

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de P&D em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Influência da temperatura e da razão vapor/carbono na geração de hidrogênio via reforma a vapor de gás natural.

AUTORES:

Virna Uchôa de Araújo.

Antonio Carlos Luz Lisbôa.

INSTITUIÇÃO:

Unicamp- Universidade Estadual de Campinas.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA RAZÃO VAPOR/CARBONO NA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO VIA REFORMA A VAPOR DE GÁS NATURAL

Abstract

Hydrogen is a widely used gas in the petroleum and petrochemical industries. In addition, its use in electric power generation, through the fuel cells for electric cars and power generation plants, is on the rise as a source of clean energy. In the face of current discussions on new energy sources, and the importance of hydrotreating and hydrocracking in the oil industries, the hydrogen production process is a global interest. There are some methods of generating this pure element, such as steam reforming, partial oxidation of hydrocarbons, water electrolysis and ammonia dissociation. In addition, hydrogen can be obtained as a byproduct of chemical processes and petroleum refining. The most commonly used method is the steam reforming of natural gas (methane), due to the low cost associated with the process and the large amount of methane available. The main objective of this project is to analyze the impact of temperature and the molar steam/carbon ratio of the process feed on the production of pure hydrogen. A one-dimensional simplified model developed by Xu and Froment (1989a) is used to model the reforming reactor. The results obtained show an increase in the molar concentration of hydrogen at the end of the process as the temperature and the molar steam/carbon ratio in the feed increase.

KEY WORDS: Steam reforming, hydrogen generation, temperature, steam/carbon ratio, mathematical modeling.

Nomenclatura

$A(k_i)$ – Fator preexponencial da constante de taxa da reação, k_i ;

$A(K_j)$ – Fator preexponencial da constante de adsorção, K_j ;

A – Área [m^2];

C_j – Concentração do componente j , [$kmol/m^3$];

C_{pg} – Capacidade calorífica do gás [kJ/kgK];

d_p – Diâmetro da partícula [m];

E_i – Energia de ativação da reação i [kJ/mol];

g – Aceleração da gravidade [m/h^2];

K_i – Constante de equilíbrio da reação i , $i = I, II, III$ [$bar^2, -, bar^2$];

K_j – Constante de absorção j , $j = CH_4, CO$ e H_2 [bar^{-1}];

K_j – Constante de absorção dissociativa j , $j = H_2O$;

k_i – Constante de taxa da reação i , $i = 1, 3$ [$kmol\ bar^{0.5}/(kg\ cat\ h)$], $i = 2$ [$kmol/(kg\ cat\ h\ bar)$];

P_j – Pressão parcial dos componentes j , [bar];

P_t – Pressão total [Pa];

r_j – Taxa da reação para o componente j [$kmol/kg_{cat}.h$];

R – Constante universal dos gases [$kJ/kmol.K$];

R_r – Raio do reator, [m];

T – Temperatura [K];

U – Coeficiente global de transferência de calor, [$kJ/m^2\ h\ K$];

v_g – Velocidade linear média do gás [m/h];

y – Coordenada cartesiana;

ΔH_i – Variação de entalpia da reação i , [$kJ/kmol$];

ΔH_j - Variação de adsorção do componente j , [kJ/kmol];

Letras Gregas

ε – Porosidade do leito catalítico;

η_i – Fator de efetividade da reação i ;

ρ_B – Massa específica *bulk* do leito catalítico [$\text{kg}_{\text{cat}} \text{m}^{-3}$];

ρ_g – Massa específica do gás [kg/m^3];

Subscritos

Sup. – Seção superficial do reator;

STP – “Standard Temperature and Pressure”

Transv. – Seção transversal do reator;

Fórmulas

GHSV- “Gas Hourly Space Velocity” = vazão de gás_(STP)/volume de catalisador, [h^{-1}];

Introdução

O hidrogênio é considerado um dos mais importantes e promissores recursos energéticos do futuro. A sua alta demanda nos processos de hidrorrefino (HDR), realizados nas indústrias de petróleo e petroquímica, gera um grande interesse desses setores no processo de geração.

Industrialmente são utilizadas quatro técnicas principais de geração de hidrogênio: oxidação parcial de hidrocarbonetos, eletrólise de água, decomposição da amônia e reforma a vapor de gás natural. A reforma a vapor de gás natural é o método mais utilizado atualmente, devido ao baixo custo associado ao procedimento e à grande quantidade de metano disponível.

