

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE REFORMA SECA DOS COMPONENTES DO GÁS NATURAL PARA GÁS DE SÍNTESE

Solange Maria de Vasconcelos¹(UFPE), Nelson Medeiros de Lima Filho (UFPE), César Augusto Moraes de Abreu² (UFPE)

^{1,2} Rua Prof. Artur de Sá, S/N, Cidade Universitária, Recife-PE, CEP: 50740-521.

E-mail: solange.vasconcelos@gmail.com

E-mail: cesar@ufpe.br

A grande maioria dos estudos focados na produção de gás de síntese está relacionada às conversões do metano, principal componente do gás natural. Porém, mais recentemente estes estudos têm sido expandidos na direção de conversão de etano e propano, componentes que também estão presentes na composição do gás natural. A produção de hidrogênio de alta pureza e produtos químicos com altos valores agregados, como hidrocarbonetos líquidos livres de enxofre, pela síntese de Fischer-Tropsch, compostos oxigenados e policarbonatos, a partir do gás de síntese tem, ao longo dos anos, impulsionado as pesquisas neste sentido. Do ponto de vista ambiental, o processo de reforma seca (reforma com CO₂) do gás natural torna-se relevante, uma vez que o CO₂ é um dos responsáveis pelo efeito estufa. No Brasil, o dióxido de carbono é proveniente de várias fontes, destacando-se as destilarias de álcool, termelétricas, e unidades de regeneração do craqueamento catalítico (FCC), suscitando assim, o interesse em sua utilização para a reforma do gás natural com vistas à produção de gás de síntese.

No presente trabalho, buscou-se estudar os processos de reforma seca do etano e propano para a produção de gás de síntese. As operações do processo de reforma seca foram realizadas em reator de leito fixo, utilizando-se uma massa de 80mg de catalisador de níquel suportado em gama-alumina, nas temperaturas de 750°C e 800°C. Diferentes vazões de alimentação foram empregadas, mantendo-se a seguinte proporção: Ar:CO₂:C₂H₆ = 75%:20%:5% e Ar:CO₂:C₃H₈ = 75%:22,5%:2,5%. Os reagentes e os produtos efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa com detecção a condutividade térmica (TCD). Quantificações obtidas destacaram conversões de 75% de C₂H₆, 96% de C₃H₈, assim como rendimentos H₂ + CO (gás de síntese) de 59% e 65% e relações molares de H₂/CO de 1,2 e 0,80, para os processos de reforma seca do etano e propano, respectivamente.

Palavras-chave: Gás Natural, Etano, Propano, Reforma Seca, Gás de Síntese.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o estudo de rotas alternativas para a conversão do metano, principal componente do gás natural, em gás de síntese (H₂ + CO) tem sido bastante ampliado, tendo em vista a produção de hidrogênio de alta de alta pureza e a geração de produtos químicos de altos valores agregados como compostos oxigenados e policarbonatos, e hidrocarbonetos líquidos livres de enxofre (Larentis, *et al.*,2001). Embora o gás natural seja constituído predominantemente por metano, também contém um determinado percentual de etano, propano e butano compostos que estão igualmente sujeitos às reações de transformação, semelhantes àquelas do metano (Liu, *et al.*1999). No caso particular do Brasil, a necessidade de aproveitamento do dióxido de carbono gerado de fontes, como termelétricas e destilarias de álcool apresenta-se como fator de motivação para a consolidação do processo de reforma seca, diminuindo desta forma as emissões de CO₂ na atmosfera.

O presente trabalho teve por objetivo a valorização química do gás natural, a partir do desenvolvimento dos processos de reforma seca dos seus componentes, etano e propano. Avaliações experimentais, realizadas sob diferentes condições de temperatura e vazão, na presença de um catalisador de níquel permitiram a verificação do desempenho dos processos, em termos de conversão dos reagentes e rendimento dos produtos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A grande maioria dos estudos focados na produção de gás de síntese está relacionada às conversões do metano, principal componente do gás natural. As principais reações avaliadas encontram-se equacionadas na Tabela 1.

Tabela 1: Reações de Gás de Síntese (Petersen *et al.*, 2001, Larentis *et al.*, 2001).

