

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

**TÍTULO DO TRABALHO:**

Reforma Seca do Gás Natural em Micro Reatores

AUTORES:

Sávio Henrique Lopes da Silva

César Augusto Moraes de Abreu

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco

Natural Gas dry reforming in micro reactors

Abstract

Currently the main use of natural gas is in combustion for heating purposes in industries or electricity generation and of significant use in the petrochemical industry for the syngas ($\text{CO} + \text{H}_2$) production. Syngas may be then converted in to desired products as hydrogen, ammonia, liquid hydrocarbons in the Fischer-tropsch synthesis, methanol, and oxo-alcohols. The high demand for H_2 in the oil industry, for example, is ever increasing. Several basic processes are generally used to convert natural gas to syngas as : steam reforming (SRM), carbondioxide reforming (CDR), partial oxidation (POM), catalytic autothermal reforming (EARM), and tri-reforming (TRM) of methane. In order to study reaction operations and chemical processes, the micro reactors, characterized unidimensionally in millimetric dimensions may be employed with advantage in relation to the fixed bed reactor. Their high surface/volume ratios produce elevated heat transfer rates reducing in the process, thermal gradients. The micro reaction technology, conceptually is very recent, and intends to miniaturize the structures of a chemical reactor having similar productions as the traditional systems [Jensen, (2001); Ouyang e Besser, (2003); Younes-Metzler, (2005)]. Advantages of the micro-reactors in relation to the fixed bed reactors are smaller head losses although to maintain the same catalytic charge as the packed system the expansion of their structure must be considered. In the miniaturized systems it is not difficult to integrate structure accessories and functional elements of the system (valves, temperatures, pressures and flux probes). Scale extrapolations are possible, it is possible to operate in parallel to obtain the same production. The objective of this work is to do a comparative analysis between the fixed bed and micro reactors and present the improvement in terms of conversion and yield.

keywords: Reforma Seca; Micro Reatores; Catalise; Reatores; Cinética; Metano

Área definida: Micro Reatores

Introdução

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves encontrada no subsolo, na qual o metano tem uma participação superior a 70 % em volume. A composição do gás natural pode variar bastante dependendo de fatores relativos ao campo em que o gás é produzido, processo de produção, condicionamento, processamento, e transporte.

O gás natural é encontrado no subsolo, por acumulações em rochas porosas, isoladas do exterior por rochas impermeáveis, associadas ou não a depósitos petrolíferos. É o resultado da degradação da matéria orgânica de forma anaeróbica oriunda de quantidades extraordinárias de microorganismos que, em eras pré-históricas, se acumulavam nas águas litorâneas dos mares da época. Essa matéria orgânica foi soterrada a grandes profundidades e, por isto, sua degradação se deu fora do contato com o ar, a grandes temperaturas e sob fortes pressões.

As aplicações do gás natural, tendo como base seu elevado conteúdo em metano, se caracterizam, principalmente, pela produção de gás de síntese e gerações de calor e eletricidade. A produção industrial de gás de síntese se faz via processo de reforma a vapor do gás natural

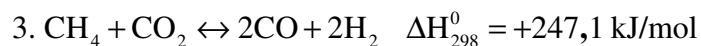
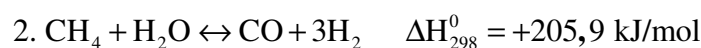
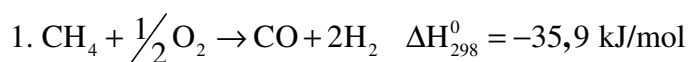
[Ross, J.R.H. et al., Catalysis Today 30 (1996) 193-196]. Este processo é altamente endotérmico e fornece um gás com alta razão $H_2/CO > 3$, o qual é adequado como matéria prima para a síntese da amônia e fornecimento de hidrogênio, mas não para a síntese de Fischer-Tropsch ou para a produção de oxo-álcoois [Wu et al, (2005); Cheng et al, (1996); Wang et al, (1996)]. Como uma alternativa, apresenta-se a oxidação parcial do metano, a qual pode conduzir a um produto com razão H_2/CO mais baixa, em torno de 2 ou menor. Trata-se de uma reação exotérmica, exigindo condições de segurança quando praticada em reatores de leito fixo convencionais [Wang; Lu, (1996)].

