

AValiação Comparativa dos Processos de Reforma do Metano a Vapor e Autotérmica para Produção de Gás de Síntese

Aleksándros El Áurens Meira de Souza¹ (UFPE), Leonardo José Lins Maciel (UFPE), Augusto Knoechelmann (UFPE), Nelson Medeiros de Lima Filho (UFPE), Cesar Augusto Moraes de Abreu (UFPE)

¹ Av. Prof. Artur de Sá, s/nº - Cidade Universitária, Recife-PE - 50740-521, Brasil, aleksandros@ig.com.br

Os processos de reforma a vapor e de reforma autotérmica do metano foram avaliados segundo análises termodinâmica e estequiométrica favoráveis à produção de hidrogênio, utilizando-se um catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃. Comparações dos referidos processos permitiram observar maiores conversões do metano na reforma a vapor, alcançando-se cerca de 80%, com rendimentos de hidrogênio da ordem de 72%, contra cerca de 30% de conversão do metano na reforma autotérmica. Em ambos os processos, a seletividade em hidrogênio alcançou aproximadamente 80%. Recomenda-se o processo de reforma autotérmica do metano para produção de hidrogênio, nas condições experimentadas, em virtude da elevada razão H₂/CO obtida, em função do reduzido teor de monóxido de carbono alcançado.

Reforma a vapor, reforma autotérmica, metano, catalisador de níquel

1. INTRODUÇÃO

O gás natural, como matéria prima, evidencia a possibilidade da realização de processos de reforma catalítica que visam produções de combustíveis mais limpos.

A reforma do gás natural conduz à formação do gás de síntese (syngas, H₂+CO) e do hidrogênio, os quais são aplicados em processos de refino do petróleo - hidrocrackeamento (Shell *et al.*, 1986) e hidrotratamento, produção de metanol à gasolina, produção de amônia (Sasol *et al.*, 2001) e síntese de hidrocarbonetos através da reação de Fischer-Tropsch (Davy e Hensman, 2002).

Limitações decorrentes das condições térmicas empregadas, nos processos de reforma, têm conduzido a desativações dos catalisadores de níquel em operação, com ênfase nas formações física e química de coque. Etapas de reação envolvidas, incluindo a decomposição do metano e a desproporcionalização do monóxido de carbono, se situam como responsáveis pela deposição de carbono sobre o sólido catalítico. A presença de vapor de água pode compensar as formações de coque, segundo a reação water gas-shift.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os processos de reforma, operados industrialmente, têm utilizado catalisadores de níquel suportados, susceptíveis à desativação por deposição de coque, sinterização e/ou formação de fases resultantes de interação metal-suporte. Novos catalisadores de níquel, tendo como base modificadas metodologias de preparação, indicam perspectivas de maior estabilidade e resistência às desativações. Avaliações do efeito do sal precursor (Wang e Lu, 1998), considerando o tamanho das partículas de óxido de níquel no catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃, preparado a partir de nitrato de níquel, mostraram ocorrências de tamanhos significativamente menores quando o sal precursor foi o nitrato de níquel. Adicionalmente, uma elevada razão Ni/Al (Turlier e Martin, 1982), segundo determinações em XPS, indicou para este sistema a existência de uma maior quantidade de sítios de níquel. Elevadas cargas do metal (superior a 16% em massa) causaram no processo fortes efeitos de deposição de carbono (Parizotto *et al.*, 2006). Por outro lado, um catalisador preparado com menor teor de níquel reduziu-se em temperaturas mais elevadas, provocando maiores interações com o suporte, evidenciando a presença da fase NiAl₂O₄. Observou-se que crescimentos dos cristais de níquel foram responsáveis pela formação de *whiskers* com surgimentos de carbonos filamentosos (Kim *et al.*, 2000).

A reforma a vapor do metano, SRM (*Steam Reforming of Methane*), costuma envolver etapas de decomposição do metano e de desproporcionalização do monóxido de carbono, que costumam ser responsáveis pela deposição de carbono sobre o sólido catalítico. A presença de vapor de água pode compensar as formações de coque, segundo a reação *water gas-shift*.

