

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Modelagem e simulação do processo water gas-shift em microrreator de leito fixo

AUTORES:

Thiago Hermogenes de Castro¹, César Augusto Moraes de Abreu²

¹Graduando em Engenharia Química da UFPE, bolsista PRH 28/ANP-MCT.

thermogenes@gmail.com

²Professor do Departamento de Engenharia Química da UFPE. cesar@ufpe.br

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO *WATER GAS-SHIFT* EM MICRORREATOR DE LEITO FIXO

Abstract

The processes of reform of natural gas have great potential for the chemical industry and the environment, can be used as a system of processing and storage of clean energy, due to its reversibility and endothermicity. In addition to providing the best material for the industry of synthesis, for its high selectivity to hydrogen and carbon monoxide ($\text{CO} + \text{H}_2$) in different proportions, synthesis gas leads to different fractions of food recommended for the production of oxo -alcohols, and fuels free of sulfur and nitrogen.

Based on the reforms of methane in the presence of catalytic noble metals assessed in reactions with water vapor, carbon dioxide and partial oxidation, it is the combination of these, in terms of autothermal and combined reforms, which can be processed in microreactor structured. Microreactors characterized dimensional tracks in millimeters, in which reductions in diffusive effects are due to transactions with high rates of heat and mass transfer in short response time, may provide conditions for the study of operations of chemical reactions and processes with advantages over the systems of conventional fixed bed. His relations high surface / volume leading to higher rates of heat and mass transfer, reducing the thermal gradients in the operation, and may produce better selectivity, the second option of private mechanisms.

Microreaction technology is based conceptually recent offering the possibility of miniaturization of chemical reactors structures in view products similar to those of traditional systems. Different geometries of reactors can be developed, offering conformations not achievable with the conventional fixed bed systems.

In this work, the systems were evaluated according to the model predictions based on mass balances of the process components identified by the water gas-shift reaction, representing isothermal operations in a fixed bed microreactor, in the presence of the catalyst $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Kinetic Laws of Langmuir-Hinshelwood type were adopted, according to the operating conditions relevant to the activity of the catalyst. Accordingly set up measurements of profiles of reagents and products concentration in the dependence on temperature. The effects of mass transfer were assessed by estimations of Thiele module, including the effectiveness factors of catalytic phase surfaces placed in the system of internal microstructure.

Introdução

Inserido no contexto das transformações químicas do gás natural, tendo em vista produções de compostos intermediários ou finais, que agreguem valor a esta matéria prima, pesquisas têm optado pela via da reforma catalítica.

Previsões de crescente disponibilidade de gás natural associada à evolução quantitativa de fontes de emissões de dióxido de carbono suscitam o interesse pela utilização desses gases. A maior fonte de emissão de CO_2 na atmosfera é devido aos combustíveis fósseis com 73% distribuídos em carvão (41%), óleo (43%) e gás natural (16%). As principais fontes de emissão fósseis são a exaustão automotiva e as estações termoeletricas.

O uso industrial do dióxido de carbono prescinde de fontes localizadas deste composto devido a alta dispersão do CO₂ das fontes automotivas é difícil imaginar algum sistema prático para a reciclagem do CO₂. Por outro lado, vários processos estão evoluindo com a reciclagem dos gases provenientes das estações termoeletricas que além de serem fontes estacionárias fornecem gases a altas temperaturas. Fonte adicional e de caráter localizada destaca-se o CO₂ como co-produto da fermentação alcoólica nas destilarias autônomas e anexas às usinas. O gás natural tendo em sua composição elevado teor de metano indica possibilidade de processá-lo com dióxido de carbono via reforma catalítica. Esta rota tem característica de valorização em termos de seus produtos hidrogênio e gás de síntese. A produção de hidrogênio tem encontrado crescente importância nos últimos anos devido ao aumento da demanda tanto para processos de refino do petróleo, tais como hidrotratamento e hidrocrackeamento como para a petroquímica na produção de metanol, produção de óleo sintético, entre outros.

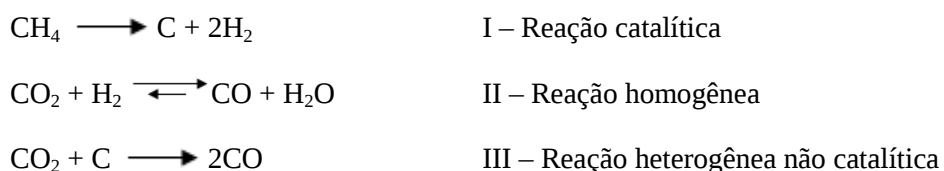
Os processos mais usados para a reforma do gás natural são a oxidação parcial, a reforma por vapor d'água e a reforma seca. A reforma por oxidação parcial ($\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$) é usada na produção das olefinas e amônia via processo Fischer-Tropsch. A reforma a vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2 \text{H}_2$) aplica-se a produção de parafinas pelo processo Fischer-Tropsch e para a produção de metanol. A reforma seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$) tem potencial para ter seus produtos aplicados na obtenção de ácidos, aldeído fórmico e oxoálcoois.

