

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS SÍNTESE POR REFORMA AUTOTÉRMICA DIRECIONADA AO PROCESSO GAS TO LIQUID (GTL).

AUTORES:

R.L.T.C.LIRA; M.C.S.CAMELO; S. LUCENA; LIMA FILHO, N. M

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) - Departamento de Engenharia Química (DEQ)
Laboratório de Controle e Otimização de Processos. (Laco)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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

TÍTULO DO TRABALHO

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS SÍNTESE POR REFORMA AUTOTÉRMICA DIRECIONADA AO PROCESSO GAS TO LIQUID (GTL)

Abstract

The aim of this study was to simulate the autothermal reforming (ATR) with emphasis on obtaining a synthesis gas of good quality targeted for the use of process Gas to Liquid (GTL) which is the raw material for production of hydrocarbons liquids..A developed simulation considered the mass balance for each component, and the set of its equations were resolved by ASPEN HYSYS simulator. The validation was developed using data available in literature. The simulation results showed a good agreement with the characteristics of the synthesis gas obtained. Through the Graphics obtained, and the ratio steam / methane and oxygen / methane obtain the sensitivity analysis for a better reason H_2/CO and temperature control at the exit of the reactor ATR.

Introdução

Devido às mudanças climáticas, restrições ambientais quanto à qualidade de combustíveis e aumento da demanda por flexibilidade na cadeia de insumos energéticos surgiram incentivos para a busca de alternativas energéticas aos produtos petrolíferos. A rota tecnológica conhecida como *Gas-to liquid* (GTL) é um caminho promissor para auxiliar na resolução de tais problemas, pois converte gás combustível para combustíveis líquidos sintéticos.

O primeiro passo para a realização da rota GTL é a geração do gás de síntese, uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). A razão H_2/CO varia conforme o tipo de insumo, que pode ser qualquer material que contenha carbono e hidrogênio, e também com o método de produção da mistura.

O gás de síntese é a matéria-prima para o processo *Fischer Tropsch* sendo esta etapa considerada uma das mais importantes da conversão do gás natural em hidrocarbonetos líquidos. A etapa de geração de gás de síntese tem uma importância muito grande quando se pesa o investimento financeiro de uma planta GTL, isto porque cerca de 50-60% do custo de produção e 51 % do custo de instalação são gastos com esta fase do processo. (CALLARI, 2007).

Para converter gás natural para a mistura gás de síntese, existem quatro principais processos bem estabelecidos comercialmente:

- Reforma a vapor do metano (SMR)
- Oxidação Parcial (POX)
- Reforma Autotérmica (ATR)
- Reforma combinada em duas etapas

Entretanto segundo o trabalho de Souza (2004), a solução para o dilema da razão ideal H_2/CO para o processo FT é usar juntas as tecnologias de SMR e POX. O SMR gera um gás de síntese com razão superior a adequada enquanto que no POX esta mesma razão é inferior. Esta junção chama-se reforma autotérmica (ATR) que combina SMR e POX em um mesmo reator. É chamado autotérmico por que

o calor gerado pela reação de combustão (oxidação parcial) é utilizado pela reação de reforma a vapor em contraste com os reatores convencionais que utilizam combustão externa de combustíveis para gerar calor (Souza, 2008).

Ao contrário de oxidação parcial, a reforma autotérmica usa um catalisador para a reformar o gás natural para gás de síntese na presença de vapor e oxigênio. Devido à faixa de temperatura de funcionamento ser mais branda (temperatura de saída $\pm 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e a utilização de vapor (razão vapor/carbono (V/C), normalmente, mais do que 1,3), o gás de síntese é livre de fuligem e apresenta teores menores de contaminantes como amônia e HCN em relação ao que é produzido na POX. No entanto, para uma razão de V/C de 1,3 o gás de síntese terá uma relação de H_2 / CO de cerca de 2,5, que é maior do que a relação necessária para a execução da reação de Fischer-Tropsch. (VOSLOO, 2001) A relação H_2/CO pode ser controlada por uma combinação de dois fatores: a menor razão de V/C e a reciclagem do CO_2 para o reformador. Embora razões de V/C abaixo de 1,3 não são comercialmente usadas, Haldor Topsoe e a Sasol implementaram com sucesso testes em escala comercial com razões baixas de V/C na fábrica da Sasol no Sul da África.