A reforma autotérmica, ATR (*Autothermal Reforming*) é operada como uma combinação da reforma convencional a vapor (SRM) e da oxidação parcial não-catalítica do metano (POX ou NC-POM) sob condições termicamente neutras, consideradas as perdas de calor para a vizinhança. O processo associa os efeitos citados através da alimentação do combustível, do oxidante e da água em um leito catalítico. Dessa maneira, pode-se levar a cabo o processo a mais baixas temperaturas que na SRM ou na NC-POM. A temperatura da reforma é

afetada diretamente pelas razões molares de alimentação O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 , quando se usa como combustível o gás natural. A composição do produto é afetada pela temperatura da reforma, pelas razões molares da alimentação, pela atividade e seletividade catalítica e pelo tempo de residência no leito catalítico.

No presente desenvolvimento, os processos de reforma a vapor (SRM) e de reforma autotérmica (ATR) do metano foram experimentados avaliando-se as possibilidades de maximização das produções de hidrogênio, decorrentes de um estudo estequiométrico e termodinâmico destes processos.

3. METODOLOGIA

3.1 Preparação do catalisador

A preparação do catalisador de composição nominal $Ni(5\% \text{ em massa})/\gamma-Al_2O_3$ envolveu um pré-tratamento térmico da alumina, impregnação com excesso de solução e calcinação do precursor catalítico. A ativação do material pré-catalítico se deu através de redução *in situ*, em reator de leito fixo.

30 g de catalisador foram preparados, com o $Ni(NO_3)_2$ em solução e o suporte gama-alumina, promovendo-se a quantificação de 5% em massa do metal. Controlando-se o pH (7,0), manteve-se a mistura em rotaevaporação (40 rpm, 95°C), sob vácuo de 150 mmHg, durante 5 horas, até a completa evaporação da água de solução. A secagem completa do material ocorreu em estufa, a 120°C, por 12 horas. A calcinação do nitrato foi realizada à uma rampa de aquecimento de 5°C/min, até a temperatura de 600°C, por 5 horas, sob atmosfera de argônio, fluxo de 120 cm³/min. A ativação final, realizada *in situ*, promoveu a redução do NiO. Para este fim, aqueceu-se o reator a 10°C/min, até 800°C, sob atmosfera inerte. Ao se atingir 400°C, foi adicionado um fluxo de hidrogênio (50 cm³/min), com a redução do NiO ocorrendo em 600°C e 770°C.

O catalisador preparado foi caracterizado através de espectroscopia de absorção atômica (EAS ou AAS); determinação da área específica, volume e diâmetro médio dos poros pelo método B.E.T.; difratometria de raios-X (DRX); espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM); espectroscopia de energia dispersiva (EDS); análises termogravimétricas: termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA).

3.2 Avaliação catalítica e operações dos processos

As avaliações catalíticas, processando a reforma a vapor do metano, foram realizadas em um reator de leito fixo, com 200 mg de catalisador. As condições estabelecidas utilizaram pressão ambiente, temperaturas entre 750 e 850°C, pressão ambiente, razão molar de alimentação $CH_4:H_2O$ de 1:2, seguindo o limite superior para maximização da produção de hidrogênio apresentado na Figura 1, usando-se como diluente o argônio, a 50% em volume. O fluxo volumétrico total foi de 0,8 L/min. Para a reforma autotérmica, as condições foram as mesmas, exceto quanto ao fluxo volumétrico, que foi de 0,4 L/min, e razão molar de alimentação $CH_4:O_2:H_2O = 5:1:9$, em argônio, a 56% em volume, utilizando-se ainda 60 mg de catalisador. A faixa eleita para a operacionalidade do processo foi aquela próxima à da reforma a vapor do metano (SRM).

Visando a maximização da produção de hidrogênio, os sistemas catalíticos foram avaliados via processo de reforma autotérmica do metano ($CH_4 + aO_2 + bH_2O \rightarrow cCO + dCO_2 + eH_2$), estabelecendo-se condições segundo uma análise estequiométrica obtendo-se $c = 0$, $d = 1$ e $a \geq 0$ com $b \leq 2$ (Figura 1).

