

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS VIA A REAÇÃO DE FISCHER TROPSCH POR MEIO DA TECNOLOGIA 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 HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS VIA A REAÇÃO DE FISCHER TROPSCH POR MEIO DA TECNOLOGIA GAS TO LIQUID (GTL).

Abstract

A study on the production of liquid hydrocarbons via the Gas to Liquid process was performed using a computer simulation in order to find the influence of key variables of your process. The simulation was taken in stationary conditions and that the physical properties the reaction medium were governed by the thermodynamic model RKS (Redlich-Kwong Soave). The autothermal reforming (ATR) was used for the generation of synthesis gas in a fixed bed reactor containing iron as a catalyst for the generation of liquid hydrocarbons using the Fischer Tropsch synthesis (FTS). The effects of molar ratios of oxygen / methane and water vapor / methane ratio on the H₂/CO and outlet temperature of the reactor ATR were analyzed and was determined to CO conversion in FTS. Finally we examine the composition of GTL diesel after the route.

Introdução

O processo GTL (*Gas-to liquid*) é um caminho promissor para converter gás natural para combustíveis líquidos sintéticos. Recentemente, esta rota tecnológica tem atraído atenção primeiro porque ele pode produzir hidrocarbonetos de diferentes comprimentos de qualquer matéria prima carbonácea (conteúdo significativo de carbono) como carvão, gás natural ou biomassa, que podem ser refinados e facilmente transportados como combustíveis líquidos, segundo que os produtos resultantes da reação de FTS pode ser combinados diretamente com os mercados de combustíveis convencionais, como por exemplo, os atuais veículos de transporte sem modificações específicas para a infra-estrutura da distribuição existente. Em terceiro os produtos resultantes da reação de FTS são de alta qualidade, apresentando menores conteúdos de enxofre, aromáticos, nitrogênio e outros contaminantes encontrados nos produtos originados do refino de petróleo, sendo especialmente importante para o FTS-diesel, denominação dada, pois o produto apresenta características melhores que o diesel comum, pois apresenta um maior numero de cetano. A produção de combustível sintético a partir do gás natural envolve duas reações. Uma delas é a conversão de gás natural em gás de síntese através de reações de reforma, a outra é a conversão de gás de síntese em combustíveis sintéticos através da síntese de *Fischer-Tropsch* (FTS). Neste trabalho, um estudo de simulação de conversão de gás natural para hidrocarbonetos líquidos foi realizado com o objetivo de analisar e quantificar como algumas variáveis de processo influenciam a produção de hidrocarbonetos líquidos. Os softwares ASPEN HYSYS e MATLAB foram utilizados para a simulação para ver o efeito das unidades ATR e FTS, na conversão de CO. Os resultados da simulação foram comparados com resultados da literatura para confirmar a confiabilidade do modelo de simulação. Espera-se que o modelo de simulação desenvolvido neste trabalho possa servir como um projeto base para o processo GTL em escala piloto ou industrial.

Metodologia

No desenvolvimento do processo GTL, foi utilizado como base termodinâmica o modelo Redlich-Kwong-Soave (SRK), e o processo foi desenvolvido em duas etapas: a geração do gás de síntese e a reação de *Fischer Tropsch*.

Geração do Gás de Síntese

Para a geração do Gás de síntese, foi utilizada a reforma autotérmica (ATR), onde para simular suas condições foi utilizado em toda sua concepção o ASPEN HYSYS, inicialmente utilizamos 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 (°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.

Reação de Fischer Tropsch

Para a fase de conversão do gás de síntese a hidrocarbonetos, após o resfriamento da corrente *Reformer* resultante do reator ATR, foi retirado o excesso de vapor de água que não reagiu. Em seguida a corrente sofre um outro aquecimento para uma temperatura de 220° C, esta definida como temperatura ideal para uma síntese de FTS a baixa temperatura, pois prioriza a produção de gasóleos parafínicos como diesel e querosene de avião. Logo após a corrente é enviada a um reator de conversão. O reator de conversão utilizado no simulador visa emular um reator de leito fixo. Em decorrência da dificuldade em implementar a cinética da síntese de FTS, foi utilizado o MATLAB para desenvolver a cinética da síntese de Fischer baseado no catalisador de ferro tendo como referência dados de FERNANDES, F. A. N (2006). A cinética é desenvolvida como um processo de polimerização envolvendo a adição de um carbono a outro para o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. O modelo cinético utilizado é baseado nas etapas da polimerização dos mecanismos de síntese alquil e alquenil, onde reestruturado seu balanço obtemos equações 1 e 2, onde a primeira corresponde a síntese de FT propriamente dita e a equação 2 corresponde a reação de *water gas shift*.