Metodologia

No desenvolvimento do processo ATR, foi utilizado o software de simulação ASPEN HYSYS para cálculos de reações de processamento de combustível. O modelo termodinâmico escolhido foi o modelo Redlich-Kwong-Soave (SRK).

Como as soluções são baseadas em condições de equilíbrio, o reator de reformador dependerá dos seguintes parâmetros:

- Composição química do combustível.
- Temperaturas das correntes de alimentação
- Relação das razões O / C e S/C;
- Perda/ Ganho de calor no reator;
- Pressão interna do reator.

Como o objetivo é gerar gás de síntese com o uso do gás natural inicialmente foi utilizado como correntes de entrada, gás natural, oxigênio e vapor, utilizando como referência dados de BAO; EL-HALWAGI; NIMIR (2010). Os dados referente as condições operacionais e a composição do gás natural está demonstrada na tabela 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1. Condições operacionais do Gás Natural

Condições Operacionais	Valor
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	26
Pressão (bar)	26
Fluxo mássico (kg/h)	900000

Tabela 2. Composição do Gás Natural

Composição do Gás Natural (% molar)	Valor
Metano	95,39
Etano	3,91
Propano	0,03
CO_2	0,59
N_2	0,08

Para as correntes de vapor e oxigênio, foram consideradas à mesma pressão de operação ao utilizada para o gás natural. Em seguida, as correntes são misturadas com o gás natural, ajustando suas vazões com ênfase a estabelecer uma corrente de alimentação (*Feed*) para o reator de reforma autotérmica com uma razão molar de vapor/metano de 1,3 e uma razão molar oxigênio /metano de 0,6. Após a mistura das correntes, a corrente de saída é aquecida a uma temperatura de 700°C e inserida no reator de reforma. O reator utilizado no simulador foi um reator de Gibbs adiabático com uma queda de pressão de 800 KPa. Este reator é capaz de resolver as reações da reforma autotérmica pois os cálculos de equilíbrio termodinâmico do sistema tem como base a minimização da energia livre de Gibbs. Ao término da reação os produtos obtidos são resfriados a 40° C tornando pronto o gás de síntese.

Resultados e Discussão

A reforma autotérmica funciona a uma faixa de temperatura de funcionamento ser mais branda ($\pm 1000^\circ\text{C}$) e a utilização de vapor gerar um gás de síntese livre de fuligem e com teores menores de contaminantes como amônia e HCN. O Fluxograma é representado pela figura 1.