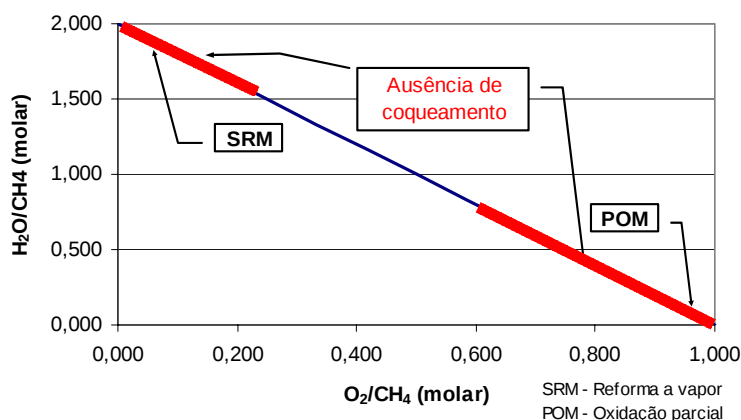


Figura 1 - Análise estequiométrica do processo de reforma autotérmica do metano para maximização da produção de H_2 . Identificação de condições para não-formação de coque (Chan e Wang, 2000).

Na faixa de vazões praticada, não foram observadas limitações à transferência de massa externa.

Quanto à faixa de temperatura de trabalho, realizou-se um estudo termodinâmico referente ao mecanismo que rege a reforma a vapor e a reforma autotérmica, concluindo-se o seguinte: o craqueamento do metano ocorre a partir de 921 K (648°C); acima de 886 K (613°C), todas as oxidações do metano são possíveis, a qualquer temperatura de operação; as reformas a vapor se tornam possíveis a partir dos 959 K (686°C); para possibilitar a reforma seca - reforma com CO₂ -, diminuindo a formação de CO₂ como produto final na reforma autotérmica, deve-se operar entre 967 K (694°C) e 1.459 K (1.186°C); abaixo de 1.004 K (731°C), as reações entre o metano e o monóxido de carbono são favorecidas, formando coque, pelo que se sugere trabalhar a temperaturas superiores; a regeneração parcial do catalisador, por eliminação do coque, é facilitada sobremaneira se se operar acima de 984 K (711°C); facilmente ocorre a desproporcionalização do CO₂; infelizmente, a WGS¹ ocorre abaixo de 980 K (707°C), consumindo gás de síntese; e, finalmente, a água não deve se decompor, senão acima dos 5.499 K (5.226°C). Assim, por todo o exposto, convém se trabalhar na faixa de temperatura de 1.004 K (731°C) a 1.459 K (1.186°C). Nessas condições, serão favorecidas as reações de craqueamento e combustão do metano, as de reforma seca, e as de eliminação de coque. Elegeu-se a faixa de temperatura de trabalho, que, para efeitos de avaliação catalítica neste trabalho, foi de 1.023 K (750°C) e 1.123 K (850°C).

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização do catalisador

Os teores de níquel no catalisador, segundo determinações em espectroscopia de absorção atômica (EAS ou AAS, espectrômetro Varian, Modelo AA 220 FS, Fast Sequential Operation), foram evidenciados em valores de $5,755 \pm 0,0289$ % em massa.

Características texturais expressas em área específica, volume e diâmetro médio dos poros (método B.E.T., ASAP 2010, Micromeritics) apresentaram os valores listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Características texturais: resultados das análises de B.E.T. - N₂

Material	Área B.E.T. (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume de poros (cm ³ /g)
Alumina <i>in natura</i>	226,10	68	0,385332
Alumina pré-tratada	144,91	102	0,370289
Catalisador calcinado	104,75	125	0,329745
Catalisador reduzido	106,58	129	0,345343

Na seqüência, observa-se desde a alumina *in natura* uma diminuição da área superficial. Após reduzido, o catalisador passou a ter área específica cerca de 50% inferior, justificada pela deposição do metal sobre o suporte. Uma relação crescente ocorre com o diâmetro médio dos poros, podendo indicar predominância de meso e macroporos no catalisador preparado, compatível com a redução de sua área superficial.

Na Figura 2, estão as análises de DRX (Difratômetro de Raios-X, Siemens D5000) realizadas em todas as fases de preparação do catalisador. Foram identificadas as presenças das fases delta-alumina e gama-alumina cristalizadas. Após a redução do catalisador, pôde-se identificar, com segurança, a presença de níquel metálico (Figura 3), onde se observam ainda as alterações sofridas na estrutura entre o processo de calcinação e redução.

¹ Water-gas shift reaction.