Alguns modelos matemáticos foram desenvolvidos tanto para a estruturação das equações dos balanços de massa, momento e energia do processo no estado estacionário, quanto das equações cinéticas relacionadas às reações químicas que ocorrem no processo.

Este trabalho visa estudar o efeito da temperatura e da razão molar vapor/metano da alimentação do reator de reforma sobre a concentração molar de hidrogênio na corrente de saída, utilizando-se como ferramenta um modelo unidimensional simplificado desenvolvido pelo autores Xu e Froment (1989a).

Metodologia

Para o caso de estudo, foi considerado o fluxograma do processo normalmente utilizado nas Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH) presentes nas refinarias de petróleo, ilustrado na Figura 1.

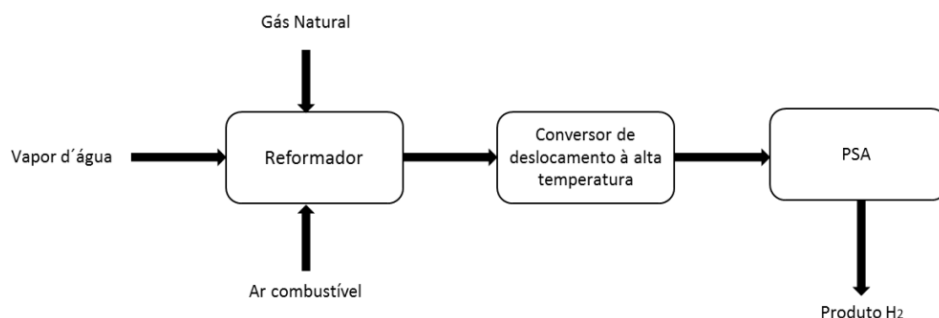


Figura 1 – Fluxograma do processo de geração de hidrogênio via reforma a vapor de gás natural.

O gás natural, carga do processo, reage com o vapor d'água no reformador e utilizando a energia da queima de combustível realizada no forno do reator. O gás de síntese resultante reage com o vapor d'água no conversor de deslocamento à alta temperatura. Por fim, o produto passa por um processo de adsorção em peneiras moleculares, com alternância de pressão (PSA), para a remoção do monóxido de carbono residual e a geração de hidrogênio com elevada pureza.

• **Modelagem matemática**

A modelagem matemática baseia-se na utilização de um modelo unidimensional simplificado desenvolvido pelos autores Xu e Froment (1989a). Os balanços de massa, energia e momento no estado estacionário são desenvolvidos para um reator tubular de leito fixo (reformador), preenchido por partículas catalíticas de níquel suportadas em $MgAl_2O_4$.

A Tabela 1 ilustra as principais reações que ocorrem no reator de reforma: reações de reforma (I), de deslocamento água gás (II) e de metanação (III) (XU; FROMENT, 1989a) e suas respectivas equações das taxas (Eq. 1-3). O fator de efetividade (η) é utilizado para representar o efeitos da resistências à transferência de massa no interior das partículas, corrigindo as taxas das reações.

Tabela 1- Reações químicas e suas respectivas equações da taxa no reator de reforma.

Reações químicas	Equações das taxas
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (I)	$r_1 = \frac{\left(\frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}}\right) (P_{CH_4} P_{H_2O} - P_{H_2}^3 P_{CO} / K_1)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \cdot \eta_1$ (1)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (II)	$r_2 = \frac{\left(\frac{k_2}{P_{H_2}}\right) \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2}\right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \cdot \eta_2$ (2)
$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$ (III)	$r_3 = \frac{\left(\frac{k_3}{P_{H_2}^{3,5}}\right) \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3}\right)}{(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2})^2} \cdot \eta_3$ (3)

As taxas de formação (Eq. 4-8) de cada componente são obtidas a partir da combinação das Equações 1-3. Os valores de η foram ajustados aos dados encontrados pelos autores Xu e Froment (1989b): $\eta_1 = 0,02$; $\eta_2 = 0,01$ e $\eta_3 = 0,02$.

$$r_{CO} = r_1 \eta_1 - r_2 \eta_2 \quad (4)$$

$$r_{CO_2} = r_2 \eta_2 + r_3 \eta_3 \quad (5)$$

$$r_{CH_4} = -r_1 \eta_1 - r_3 \eta_3 \quad (6)$$

$$r_{H_2} = 3r_1 \eta_1 + r_2 \eta_2 + 4r_3 \eta_3 \quad (7)$$

$$r_{H_2O} = -r_1 \eta_1 - r_2 \eta_2 - 2r_3 \eta_3 \quad (8)$$

As constantes das taxas das reações (k_i), de adsorção dos componentes (K_j) e de dissociação da água (K_{H_2O}) utilizadas são apresentadas nas Equações 9 e 1.