As reações de reforma ocorrem em presença de sólidos catalíticos, tendo sido investigadas com diversos catalisadores de metais. Os metais do Grupo VIII suportados em óxidos são ativos para estas transformações, apresentando altas atividades e estabilidades. Catalisadores de níquel ou de metais nobres suportados (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) têm apresentado bons desempenhos em termos de conversão e seletividade para gás de síntese nas reações de reforma do metano. Os catalisadores com metais nobres são menos sensíveis à formação de coque comparados aos catalisadores de níquel. Entretanto considerando o alto custo dos metais nobres é mais prático desenvolver catalisadores de níquel suportados que apresentam estabilidade operacional.

Metodologia

MODELO CINÉTICO

O mecanismo de reação considerado neste trabalho consiste nas seguintes etapas reacionais:



Também aqui se utiliza o modelo de Langmuir-Hinshelwood para representar a taxa de reação do metano, bem como as considerações de que, nas suas condições de reação, a reação reversa de Boudouard é praticamente irreversível e de que a reação reversa de *water gas-shift* é homogênea, ou seja, que o CO₂ não adsorve na superfície metálica do catalisador.

Assim, as taxas de reação do metano, do CO₂ na reação reversa de *water gas-shift* e na reversa de Boudouard foram usadas, respectivamente, nas seguintes formas:

$$r_{CH_4}' = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$r_{CO_2}' = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad \text{Eq. 2}$$

$$r_{CO_2}' = k_3 C_{CO_2} \quad \text{Eq. 3}$$

MODELAGEM DO REATOR

Utilizou-se um modelo unidimensional pseudo-heterogêneo e dispersivo, cuja equação é dada a seguir:

$$-U \frac{\partial C_i}{\partial x} + \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \rho_{cat}(1 - \varepsilon) r_i = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad \text{Eq. 4}$$

Onde o índice “i” refere-se ao componente ao qual será aplicada a equação (CH₄, CO₂, H₂, CO ou H₂O), D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial e U é a velocidade linear, avaliada pela razão entre a velocidade de alimentação U₀ e a porosidade do leito ε, ou seja:

$$U = \frac{U_0}{\varepsilon} \quad \text{Eq. 5}$$

Levando em consideração o fato de que a reação catalítica de consumo do metano trata-se de um processo em regime difusivo, a expressão cinética anteriormente apresentada para tal reação (Eq. 1), antes de ser introduzida no termo r_i da Eq. 4, deve ser multiplicada pelo fator de efetividade, avaliado como sendo o inverso do módulo de Thiele. Assim, a taxa cinética aparente para o componente metano é:

$$r_{CH_4,ap} = \eta r_{CH_4} = \frac{1}{\phi_{CH_4}} r_{CH_4} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\phi_{CH_4} = \left(\frac{r_{CH_4} (d_p/6)^2}{D_{\varepsilon,CH_4} C_{CH_4}} \right)^{1/2} \quad \text{Eq. 7}$$

As taxas cinéticas para os demais componentes, isto é, as expressões que serão introduzidas no lugar do termo r_i na Eq. 4, são:

$$r_{CO_2} = k_2 (-C_{H_2} C_{CO_2} + K_{eq}^{-1} C_{CO} C_{H_2O}) - k_3 C_{CO_2} \quad \text{Eq. 8}$$

$$r_{H_2} = 2 \frac{1}{\phi_{CH_4}} r_{CH_4} + k_2 (-C_{H_2} C_{CO_2} + K_{eq}^{-1} C_{CO} C_{H_2O}) \quad \text{Eq. 9}$$

$$r_{CO} = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - K_{eq}^{-1} C_{CO} C_{H_2O}) + 2k_3 C_{CO_2} \quad \text{Eq. 10}$$

$$r_{H_2O} = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - K_{eq}^{-1} C_{CO} C_{H_2O}) \quad \text{Eq. 11}$$

Resultados e Discussão

O reator foi simulado para uma pressão de operação de 1 bar, ou 10^5 Pa, e em três condições diferentes de temperatura. As dimensões do reator consideradas na simulação são 30 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento de leito catalítico. O catalisador considerado continha 2 mm de diâmetro (d_p), 10^{-8} m de raio de poros, densidade de $3,5 \text{ g/cm}^3$ e porosidade interna 0,65. O valor adotado para a tortuosidade τ foi de 3,5.

