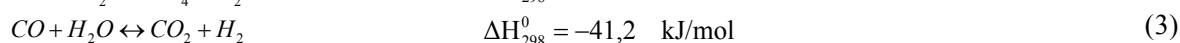
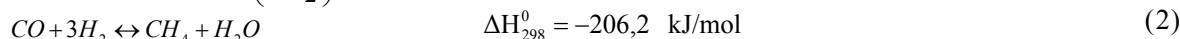
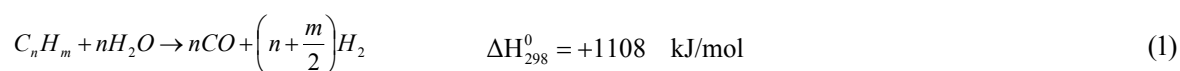
As condições de operação do processo de pré-reforma na unidade industrial são mencionadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação da unidade industrial

Dados típicos de processo	
Razão mássica $H_2O:C_7H_{16}$	4
Vazões típicas, (kg/h)	
Nafta	1200
Vapor	4800
Temperatura média, (°C)	460
Pressão total, (bar)	18
Perda de carga, (bar)	0,6

2.1. Reações químicas

A reação de reforma a vapor de nafta é fortemente endotérmica. As alimentações de hidrocarbonetos são convertidas diretamente em C_1 -componentes pelas seguintes reações:



O calor de reação para a equação (1) corresponde a um hidrocarboneto com sete átomos de carbono ($n=7$). A reação de reforma a vapor (1) pode ser considerada irreversível para todos os hidrocarbonetos pesados ($n>1$); e é seguida pelo equilíbrio das reações exotérmicas de metanação e *water gas shift*. O balanço de calor para o processo completo pode ser ligeiramente exotérmico para alimentações compostas por hidrocarbonetos pesados, como nafta, ou endotérmicos para hidrocarbonetos leves.

2.2. Cinética das reações

Um estudo cinético para a reforma a vapor de n-heptano usando um catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio em condições industriais, com intervalo de temperatura de 450 a 550°C, pressão de 5 a 30 bar e razão molar de H₂O/C de 2 a 8, foi feito por Tottrup (*apud* Christensen, 1996). A expressão cinética efetiva encontrada para a reforma do hidrocarboneto foi:

$$r_{p,C_nH_m} = k_1^0 * EXP\left(\frac{-38.3(kJ/mol)}{RT}\right) y_{C_nH_m}^{0.6} y_{H_2O}^{-0.1} y_{H_2}^{0.2} P^{0.35} \quad (4)$$

Para as reações de metanação e *water gas shift* foram consideradas as expressões cinéticas efetivas propostas por Singh e Saraf (1979):

$$r_{CH_4} = k_2^0 EXP\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \left(p_{CH_4} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1 p_{H_2O}}\right) P^{-0.5} \quad (5)$$

$$r_{CO} = k_3^0 EXP\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \left(p_{CO} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2 p_{H_2O}}\right) P^{-0.5} \quad (6)$$

Os valores das energias aparentes de ativação reportadas para as equações (5) e (6) são E_{a1}=15800 Btu/lbmol e E_{a2}=25000 Btu/lbmol, respectivamente.

3. Reator Industrial

A unidade industrial de pré-reforma de nafta contém um reator catalítico de leito fixo, adiabático cujo esquema ilustrativo é mostrado na Figura 1. O reator de escoamento descendente contém trinta e dois termopares distribuídos axialmente, sendo que os dois primeiros estão localizados fora da região ativa do leito catalítico. O reator opera em baixos intervalos de temperatura, os quais normalmente estão entre 440 e 480 C, e com perdas de carga que podem ser consideradas desprezíveis (menores do que 0.6 bar). A pressão de operação encontra-se dentro do intervalo 15-20 bar. Algumas dimensões características do reator encontram-se na Tabela 2.

