

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA DO GÁS NATURAL COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Pacífico, J. A.¹, Calumby, A.², Benachour, M.³, Abreu, C. A. M.⁴

Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Rua Professor Artur de Sá, S,N – Cidade Universitária – Recife – PE,
CEP. 50740.521

¹ pacífico@npd.ufpe.br

² calumby.lima@berlin.de

³ mbena@ufpe.br

⁴ cesar@ufpe.br

Resumo – No sentido de estabelecer previsões para operações do processo de reforma catalítica do gás natural com dióxido de carbono é elaborado modelo heterogêneo unidimensional do tipo Kunii-Levenspiel para o sistema em reator de leito fluidizado. Simulações, retratando perfis de concentrações de reagentes (CH_4, CO_2) e produtos (CO, H_2), são realizadas, destacando-se efeitos da temperatura. O sistema em operação constituído de um reator de leito fluidizado ($H_t = 1180\text{mm}$, $D_{\text{int}} = 56\text{mm}$) em presença de um catalisador de Ni (5% em peso)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($m_{\text{cat}} = 677,74\text{g}$), operando nas temperaturas de 773.15K, 973.15K e 1073,15K e sob 1 atm de pressão total. Nas condições previstas, adotando-se uma lei cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood são estabelecidos perfis de concentrações dos reagentes e produtos, obtendo-se conversões do metano de até 91% a 1073.15K.

Palavras-Chave: Reforma; Gás natural; Reator; Leito fluidizado

Abstract – In order the establish operational previews for the catalytic reform of natural gas with carbon dioxide process a unidimensional Kunii-Levenspiel heterogeneous model is elaborated for the fluidized bed reaction system. Simulations showing the reactants (CH_4, CO_2) and products (CO, H_2) concentration outlines are accomplished, showing the effect of temperature. The operational system is composed by a fluidized bed reactor ($H_t=1180\text{mm}$, $D_{\text{int}}=56\text{mm}$) and a 5wt.%Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst ($m_{\text{cat}}=677,74\text{g}$), operating at 773.15K, 973.15K and 1073.15K and 1 atm total pressure. Under the conditions above and adopting a Langmuir-Hinshelwood kinetic law the reactants and products outlines are established, obtaining 91% of methane conversion at 1073.15K.

Keywords: Reform, Natural gas, Reactor; Fluidized bed

1. Introdução

Possibilidade de viabilização de valorização catalítica do gás natural (GN) recebem contribuição através do desenvolvimento da reforma do metano com dióxido de carbono tendo em vista a produção do gás de síntese. Disponibilidade crescente do GN, assim como a ocorrência de necessidade de aproveitamento do dióxido de carbono efluente industrial, pressionam no sentido da operacionalização de processos de transformação destas matérias primas. Produtos químicos de interesse comercial e energia compõem resultados potenciais envolvidos nas etapas do processo de reforma com CO₂. Catalisadores de níquel têm sido empregados em testes experimentais de aplicação dos processos de reforma conforme Wang et al. (1996), Edwards e Maitra (1995), Nakamura e Uchijima (1993), Gadala e Bower (1988) e Zahng e Verykios (1996), com suporte do tipo alumina, sílica, zircônio, tantânio, magnésio, zeólitas e perovskitas.

Efeitos de desativação destes catalisadores têm constituído desafios, estimulando iniciativas para a realização de seus efetivos funcionamentos, buscando-se reduzir formações de coque, sinterizações ou presenças de espínélios segundo Zahng e Verykios (1996) e Seshan et al. (1994).

Operações de processos industriais de reforma recorrem ao uso de reatores de leito fixo, submetidos a inconveniências inerentes às condições de elevadas temperaturas de reação, as quais acentuam os efeitos de desativação e estão sujeitas a funcionamentos em regimes difusivos, os quais se tornam mais severos sob os citados efeitos. Situações decorrentes destas constatações podem ser testadas através de operações com reatores de leito fluidizado, no sentido de se aplicar procedimentos que garantam uniformidades de temperatura no processo e funcionamentos mais próximos do regime cinético-químico.