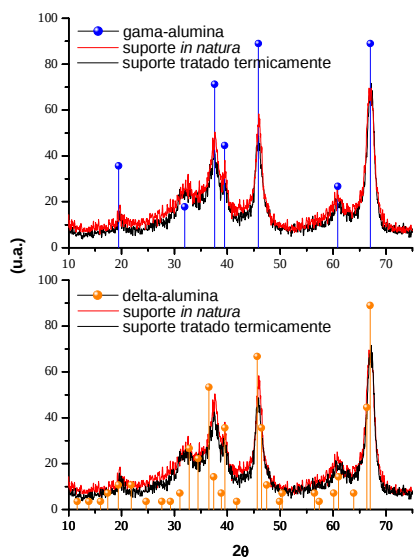


Figura 2 - Difratogramas do suporte (γ - Al_2O_3) in natura e pré-tratado termicamente.

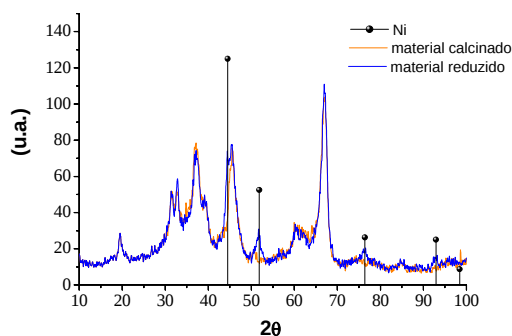


Figura 3 - Difratogramas sobrepostos do catalisador Ni(5,75% massa)/ γ - Al_2O_3 após a calcinação e após a redução.

Análises de infravermelho (FTIR, Bruker IFS 66) indicam a presença de água de cristalização e de pontes de hidrogênio (3.451 e 1.637 cm^{-1}), verificando-se que a quantidade água de cristalização (intensidade nos picos) vai diminuindo à medida que o catalisador vai chegando à sua fase final de preparação. Percebe-se ainda a presença de grupos NO_2 (1.631 cm^{-1}) e ânions nitrato (1.383 e 827 cm^{-1}), principalmente no suporte impregnado, permanecendo um pouco ainda no material calcinado (Figura 4).

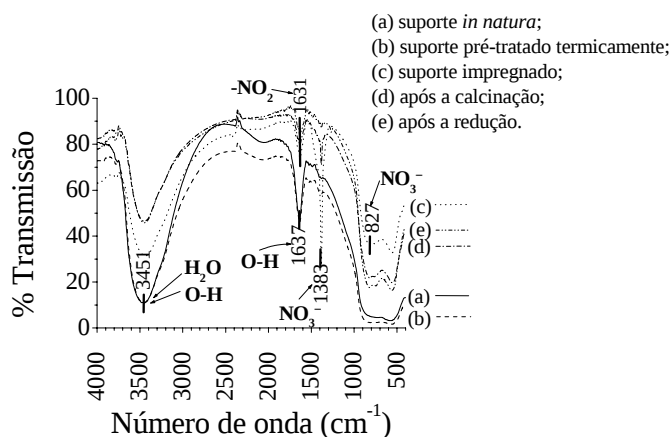


Figura 4 - Espectros de IR sobrepostos das fases de preparação do catalisador Ni/ γ -Alumina.

A complementação da identificação da presença do metal níquel no catalisador final foi detectada por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (Scanning Electron Microscope Jeol JSM-6360). São apresentadas, na Figura 5, microscopias do suporte pré-tratado termicamente e do catalisador reduzido, podendo-se detectar a presença discreta do metal níquel no catalisador.