$$R_{FTS} = \frac{K_{FTS} P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + bP_{H_2O}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$R_{WGS} = \frac{K_{WGS}(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{k_1})}{(P_{CO} + k_2 \cdot P_{H_2O})^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Estas taxas de reação são inseridas nos balanços de massa para um reator de leito fixo descritos a pelas equações 3, 4, 5 e 6, com as constantes determinadas nas tabelas 3 e 4:

$$\frac{d[F_{CO}]}{dz} = -\rho \cdot A \cdot (R_{FTS} + R_{WGS}) \quad \text{Eq. 3}$$

$$\frac{d[F_{H_2}]}{dz} = \rho \cdot A \cdot (R_{WGS} - 2R_{FTS}) \quad \text{Eq. 4}$$

$$\frac{d[F_{H_2O}]}{dz} = \rho \cdot A \cdot (R_{FTS} - R_{WGS}) \quad \text{Eq. 5}$$

$$\frac{d[F_{CO_2}]}{dz} = \rho \cdot A \cdot R_{WGS} \quad \text{Eq. 6}$$

Tabela 3. Parâmetros do modelo cinético

K_{FTS}	0,396 [mol/kg.s.MPa]
b	3,016
K_{WGS}	0,0292 [mol/kg.s]
k_1	85,81
k_2	3,07

Tabela 4. Dimensões do reator de FT.

Comprimento do reator [m]	10
Diâmetro do reator [m]	2,25
Densidade do Catalisador [Kg/m³]	978,5

As equações de Balanço foram resolvidas utilizando o método da Runge –Kutta de quarta ordem e o resultado da conversão do CO foi direcionado ao HYSYS com auxílio de uma ferramenta conhecida como *Spreadsheet*. Nesta mesma ferramenta este valor de conversão foi direcionado a produção de 20 hidrocarbonetos parafínicos seguindo o modelo de distribuição de produtos Anderson-Schulz-Flory (ASF) descrita pelas equações 7 e 8:

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad \text{Eq. 7}$$

Base Molar

Base mássica

$$\frac{w_n}{n} = \frac{(1 - \alpha)^2 \alpha^n}{\alpha} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde α é o fator de probabilidade de crescimento da cadeia, que tem em n o número de carbonos da cadeia. A fração molar é representada por m_n , enquanto w_n define a fração mássica do produto de cadeia n . (KIM ; JUN; JOO,2009) A corrente de saída *products* do reator passa por um

resfriamento e por um separador trifásico obtendo hidrocarbonetos pesados, leves e uma faixa intermediária contendo o diesel.

Resultados e Discussão

Os resultados do mesmo modo como trabalhado na metodologia, é apresentado em duas seções, à geração do gás de síntese e a síntese de Fischer Tropsch.

Geração do Gás de Síntese

A reforma autotérmica foi escolhida, devido à 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.