No presente trabalho é dada seqüência a aplicação de um catalisador de níquel formado e avaliado previamente [7]. Prevendo a reforma do GN com este catalisador, simula-se a operação do processo em reator de leito fluidizado projetado e modelado, aplica-se condições operacionais pertinentes ao catalisador de Ni/γ-Al₂O₃. nestas condições procede-se a quantificação de perfis de conversão dos reagentes e produtos e seletividades CO/H₂ sob a dependência da temperatura.

2. Instalação Experimental e Condições Operacionais

A operação do processo de reforma seca do gás natural representada pela reação com o metano em presença do catalisador Ni(5% em peso)/γ-Al₂O₃, é realizada em um reator catalítico gás-sólido de leito fluidizado cujo projeto possibilita a instalação representada na Figura 1.

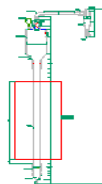
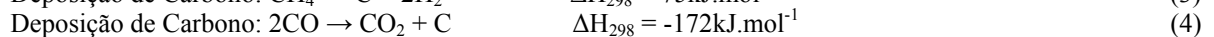
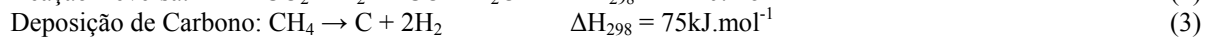
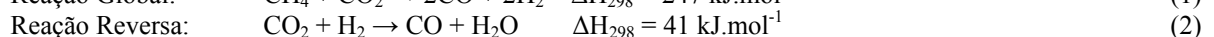
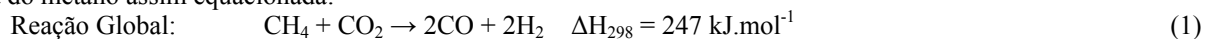


Figura 1. Reator de leito fluidizado

O sistema representado possui geometria que inclui altura de $H_t = 1,18\text{m}$ e diâmetro interno $D_{\text{int}} = 56\text{mm}$. Opera-se processando a reforma do metano com dióxido de carbono com uma mistura gasosa de percentuais volumétricos de 70% em inerte (Ar), 15% em CH₄ e 15% em CO₂. A mistura assim constituída possui as seguintes propriedades: $\rho_m = 0,26086 \text{ Kg} / \text{m}^3$; $\mu_m = 4,7820 \times 10^{-4} \text{ cP}$. Utiliza-se uma massa de catalisador de 667,74g, a qual garante uma porosidade do leito de $\epsilon_1 = 0,60$. Limites estabelecidos entre a velocidade superficial mínima de fluidização ($u_{\text{mf}} = 0,03 \text{ m.s}^{-1}$) e a velocidade superficial terminal ($u_t = 0,63 \text{ m.s}^{-1}$) permitem operar o processo com velocidades superficiais de $u = 0,128 \text{ m.s}^{-1}$ a $0,48 \text{ m.s}^{-1}$. Condições isotérmicas nas temperaturas de 773.15K, 973.15 K e 1073.15 K sob 1 atm de pressão total são praticadas, prevendo-se o comportamento segundo as conversões dos reagentes e seletividades CO / H₂.

3. Modelagem e Metodologia de Solução

A avaliação do processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono é realizada com base na reação de reforma do metano assim equacionada:



Referenciando-se a um componente do meio reacional ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2$) desenvolve-se um modelo heterogêneo unidimensional estacionário tipo van Deemter-Kunii-Levenspiel (Kunii e Levenspiel, 1969) considerando-se as fases diluída (bolha) e densa (emulsão de sólidos). Admitindo-se que não haja reação na bolha, as equações de balanço correspondentes são assim escritas:

- para a fase diluída (bolha),

$$-U_B \frac{\partial C_{(\text{CH}_4)\text{B}}}{\partial z} - K_{\text{BE}}(C_{(\text{CH}_4)\text{B}} - C_{(\text{CH}_4)\text{E}}) = 0 \quad (5)$$