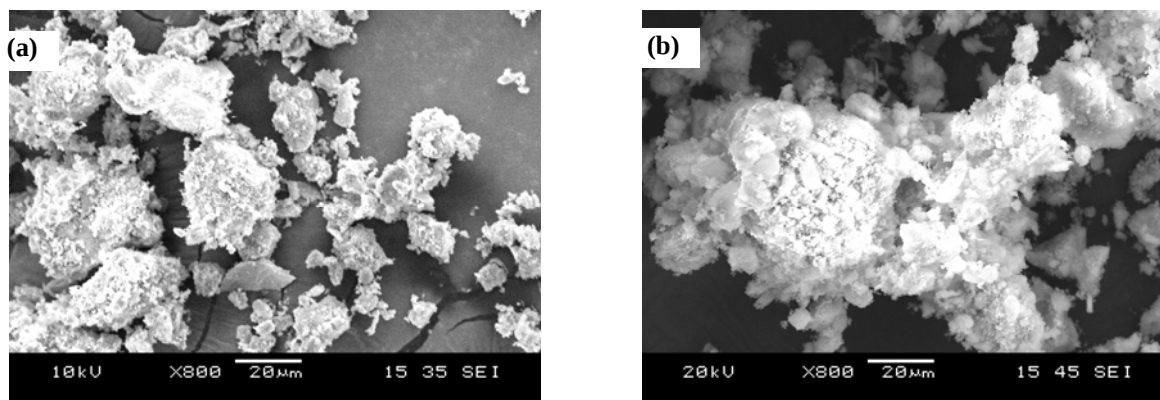


Figura 5 - Micrografia eletrônica a 800 vezes: (a) suporte catalítico puro; (b) catalisador com níquel.

As determinações via espectroscopia de energia dispersiva permitiram constatar que a proporção de alumínio para oxigênio, pelos resultados médios, foram de $\text{Al}:\text{O} = 2:2,919$ ($\text{Al}_2\text{O}_{2,919}$ ou quase Al_2O_3), o que significa a presença da alumina com vacâncias de oxigênio da ordem de 2,7%. Por sua vez, a quantidade de níquel detectada superficialmente é da ordem de 2,60%, o que, em princípio, comparando com o resultado da espectroscopia de absorção atômica, da ordem de 5,75%, pode indicar que cerca de 45,2% do níquel depositado está disponível superficialmente.

No sentido do controle térmico da operação de calcinação do sal precursor do catalisador e da análise quantitativa do carbono depositado na forma de coque, após as operações de reforma, foram realizadas análises termogravimétricas (Thermogravimetric Analyzer Shimadzu TGA-50) cujos resultados apresentaram as evoluções constantes da Figura 6. Observa-se perda de massa de água de 12,99% até o limite de 154,9°C. As emissões do NO_2 (cerca de 10,04%) se dão numa temperatura máxima de 541,4°C. Até 1000°C não se identifica perda de massa adicional, assegurando a estabilidade física deste catalisador até esta temperatura.

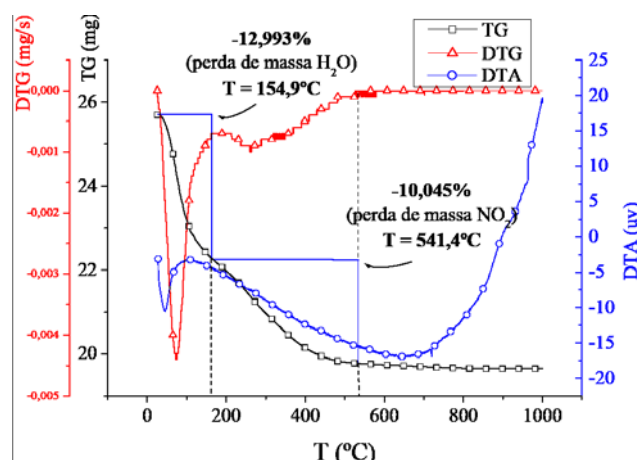


Figura 6 - Análises térmicas do suporte catalítico impregnado com o sal precursor.

A termogravimetria realizada para determinação da quantidade de coque depositado, após duas horas de operação em estado estacionário, quantificou a presença de 11,09% de massa de coque em média na massa da amostra do catalisador.

4.1 Avaliação dos processos catalíticos

Processamentos contínuos em leito fixo das reformas a vapor e autotérmica do metano com o catalisador $\text{Ni}(5,75\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ realizados nas temperaturas de 1.023,15 K e 1.123 K, a 1 atm, conduziram à formação de H_2 , CO e CO_2 como produtos principais, permitindo avaliações comparativas dos processos.

As operações dos processos de reforma foram praticadas sob condições de tempos de contato ($\tau = m_{\text{cat}}/Q_{\text{total, reag}}$) e velocidades espaciais ($\text{GHSV} = \rho_{\text{cat}} \cdot Q_{\text{total, reag}}/m_{\text{cat}}$) listados na Tabela 2, sendo m_{cat} a massa do catalisador em kg, $Q_{\text{total, reag}}$ o fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator em m^3/h e ρ_{cat} a densidade do catalisador, em kg/m^3 , tudo nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), 25°C e 1 atm.

