

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



TÍTULO DO TRABALHO:

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA E
MODELAGEM DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE
LEITO FLUIDIZADO**

AUTORES:

Fabiano S. A. Silva, Cesar A. M. de Abreu, Mohand Benachour, Gustavo H. T. C de Albuquerque.

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química/ LPC/ UFPE/ Campus Universitário, Av. Arthur de Sá, S/N –
Cidade Universitária – CEP: 50740-521 - Recife – Pernambuco. E-mail: f.aruda@yahoo.com.br

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 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 6ºPDPETRO.

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DISTRIBUIÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA E MODELAGEM DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Abstract

Heterogeneous models formulated to describe gas-solid processes will be continuous fluidized bed was experimentally evaluated by analyzing the dynamics of contact between the gas phase, represented by CO₂, CH₄ in Ar, and the solid phase (γ -alumina particles). We used initially to model fluidized bed mass transfer without adsorption of CO₂ on the catalyst (FTMSA), which includes a hydrodynamic parameter, the porosity of the bubble. A second model of fluidized bed mass transfer with adsorption of CH₄ on the catalyst (FTMCA) expressed in greater detail, considered the effects of hydrodynamics, mass transfer and fluid-solid interaction. Was use of the technique of the Residence Time Distribution (RTD) of CO₂ and CH₄ diluted in argon, in order to validate correlations and apply modeling the process of dry reforming of methane in fluidized bed reactor. In this technique, it is estimated times of first and second orders, which allowed the quantification of parameters that describe the dynamic profiles of CO₂ and CH₄ concentration by deconvolution of the transfer functions of the systems studied. Experiments conducted in isothermal conditions at atmospheric pressure, provide dynamic profiles of concentration (CO₂ and CH₄) in the input and output of the system, because of the admission and removal of these gases in a stream of argon, operating in the range of volumetric flow rate $4,0 \times 10^{-4}$ to $7,5 \times 10^{-4}$ m³/min. In these conditions were determined parameter values. In which it was applied to validate correlations and modeling the process of dry reforming of methane in fluidized bed reactor under stationary at other temperatures.

Introdução

Um modelo em regime estacionário foi elaborado, com o intuito de representar os perfis de concentração dos componentes efluentes no processo de reforma seca do metano, operado em reator leito fluidizado borbulhante, á diferentes temperaturas. Foram aplicados para representar as etapas reacionais dos mecanismos propostos por Abreu et al. 2008: Etapa I, craqueamento catalítico do metano ($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$). Etapa II, reação reversa de Boudouard ($\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$). Etapa III, reação reversa water gás-shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Com vistas a validação das correlações aplicadas na modelagem do processo a técnica de distribuição do tempo de residência (DTR) foi elaborada, estimando-se os valores dos parâmetros hidrodinâmicos, de transferência de massa e de interação fluido-sólido. Para fim, foi aplicado o método dos momentos Eqs. (1) e (2) respectivamente, (VAN DEEMTER, VAN DER LAAN, (1961).

$$t_R = \mu_1 = \int_0^\infty t dF(t) \quad (1) \quad \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^\infty (t - t_R)^2 dF(t) \quad (2)$$

Com base nos balanços de massa dos componentes presentes no reator de leito fluidizado, concebido segundo a teoria das duas fases distintas escoando simultaneamente no leito. Admite-se uma fase diluída adotada para as bolhas de gás e uma fase densa, adotada para a emulsão das partículas do sólido catalítico segundo Gao et al. (2008). O presente modelo adotado em regime estacionário, fornece para a fase bolha, a seguinte equação:

$$D_e \frac{dC_{iB}^2}{dz^2} - u \frac{dC_{iB}}{dz} - K_{BE} (C_{iB} - C_{iE}) - \sum R_{ijB} = 0 \quad (3)$$

Na fase emulsão:

$$(1 - \varepsilon_B) D_e \frac{dC_{iE}^2}{dz^2} - (1 - \varepsilon_B) u_e \frac{dC_{iE}}{dz} - \varepsilon_B K_{BE} (C_{iB} - C_{iE}) - (1 - \varepsilon_B)(1 - \varepsilon_{mf}) \sum R_{ijE} = 0 \quad (4)$$