O balanço de massa aplicado às cinco substâncias envolvidas no processo (CH_4 , CO_2 , H_2 , CO e H_2O) gerou um conjunto de cinco EDP's acopladas. Estas foram resolvidas pelo método das linhas, com aplicação de diferenças finitas às derivadas espaciais e consequente obtenção de um sistema de EDO's, as quais, por sua vez, foram resolvidas pelo método Runge-Kutta de 4ª ordem.

O gráfico da Fig. 1 apresenta o perfil de concentração do metano ao longo do reator (até um terço do leito catalítico) e no tempo igual a 20 s de simulação, para uma vazão de 100 mL/min.

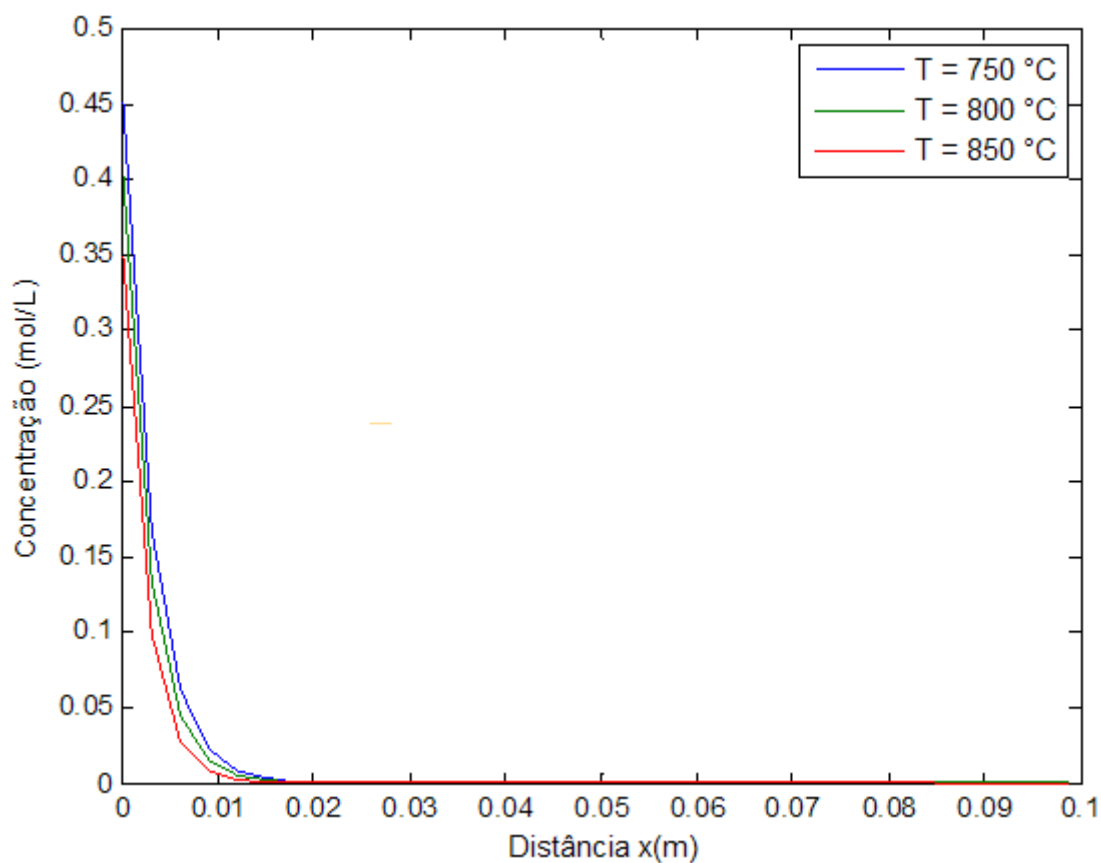


Fig. 1: Perfil de concentração do metano ao longo do leito catalítico com alimentação de 100 mL/min.

Observa-se que a concentração cai mais rápido na maior temperatura, indicando a sua influência diretamente proporcional à velocidade da reação.

A Fig. 2 mostra a formação de CO e H_2 nessa mesma situação de vazão e instante de tempo.