Tabela 2 - Tempos de residência e GHSV

Operação	$Q_{\text{total, reag}}$ (cm ³ /min)	τ (kg _{cat} .s.m ⁻³)	GHSV (h ⁻¹)
SRM	800	15,00	530.400
ATR	400	9,00	884.000

A faixa de GHSV operada permite considerar que não haja limitações de transferência de massa externa nos processos de reforma experimentados (MA *et al.*, 1996).

Nas Figuras 7 e 8, estão evidenciadas maiores conversões do metano nas duas temperaturas de operação do processamento de reforma a vapor. Conversões de cerca de 80% na SRM foram nitidamente superiores àsquelas obtidas na ATR, nos níveis de 30% aproximadamente. Estas conversões significaram rendimentos de cerca de 72% de H₂, 28% de CO e 50% de CO₂.

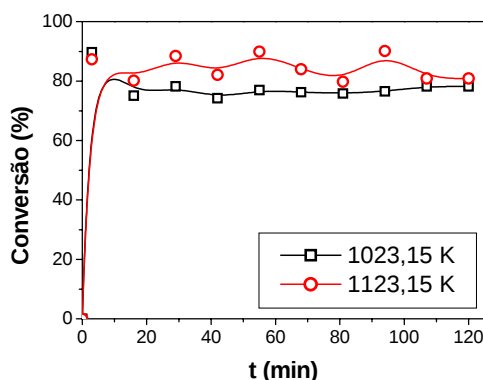


Figura 7 - Conversão do metano na reforma a vapor, 1 atm. Catalisador N(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

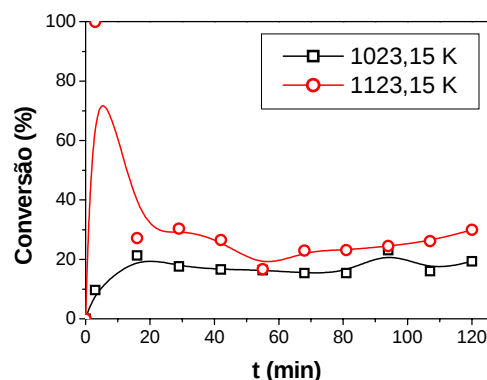


Figura 8 - Conversão do metano na reforma autotérmica, 1 atm. Catalisador N(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

Nos dois casos, as seletividades em hidrogênio atingiram, a 1.023,15 K, níveis próximos a 80% (Figuras 9 e 10), considerando CO e CO₂ produzidos em baixos teores. A operação a 1.123,15 K (Figuras 11 e 12) evidenciaram menores seletividades em H₂ (aproximadamente 60%), com moderadas elevações das participações do CO₂, de 20 a 30%, segundo combustões totais.

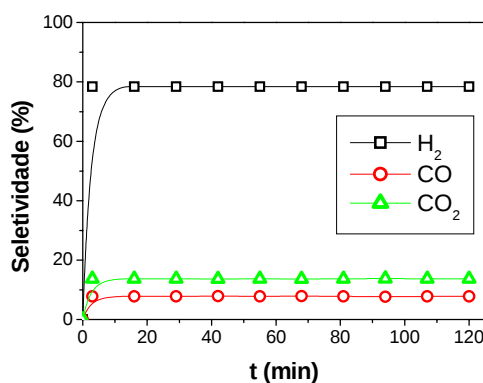


Figura 9 - Seletividade dos produtos na reforma a vapor do metano, 1023,15 K, 1 atm. Catalisador N(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

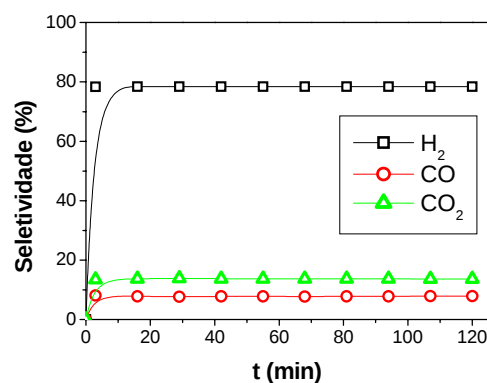


Figura 10 - Seletividade dos produtos na reforma a vapor do metano, 1123,15 K, 1 atm. Catalisador N(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

