

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO GÁS NATURAL COM REMOÇÃO DE HIDROGÊNIO EM REATOR DE MEMBRANA

Pessoa, J.H.B.¹, Abreu, C.A.M.²

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Rua Prof^o Moraes Rego, S/N, Cidade Universitária, CEP - 50.670-090 - Recife – PE - Brasil PRH-28/ANP-UFPE, joaobritopessoa@aol.com

² Universidade Federal de Pernambuco, Laboratório de Processos Catalíticos
Cidade Universitária, 50.740-521 Recife/PE
cesar@ufpe.br

Resumo – Prevendo-se otimização do processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono em reator de leito fixo com membrana semipermeável ao hidrogênio associada, elabora-se um modelo unidimensional, pseudo-homogêneo, em regime estacionário, com a finalidade de realizar simulação de perfis de concentração de reagentes (CH_4 e CO_2) e produtos (CO e H_2). Recoberto por uma estrutura de membrana inorgânica semipermeável opera-se um reator de leito fixo (comprimento $z = 1,00$ m, diâmetro $D = 0,13$ m) para a reforma seca do metano em presença de catalisador de Ni(5% em peso)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (massa de catalisador $m_{\text{CAT}} = 50,00\text{g}$, porosidade do leito $\epsilon_{\text{LEITO}} = 0,35$) nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 850°C e 900°C sob pressão atmosférica. As equações do modelo permitem expressar perfis de concentração de reagentes e produtos em função da temperatura indicando conversões do metano de cerca de 98% na saída do leito. Remoção de hidrogênio via membrana associada conferem razões mássicas CO/H_2 de até 14,7.

Palavras-Chave: gás natural; reator de membrana; membranas inorgânicas

Abstract – From the optimization of the process of the catalytic reforming of natural gas using carbon dioxide in a fixed bed reactor with a hydrogen permselective membrane associated it is obtained an unidimensional pseudohomogeneous model in steady state, due to perform a reactants' (CH_4 and CO_2) and products' (CO e H_2) concentration profiles simulation. Covered by an inorganic hydrogen permselective membrane structure, a fixed bed reactor (length $z = 1\text{m}$, diameter $D = 0,5\text{in}$) is operated for the dry methane reforming with a Ni(5% wt.)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst (catalysts' mass $m_{\text{CAT}} = 50,00\text{g}$, bed's porosity $\epsilon_{\text{LEITO}} = 0,35$) in the following temperatures 600°C, 700°C, 800°C, 850°C and 900°C under an atmospheric pressure. The model's equations allow to express the reactants' and products' concentration profiles as a function of the temperature, indicating methane conversions at 98% in the reactors' exit. Hydrogen extraction by the associated membrane gives mass ratios of 14,7.

Keywords: natural gas; membrane reactor; inorganic membranes

1. Introdução

Buscando-se elevação de desempenho de um processo de reforma do gás com dióxido de carbono associa-se à operação de um reator de leito fixo catalítico um sistema de membrana permeável seletivamente ao hidrogênio produzido na reação. Incluído no grupo dos reatores de membrana, o sistema citado pode destacar-se por proporcionar maiores conversões e/ou seletividades. Possibilidade de deslocamento de equilíbrio de reações que compõem o processo (Matsuda et al, 1993; Gobina and Hughes 1996), juntamente com redução de etapas laterais de reação (coqueamento), garantindo manutenção da atividade do leito catalítico por mais tempo.

A remoção lateral do produto hidrogênio formado durante a produção de gás de síntese através de membrana seletivamente permeável, requer a utilização de um gás inerte de arraste ou de redução de pressão na face externa da membrana, em contato com o leito catalítico (Uemya et al., 1991).

No presente desenvolvimento elabora-se um modelo unidimensional para o processo de reforma do metano com dióxido de carbono operando em leito fixo com catalisador de níquel suportado em alumina, introduzindo-se o efeito da remoção do hidrogênio produzido via membrana inorgânica seletiva. A solução das equações do modelo possibilitam a simulação do comportamento do sistema, permitindo comparação com sistema de leito fixo. Efeitos devido o deslocamento das etapas que envolvem a participação do hidrogênio são destacados, enfatizando-se aqueles que resultam em redução da formação de coque.