Os valores dos fatores preexponenciais (A_i), das energias de ativação (E_i) e das variações de entalpias (ΔH_j) das Equações 9 e 10 estão resumidos nas Tabelas 2 e 3 (XU; FROMENT, 1989a).

$$k_i = A(k_i)e^{-E_i/RT}, \quad i = 1, 2 \text{ e } 3 \quad (9)$$

$$K_j = A(K_j)e^{-\Delta H_j/RT}, \quad j = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_4 \text{ e } \text{H}_2\text{O} \quad (10)$$

Os valores de ΔH_i são provenientes dos autores Xu e Froment (1989a) e o U é ajustado para se obter um resultado próximo ao encontrado na literatura para perfis de temperatura.

Tabela 2- Fatores preexponencias das constantes das taxas (k_i) e energias de ativação das reações I, II e III.

$A(k_1)$	$A(k_2)$	$A(k_3)$	$E_1 \text{ (kJ/mol)}$	$E_2 \text{ (kJ/mol)}$	$E_3 \text{ (kJ/mol)}$
$4,225 \times 10^{15}$	$1,955 \times 10^6$	$1,020 \times 10^{15}$	240,1	67,13	243,9

Tabela 3- Fatores preexponencias das constantes de adsorção e dissociação (K_j) e entalpias de adsorção dos componentes (ΔH_j) das reações I, II e III.

$A(K_{\text{CO}})$	$A(K_{\text{H}_2})$	$A(K_{\text{CH}_4})$	$A(K_{\text{H}_2\text{O}})$	$\Delta H_{\text{CO}} \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta H_{\text{H}_2} \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta H_{\text{CH}_4} \text{ (kJ/mol)}$	$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \text{ (kJ/mol)}$
$8,23 \times 10^{-5}$	$6,12 \times 10^{-9}$	$6,65 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^5$	-70,65	-82,90	-38,28	88,68

Os balanços de massa, energia e momento no estado estacionário estão resumidos na Tabela 4. Para simplificar o modelo utilizado, os perfis de concentração dos componentes (C_j) ao longo do reator são encontrados considerando que as reações químicas ocorrem na superfície das partículas catalíticas. Dessa forma, o balanço de massa no interior dos poros catalíticos pode ser desconsiderado. O balanço de momento segue o modelo desenvolvido por Ergun (1952).

Tabela 4- Equações dos balanços realizados no reator de reforma.

Balanço de massa	$\frac{dC_j}{dy} = \frac{\rho_B r_j}{v_g}, \quad j = \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$	(12)
Balanço de energia	$\frac{dT}{dy} = \frac{1}{\rho_g C_{p_g} v_g} \cdot \left[\rho_B \sum (-\Delta H_i) r_i \eta_i + \frac{U 2\pi R_r (T_{\text{sup.}} - T)}{A_{\text{transv.}}} \right]$	(13)
Balanço de momento	$-\frac{dP_t}{dy} = 150 \frac{\mu_g v_g}{d_p^2} \cdot \frac{(1 - \epsilon)^2}{\epsilon^3} + 1,75 \frac{v_g^2 \rho_g}{d_p} \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3}$	(14)

• Dimensionamento do reator

Para determinar os perfis de concentração e temperatura ao longo do reator é necessário que se faça o dimensionamento do equipamento utilizando dados encontrados na literatura, os quais estão resumidos na Tabela 5.

A partir das informação das Tabela 5 são calculadas e estimadas, através do programa Aspen Plus, outras variáveis necessárias para resolução do caso em análise. Tais valores estão representados na Tabela 6. Para analisar a influência da razão molar vapor/metano e a temperatura da alimentação, utiliza-se variações de 2 a 6 e de 210 °C a 700°C, respectivamente.