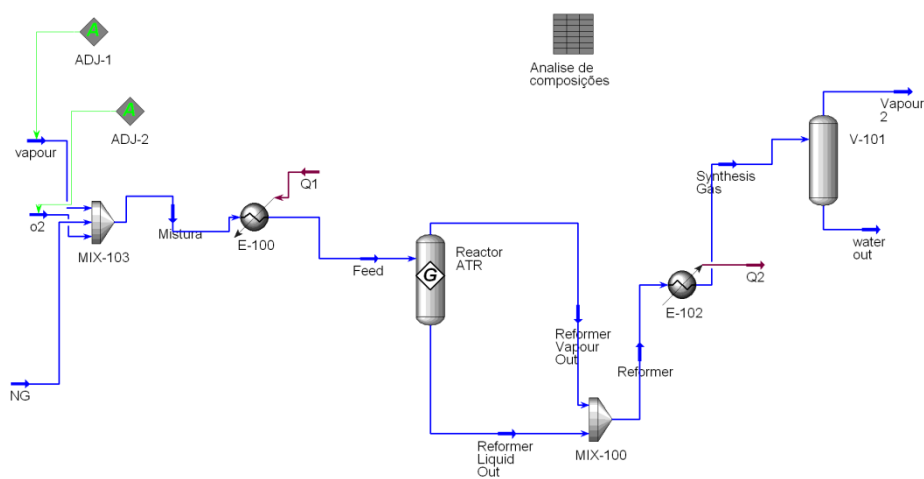


Figura 1. Fluxograma da Reforma Autotérmica

A temperatura na corrente *Reformer* resultante do reator ATR foi 1098°C , valor este que está acordo com a literatura (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 5 e 6:

Tabela 5 .Condições operacionais do gás de síntese

Condições Operacionais	Valor
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	40
Pressão (bar)	18
Fluxo mássico (kg/h)	3081000

Tabela 6. 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.

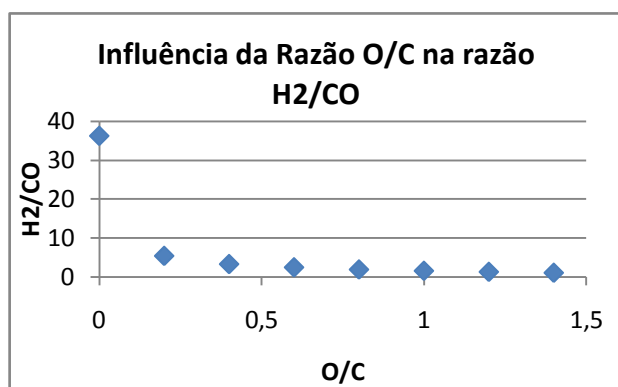


Figura 2. Influencia dar razão O/C na razão H₂/CO

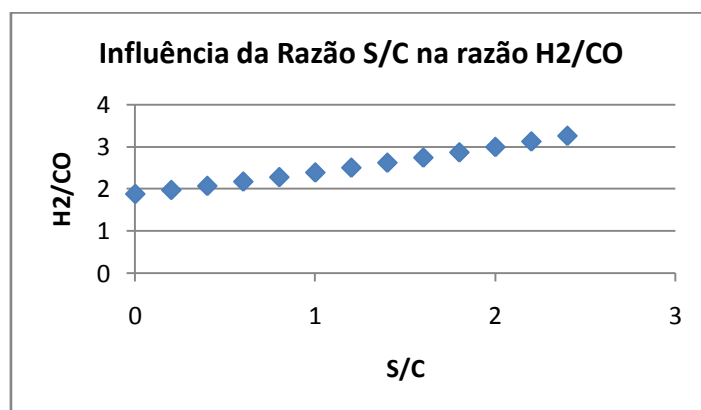


Figura 3. Influencia dar razão S/C na razão H₂/CO

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.