2. Processo e Condições Operacionais

O processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono em presença de um catalisador Ni(5% em peso)/ γ -Al₂O₃ representado pela etapa global: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ tem previsão de operação nas temperaturas de 600°C, 700°C, 800°C, 850°C e 900°C a 1atm de pressão. Mantendo recheio de 50,00g de catalisador Ni(5% em peso)/ γ -Al₂O₃ (de porosidade $\epsilon_{\text{LEITO}} = 0,35$ e diâmetro médio da partícula $d_p = 2\text{mm}$), o leito fixo é alimentado com mistura de gases de composição volumétrica de 70% Ar, 15% CH₄ e 15% CO₂. Utiliza-se uma vazão de $10^{-4}\text{m}^3/\text{min}$ mantida no sistema para cada temperatura de processo. Previsões de melhoria no processo são quantificadas através de simulações realizadas segundo a introdução de uma membrana semipermeável ao hidrogênio, garantindo reduções de pressão relativamente a sua parte externa.

Na figura 1 está ressaltada a configuração interna do reator a qual comporta um leito fixo catalítico recoberto por uma membrana semipermeável ao hidrogênio. No espaço entre a membrana e a estrutura do reator há a passagem de um gás inerte através do qual se promove a remoção de parcela do hidrogênio formado no processamento catalítico.

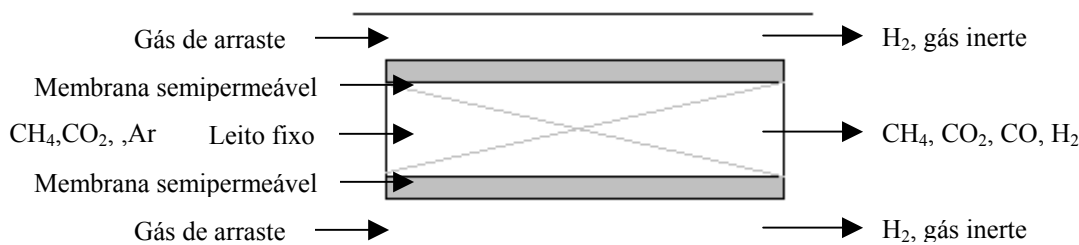
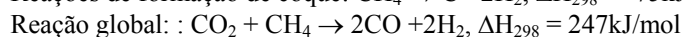
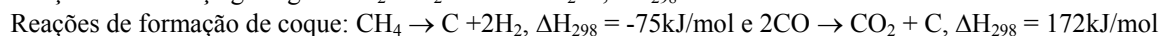
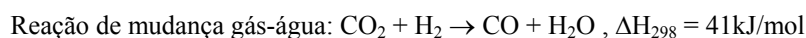


Figura 2. Configuração interna do reator com membrana semipermeável associada

A interferência de efeitos associados aos parâmetros operacionais vazão de alimentação e vazão do gás de arraste também influi na eficiência do processo, como constatado em trabalhos como o de Gobina and Hughes (1996), mas não são objetivo de estudo neste presente trabalho.

3. Resultados e Discussão

O processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono é representado pelas reações do dióxido de carbono com o metano, o qual representa o gás natural de cuja composição é cerca de 80%. Adotando o mecanismo de Wang & Lu (1996), o processo pode ser representado pelas seguintes etapas:



Com base na evolução das etapas descritas busca-se fazer previsões de promoção de meios de redução da formação de coque e de produção de hidrogênio de alta pureza através do processo catalítico em leito fixo associada a separação seletiva via membrana.