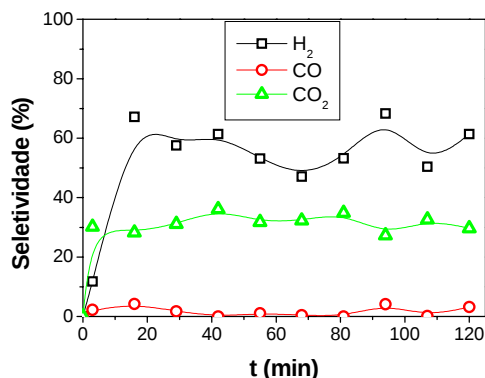


Figura 11 - Seletividade produtos na reforma autotérmica do metano, 1023,15 K, 1 atm. Catalisador N(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

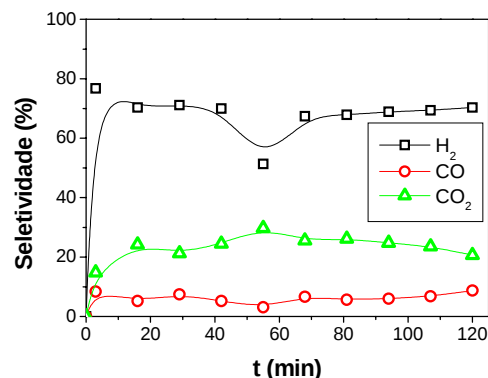


Figura 12 - Seletividade produtos na reforma autotérmica do metano, 1123,15 K, 1 atm. Catalisador N(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

Tendo em vista as produções de gás de síntese, estão ressaltadas as seletividades deste produto (Figuras 13 e 14), assim como sua composição expressa em termos da razão H₂/CO (Figuras 15 e 16). Foram atingidas seletividades de cerca de 80% nas operações dos processos de reforma a vapor nas duas temperaturas praticadas, com níveis superiores àqueles obtidos nas operações de reforma autotérmica. Destaques de elevadas razões H₂/CO foram observadas nas operações de reforma autotérmica. Assim, este processo enfatiza produções significativas de hidrogênio compondo o gás de síntese gerado. Reduzidos teores de monóxido de carbono contribuíram para os níveis elevados da razão H₂/CO atingidos.

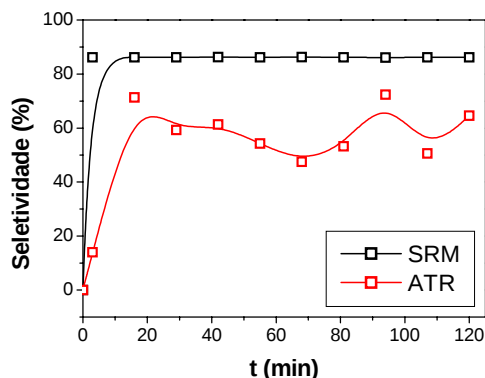


Figura 13 - Seletividade syngas, SRM x ATR, 1023,15 K

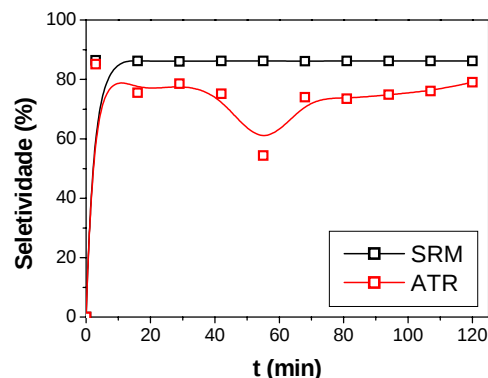


Figura 14 - Seletividade syngas, SRM x ATR, 1123,15 K

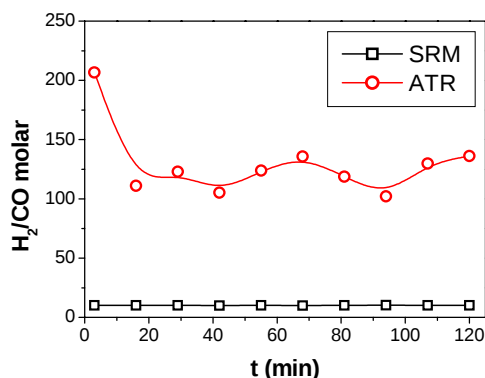


Figura 15 - Razão H₂/CO. Comparação dos processos de reforma a 1023,15 K, 1 atm. Catalisador Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