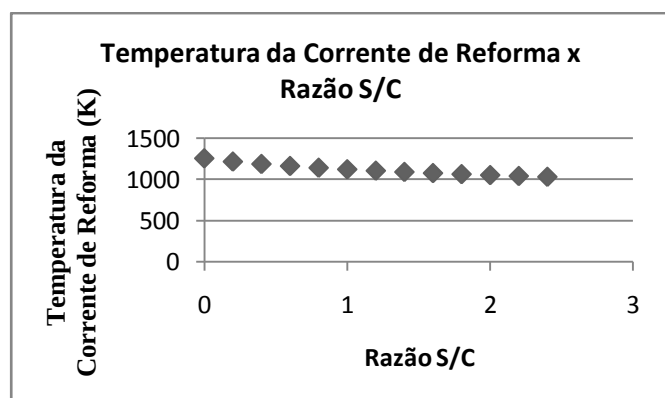


Figura 4. Influência dar razão O/C na T_{ATR}

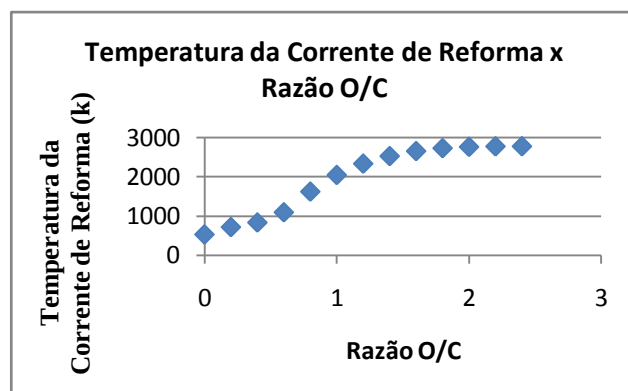


Figura 5. Influencia dar razão S/C na T_{ATR}

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.

Reação de Fischer Tropsch

A cinética da síntese de FTS desenvolvida no MATLAB obtém uma conversão de CO de 74,47%, valor também coerente com a literatura, pois em média o que é obtido corresponde a 70%. O gráfico que caracteriza o comportamento da reação no reator de leito fixo é demonstrado graficamente na figura 6.

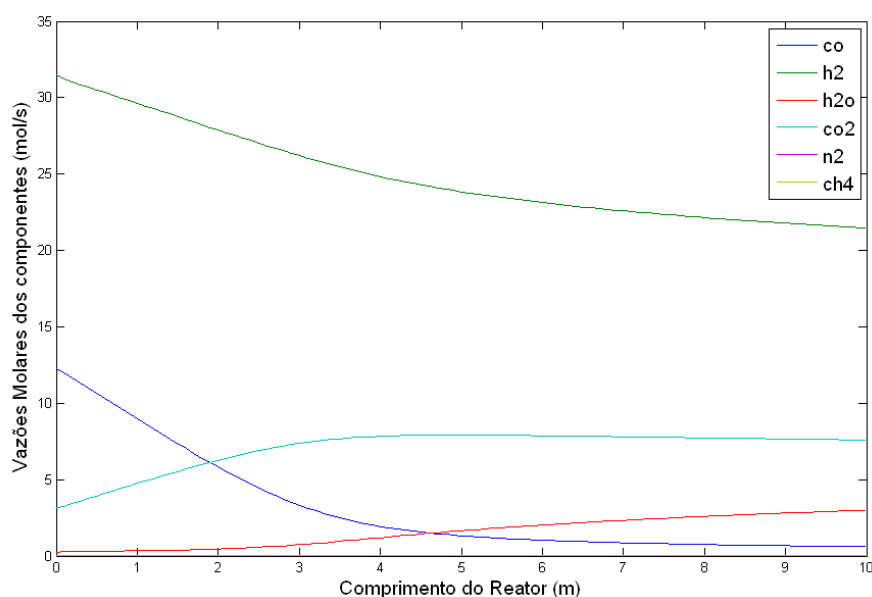


Figura 6. Comportamento da reação no reator de leito fixo

No gráfico da figura 6 é possível observar o consumo de CO e H₂ durante o percurso dos componentes no reator de FT e uma leve produção de H₂O decorrente da reação de *Water-gas Shift*, característica de uma reação conduzida via catalisador de ferro, este escolhido por ser mais econômico.