A reforma seca apresenta a vantagem de permitir uma relação entre H_2/CO em torno da unidade. A reação, representada a seguir, é endotérmica, requerendo grandes quantidades de energia.



Os processos de conversão indireta do gás natural se propõem a produzir o gás de síntese ($CO+H_2$) que posteriormente será utilizado na produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch, na produção de metanol e oxo-álcoois, e ainda fornecimento de hidrogênio. O metano pode ser convertido em gás de síntese através da reforma a vapor, reforma com CO_2 , oxidação parcial, reforma autotérmica ou reforma combinada (tri-reforma) do metano.

A necessidade de utilização de H_2 , componente principal do gás de síntese, vem aumentando progressivamente com a demanda de processos de refino do petróleo, como hidrocrackeamento e hidrotratamento, produção de metanol, produção de amônia e síntese de hidrocarbonetos. Incentivos vêm sendo cada vez maiores para os processos de produção de combustíveis a partir do *syngas*. O gás de síntese utiliza o gás natural como maior fonte de alimentação para os processos, recorrendo ao seu conteúdo de metano, estável, tendo que ser processado em condições bastante severas. Os processos utilizados para a produção do *syngas* [Souza; Schmal, (2005)], estão classificados em Oxidação Parcial Não-Catalítica; Oxidação Parcial Catalítica do Metano; Reforma convencional com vapor ou com CO_2 ; Reforma catalítica Autotérmica e Reforma Combinada do Metano. As equações globais das reações representativas estão representadas na seqüência: oxidação parcial (1), reforma à vapor (2) e reforma com CO_2 (3) [Wu; Fang; Wang, (2005)].



As principais necessidades operacionais do processo de produção de *syngas* incluem seleção de produtos com relações adequadas de H_2/CO , buscas de melhores estabilidades térmicas, maiores vidas úteis e aumento de resistências à desativação por coque. A partir da diferentes razões H_2/CO pode-se produzir uma larga variedade de produtos. Três diferentes reações de reforma do metano podem ser aplicadas para produzir diferentes produtos (Tabela 1).

Tabela 1 - Fontes de produção e aplicação do *syngas* .

Razão H ₂ /CO	Reação	Aplicação
1	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	Oxoálcoois, Policarbonetos, Folmaldeído
2	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	Síntese de metanol e Fischer-Tropsch
3	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Produção de H ₂ e amônia

A reforma do gás natural, tendo como base a reforma do metano na presente proposta, recorre à combinação da reação com dióxido de carbono com etapas de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, constituído uma alternativa à reforma com vapor. Tal opção, além de poder apresentar resultados significativos em termos de conteúdo do gás de síntese, o faz com termicidade inferior, combinando exotermicidade com endotermicidade das três etapas do processo.

Catalisadores com elevadas atividades e resistência à desativação, capazes de condução de seletividades em gás de síntese, são objeto de insistentes estudos, considerando principalmente, métodos de preparação, natureza e teor do metal incorporado, suporte catalítico e aditivos ou promotores. Em testes com metais nobres de Ni, Ru, Rh, Ir, Pd e Pt [PEÑA, M.A. et al. - Applied Catalysis A: General, 144 (1-2), 7-57, 1996.], foi verificada a não formação de depósitos de carbono, enquanto que catalisadores de Ni apresentaram alta suscetibilidade à formação de coque.

Efeitos de suporte (alumina, sílicas, peroviskitas, zircônia) e promotores têm sido verificados proporcionando maiores estabilidades térmicas, vida útil e resistências à desativação por formação de coque [Zhu, J et al., (2001).] . Avaliações com um sistema Ni/Al₂O₃ [Ferreira-Aparício, P. et al,(2004)], no LPC/UFPE, envolvendo a reforma seca do metano, resultaram em gases de síntese com reduzidas relações H₂/CO, mas evidenciando reduzidas formações de coque. Igualmente, em pequenas quantidades, houve formações de aluminato de níquel e carbeto de níquel.