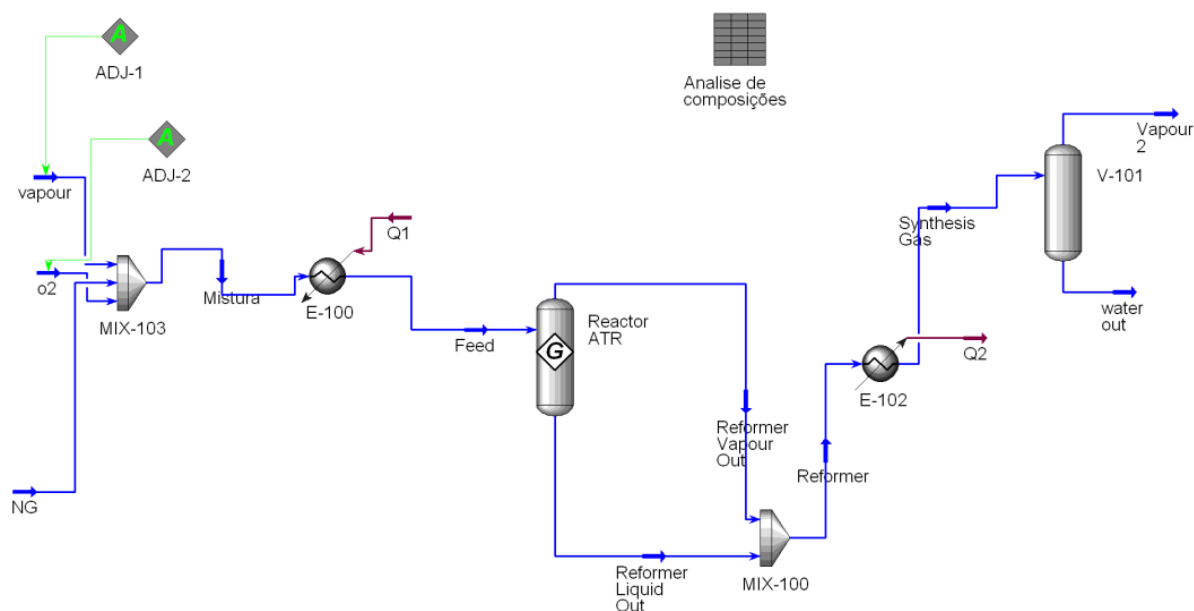


Figura 1. Fluxograma da Reforma Autotérmica

A temperatura na corrente *Reformer* resultante do reator ATR foi 1098° C, valor este que está acordo com a literatura como em VOSLO (2001). Após o resfriamento da corrente foi obtido as seguintes condições operacionais e a composição do gás de síntese representado pela corrente *Synthesis Gas* no simulador com seus resultados apresentados nas tabelas 3 e 4:

Tabela 3. Condições operacionais do gás de síntese

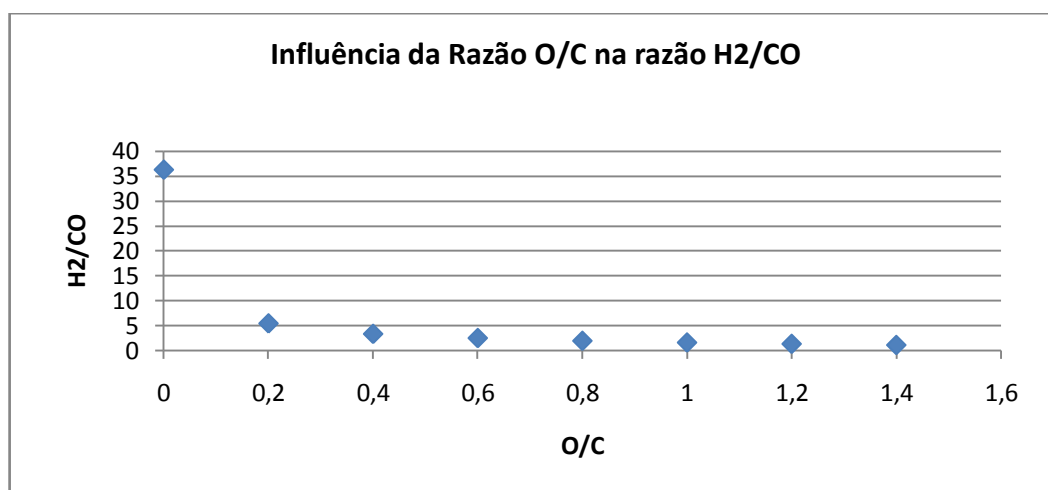
Condições Operacionais	Valor
Temperatura (°C)	40

Pressão (bar)	18
Fluxo mássico (kg/h)	3081000

Tabela 4. Composição do gás de síntese obtido

Composição do Gás de Síntese (% molar)	Valor
Metano	0,0791
CO ₂	4,9456
O ₂	0
H ₂ O	26,7062
N ₂	0,0198
CO	18,7933
H ₂	49,456

Nestas condições foi obtido uma corrente de gás de síntese com uma razão H₂/CO de 2,56. Para avaliar o quanto poderia ser ajustado esta razão foi observado o efeito das razões molares de vapor/ metano (S/C) e oxigênio/metano (O/C) nas correntes de entrada e por consequência analisar o quanto a temperatura de saída do reator ATR variava, os resultados são demonstrados graficamente nas figuras 2,3,4 e 5.

