

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Síntese de Processos Sustentáveis para Sequestro Químico de CO₂

AUTORES:

Machado, P. B; Monteiro, J. G. M. S.; Araújo, O. Q. F. & Medeiros, J. L.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Síntese de Processos Sustentáveis para Sequestro Químico de CO₂

Abstract

Capturing CO₂ from industrial emissions and transporting liquefied CO₂ for injection into the deep sea or burying CO₂ underground are presently the most impacting alternatives for reducing the atmospheric concentration of CO₂. Both alternatives intend to remediate the problem, an end-of-pipe approach of extraction-production-disposal. The pollution prevention conception herein presented focuses on CO₂ reuse in the context of Pre-Salt oil fields, with associated natural gas expected to present more than 10% CO₂ content.

For sustainability purposes, mass integration covering from the CO₂ industrial emitter to recycle and reuse of waste streams, this work aims at the design of processes to simultaneously capture CO₂ and produce olefins, via syngas. Of special interest is biomass gasification and downstream processes to convert the resulting syngas into olefins, namely Fischer-Tropsch synthesis, methanol production and subsequent conversion, and dimethyl-ether (DME) production and subsequent conversion – Biomass to Gases (BTG). Other possibilities of syngas production were also considered: steam reform of natural gas and dry reform of natural gas by CO₂.

Process simulation was employed to assess technical feasibility of the proposed technological routes. Results pointed to superior performance of syngas production via biomass gasification followed by DME production and later conversion to olefins.

Introdução

Em posição central no contexto ambiental está a preocupação com os efeitos climáticos decorrentes do acúmulo de CO₂ na atmosfera. Segundo Soares (2009), “(...) as emissões (de CO₂) vão superar os 3 bilhões de toneladas somente com o carbono contido nos reservatórios. A conta considera o percentual de 10% a 15% de CO₂ nos campos do pré-sal, concentração bem maior do que os 5% das demais reservas do país”. Assim, há incentivos para o desenvolvimento de tecnologias que transformem (bio)quimicamente este gás em produtos com valor econômico. Desta forma, o custo de captura e seqüestro poderia ser mitigado. Por exemplo, Monteiro *et al.* (2009a,b) consideraram o emprego de CO₂ para a produção de dimetil carbonato, analisando a sustentabilidade de tal opção, e quantificando o seqüestro líquido associado à mesma, em diferentes rotas de produção.

Neste cenário, objetivando minimizar a emissão de CO₂ no ambiente, aborda-se aqui a possibilidade de empregá-lo como matéria-prima para a síntese de olefinas. A investigação baseou-se em simulações de fluxogramas de processos, concebidos e simulados a partir de dados da literatura.

Metodologia

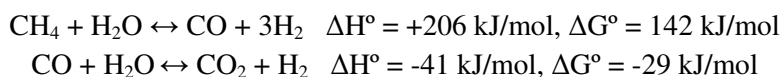
Abordou-se o reuso de CO₂ para a produção de olefinas via gás de síntese, para posterior abastecimento da cadeia produtiva petroquímica. A comparação das alternativas tecnológicas propostas baseou-se no resultado de simulações de processos realizadas no ambiente UNISIM Design (*Honeywell*). Uma vez que esse estudo abrange apenas uma etapa preliminar, não foram tratados aspectos econômicos e de impacto ambiental.

Avaliaram-se as seguintes rotas de produção de gás de síntese: ROTA1 – reforma a vapor de gás natural; ROTA 2 – reforma seca de gás natural; ROTA 3 – gaseificação úmida de biomassa de microalgas. A produção de olefinas foi contemplada em três alternativas: ROTA A – conversão direta do gás de síntese a olefinas (processo Fischer-Tropsch); ROTA B – conversão do gás de síntese a metanol e posterior transformação deste em olefinas; ROTA C – conversão do gás de síntese a dimetil-éter (DME) e posterior transformação deste em olefinas.

Detalhamento das Rotas

ROTA 1 – Reforma a vapor de gás natural

A tecnologia industrial tradicional utilizada para a produção de gás de síntese é a reforma a vapor do metano. Esta tecnologia opera a pressões acima de 40 atm e temperaturas entre 500 e 800 °C, o que acarreta em um alto custo industrial (Gerosa, 2007). As seguintes reações ocorrem no processo convencional de obtenção de CO e H₂:



A Figura 1 apresenta o fluxograma de produção do gás de síntese via ROTA 1.