Nas quais, ε_B , $1 - \varepsilon_B$, K_{BE} , ε_{mf} , D_e , u , u_e , R_{ijB} e R_{ijE} são as frações volumétricas das bolhas no leito, fração de sólidos na fase de bolha, coeficiente global de transferência de massa, porosidade mínima de fluidização, difusividade efetiva, velocidade superficial da bolha, velocidade da emulsão, e taxas de reação do componente i nas reações j nas fases diluídas e emulsão, respectivamente. Correlações são necessárias para as estimativas dos parâmetros do modelo, assim estão escritas:

$$(K_{bc})_b = 4,5 \frac{u_{mf}}{d_b} + 5,85 \frac{D_e^{1/2} g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \quad (5)$$

$$(K_{ce})_b = 6,78 \left(\frac{\varepsilon_{mf} D_{AB} u}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$\frac{1}{(K_{BE})_b} = \frac{1}{(K_{bc})_b} + \frac{1}{(K_{ce})_b} \quad (7)$$

$$\varepsilon_{mf} = 0,586 \phi_s^{-0,7} \left[\frac{\mu^2}{\eta d_p^3 \rho_f} \right]^{0,029} \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \right)^{0,021} \quad (8)$$

$$d_b = \frac{1,5}{n} (u_0 - u_{mf}) \quad (9)$$

$$\frac{PD_e}{(P_{ca} \cdot P_{cb})^{1/3} \cdot (T_{ca} T_{cb})^{5/12} \cdot (1/Ma + 1/Mb)^{1/2}} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ca} T_{cb}}} \right)^b \quad (10)$$

$$n = \frac{54,8}{Q_0^{1/5}} \quad (11)$$

$$\varepsilon_B = \frac{(u_0 - u_{mf})}{[u_0 - u_{mf} (1 + \alpha)]} \quad (12)$$

Metodologia

O processo foi operado na unidade representada na Fig. 1, onde foram conduzidas experiências dinâmicas não reativas de determinação de DTRs:

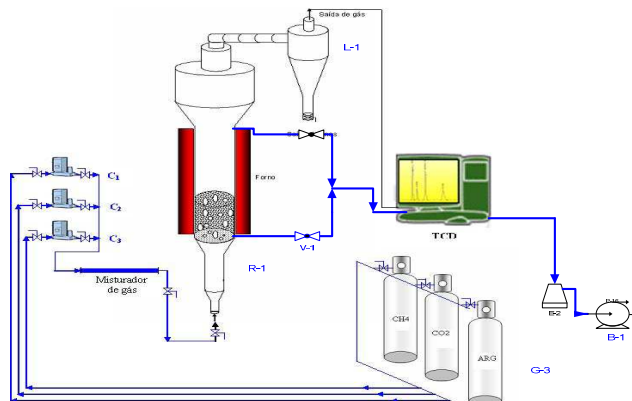


Figura 1: Representação esquemática do sistema.

Legenda: R-1- Reator de leito fluidizado; V-1- Válvulas globo; G-3 – Cilindros de gases; C-1,C-2,C-3- Controladores de fluxos mássicos referente aos gases; B-1 – Bomba de vácuo (-100mmHg); E-2 – Kitassato (1000mL); L-1 – Ciclone do reator de leito fluidizado.

O procedimento experimental, recorrendo ao método dinâmico “estímulo-resposta”, segundo o método das duas medidas, obedeceu a seguinte sequência:

O reator de leito fluidizado foi alimentado com 300g de γ -alumina (Catalox SBa-200, fornecido pela SASOL), massa específica da alumina $0,8 \text{ g/cm}^3$, à temperatura ambiente (300K) e pressão atmosférica, alimentando o reator com 5 % de traçador (CO_2 ou CH_4), diluído em argônio, espera-se estabilizar a linha de base, em seguida, com uma válvula ON-OFF, interrompe-se abruptamente a vazão do traçador, dando início aos dados de aquisição. Este procedimento foi utilizado na entrada e saída do leito fluidizado.