Tabela 5– Dados utilizados para o dimensionamento do reator com as suas respectivas referências literárias.

Variável	Valor	Unidade	Referência
Diâmetro do reator	0,125	m	(ROSTUP-NIELSEN; ROSTRUP-NIELSEN, 2002)
Comprimento do reator	13		
Temperatura de alimentação do reator	550	°C	
Temperatura limite da parede do reator	1050		
Temperatura de saída do reator	875		
Pressão de alimentação do reator	26	bar	
Razão vapor/metano	2,5	-	(LAZZARINI FILHO; POMPEU, 2006)
Vazão de vapor	4x10 ³	kg/h	
Pressão do vapor	13,4	bar	
Temperatura do vapor	210	°C	
GHSV	3x10 ³	h ⁻¹	(RASE, 1977)
Tempo de residência	1,5x10 ⁻³	h	
Diâmetro do catalisador	0,01	m	(XU; FROMENT,1989b)
Massa específica do catalisador	2355,2	kg _{cat} /m ³ _{cat}	

Tabela 6- Dados calculados e estimados para o dimensionamento do reator.

Variável	Valor	Unidade
Vazão de gás	734,784	m ³ /h
Vazão de gás _(STP)	6339,504	m ³ /h
Vazão de metano	88,86	kmol/h
Velocidade linear média do gás	1020,5	m/h
Viscosidade dinâmica do gás	2,572x10 ⁻⁵	Pa.s
Capacidade calorífica do gás	38	kJ/kmol.K
Massa específica do leito	523,351	kg _{cat} /m ³ _{reator}
Porosidade do leito	0,818	-
Número de tubos no reator	72	-

Resultados e Discussão

Através do programa Scilab são obtidos os perfis de temperatura e da concentração dos componentes ao longo do reator, ilustrados nos Gráficos 1 e 2, respectivamente.

Observa-se que a temperatura aumenta ao longo do reator, devido à elevada quantidade de calor fornecido para a reação de reforma.

Além disso, há uma alta conversão de metano (CH_4) em hidrogênio (H_2), sendo o componente em maior quantidade na corrente de saída do reator. Como produtos secundários, são gerados o monóxido de carbono (CO) e o dióxido de carbono (CO_2). As concentrações variam até que as reações atinjam o equilíbrio termodinâmico, na saída do reator.

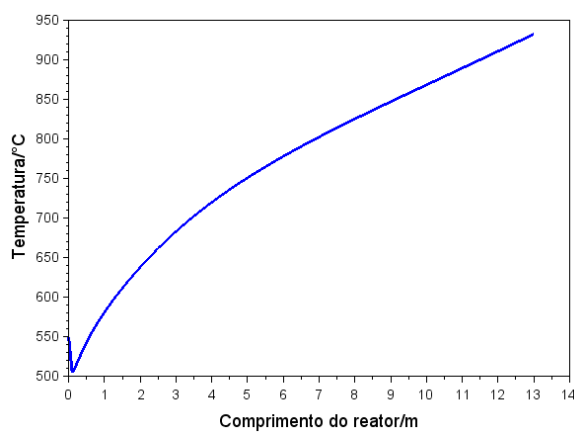


Gráfico 1- Perfil de temperatura ao longo do reator de reforma.

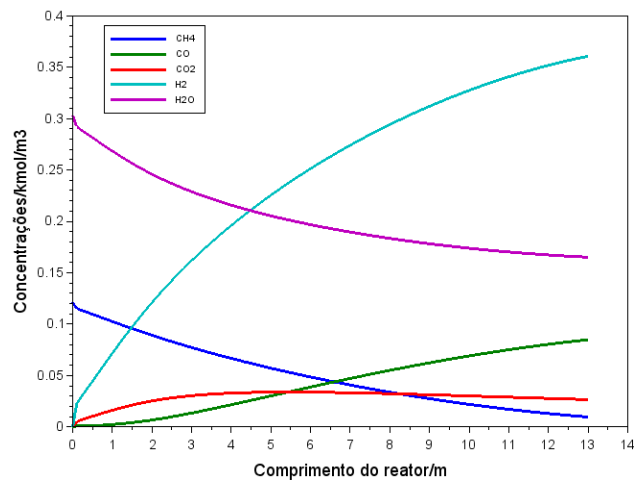


Gráfico 2- Perfil de concentração dos componentes (CH_4 , CO , CO_2 , H_2 e H_2O) ao longo do reator de reforma.