Processo	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
Reforma a Vapor $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
Reforma com Dióxido de Carbono $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247
Reforma Autotérmica (ATR) $\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-520
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
Oxidação Parcial Catalítica (CPO) $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38
Reforma Combinada $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 3\text{CO} + 4\text{H}_2$	+211

Recentemente estudos têm sido intensificados na direção de conversão de etano e propano, componentes que também participam da composição do gás natural (Solymosi *et al.*, 2005), envolvendo formações de outros intermediários e proporcionando formações significantes de deposição de carbono.

2.1 Reforma Seca do Metano

Pacífico (2004) avaliou o processo de reforma seca do metano (Equação 1) com um catalisador de Ni (4,82%)/ γ - Al_2O_3 . O processo foi avaliado sob condições de temperatura de 750°C, 800°C e 850°C, e numa faixa de vazão de 200cm³/min a 980cm³/min, e pressão de 1 atm, com relação molar de alimentação $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1: 1,5$.



Níveis de conversão de metano, a partir de 90% foram obtidos em todas as temperaturas de trabalho, chegando a quase 100% na temperatura de 850°C. Rendimentos em gás de síntese variaram de 59% a 88%. Relações molares de H_2/CO obtidas foram de 0,82, 0,66 e 0,68, nas temperaturas de 750°C, 800°C e 850°C, respectivamente.

2.2 Reforma Seca do Etano

Solymosi *et al.* (1999) realizaram um estudo sobre o processo de reforma seca do etano (Equação 2), na presença de um catalisador de Rh/ZSM-5, no qual foi verificada a influência da relação molar $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ sobre o desempenho do catalisador, expressa em termos da conversão do etano, assim como o efeito da temperatura sobre o processo, operando com uma razão estequiométrica ($\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$) fixa.



Ficou comprovado que o excesso de CO_2 favoreceu a conversão do etano, devido à redução na taxa de desativação do catalisador, chegando a níveis de conversão próximos de 100%. Entretanto, no caso da relação molar $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 2,0$ o catalisador perdeu a sua atividade nos primeiros minutos de reação. O efeito da temperatura foi avaliado no intervalo de 700 – 773K. Foi observado que a elevação da temperatura na presença de excesso de CO_2 , conduziu a conversões de etano praticamente completas.

2.3 Reforma Seca do Propano

Solymosi *et al.* (2005) estudaram o comportamento da reação de reforma seca do propano com um catalisador suportado de Re(2%)/ Al_2O_3 .



Verificou-se que, dependendo das condições operacionais aplicadas, poderá ocorrer além do gás de síntese, a geração de produtos secundários como, propileno. Quando a alimentação do sistema foi composta pela relação $C_3H_8/CO_2 = 1:1$ observou-se a produção de propileno. Aumentando a quantidade de CO_2 , tanto a conversão do propano quanto a produção de H_2 e CO aumentaram gradualmente enquanto a de propileno diminuiu quase a zero. Para uma composição estequiométrica da mistura de gás reagente, $C_3H_8/CO_2 = 1:3$, a relação H_2/CO foi de 0,61-0,52 e a conversão inicial de propano foi de 53% decaindo em seguida, lentamente. Uma conversão muito mais alta de C_3H_8 (aproximadamente 90%) foi alcançada na presença de um grande excesso de CO_2 . Os efeitos da temperatura de reação sobre a relação H_2/CO foram igualmente avaliados, chegando-se a conclusão de que reduzindo a temperatura de reação houve uma diminuição na relação H_2/CO , alcançando apenas 0,18 na temperatura de 773K. Complementando os estudos, verificou-se o efeito do tempo de reação sobre a conversão do propano e sobre a relação H_2/CO para diferentes relações C_3H_8/CO_2 numa temperatura de 923K. Um decaimento inicial da conversão foi verificado quando $C_3H_8/CO_2 = 1:3$, porém era de aproximadamente 50% mesmo após 14 horas de reação. Uma alta conversão (aproximadamente 80%) foi determinada para reação com relação $C_3H_8/CO_2 = 1:6$, sendo mantida mesmo após um longo período de reação. A relação H_2/CO variou entre 0,45 e 0,50.

Solymosi *et al.* (2003) estudaram o processo de reforma seca do propano sobre um catalisador de Rh com diferentes suportes catalíticos. Chegaram a conclusão de que as taxas de reação foram menores que aquela obtida com Rh/ Al_2O_3 , as quais decaíram na seguinte ordem: Rh/ TiO_2 , Rh/MgO e Rh/ SiO_2 . A Tabela 2 mostra a conversão do propano e do dióxido de carbono na presença do catalisador de Rh sobre os diferentes suportes estudados.