Para simulação e modelagem do processo de reforma seca do metano em regime estacionário de processo, foi estipulada uma vazão volumétrica total $Q_0 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}$, à uma fração $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 0,2/0,3/0,5 \text{ v.v.}$, carregando o reator com 300 g de catalisador Ni(5% em massa)/ γ -alumina, variando-se a faixa de temperatura 973 á 1173 K, no intervalo de 50 K. Considerando as três etapas do processo de reforma. Velocidade mínima de fluidização foi obtida experimentalmente, utilizando 300 g de alumina (SBa-200), no qual obteve-se $u_{mf} = 0,5 \text{ cm/s}$.

O reator de leito fluidizado possui dimensões, referentes á Tabela 1:

Tabela 1: Principais características geométricas operacionais do reator de leito fluidizado.

Parâmetro	Descrição	Valor
H_{TR} (cm)	Altura total do reator de leito fluidizado	224,4
D_{INT} (cm)	Diâmetro interno do reator (zona de reação)	3,8
H_{FE} (cm)	Altura do forno elétrico	75
H_{LF} (cm)	Altura do leito fluidizado (zona de reação)	100
H_F	Altura da superfície do leito	37,49
$Ac(\text{cm}^2)$	Volume do reator de leito fluidizado	11,34

MODELAGEM DAS OPERAÇÕES NÃO REATIVAS EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Modelo 1 (FTMSA):

Procedeu-se o estabelecimento de balanço de massa (Eqs. 3 e 4), em regime transiente, considerando escoamento pistonado para as fases bolhas e emulsão estagnada. Admiti-se não ocorrência de adsorção (referencia ao CO_2) transferência de massa do fluido em escoamento para partículas sólidas. Formulando-se as seguintes equações diferenciais.

-Para a fase Bolha:

$$-u \frac{dC_B}{dz} - K_{BE}(C_B - C_E) = \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (13)$$

Para a fase emulsão:

$$-\varepsilon_B K_{BE}(C_B - C_E) = \frac{\partial C_E}{\partial t} \quad (14)$$

Aplicando o método da transformada de Laplace, nas Eqs. (13) e (14), fornece então a função de transferência $F(s)$, que relaciona a concentração de saída do traçador com a concentração de entrada do mesmo, ambas no domínio de Laplace. Aplicou-se o primeiro momento da função de transferência $F(s)$, encontra-se o tempo de residência t_R da fase fluida.

$$t_R = \left(\frac{z - z\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right) \left(\frac{1}{u} \right) \quad (15)$$

No qual z é o comprimento do leito, e t_R é o tempo de residência no leito fluidizado.

Aplicando-se o segundo momento da função de transferência $F(s)$, obteve-se o desvio σ .

$$\sigma^2 = \left(\frac{-2 \cdot z \cdot u - z^2 \cdot K_{BE} + 2 \cdot z^2 \varepsilon_B \cdot K_{BE} - z^2 \varepsilon^2 K_{BE}}{\varepsilon^2} \right) \frac{u^2}{K_{BE}} + \left(\frac{z - z\varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^2 \frac{1}{u^2} \quad (16)$$

Modelo 2 (FTMCA):

Procedendo-se de forma semelhante ao caso anterior, admitindo-se a ocorrência de adsorção linear (referência ao CH_4) sobre a alumina, obtendo-se:

- Para a fase bolha:

$$-u \frac{dC_B}{dz} - K_{BE}(C_B - C_E) = \frac{\partial C_B}{\partial t} \quad (17)$$

- Para a fase emulsão:

$$-\varepsilon_B K_{BE}(C_B - C_E) = \frac{\partial C_E}{\partial t} + \rho \frac{\partial q_E}{\partial t} \quad (18)$$

$$\frac{\partial q_E}{\partial t} = k_A \left(C_E - \frac{q_E}{K_A} \right) \quad (19)$$

Aplicando-se o método da transformada de Laplace, nas Eqs. (17), (18) e (19), obteve-se a função de transferência $G(s)$, que relaciona a concentração de saída do traçador com a concentração de entrada do mesmo, ambas no domínio de Laplace. Aplicou-se o primeiro momento da função de transferência $F(s)$, e chegou-se a expressão do tempo de residência.