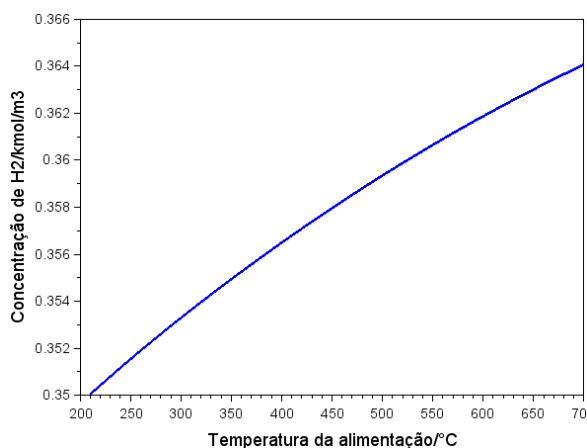


Gráfico 3- Variação da concentração de hidrogênio em função da variação da temperatura de alimentação.

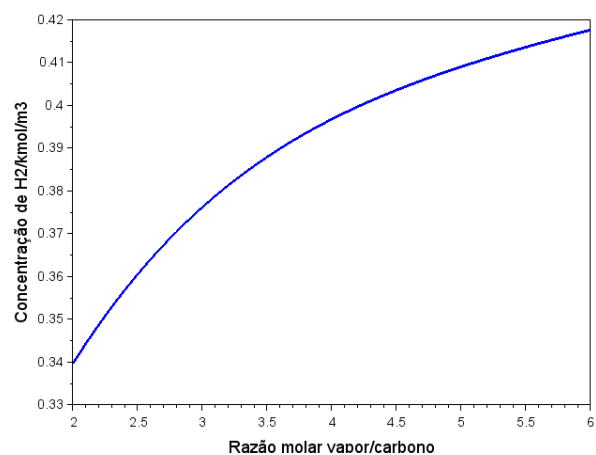


Gráfico 4- Variação da concentração de hidrogênio em função da variação da razão molar vapor/metano da alimentação

Os gráficos 3 e 4 ilustram a influência da temperatura e da razão molar vapor/metano, respectivamente, da alimentação do reator sobre a concentração molar de hidrogênio na saída. Nota-se que há um aumento da concentração de H_2 à medida que a temperatura do reator aumenta, embora essa influência seja baixa. Em relação à razão molar vapor/carbono essa influência é maior, observando que um aumento dessa razão provoca um aumento maior na concentração de H_2 .

Conclusões

Como esperado, observou-se que tanto a temperatura, quanto a razão molar vapor/metano na alimentação do reator influenciam no aumento da produção de hidrogênio. O baixo impacto da temperatura pode ser justificado pelo rápido aquecimento do gás na entrada do reator. O excesso de vapor em relação ao gás natural na alimentação do processo é um fator que influencia positivamente a produção de hidrogênio.

Por fim, é necessário destacar que a influência das variáveis estudadas pode se mostrar muito maior quando se analisa o processo completo. Além disso, a utilização de um modelo simplificado pode gerar a omissão de efeitos relevantes no resultado.

Agradecimentos

Agradecemos ao apoio financeiro do Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento CNPQ e à Universidade Estadual de Campinas.

Referências Bibliográficas

LAZZARINI FILHO, Walter; POMPEU, Ricardo Antonio da Silva. **EIA/RIMA: Projeto de Modernização da Refinaria de Paulínia-REPLAN**. Paulínia: Walter Lazzarini Consultoria Ambiental, 2006.

RASE, H. F. **Chemical Reactor Design for Process Plants: Case Studies**. New York: John Wiley & Sons, v.2, 1977.

ROSTRUP-NIELSEN, Jens R.; ROSTRUP-NIELSEN, Thomas. **Large-scale hydrogen production**. Cattech, Lyngby, v. 6, n. 4, p.150-159, 2002.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2007.

XU, J. G.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift .I. Intrinsic Kinetics. **Aiche Journal**, v. 35, n. 1, p. 88–96, 1989a.

XU, J. G.; FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming.II. Diffusional Limitations and Reactor Simulation. **Aiche Journal**, v. 35, n. 1, p. 88–96, 1989b.