Figura 2. Influência da razão O/C na razão H₂/CO

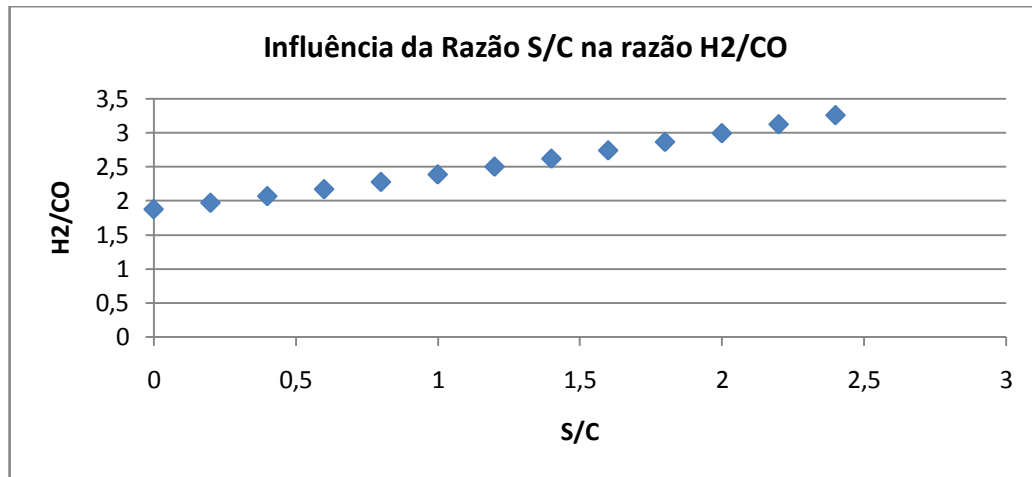


Figura 3. Influência da razão S/C na razão H₂/CO

Com relação aos resultados obtidos referentes às figuras 2 e 3, observa-se que aumentando a razão de O/C na entrada do reator ATR ocorre uma diminuição da razão H₂/CO já para o aumento da razão S/C aumenta a razão H₂/CO. Estas observações são úteis para identificar qual melhor forma de distribuir a alimentação no reator ATR, para obter um gás de síntese de melhor qualidade e melhor direcionados a sua conversão para produção de hidrocarbonetos desejados.