3.1. Modelagem e Simulação do Processo

O sistema representado na figura 1 é modelado para o processo de reforma do metano com dióxido de carbono, elaborando-se um modelo unidimensional estacionário. Efeitos de transferência de massa do hidrogênio por remoção através da membrana semipermeável são considerados. Para os reagentes tem-se as seguintes equações de balanço :

$$-\frac{Q}{A} \frac{dc_{CH_4}}{dz} - (1-\varepsilon)\rho_{CAT}r_{CH_4} = 0 \quad (1)$$

$$-\frac{Q}{A} \frac{dc_{CO_2}}{dz} - (1-\varepsilon)\rho_{CAT}r_{CO_2} = 0 \quad (2)$$

Para as quais a taxa de reação assim se apresenta :

$$r_{CH_4} = r_{CO_2} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(RT)^2 c_{CH_4} c_{CO_2} \quad (3)$$

As equações de balanço de massa para os produtos do gás de síntese monóxido de carbono e hidrogênio estão assim formuladas :

$$\frac{Q}{A} \frac{dc_{CO}}{dz} - (1-\varepsilon)\rho_{CAT}r_{CO} = 0 \quad (4)$$

$$-\frac{Q}{A} \frac{dc_{H_2}}{dz} - \frac{R_1 RT \pi}{A} K_M (c_{H_2} - c_{H_2,M}) + (1-\varepsilon)\rho_{CAT}r_{H_2} = 0 \quad (5)$$

Nas quais as taxas de reação assumem as formas seguintes :

$$r_{CO} = 2k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(RT)^2 \left(c_{CH_4}^I - \frac{c_{CO}}{2}\right)^2 \quad (6)$$

$$r_{H_2} = 2k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(RT)^2 \left(c_{CH_4}^I - \frac{c_{H_2}}{2}\right)^2 \quad (7)$$

Estabelecidas as condições de contorno relativas a alimentação do leito fixo : em $z = 0$; $C_{CH_4} = C_{CH_4}^I$; $C_{CO_2} = C_{CO_2}^I$ e $C_{CO} = C_{H_2} = 0$, tem-se acesso aos perfis axiais de concentração dos reagentes e produtos ao longo do leito.

Para o metano e o dióxido de carbono expressam-se :

$$c_{CH_4}(z) = \frac{c_{CH_4}^I}{1 + \left[\frac{A}{Q} (1-\varepsilon)\rho_{CAT}k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(RT)^2 \right] c_{CH_4}^I z} \quad (8)$$

$$c_{CO_2}(z) = \frac{c_{CO_2}^I}{1 + \left[\frac{A}{Q} (1-\varepsilon)\rho_{CAT}k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(RT)^2 \right] c_{CO_2}^I z} \quad (9)$$

Para os produtos, obtém-se para o monóxido de carbono o seguinte perfil :

$$c_{CO}(z) = 2c_{CH_4}^I \left(1 - \frac{1}{\left[\frac{A}{Q} (1-\varepsilon) \rho_{CAT} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (RT)^2 \right] c_{CH_4}^I z + 1} \right) \quad (10)$$

A equação de balanço do hidrogênio (equação 5) tem solução elaborada recorrendo-se ao *método Runge-Kutta de 4ª-5ª ordem Fehlberg*, gerando perfis de concentração de hidrogênio ao longo do reator.

As soluções obtidas permitem a realização de simulações de perfis de concentração dos componentes do processo de reforma do metano ao longo do reator. Tratando-se de processo de elevada termicidade revela-se útil o procedimento de análises do sistema isotérmico a diferentes temperaturas, o que é propiciado pelas soluções estabelecidas.

Na simulações dos perfis de concentração foram utilizadas alimentações equimolares de metano e dióxido de carbono. Na tabela 1 estão listados os parâmetros aplicados e referentes ao processo em desenvolvimento (Santos, D. A.,2002).