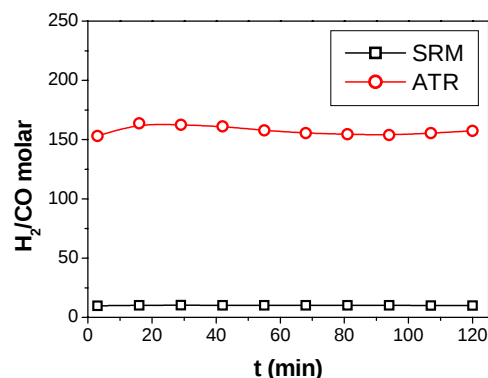


Figura 16 - Razão H₂/CO. Comparação dos processos de reforma a 1123,15 K, 1 atm. Catalisador Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

5. CONCLUSÃO

Considerando o processo de reforma autotérmica do gás natural como uma alternativa às produções de gás de síntese e/ou hidrogênio, operadas industrialmente via processo de reforma a vapor, procedeu-se um estudo experimental comparativo, recorrendo-se aos processamentos em leito fixo da reforma do metano na presença do catalisador Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃.

Conversões superiores via reforma a vapor, em níveis de 80%, conduziram a rendimentos de cerca de 72% de H₂, 28% de CO e 50% de CO₂. Seletividades elevadas de hidrogênio (cerca de 80%), obtidas nas operações dos processos de reforma a vapor e autotérmica, ocorreram segundo produções de gás de síntese com significantes conteúdos deste gás e reduzidos teores de monóxido de carbono, representando maiores ordens de grandeza para razões H₂/CO.

Comparativamente ao processo de reforma a vapor, o processo de reforma autotérmica do metano, em presença do catalisador Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, pode ser indicado como recomendado para a produção de hidrogênio com reduzido teor de monóxido de carbono.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química da UFPE, através de seu programa de pós-graduação, à FINEP e à PETROBRAS, pelo suporte financeiro, ao CTGAS-RN e à UFRN, e à CAPES, pela bolsa concedida.

7. REFERÊNCIAS

- SHELL OIL COMPANY, Houston, Tex.; MINDERHOUD, J.K.; POST, M.F.M.; SIE, S.T.; SUDHÖLTER, E.J.R. **Patent** US 4.587.008, May, 6, 1986.
- SASOL TECHNOLOGY (PTY) Ltd., Johannesburg, ZA; PRICE, J.G.; TINDALL, B.A. **Patent** WO 01/09038 A2, Feb, 8, 2001.
- DAVY PROCESS TECHNOLOGY Ltd., London, GB; HENSMAN, J.R. **Patent** WO 02/26667 A1, Apr, 04, 2002.
- WANG, S.G.; LU, Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. **Applied Catalysis A: General**. v.169, p.271-280, 1988.
- TURLIER, P.; MARTIN, G.A. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**. v.19, p.275, 1982.
- PARIZOTTO, N.V.; LIBERATORI, J.W.C.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes teores metálicos: influência do tamanho de partícula nas propriedades catalíticas. In: Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise. Gramado, 2006. **Resumos dos Trabalhos**. Gramado, 2006. v. Único. p. 42. Trabalho D-30.
- KIM, J.-H.; SUH, D.J.; PARK, T.-J.; KIM, K.-L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v.197, p.191-200, 2000.
- CHAN, S.H.; WANG, H.M. Thermodynamic analyses of natural-gas fuel processing for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.25, p.441-449, 2000.

COMPARATIVE EVALUATION OF THE STEAM AND AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE PROCESS TO PRODUCE SYNGAS

The steam (SRM) and autothermal (ATR) reforming of methane were evaluated through thermodynamical and stoichiometric analyses that benefit the hydrogen production, using a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. Comparisons between these processes allowed to observe higher methane conversions for the SRM of about 80%, with 72% of hydrogen yields; on the other hand, for the ATR process it was obtained 30% of methane conversion. On both processes, it was possible to achieve about 80% of hydrogen selectivity. The ATR process is suggested for the hydrogen production, at the tested experimental conditions, due to the high H₂/CO ratio obtained and the very low CO yield.

Steam reforming, autothermal reforming, methane, nickel catalyst

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.