$$t_R = \lim_{s \rightarrow 0} - \frac{dG(s)}{ds} = \left(\frac{z \cdot \rho \cdot K_A + z \cdot \varepsilon_B - z}{\varepsilon_B} \right) \frac{1}{u} \quad (20)$$

Aplicando o segundo momento da função de transferência $G(s)$, obteve-se a expressão do desvio σ :

$$\sigma^2 = \left(-\frac{2z^2 K_A \rho \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{2z^2 K_A \rho}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \rho^2 K_A^2}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2}{\varepsilon_B^2} - \frac{2z^2 \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \varepsilon_B^2}{\varepsilon_B^2} \right) u^2 + \left(\frac{2z K_A^2 \rho^2}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{4z \rho K_A}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{2z}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} \right) u^3 - \left(\frac{-z + z \rho K_A + z \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^2 \frac{1}{u^2} \quad (21)$$

De forma condensada, têm-se:

$$\sigma^2 = (\phi / u + \eta) u^3 - \alpha / u^2 \quad (22)$$

Onde:

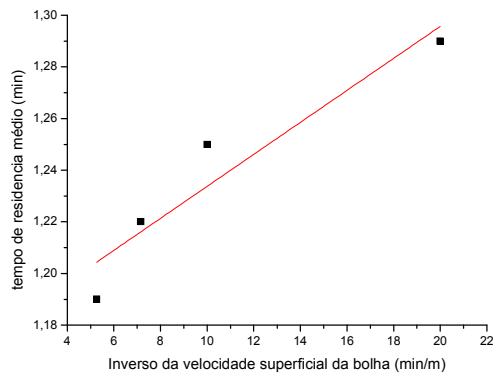
$$\phi = \left(-\frac{2z^2 K_A \rho \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{2z^2 K_A \rho}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \rho^2 K_A^2}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2}{\varepsilon_B^2} - \frac{2z^2 \varepsilon_B}{\varepsilon_B^2} + \frac{z^2 \varepsilon_B^2}{\varepsilon_B^2} \right) \quad (23)$$

$$\eta = \left(\frac{2z K_A^2 \rho^2}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{4z \rho K_A}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} + \frac{2z}{\varepsilon_B^2 K_{BE}} \right) \quad (24)$$

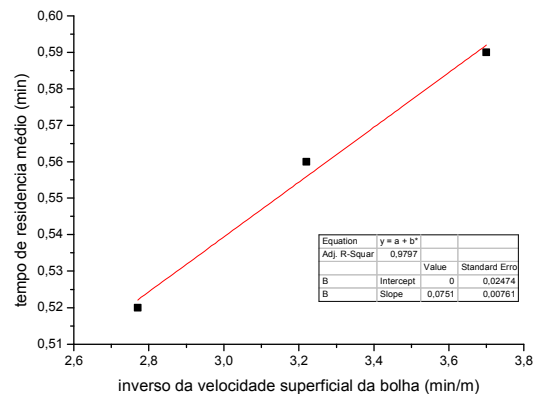
$$\alpha = \left(\frac{-z + z \rho K_A + z \varepsilon_B}{\varepsilon_B} \right)^2 \quad (25)$$

Resultados e Discussão

Tendo em vista o estabelecimento de predições das operações do processo de reforma do metano com o dióxido de carbono em reator de leito fluidizado, foram estimados valores dos parâmetros hidrodinâmicos e de transferência de massa, os quais formaram com os valores dos parâmetros cinéticos e de adsorção fluido-sólido (Abreu et al., 1998) o conjunto de constantes submetidas as condições de aplicação do modelo. A Figura 2 apresenta os resultados conseguidos segundo as DTR's dos traçadores CO₂ e CH₄ diluídos em Ar, nas quais pelo método dos momentos, os tempos de residência médios do fluido foram expressos em função dos inversos das velocidades superficiais da mistura gasosa. Para estas mesmas variáveis foram estimados valores segundo os modelos representativos dos comportamentos dinâmicos não reativos do metano e do dióxido de carbono, os quais foram representados nas Figuras para fins de comparação e estimação dos parâmetros físicos ε_B e K_{EB} .