Tabela 2: Dados característicos para a reação $C_3H_8 + CO_2$ sobre catalisador de Rh suportado a 923 K (Solymosi *et al.*, 2003).

Suporte – Teor de Rh (%)	Conversão do Propano (%)	Conversão de CO_2 (%)
Al_2O_3 (31,0)	63,50	44,75
SiO_2 (11,0)	25,83	26,56
TiO_2 (2,0)	42,75	45,86
MgO (15,0)	26,05	33,14

Krylov *et al.* (1995) avaliaram o processo de reforma seca do propano na presença de diferentes catalisadores e concluíram que dentre os sistemas empregados, os catalisadores de óxido de manganês apresentaram-se como os mais ativos e estáveis. Com o catalisador de níquel, a conversão de CO_2 , na temperatura de 750°C foi de 80-85%, mas o processo foi caracterizado pelo rápido processo de coqueamento. O melhor catalisador para a conversão seletiva do propano com o CO_2 foi o sistema 1,5%K-5,5%Cr-17%MnO/ SiO_2 .

3. METODOLOGIA

Os desempenhos dos processos de reforma foram avaliados via operações das reações de reforma seca do etano e propano. O desenvolvimento das reações foi realizado em um micro-reator de quartzo (diâmetro interno de 18 mm e 640 mm de comprimento), inserido dentro de um forno (Lindberg Blue –M), utilizando uma massa de catalisador de Ni(3.92%)/ γ - Al_2O_3 de 80mg.

O processo reacional foi operado nas seguintes condições:

- temperaturas: 750°C e 800°C;
- vazões = 800 cm^3/min -1400 cm^3/min ;
- razões de alimentação: Ar: CO_2 : C_2H_6 =75%:20%:5% e Ar: CO_2 : C_3H_8 = 75%:22,5%:2,5%;
- pressão: 1atm.

Os reagentes e produtos envolvidos nos processos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa (Varian CP-3800 GC), equipado com uma coluna Porapak Q, com detecção on-line de condutividade térmica (TCD).

3.1 Dispositivo Experimental

Inicialmente os gases argônio e dióxido de carbono foram alimentados passando pelos controladores C2 e C3, os quais foram homogeneizados no misturador M1. Em seguida alimentou-se o reagente principal correspondente a cada reforma (etano ou propano) no controlador C1, que foi misturado com os gases alimentados anteriormente, no misturador M2. Os misturadores consistem de tubos concêntricos, cujo objetivo é uniformizar as velocidades dos gases, facilitando a mistura. A mistura reacional é alimentada ao reator por fluxo descendente. Através de válvulas de regulação foi possível enviar uma pequena fração dos gases para análise cromatográfica, tomando-se o cuidado de sempre manter a pressão desta corrente constante, utilizando o

manômetro em “U” de água. A partir deste ponto o fluxo segue por uma tubulação coberta por uma manta térmica até o cromatógrafo.

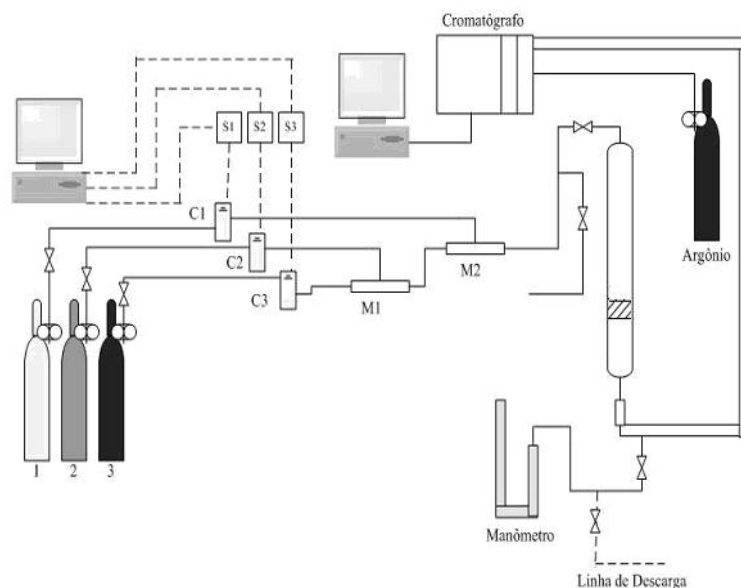


Figura 1: Fluxograma da unidade de processamento dos componentes do gás natural via d reforma seca com dióxido de carbono.