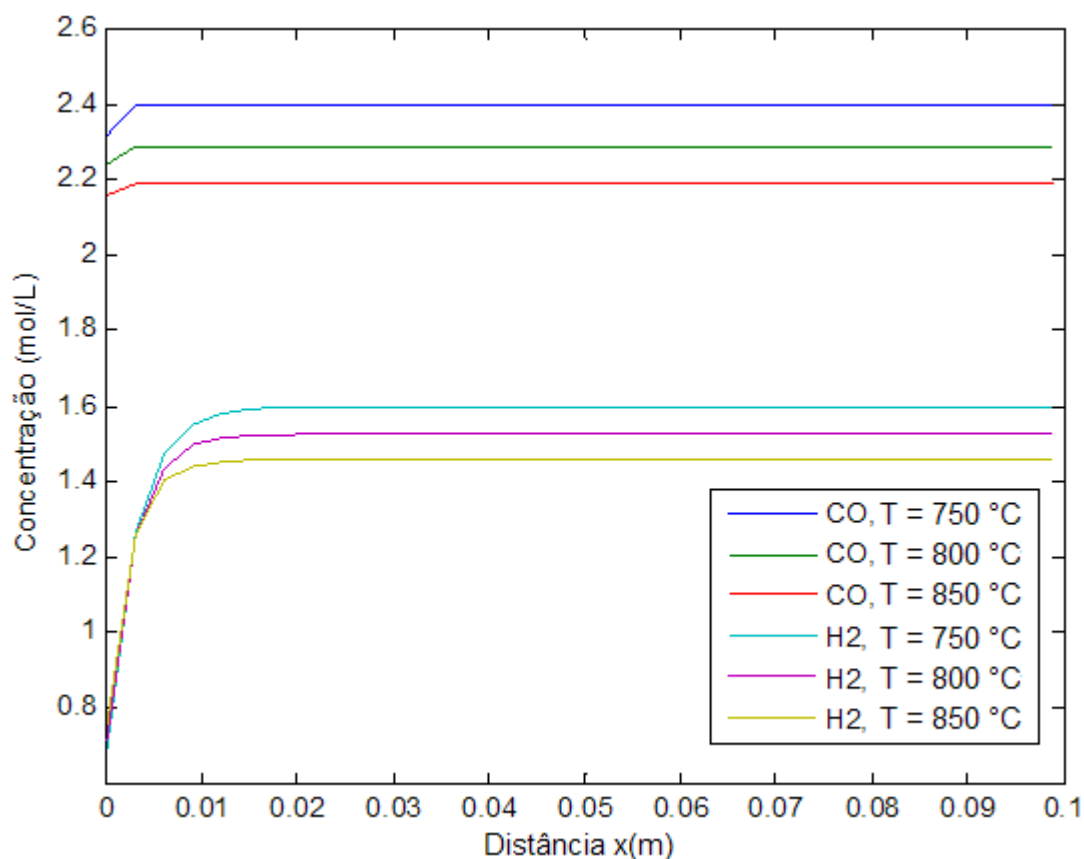


Fig. 2: Perfil de concentração de CO e H₂ ao longo do leito catalítico com alimentação de 100 mL/min.

Conclusões

Um modelo pseudo-heterogêneo unidimensional do tipo dispersivo foi elaborado para a quantificação dos perfis de concentração dos componentes do processo de reforma do metano, consistindo de três etapas reacionais, incluindo a decomposição do metano e as reações reversas de Boudouard e *water gas-shift*.

As soluções numéricas das equações do modelo, em termos dos principais componentes do processo, permitiram simulações dos perfis de concentração destes componentes, que obtiveram resultados coerentes com a literatura.

Agradecimentos

O autor do presente trabalho agradece à ANP/PRH-28 pela concessão da bolsa de iniciação científica, ao professor César Abreu pela oportunidade de obtenção de conhecimentos e aos graduandos que ajudaram na elaboração do trabalho.

Referências Bibliográficas

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. Catálise Heterogênea. Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa, 1989.

LEVENSPIEL, O., Engenharia das reações químicas, Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo, 1974.

FOGLER, H. Scott., Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 2ª Ed. Editora Pretice Hall do Brasil, Rio de Janeiro, 1992.

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACÍFICO, J. A.; FILHO, Nelson M. L. Kinetic Evaluation of Methane-Carbon Dioxide Reforming Process Based on the Reaction Steps. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 47, p.4617-4622, 2008.

BIRD, R. B. et al. Fenômenos de Transporte. Ed. LTC, 2ª Ed, 2004.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. MacGraw-Hill, 5th Edition, 2001.

SOUTO, R. T. Modelagem e Validação Experimental do Processo de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono em Reator de Leito Fixo. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2005.

LEE, J. K., KO, J. B., KIM, D. H. Metanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor. Applied Catalysis A: General 278 (2004) 25-35.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; BAK HANSEN, J-H. CO₂-reforming of methane over transition metals. Journal of Catalysis 144 (1993) 38-49