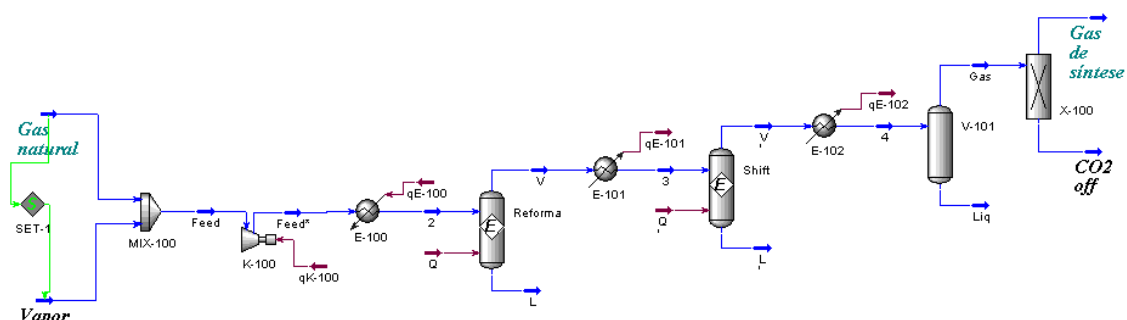
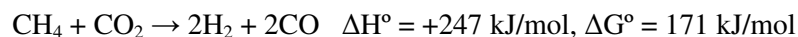


Figura 1: Fluxograma do processo de produção de CO e H₂ (ROTA 1).

ROTA 2 – Reforma a seco de gás natural

A produção de gás de síntese via reforma do metano com CO₂ (conhecida como reforma seca) tem atraído muita atenção nos últimos 20 anos (Hou, *et al.*, 2006). A reação abordada neste estudo é apresentada a seguir:



Esta reação tem vantagens se comparada à reforma a vapor do metano, tais como o uso dos principais gases causadores do efeito estufa como matéria-prima (CO₂ e CH₄) e condições operacionais mais brandas (850°C e 1 atm). A Figura 2 mostra o fluxograma da ROTA 2.

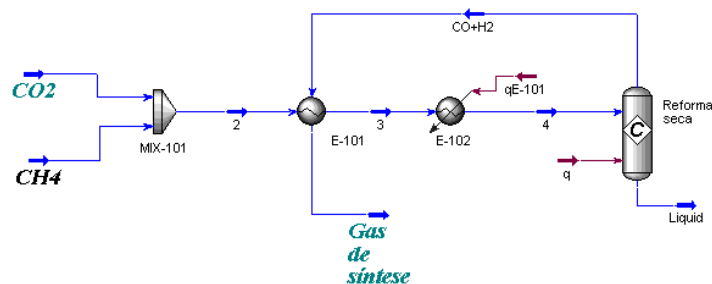


Figura 2: Fluxograma do processo de produção de CO e H₂ (ROTA 2).

ROTA 3 – Gaseificação de biomassa de microalgas

O crescimento de microalgas para a biofixação de CO₂ tem despertado bastante interesse, uma vez que estão entre os mais eficientes sistemas biológicos de transformação de energia solar em compostos orgânicos (Davenport, 2008). Para aproveitamento desta biomassa, o processo de gaseificação tem vantagens comparativas com as demais rotas (pirólise e biodigestão) por apresentar operação comprovada em escala industrial, capacidade para sequestrar grande quantidade de CO₂, e possibilidade de processar biomassa úmida, reduzindo ou mesmo eliminando o custo de secagem da biomassa. A gaseificação consiste na combustão incompleta da biomassa, na presença de um oxidante, levando majoritariamente a CO e H₂ (gás de síntese). A Figura 3 mostra o fluxograma da ROTA 3.

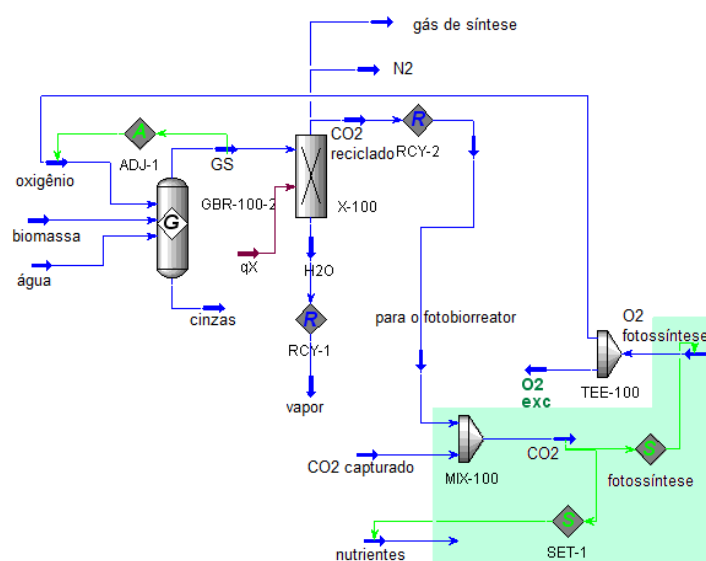
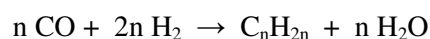
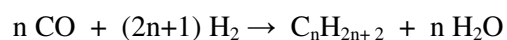


Figura 3: Fluxograma de gaseificação de biomassa de microalgas (ROTA 3).