(a)



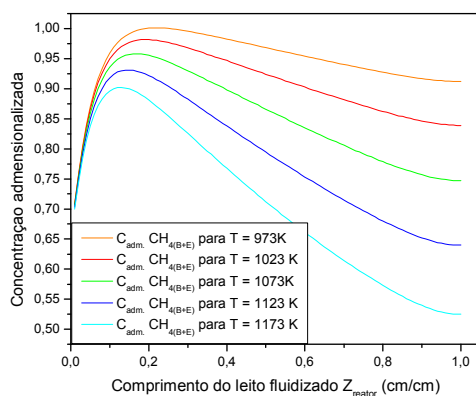
(b)

Figura 2: Tempo de residência médio em função do inverso da velocidade superficial do fluido. Condições: $T = 298\text{K}$, $P = 1,0\text{ bar}$, 300g do suporte alumina (SBa-200) de massa específica $0,8\text{ g/cm}^3$, á uma fração diluente de Argônio de 95% em relação aos traçadores **(a)** utilizando traçador metano á uma faixa de vazão volumétrica de $4,0$ á $5,5 \times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{min}$, **(b)** utilizando traçador dióxido de carbono á uma faixa de vazão volumétrica de $6,5$ á $7,5 \times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{min}$.

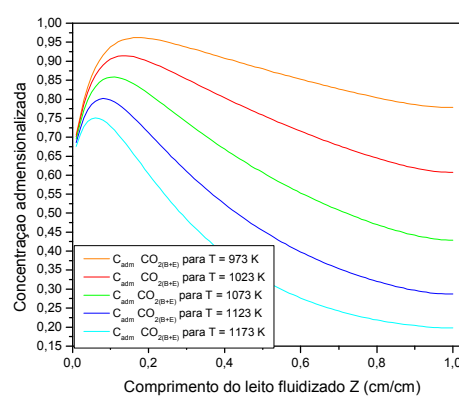
Para fins de validação dos modelos aplicados, buscou-se avaliar as ordens de grandeza dos parâmetros estimados, comparando-as com os valores obtidos segundo as correlações de Kunii e Levenspiel (1969). Com base na Eq. (15) do modelo FTMSA, estimou-se a porosidade de bolha do leito $\varepsilon_B = 0,93$ (Fig. 2b). Esta mesma porosidade foi utilizada no modelo FTMCA, considerando reduzida a sua variação na faixa vazão volumétrica de $4,0 \times 10^{-4}$ á $7,5 \times 10^{-4}\text{ m}^3/\text{min}$ (Eq. 12). Segundo a correlação de Kunii e Levenspiel (1969) obteve-se o valor de 0,91. A partir da Eq. (24), segundo dados ajustados das DTRs correspondentes, foi possível estimar o valor do coeficiente global de transferência de massa bolha-emulsão $K_{BE} = 8,91\text{ s}^{-1}$, cuja ordem de grandeza, avaliada a partir da Eq. (7), foi de $K_{BE} = 8,33\text{ s}^{-1}$.

As soluções do sistema das equações de balanço de massa formado pelas Equações (3) e (4), para os componentes (CH_4 , CO_2 , H_2 , CO , H_2O) do processo de reforma do metano com o dióxido de carbono, nas duas fases bolha e emulsão, permitiram representar seus perfis axiais de concentração no reator de leito fluidizado, sob operações isotérmicas em regime estacionário. Na Figura 3 estão representados os citados perfis para os dois reagentes (CH_4 , CO_2) e os produtos (H_2 , CO).