1- Cilindro de C_2H_6 ou C_3H_8 ; 2 – Cilindro de CO_2 ; 3 – Cilindro de Ar; C1 – Controlador de vazão de C_2H_6 ou C_3H_8 ; C2 - Controlador de vazão de CO_2 ; 3 - Controlador de vazão de Ar; M1 e M2 – Misturadores.

4. RESULTADOS

As reformas catalíticas do etano e do propano com dióxido de carbono em presença do catalisador de $Ni(3,92\%)/\gamma-Al_2O_3$ foram processadas em um micro-reator de quartzo. Foi possível avaliar o efeito da temperatura e da vazão total de alimentação do sistema, expressa em termos do tempo de contato (τ = massa de catalisador/vazão de gás) sobre os desempenhos dos processos em termos de conversão dos reagentes, rendimento de gás de síntese e de hidrogênio e da relação molar H_2/CO , em ambos os processos de reforma.

As avaliações dos processos segundo a reforma com dióxido de carbono mostraram a transformação do etano e do propano em CO , H_2 , H_2O e C_2H_4 , nas temperaturas de $750^\circ C$ e $800^\circ C$, sob 1 atm de pressão. Adicionalmente, análises realizadas no catalisador após a reação de reforma seca do etano, permitiram a identificação e considerável formação de coque durante o processo de reforma seca do etano, nas temperaturas de $750^\circ C$ e $800^\circ C$.

Na Figura 2, perfis resultantes de operações estacionárias são apresentados em termos de conversões dos reagentes etano e propano, em função do tempo de contato, nas duas temperaturas de operação. Observa-se uma tendência de elevações das conversões com o tempo de contato. O etano atingiu conversões máximas de 33% e 75%, nas temperaturas de $750^\circ C$ e $800^\circ C$, respectivamente. Enquanto conversões máximas de 50% e 96% foram obtidas para o propano, nas temperaturas de $750^\circ C$ e $800^\circ C$.

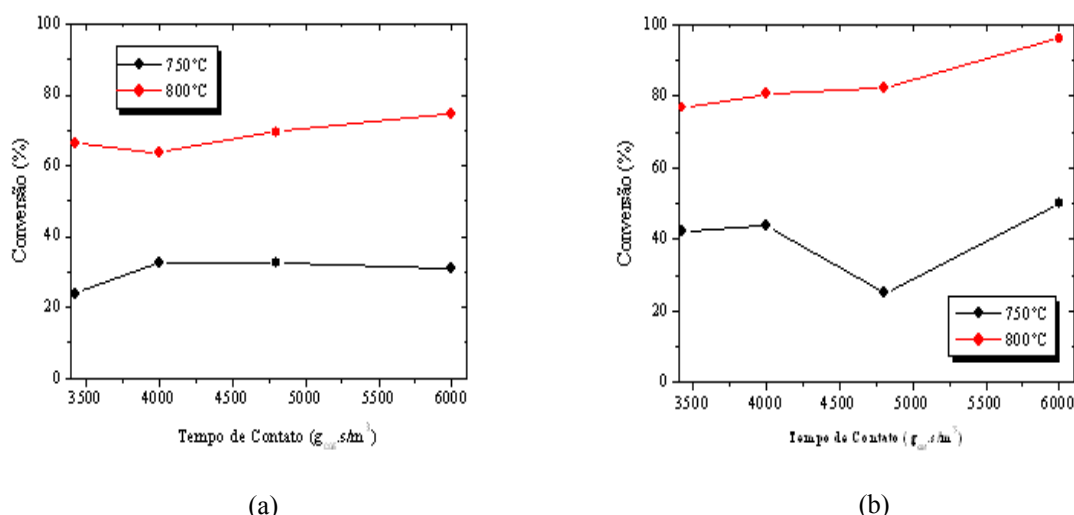


Figura 2: Perfis estacionários de conversão em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. (a) Etano. Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (b) Propano. Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

A influência da elevação de temperatura sobre a conversão dos reagentes foi verificada, mantendo níveis elevados de conversão, assim como aqueles obtidos na literatura, com exceção do etano, que embora, a literatura relate conversão de etano próximo a 100%, no presente trabalho, não ultrapassou 75%. Uma possível explicação é dada devido a formação de coque no catalisador, confirmada por análise do catalisador após reação, além disso o catalisador empregado no processo de reforma seca relatado pela literatura refere-se a um catalisador de Rh, considerado mais ativo e resistente ao coqueamento.