Micro reatores caracterizados unidimensionalmente sob faixas milimétricas, podem oferecer condições para o estudo de operações de reações e processos químicos com vantagens sobre os sistemas de leito fixo convencionais. Suas elevadas relações superfície/volume conduzem a maiores taxas de transferência de calor reduzindo os gradientes térmicos na operação. A tecnologia de micro reação situa-se conceitualmente como recente oferecendo a possibilidade de miniaturização de estruturas de reatores químicos tendo em vista produções semelhantes àsquelas dos sistemas tradicionais [Jensen, (2001); Ouyang e Besser, (2003); Younes-Metzler, (2005)].

Processos reativos conduzidos em pequenos volumes têm seus parâmetros operacionais mais facilmente controlados, envolvendo temperatura, pressão, tempo de residência e vazão. Em consequência, suas aplicações em reações altamente exotérmicas com potencial para explosões são indicadas, devendo reduzir de forma considerável os perigos decorrentes.

Vantagens da aplicação dos micro reatores relativamente aos leitos fixos tradicionais envolvem ocorrências de menores perdas de carga, embora se deva considerar a necessidade de uma expansão de suas estruturas, para manter-se a mesma carga de catalisador do sistema empacotado. Nos sistemas miniaturizados consegue-se facilidade de integração de acessórios estruturais e elementos funcionais do sistema (válvulas, sensores de temperatura, pressão e fluxo, misturadores, ...). Procedimentos de extrapolação em escala são possíveis, tendo-se, por exemplo, a facilidade de se operar em disposição paralela, com condições de obtenção da mesma produção.

Performances de micro reatores estão diretamente relacionadas com perfis de velocidades e distribuições de tempos de residência [Commenge et al.,(2002)].

Metodologia

Etapa 1: Preparação e caracterização de catalisadores de níquel (promotores) suportados em Al_2O_3 e; preparação convencional e deposição em micro estruturas.

Etapa 2: Instalação e operação de sistemas catalíticos de leito fixo micro estruturados com catalisadores formulados; sistema simples em estágio único e unidade com reator micro estruturado;

Etapa 3: Avaliação e operação em micro reator de leito fixo com processamento da reforma seca; aplicações ao gás natural;

Etapa 4: Avaliação cinético-operacional das etapas dos processos testados experimentalmente; proposição e ajuste de modelos cinéticos com quantificação de parâmetros cinéticos;

Resultados e Discussão

Ainda não foi feitos testes para apresentar resultados, porém o desenvolvimento da proposta deverá servir como base de comparação com os processos clássicos em leito fixo, podendo justificar melhorias especiais em termos de conversão e rendimentos.

Conclusões

A caracterização do catalisador já é bastante feita dentro de nosso laboratório obtendo sempre bons catalisadores. Espera-se obter resultados satisfatórios baseado na literatura em termos de conversão e rendimento.

Agradecimentos

Universidade Federal de Pernambuco

PRH-28

ANP

Referências Bibliográficas

- Commenge.J.M et al., AIChE 48(2)(2002), 345-358.
- Jensen.K Chemistry Engineering Science, 56 (2001). 293 – 303.
- Ouyang.X, Besser.K , Catalysis Today, 84 (2003). 33 – 41.
- PEÑA, M.A. et al. - Applied Catalysis A: General, 144 (1-2), 7-57, 1996.
- Pacífico J. A. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2004.
- Ross, J.R.H.et al., Catalysis Today 30 (1996) 193-196.
- Souza, M.M.V.M., Schmal, M., Applied Catalysis A: General 281(2005) 19-24
- Younes-Metzler. O et al., Appl. Cat. 24(2005), 5-10
- Wu, J, Fang Y, Wang, Y. Energy & Fuels 19 (2005) 512-516.
- Wu et al,(2005);Cheng et al,(1996);Wang et al, (1996).
- Zhu, J et al., Fuel 80 (2001) 899-905.