Tabela 1. Parâmetros usados na simulação do processo

Parâmetros	Símbolo	Valor
Composição em volume da alimentação	CH ₄ /CO ₂ /Ar	15/15/70
Pressão parcial de CH ₄	p _{CH₄}	15195Pa
Comprimento do reator	Z _{MAX}	1m
Raio do reator	R ₁	6,35*10 ⁻⁴ m
Área da seção do reator	A	1,2668*10 ⁻⁶ m ²
Porosidade do leito catalítico	ε	0,35
Massa específica do catalisador	ρ _{CAT}	2410kg.m ⁻³
Constante dos gases ideais	R	8,314Pa.m ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹
Fator de frequência da reação (Wang & Lu, 1999)	k ₀	1,0194*10 ⁻⁹ mol.kg _{CAT} ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻²
Vazão volumétrica	Q	1,6667*10 ⁻⁶ m ³ .s ⁻¹
Permeabilidade da membrana (Prabhu et al, 2000)	K _M	2*10 ⁻⁸ mol.m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹
Energia de ativação da reação (Wang & Lu, 1999)	E	9950,15J.mol ⁻¹
Concentração inicial de CH ₄	c ^I _{CH₄}	1,8781mol.m ⁻³

Utilizando os valores obtidos da tabela 1 e recorrendo-se às equações 5, 8, 9 e 10 podem ser obtidas as seguintes curvas de concentração ao longo do reator, mostradas na figura 3, na temperatura de 850°C.

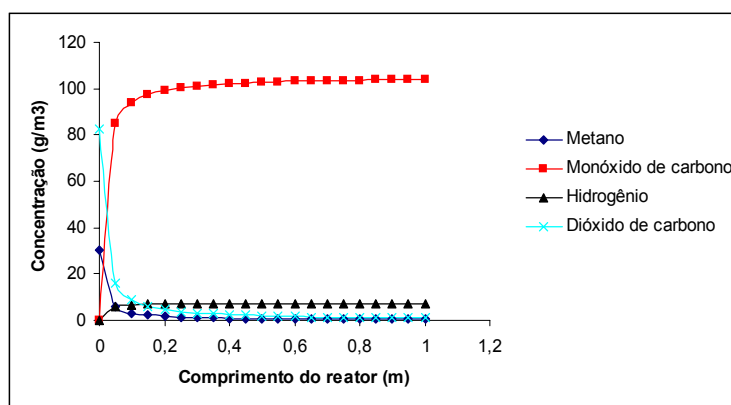


Figura 3. Perfis de concentração à temperatura de 850°C (CH₄/CO₂/Ar = 15/15/70, Q = 100mL/min, cat.=Ni(5%)/γ-Al₂O₃)

Pode-se observar, na figura 3, consumo de metano e de dióxido de carbono e produção de monóxido de carbono e hidrogênio, ao longo do reator. Destaca-se uma maior produção mássica de CO em relação à produção de hidrogênio, cuja redução está relacionada à remoção via membrana. Nas figuras 4 e 5 estão simulados os perfis de concentração dos reagentes (CH₄, CO₂) e produtos (CO, H₂) para as temperaturas de operação 600°C, 700°C, 800°C, 850°C e 900°C.

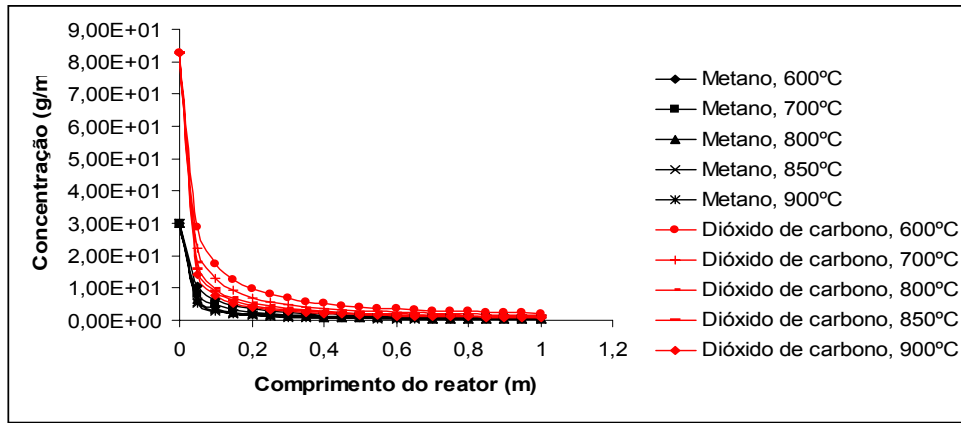


Figura 4. Processo de reforma do metano com CO_2 . Perfis de concentração dos reagentes. Influência da temperatura. ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 15/15/70$, $Q = 100\text{mL/min}$; cat. = $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