Nas Figuras 3 e 4, os rendimentos em hidrogênio e gás de síntese, são apresentadas em função do tempo de contato, nas temperaturas de operação empregadas nos processos de reforma.

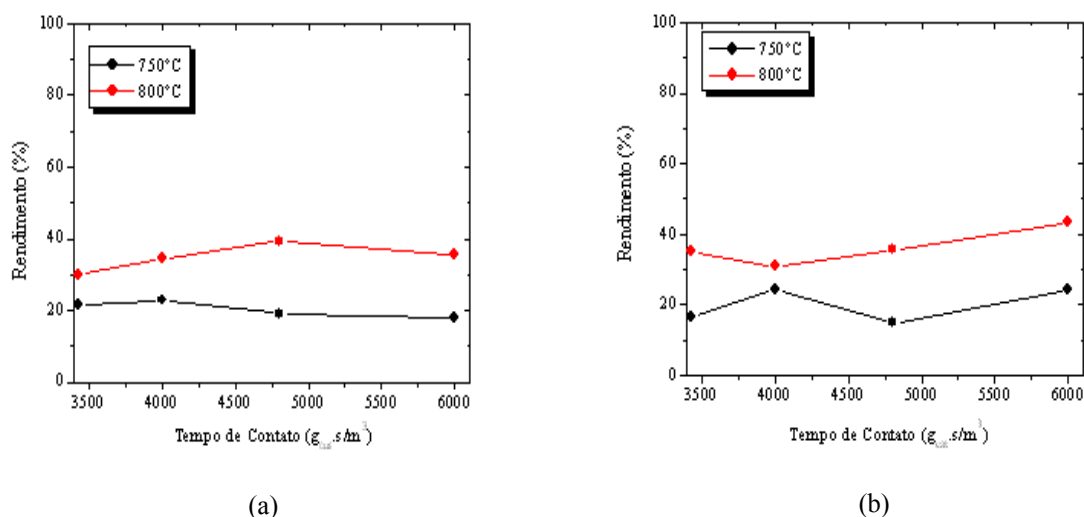


Figura 3: Perfis estacionários de rendimento em hidrogênio em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. (a) Reforma do Etano. Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (b) Reforma do propano. Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Rendimentos em hidrogênio e em gás de síntese apresentaram aumentos graduais em ambas as temperaturas. O hidrogênio apresentou rendimentos máximos de 35% e 43%, na temperatura de 800°C, para as reforma de etano e propano, respectivamente. Para o gás de síntese os rendimentos máximos foram de 59% e 66%, provenientes de ambos os processos de reforma, na temperatura de 800°C.