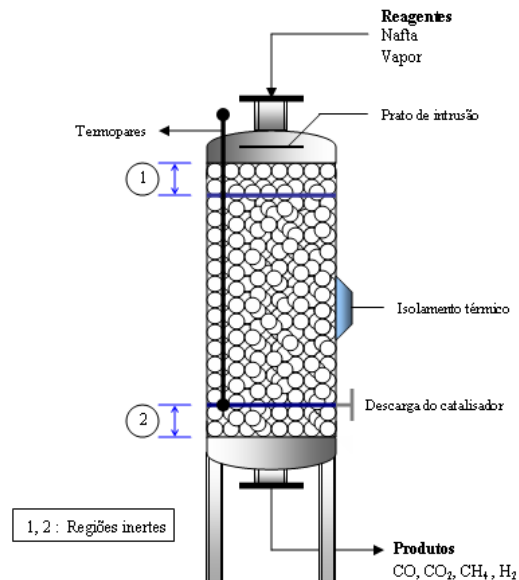


Figura 1. Reator industrial para pré-reforma de nafta

Tabela 2. Características do reator industrial

Especificações	
Altura, (mm)	3090
Diâmetro interno, (mm)	720
Nº. Termopares	32
Material inerte	Alumina

3.1. Catalisador

Os catalisadores tradicionalmente usados na reforma a vapor são baseados em níquel. Todavia, para baixas temperaturas de operação, os catalisadores requerem alta atividade catalítica e, por conseguinte, de alta área superficial.

O reator industrial considerado neste estudo utiliza atualmente um catalisador pertencente à nova geração de catalisadores para reforma industrial de nafta, o CRG-LHR com teor de NiO inferior a 50% suportado em alumina. Porém as três campanhas anteriores empregaram o catalisador industrial CRG-F com 77% de NiO. Uma comparação da composição dos dois tipos de catalisador CRG é apresentada na Tabela 3. As propriedades físicas típicas para o catalisador CRG-F são listadas na Tabela 4.

Tabela 3. Composição do catalisador CRG

Principais Componentes (% p/p)	CRG-LH	CRG-F
Níquel, NiO	46-50	75-81
Magnésio, MgO	3,3	-
Sílica, SiO ₂	4,2	< 0,2
Potássio, K ₂ O	0,5	0,35
Cromo, Cr ₂ O ₃	1,5	-
Cálcio, CaO	7,8	-

Tabela 4. Propriedades físicas do catalisador CRG

Propriedade	CRG-F
Forma	Cilíndrica
Diâmetro, mm	3,2
Comprimento, mm	3,2
Densidade <i>bulk</i> , kg/l	1,35
MHCS, kgf	> 5

3.2. Desempenho do Pré-Reformador

A Figura 2 apresenta os perfis de temperatura típicos, fornecidos pelas folhas de processo da Unidade Industrial para a última campanha, que utilizou o catalisador CRG-F. Verifica-se que em função do tempo o frente de reação vai se deslocando ao longo do leito catalítico desde o topo do reator até um ponto crítico perto da saída do reagente (isto ocorre devido à desativação gradual do leito catalítico), neste momento a campanha termina e a carga de catalisador deve ser trocada. O primeiro termopar corresponde ao topo do reator.

A campanha que inclui os anos 2000 e 2001 (Figura 2) operou com uma relação mássica H₂O/nafta igual a 4; vazões médias típicas de nafta e vapor de 1200 kg/h e 4800 kg/h, respectivamente; temperatura média típica de 460°C e perda de carga de 0.6 bares.