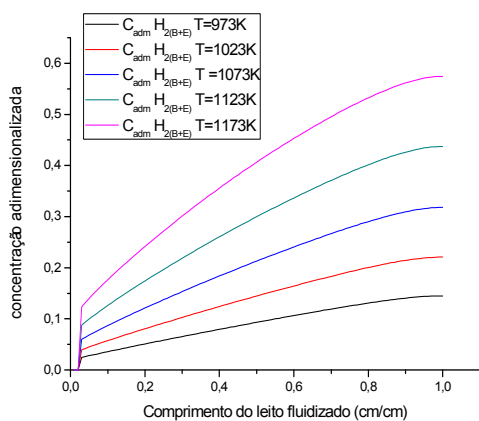
Os parâmetros cinéticos e de adsorção, correspondentes as etapas de reação envolvidas no processo, adotados segundo as avaliações realizadas por Abreu et al.(2008) nas mesmas condições aqui praticadas, e com o mesmo catalisador de níquel, tiveram suas quantificações assim expressas: Para o craqueamento do metano, $k_1 = 2,58 \times 10^9 \exp(-248547/RT)\text{ mol/g.s}$ e $K_A = 6,89 \times 10^{-7} \exp(167320/RT)\text{ cm}^3/\text{mol}$; - Para a reação reversa water gas-shift, $k_2 = 9,17 \times 10^{10} \exp(-234300/RT)\text{ cm}^3/\text{mol.s}$; - Para a interação Carbono- Dióxido de Carbono (Reação reversa de Boudouard), $k_3 = 1,16 \times 10^5 \exp(115860/RT)\text{ s}^{-1}$.



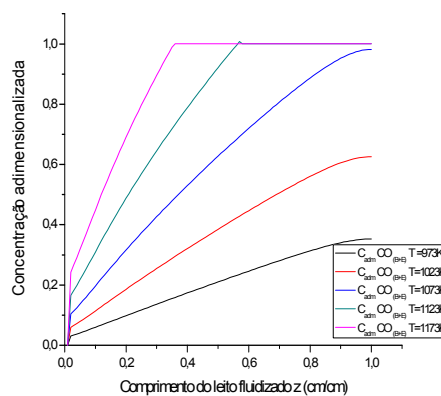
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 3: Perfis axiais de concentração adimensionalizada dos reagentes CH_4 e CO_2 e produtos (H_2 e CO) no reator de leito fluidizado. Condições: Catalisador $\text{Ni}(5\% \text{ em massa}) / \gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$, $m = 300 \text{ g}$, $P = 1 \text{ bar}$, e temperaturas variando de $T = 973, 1023, 1073, 1123 \text{ e } 1173 \text{ K}$. (a) concentração do CH_4 , (b) concentração do CO_2 , (c) concentração do H_2 . (d) concentração do CO .

Conclusões

Predições segundo os perfis de concentração dos reagentes metano, dióxido de carbono e dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono, foram fornecidas pelas soluções das equações do modelo formulado para as operações de reforma metano- CO_2 em reator de leito fluidizado. Os parâmetros do modelo tiveram seus valores obtidos de correlações, os quais foram validados de forma experimental via dados obtidos pela técnica DTR. Valores estimados de parâmetros sob efeitos hidrodinâmicos e de transferência de massa resultaram, respectivamente, em uma porosidade de bolha do leito $\varepsilon_B = 0,93$, e um coeficiente global de transferência de massa bolha-emulsão $K_{BE} = 8,91 \text{ s}^{-1}$. Simulações evidenciaram um comportamento de maior consumo para os reagentes (CH_4 e CO_2), no sentido da saída do reator, com produção mais acentuada dos produtos (H_2 e CO). Estes perfis se consolidaram nas temperaturas mais elevadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao suporte financiados pelas CAPES, PRH, FINEP e PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

1. Abreu, C. A. M; Santos, D. A; Pacífico, J. A; Filho, N. M.L., **Kinetic Evaluation of Methane-Carbon Dioxide Reforming Process Based on the Reaction Steps**. Ind. Eng. Chem.v. 47, p. 4617-4622, 2008.
2. Jing Gao; Jianzhong Guo.; Dan Liang.; Zhaoyin Hou.; Jinhua Fei.; Xiaoming Zheng. **Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized-bed reactor over the combined $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$ supported Ni catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 5493-5500, 2008.
3. Kunii, D. & Levenspiel, O., **Fluidization engineering**. Ed. John Wiley & Sons, INC, Robert E. Krieger publishing Company, INC. Ktrieger Drive, Malabar, Florida, p. 64-134, 1969.
4. Van Deemter, J. J; Van Der Laan., **Momentum e energy balances for dispersed two phase flow**. Applied Scientific Research, v .10, p.102-108, 1961.