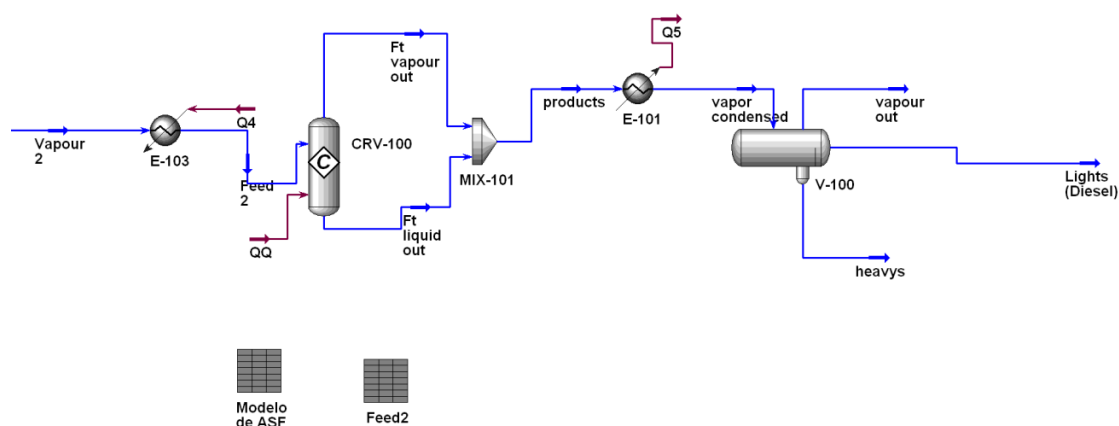


Figura 7. Fluxograma da síntese de FTS

O fluxograma da síntese de FTS é representado na figura 7, como resultado da conexão MATLAB/HYSYS com o uso do modelo de distribuição dos produtos ASF destacado no *Spreadsheet* “**Modelo ASF**”, onde é obtido o fluxograma a corrente *products* que é resfriada a uma temperatura de 50°C e enviada a um separador trifásico obtendo um diesel com as características mostradas nas tabelas 7 e 8.

Tabela 7. Condições Operacionais do diesel

Condições Operacionais	Valor
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	17,5
Fluxo mássico (kg/h)	314800

Tabela 8. Composição do diesel

Composição do Diesel (% molar)	Valor
Metano	1,43
CO ₂	5,76
O ₂	0,00
H ₂ O	0,17
C2-C4	13,47
C5 –C20	78,76
CO	0,00
H ₂	0,41
N ₂	0,00

Conclusões

Um estudo de simulação sobre a produção de hidrocarbonetos líquidos pela síntese de FTS foi realizado com o objetivo de determinar algumas variáveis de reação que são possíveis de melhorar e maximizar a produção de combustíveis sintéticos. A unidade ATR para a geração do gás de síntese permitiu observar quais variáveis de reação para obter uma produção de maior qualidade de gás com a combinação das razões molares S/C e O/C. MATLAB e HYSYS foram utilizados para a simulação da síntese de FTS, onde o primeiro possibilitou o desenvolvimento da sua cinética e com o auxílio do modelo de distribuição de ASF que permitiu uma produção de diesel de boa qualidade. Os resultados da simulação foram bem avaliados com os resultados da

literatura. Assim, a estrutura de simulação do processo criado poder ser utilizado como auxílio para prever o desempenho do processo GTL, sob diferentes condições de reação.

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. Vosloo, Anton C. “*Fischer Tropsch: A Futuristic View*”. Fuel Processing Technology, V.71 P. 149-155, 2001.
2. Dunham, Fabrício B.; Bomtempo, José V.; Almeida, Edmar Luiz F. “*Trajetórias em Combustíveis Sintéticos: Análise dos Mecanismo de Seleção e Indução*”. Revista Brasileira De Inovação. São Paulo. V.5, N.1, P.99-127, Jan/Jul. 2006.
3. 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.
4. 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.
5. Souza, Bezerra V.H.(2008), “*Estudo Tecnológico E Modelagem Reacional Para Processo Fischer-Tropsch com Gás Natural*”. Dissertação (Projeto Final De Graduação Em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.
6. Ersoz, H. Olgun, S. Ozdogan, C. Gungor, F. Akgun, M. Tiris “*Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell*”. Journal of Power Sources. V. 118 P. 384–392, 2003.
7. FERNANDES, F. A. N. (2006), “*Modeling and Product grade optimization of Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor*”. Ind. Chem. Eng. Res., v.45, p.1047-1057.
8. Souza, Bezerra V.H.(2008), “*Estudo Tecnológico E Modelagem Reacional Para Processo Fischer-Tropsch com Gás Natural*”. Dissertação (Projeto Final De Graduação Em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.
9. 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.