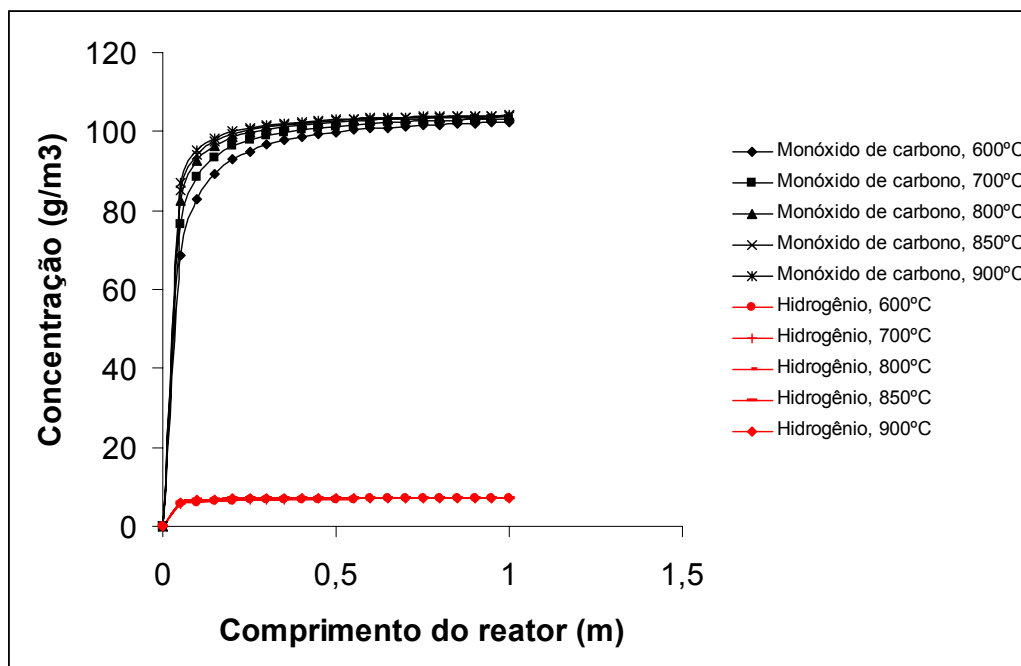


Figura 4. Processo de reforma do metano com CO_2 . Perfis de concentração dos produtos. Influência da temperatura. ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 15/15/70$, $Q = 100\text{mL/min}$; cat. = $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

O aumento da temperatura de operação mostra reduções dos perfis do metano e do CO_2 , enquanto as produções de CO e H_2 correspondentes se elevam. As razões mássicas entre as concentrações mássicas CO/ H_2 e as conversões correspondentes de CH_4 na saída do reator estão quantificadas para as temperaturas praticadas (tabela 2), indicando significantes produções de CO sob elevadas conversões de metano.

Tabela 2. Razões mássicas CO/ H_2 e conversões de CH_4 na saída do reator em função da temperatura de operação.

Temperatura (°C)	Razão CO/ H_2	Conversão (%)
600	14,59	97,41
700	14,69	98,17
800	14,69	98,65
850	14,69	98,83
900	14,69	98,97

As variações de temperatura não chegam a alterar consideravelmente a razão entre as concentrações de H_2 e CO na saída do reator, apenas altera as conversões obtidas tendo uma tendência a aumentar essas conversões.

Considerando os efeitos introduzidos no desempenho do processo de reforma do metano devido a associação ao reator de uma membrana permeável ao hidrogênio compara-se a operação do leito fixo com e sem a membrana

seletiva acoplada. Na figura 5 estão representados os perfis nos dois casos citados, com as simulações prevendo perfis de hidrogênio inferiores, atingindo valores de concentração cerca de 3,5 % inferiores na saída do leito fixo.