ROTA A – Conversão direta de gás de síntese a olefinas (Fischer Tropsch)

Lee *et al.* (2008) propõem uma rota catalítica para a produção de olefinas leves a partir do gás de síntese dividida em duas etapas. Na primeira, a reação de Fischer Tropsch (FT) dá origem a combustíveis líquidos, com cadeias carbônicas de tamanhos variados. Na segunda etapa, o craqueamento catalítico de tais combustíveis dá origem a olefinas leves. De acordo com Souza (2008), a síntese de FT pode ser representada, de maneira simplificada, por duas reações de hidrogenação:



O modelo de Anderson-Schulz-Flory foi empregado (Bartholomew *et al.*, 2006), com o fator de probabilidade de crescimento da cadeia ajustado para 0,45, de modo a maximizar o rendimento em hidrocarbonetos com cadeias entre 2 e 4 carbonos. A Figura 4 mostra o fluxograma da ROTA A.

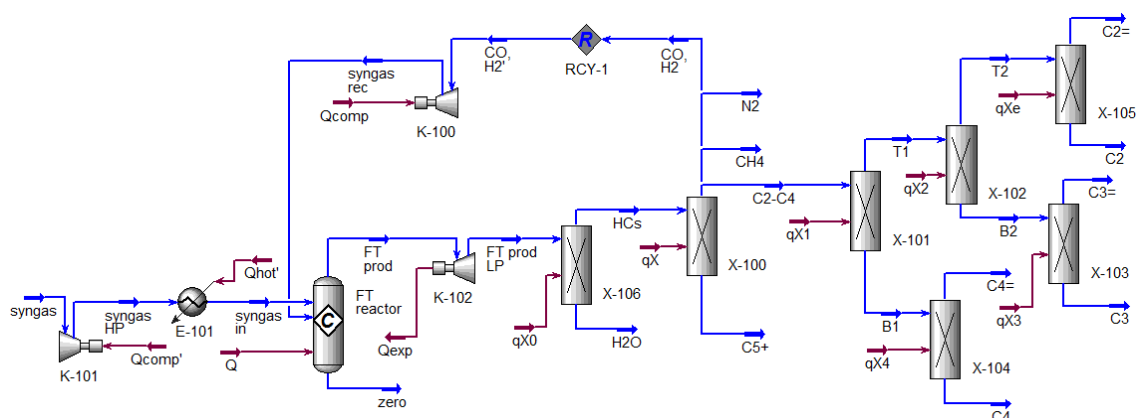


Figura 4: Fluxograma de produção de olefinas via processo FT (ROTA A).

ROTA B – Produção de olefinas via metanol

O GS é convertido inicialmente em metanol (MeOH), com conversão por passe de 24,4%. O resíduo do GS não reagido garante um produto com pureza de 99,97%. Em etapa posterior, o metanol é levado a olefinas e água (Nouri e Tillman, 2005). A Figura 5 mostra o fluxograma da ROTA B.