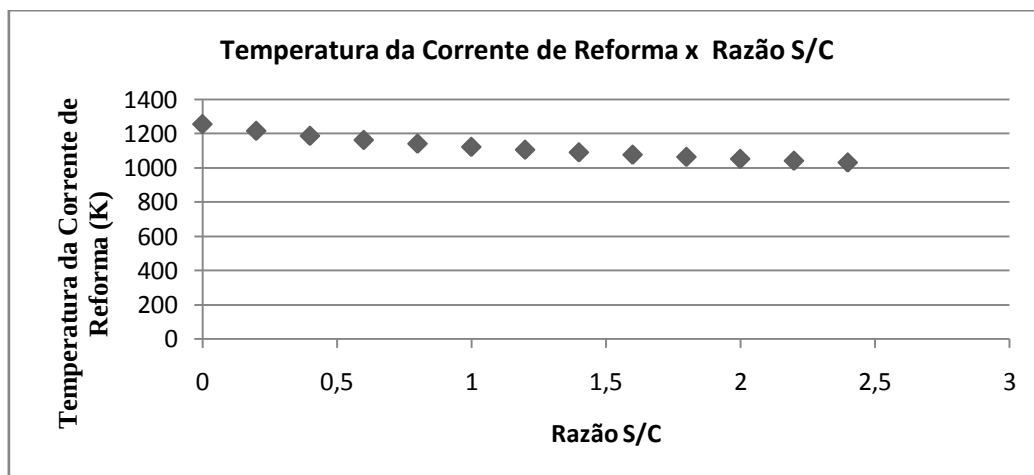


Figura 4. Influência da razão O/C na T_{ATR}

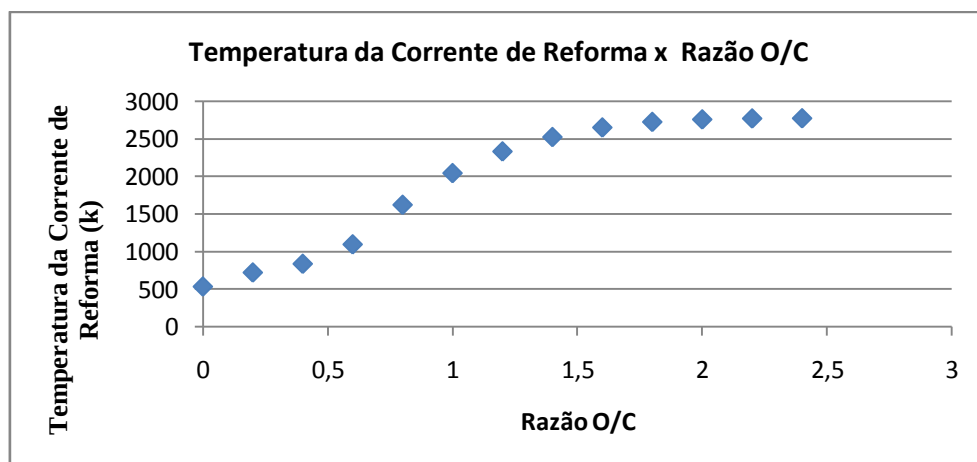


Figura 5. Influência da razão S/C na T_{ATR}

Com relação às figuras 4 e 5 é observado que as razões O/C e S/C diminuem e aumenta respectivamente a temperatura de reação do reator ATR (T_{ATR}), uma característica que ao ser bem avaliada é possível determinar um bom controle operacional da temperatura, não permitindo uma degradação dos componentes do gás de síntese e nem avarias no reator, caso apresentem temperatura excessivas, pois o reator ATR opera a uma faixa de $\pm 1000^{\circ}\text{C}$. Com a análise de sensibilidade feita na reforma autotérmica, os valores das razões molares O/C e S/C, foram ajustadas para 0,6 e 0,4 respectivamente para obter uma concentração H_2/CO ao redor de 2, pois de acordo com VOSLO (2001) é uma razão mais adequada para a síntese de Fischer Tropsch na tecnologia Gas to Liquid.

Conclusões

Condições especiais de operação para a produção eficiente de gás de síntese com maior quantidade de CO depende das combinações das razões, S / C e O/C. A unidade ATR para a geração do gás de síntese permitiu observar que estas variáveis de reação são importantes. Pois direcionam um melhor controle de operação de temperatura do reator adiabático ATR, como pode gerar um gás de maior qualidade para seu uso no processo *Gas to Liquid*.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Laboratório de Controle e Otimização de Processos (LACO) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) e ao Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-28).

Referências Bibliográficas

1. Troy A. Semelsberger, Lee F. Brown, Rodney L. Borup, Michael A.; *Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds*. International Journal of Hydrogen Energy V. 29, P. 1047 – 1064, 2004
2. D.L. Hoang, S.H. Chan, O.L. Ding; *Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support*; Journal of Power Sources V. 159, P. 1248–1257, 2006
3. Dunham, Fabrício B.; Bomtempo, José V.; Almeida, Edmar Luiz F. “*Trajetórias em Combustíveis Sintéticos: Análise dos Mecanismos de Seleção e Indução*”. Revista Brasileira De Inovação. São Paulo. V.5, N.1, P.99-127, Jan/Jul. 2006.
4. Bao, Buping; El-Halwagi, Mahmoud M; Elbashir, Nimir, “*O. Simulation, Integration, And Economic Analysis Of Gas-To-Liquid Processes*”. Fuel Processing Technology. V. 91, P. 703-713, 2010.
5. Kim, Y. Heon; Jun, W. Jun; Joo, Hyunku. “*A Simulation Study On Gas To Liquid (Natural Gas To Fischer-Tropsch Synthetic Fuel) Process Optimization*”. Chemical Engineering Journal. V. 155, P.427-432, 2009.

6. A. Ersoz, H. Olgun, S. Ozdogan, C. Gungor, F. Akgun, M. Tırıs; *Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell*; Journal of Power Sources , V. 118, P. 384–392, 2003
7. Callari, Roberto. “*Produção De Óleo Diesel Limpo A Partir Do Gás Natural: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para a Instalação De Uma Planta GTL (Gas-To-Liquids) No Brasil*” Dissertação De Pós Graduação, Universidade De São Paulo, 2007.
8. Souza, B.F, (2004), “*Scale-Up Das Unidades de Geração de Gás de Síntese Para Tecnologias Gas To Liquids – GTL*”, Dissertação (Projeto Final De Graduação Em Engenharia Química) – Escola De Química, Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.
9. Vosloo, Anton C. “*Fischer Tropsch: A Futuristic View*”. Fuel Processing Technology, V.71 P. 149-155, 2001.