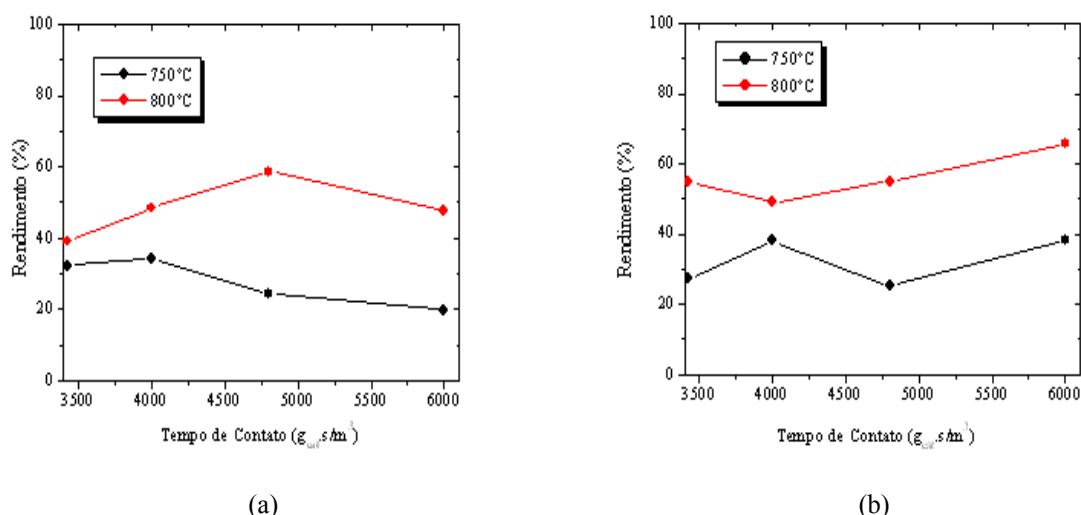


Figura 4: Perfis estacionários de rendimento em hidrogênio em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. (a) Reforma do Etano. Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (b) Reforma do propano. Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Considerando as aplicações potenciais para o gás de síntese produzido, avaliações das relações molares H₂/CO são apresentadas em função do tempo de contato, dado na Figura 5. Particularmente, no caso da reforma do etano, para a temperatura de 750°C, altas relações H₂/CO foram observadas, para tempos de contato altos. Em geral as relações de H₂/CO, situaram-se na faixa entre 1,0 e 2,0 para a reforma do etano, e entre 0,6 e 0,8, no caso da reforma do propano.

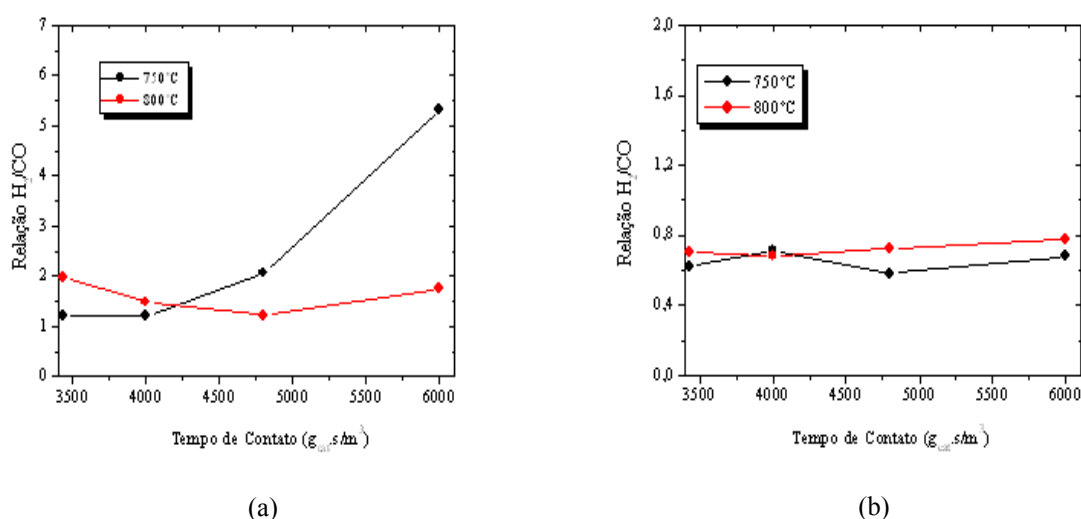


Figura 5: Perfis estacionários da relação molar H₂/CO em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. (a) Reforma do Etano. Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (b) Reforma do propano. Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

O gás de síntese obtido a partir da reforma do etano apresenta potencial para ser usado na produção de hidrogênio, enquanto o gás de síntese obtido da reforma do propano H₂/CO (≤ 1), pode ser aplicado na produção de hidrocarbonetos líquidos pela síntese de Fischer-Tropsch e para a produção de compostos oxigenados (Larentis, *et al.*, 2001).

É importante observar que a relação H₂/CO obtida da reforma do propano, situa-se na faixa daquela obtida da reforma do metano, descrita na revisão da literatura. No caso da reforma do etano, a maior relação H₂/CO obtida indica a uma maior produção de hidrogênio por este processo, o que se justifica devido o fato de que etano, além de hidrogênio, se decompõe em metano e etileno, e estes vêm produzir mais hidrogênio.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho os processos de reforma seca do etano e propano foram avaliados na presença de um catalisador de níquel suportado em gama alumina. Influências de temperatura e vazão foram verificadas em ambos os processos. Verificou-se que a elevação de temperatura favoreceu a conversão dos reagentes e rendimento dos produtos. Foi possível quantificar as relações molares H_2/CO , indicando as possíveis aplicações industriais do gás de síntese obtido em cada processo. A identificação dos produtos obtidos a partir dos processos de reforma justifica a maior produção de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono no processo de reforma seca do etano.