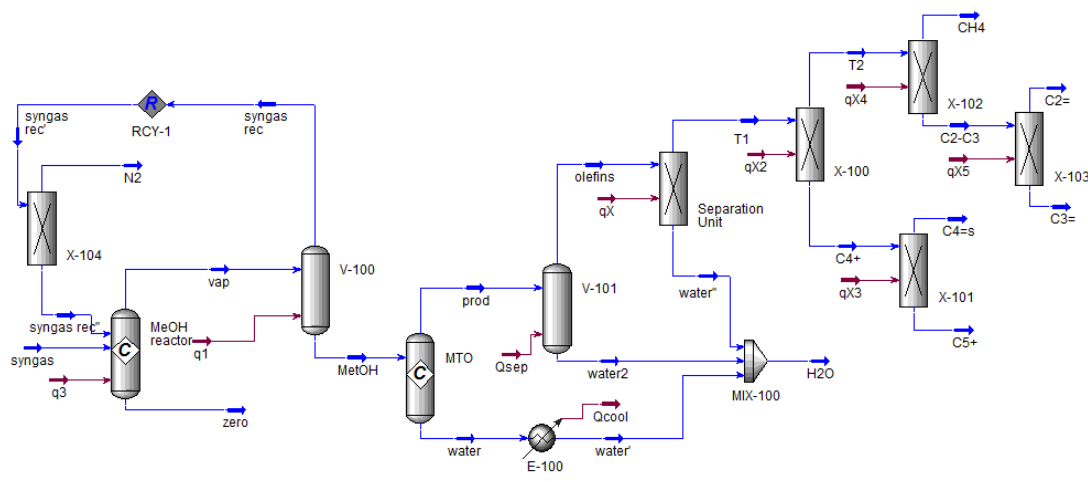


Figura 5: Fluxograma de produção de olefinas via metanol (ROTA B).

ROTA C – Produção de olefinas via DME

Cai et al. (1995) propõem a rota de produção de olefinas a partir de gás de síntese via dimetil-éter (DME). A primeira etapa do processo consiste na conversão de GS a DME, e a segunda etapa contempla a produção de olefinas a partir do DME. Esta rota é uma modificação da ROTA B, com a finalidade de aumentar a conversão da primeira etapa. O fluxograma da ROTA C é mostrado na Figura 6.

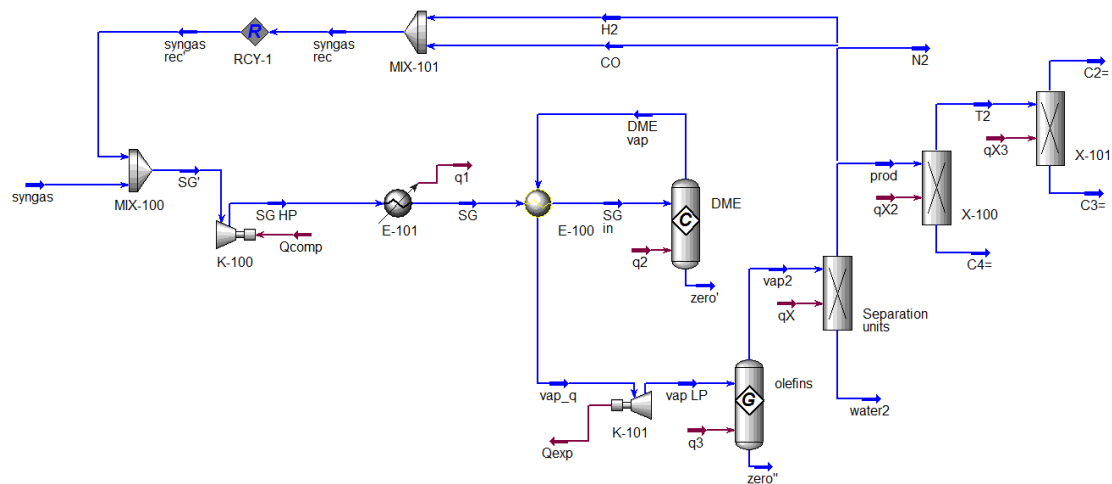


Figura 6: Fluxograma de produção de olefinas via DME (ROTA C).

Resultados e Discussão

As Tabelas 1 e 2 condensam os resultados da produção de gás de síntese (ROTAS 1, 2 e 3) e da conversão deste gás a olefinas (ROTAS A, B e C), respectivamente. A Figura 7 reporta a distribuição de produtos obtidos pela conversão de gás de síntese (ROTAS A, B e C).

Tabela 1: Índices técnicos de captura: ROTAS 1, 2 e 3

ROTA	reagentes	produto	t CO ₂ capturado/t produto
1	gás natural e vapor	gás de síntese	0,000
2	CO ₂ e gás natural	gás de síntese	0,689
3	biomassa e O ₂	gás de síntese	4,693

Tabela 2: Índices técnicos de conversão a olefinas: ROTAS A, B e C

t produto/t GS			
	ROTA A	ROTA B	ROTA C
metano	0,000	0,016	0,135
Etano	0,000	0,000	0,020
propano	0,000	0,000	0,030
eteno	0,330	0,159	0,000
propeno	0,090	0,159	0,000
butenos	0,003	0,049	0,000
C5+	0,000	0,018	0,000
água	0,542	0,537	0,523
nitrogênio	0,036	0,036	0,036