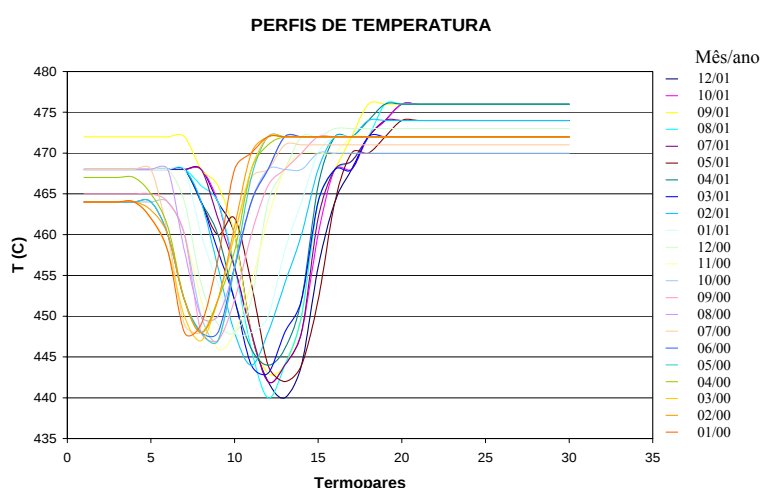


Figura 2. Perfis de temperatura no período de 2000 a 2001

A Figura 3 exibe uma das folhas de processo para um dia de operação, cujos dados corresponde a um dos perfis de temperatura mostrados na Figura 2. Todos os perfis de temperatura correspondentes a períodos iniciais da campanha do catalisador exibem um decréscimo de temperatura no deslocado na direção da entrada do leito catalítico. Já os perfis correspondentes a períodos próximos do final da campanha, registram a ocorrência de decréscimo da temperatura em regiões distantes da entrada no reator aproximando-se do centro do pré-reformador. Nos dois casos, é

este conjunto de curvas que indica o avanço da zona de reação no leito catalítico, que por ser a reação de reforma fortemente endotérmica implica na identificação indireta da zona de reação pela ocorrência de regiões nas quais as temperaturas atingem os níveis inferiores.



Figura 3. Janela da folha de processo industrial

4. Modelo Matemático do Pré-Reformador

Para modelar o reator industrial foi considerado um modelo pseudo-homogêneo unidimensional, devido a que os pré-reformadores adiabáticos normalmente não apresentam gradientes radiais, o qual não aborda a diferença entre as temperaturas e concentrações na fase gasosa e nas partículas de catalisador.

No modelo pseudo-homogêneo, as equações de conservação de massa, calor e momento podem ser escritas na forma das expressões (7) a (9) para estado estacionário e uma das reações.

$$-u_s \frac{dC}{dz} = r_v \quad (7)$$

$$u_s \rho_g c_p \frac{dT}{dz} = (-\Delta H) r_v \quad (8)$$

$$\frac{dP}{dz} = \frac{2f\rho_g u_s^2}{gd_{p,v}} \quad (9)$$

Onde: u_s = velocidade superficial, m/h; r_v = velocidade efetiva de reação em base de volume de catalisador, kmol/m³/h; ρ_g = densidade do gás, kg/m³; c_p = capacidade calorífica, kJ/kg/K; ΔH = calor de reação, kJ/mol; f = fator de fricção; e $d_{p,v}$ = diâmetro equivalente de partícula (em base de volume).

Verifica-se que a relação entre o comprimento e o diâmetro do reator é baixa, assim uma hipótese razoável consiste em desprezar a perda de carga axial no reator.

5. Conclusões

O modelo pseudo-homogêneo foi proposto para simular os perfis de temperatura e conversão no pré-reformador industrial, restando num trabalho futuro verificar-se a sua eficácia.

O fato do reator ser adiabático reforça a utilização de um modelo unidimensional, que não leva em conta a dispersão radial.

Como a razão entre o comprimento e o diâmetro do reator é baixa, a perda de carga axial pode ser considerada desprezível.

6. Agradecimentos

Este trabalho conta com o apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT e do PRH-24.

Os autores agradecem a Indústria PERÓXIDOS DO BRASIL (localizada em Araucária/PR) pelo fornecimento dos dados industriais.

7. Referências

- CHRISTENSEN, T. C. Adiabatic pre-reforming of hydrocarbons an important step in syngas production. *Applied Catalysis a: General*, v. 138, p. 285-309, 1996.
- FURIMSKY, E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Applied Catalysis A: General*, v. 171, p. 177-206, 1998.
- JAMAL, Y., WYSZYNSKI, M. L. On board generation of hydrogen rich gaseous fuels-a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.19, p. 557-572, 1994.
- PENA, M., GOMEZ, J. P., FIERRO, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, v. 144, p. 7-57, 1996.
- ROSEN, M. A. Thermodynamic investigation of hydrogen production by steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 16, p. 207-217, 1991.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R., ROSTRUP-NIELSEN, T. Large-scale hydrogen production. *Cattech*, v. 6, n. 4, p. 150-159, 2002.
- SINGH, C.P.P., SARAF, D. N. Simulation of side fired steam-hydrocarbon reformers. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 18, n.1, p. 1-7, 1979.