6. AGRADECIMENTOS

À UFPE, através do Departamento de Engenharia Química, com seu programa de pós-graduação, FINEP E PETROBRÁS pelo auxílio financeiro para a realização do trabalho, e à ANP através do PRH-28 pela bolsa concedida.

7. REFERÊNCIAS

- KRYLOV, O. V.; MAMEDOV, A. Kh.; MIRZABEKOVA, S. R.. The regularities in the interaction of alkanes with CO_2 on oxide catalysts. **Catalysis Today**, Elsevier Publishing, v. 24, p.371-375, 1995.
- LARENTIS, A. L.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. M. M.; PINTO, J. C.. Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. **Applied Catalysis A: General**, Brazil: Elsevier Publishing,, v. 215, p.211-224, february, 2001.
- LIU, S.; XIONG, G.; YANG, W.; XU, L.; XIONG, G.; LI, C. Partial oxidation of ethane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide. **Catalysis Letters**, v.63, p.167-171, october, 1999.
- PACÍFICO, J.A. **Cinética do Processo de Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono. Aplicação à Modelagem e Simulação da Operação em Reator de Leito Fluidizado**. Out.2004. 159p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Dept. de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.
- PETERSEN, A. K.; BAK HANSEN, J.-H.; CHRISTENSEN, T. S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P. S.; NIELSEN, C. S.; MADSEN, S. E. L. W.; ROSTRUP-NIELSEN, J. R. S. Technologies for large-scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**. Denmark: Elsevier Publishing, v.221, p.379-387, 2001.
- SOLYMOSI, F.; TOLMACSOV, P.; ZAKAR, T. S. Dry reforming of propane over supported Re catalyst. **Journal of Catalysis**, Hungary: Elsevier Publishing, v.233, p.51-59, april, 2005.
- SOLYMOSI, F.; TOLMACSOV, P.; KEDVES, K. CO_2 reforming of propane over supported Rh. **Journal of Catalysis**, Hungary: Academic Press Publishing, p.377-385, September, 2002.
- SOLYMOSI, F.; SZÖKE, A.; OVÁRIA, L. Decomposition of Ethane and Its Reaction with CO_2 over Rh/ZSM-5 Catalyst. **Journal of Catalysis**, v.186, p.269-278, april, 1999.

DEVELOPMENT OF A DRY REFORMING PROCESS OF NATURAL GAS COMPONENTS INTO SYNGAS

Carbon dioxide reforming of methane, the main component of natural gas, into synthesis gas has attained wide research interest. However, these studies have also been extended to the other natural gas components as ethane and propane. The production of hydrogen of high purity, chemical species with high aggregated value, as sulfur free liquid hydrocarbons, through the Fischer-Tropsch synthesis, and oxygenated, and polycarbonates compounds from syngas have, during the last years, pushed research in that direction. From the environmental point of view, as CO_2 is one of the gases responsible for the greenhouse effect, dry reforming of natural gas has become relevant. In Brazil carbon dioxide is obtained from various sources, but mainly from alcohol distilleries, thermoelectric plants, and catalytic crackers regenerators (FCC), strongly suggesting their employment in natural gas reforming for synthesis gas production. In the present work, the CO_2 reforming of ethane and propane for synthesis gas were studied. The operations were performed in a laboratory scale fixed bed reactor with 80 mg of nickel catalyst supported on γ -alumina for different conditions. The temperature was varied in the range of 750 and 800°C and the feeds were $Ar:CO_2:C_2H_6 = 75\%:20\%:5\%$, and $Ar:CO_2:C_2H_6 = 75\%:22.5\%:2.5\%$. The reagents and products were analyzed via gas chromatograph with thermal conductivity detector (TCD). The results indicated conversions of 75% of C_2H_6 , and 96% of C_3H_8 , the $H_2 + CO$ (syngas) yields were 59% ,and 66%, and the H_2/CO molar relations were 1.2, and 0.80 respectively.

Key-words: *Natural Gas, Ethane, Propane, Dry Reforming, Synthesis Gas.*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.