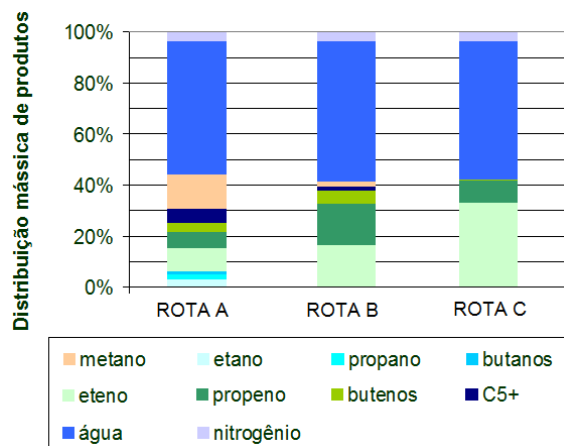


Figura 7: Distribuição mássica de produtos: ROTAS A, B e C.

A ROTA 1 é o processo comumente empregado para a obtenção do gás de síntese. Observa-se, contudo, que esta ROTA não apresenta capacidade de seqüestro, tendo sido aqui reportada para contemplar situações onde a oferta de CO₂ é limitada, mas há demanda para olefinas. Dentre as ROTAS 2 e 3, observa-se nítida superioridade do emprego de microalgas para a fixação de CO₂. Uma vez fixado, e considerando-se o objetivo de priorizar a conversão líquida de CO₂ a eteno, a ROTA C tem desempenho superior às alternativas. A ROTA C tem alta seletividade a olefinas (superior a 40%) e seu subproduto é basicamente água, constituindo-se em uma rota verde.

Conclusões

Uma vez que esse estudo abrange apenas uma etapa preliminar, não foram tratados aspectos econômicos e de impacto ambiental. Ressalta-se que tais aspectos devem ser posteriormente quantificados, para garantir a sustentabilidade das rotas selecionadas.

Este trabalho contempla a avaliação de alternativas tecnológicas para a síntese de olefinas via reuso de CO₂. Em cenários de disponibilidade de CO₂, a combinação de biofixação por microalgas seguida de gaseificação e conversão do gás de síntese a olefinas via DME (ROTA 3 + ROTA C) atinge melhores índices de captura de CO₂ e conversão a olefinas, com maior seletividade a eteno.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e a Agência Nacional do Petróleo – ANP, através de seu Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo e Gás (PRH-ANP) e, em particular, ao Programa EQ-ANP (PRH 13) pelo apoio recebido.

Referências Bibliográficas

P. Soares, *Petrobras estuda "sumir" com CO₂ da camada pré-sal*. Folha Online, Rio de Janeiro, em 31 de maio de 2009. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u574388.shtml>. Consulta em: 15 de junho de 2009.

J. G. M.-S. Monteiro, O. Q. F. Araújo, J. L. Medeiros, *Sustainability metrics for eco-technologies assessment, part I: preliminary screening*. Clean Technologies and Environmental Policy, Vol. 11, 209-214, 2009a.

J. G. M.-S. Monteiro, O. Q. F. Araújo, J. L. Medeiros, *Sustainability metrics for eco-technologies assessment, part II: Life Cycle Analysis*. Clean Technologies and Environmental Policy, DOI 10.1007/s10098-009-0205-8, 2009b.

GEROSA, T. M.; *O Estudo da Utilização do Gás Natural como Insumo para a Indústria Química e Petroquímica: Modelagem de uma Planta Gás-química*. Tese de Mestrado, EP/FEA/IEE/IF, USP, 2007.

HOU, Z.; CHEN P.; FANG H.; ZHENG X.; YASHIMA T.; *Production of synthesis gas via reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy 31, 555-561, (2006).

DAVENPORT, R.; *Chemicals & polymers from biomass*. Industrial Biotechnology (Spring 2008) 59-63.

LEE, Y.-J., PARK, J.-Y., JUN, K.W., BAE, J. W., VISWANADHAM, N.; *Enhanced Production of C2–C4 Olefins Directly from Synthesis Gas*. Catalysis Letters, 126, N°1-2, 2008.

BARTHOLOMEW, C. H.; FARRAUTO, R. J.; *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd edition, Wiley, 398 – 464, 2005, ISBN: 978-0-471-45713-8.

NOURI, S., TILLMAN, A.-M.; *Evaluating synthesis gas based biomass to plastics (BTP) technologies*. Chalmers University of Technology, Göteborg, 2005.

CAI, G., LIU, Z., SHI, R., HE, C., YANG, C., SUN, C., CHANG, Y.; *Light alkenes from syngas via dimethyl ether*. Applied Catalysis A: General 125 (1995) 29-38.