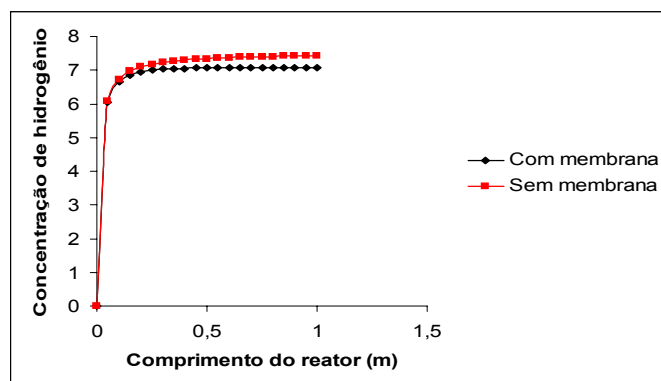


Figura 5. Perfil de concentração de hidrogênio na operação com e sem membrana seletiva associada ($\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar} = 15/15/70$, $Q = 100\text{mL}/\text{min}$, $\text{cat.} = \text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Purezas elevadas de hidrogênio estão previstas em teores relativamente baixos, o que justifica-se pelas reduzidas permeabilidades da membrana associada. Nestas condições as reduções da concentração do hidrogênio não alteram significativamente o deslocamento dos equilíbrios das etapas de formação de coque.

4. Conclusões

Simulações do processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono em reator de leito fixo com membrana semipermeável ao hidrogênio associada são realizadas elaborando-se um modelo unidimensional, pseudo-homogêneo, em regime estacionário, resultando em perfis de concentração de reagentes (CH_4 e CO_2) e produtos (CO e H_2). Nas temperaturas de 600°C , 700°C , 800°C , 850°C e 900°C sob pressão atmosférica as equações do modelo permitem expressar perfis de concentração de reagentes e produtos em função da temperatura indicando conversões do metano de cerca de 98% na saída do leito. A remoções de hidrogênio via membrana associada conferem razões mássicas CO/H_2 de até 14,7.

5. Agradecimentos

À Agência Nacional de Petróleo (ANP), através do seu Programa de Recursos Humanos (PRH), pelo suporte as atividades acadêmicas e de pesquisa envolvidas com o presente projeto.

A FINEP/CTPETRO pelo apoio financeiro concedido ao Projeto REFGas da UFPE.

6. Referências

- CASANAVE, D., CIAVARELLA, P., FIATY, K., DALMON, J. -A. Zeolite membrane reactor for isobutane dehydrogenation: Experimental results and theoretical modelling. *Chem. Engng. Sci.*, v.54, p.2807-2815, 1999.
- COLLINS, J. P., SCHWARTZ, R. W., SEHGAL, R., WARD, T. L., BRINKER, C. J., HAGEN, G. P., UDOVICH, C. A. Catalytic dehydrogenation of propane in hydrogen permselective membrane reactors. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p.4398-4405, 1996.
- GOBINA, E., HUGHES, R. Reaction coupling in catalytic membrane reactors. *Chem. Engng. Sci.* v.51, n.11, p.3045-3050, 1996.
- PRABHU, A. K., LIU, A., LOVELL, L. G., OYAMA, S. T. Modelling of the methane reforming reaction in hydrogen selective membrane reactors. *Journal of Membrane Science*, v.177, p.83-95, 2000.
- SANTOS, D. A. Desenvolvimento e caracterização de um sistema catalítico $\text{Ni}(5\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aplicado a reforma seca do metano. Dissertação de Mestrado. UFPE, 2002.
- UEMYIA, S., SATO, N., ANDO, H., MATSUDA, T., KIKUCHI, E. Steam reforming of methane in a hydrogen permeable reactor. *Applied catalysis*. v.67, p. 223-230, 1991.
- WANG S., LU, Q. G. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art. *Energy & Fuels*, v.10, p.896-904, 1996.
- WANG S., LU, Q. G. A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.38, p.2615-2625, 1999.