- para a fase densa (emulsão de sólidos)

$$-U_E \frac{\partial C_{(\text{CH}_4)\text{E}}}{\partial z} - K_{\text{BE}}(C_{(\text{CH}_4)\text{E}} - C_{(\text{CH}_4)\text{B}}) + \frac{k \cdot K_{(\text{CH}_4)} K_{(\text{CO}_2)} C_{(\text{CH}_4)\text{E}} C_{(\text{CO}_2)\text{E}}}{(1 + K_{(\text{CH}_4)} C_{(\text{CH}_4)}) \cdot (1 + K_{(\text{CO}_2)} C_{(\text{CO}_2)})} = 0 \quad (6)$$

As condições de contorno para as equações (5) e (6) formuladas são as seguintes:

- Condição de contorno 1: em $Z = 0$; $C_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4}^0$, $C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^0$ e $C_{\text{CO}} = C_{\text{H}_2} = 0$;

- Condição de contorno 2: em $Z = L$; $C_{\text{CH}_4} = C_{\text{CH}_4}^f$, $C_{\text{CO}_2} = C_{\text{CO}_2}^f$, $C_{\text{CO}} = C_{\text{CO}}^f$ e $C_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2}^f$.

A solução adotada para o sistema consiste em combinar as Equações (5) e (6) obtendo-se a equação diferencial de segunda ordem abaixo:

$$\frac{d^2 C_{(\text{CH}_4)\text{B}}}{dz^2} + \beta \frac{dC_{(\text{CH}_4)\text{B}}}{dz} + \lambda \left(\frac{dC_{(\text{CH}_4)\text{B}}}{dz} \right)^2 + \psi C_{(\text{CH}_4)\text{B}}^2 = 0 \quad (7)$$

$$\beta = \left(\frac{U_E + AK + 2KAC_{(\text{CH}_4)\text{B}}}{U_E A} \right) \quad (8)$$

$$\lambda = \frac{KA}{U_E} \quad (9)$$

$$\psi = \frac{K}{U_E A} \quad (10)$$

$$K = kK_{(\text{CH}_4)}K_{(\text{CO}_2)} \quad (11)$$

$$A = \alpha \frac{U_B}{K_{\text{BE}}} \quad (12)$$

onde α é um parâmetro adimensional de ajuste da Equação (7).

A solução do sistema de equações formulado recorre a introdução de uma mudança de variáveis assim definida:

$$\frac{dC_{(\text{CH}_4)\text{B}}}{dz} = x \quad (12)$$

a qual introduzida na Equação (7) permite sua resolução pelo método de Fehlberg e Runge-Kutta de quarta e quinta ordem.

4. Resultados e Discussão

As soluções das equações de modelo elaborado permitem as simulações dos componentes dos reagentes e produtos do processo de reforma do com dióxido de carbono no reator de leito fluidizado projetado e instalado. Evoluções cinéticas descritas segundo um modelo de Langmuir-Hinshelwood são incorporadas às simulações refletindo

efeitos de operações a diferentes temperaturas. Na Figura 2 estão representadas os perfis de concentração dos reagentes CH_4 e CO_2 e dos produtos CO e H_2 .

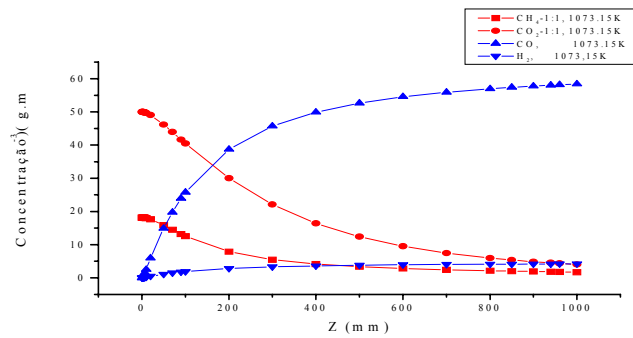


Figura 2. Perfis de Concentração mássica dos componentes do processo de reforma do metano. Condições: $m_{\text{cat.}}=667,74\text{g}$; $P=1\text{ atm}$; $R_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}=1:1$

Efeitos térmicos relacionados às etapas de reação do processo indicam influências determinantes da temperatura de operação. Simulações destes efeitos são efetuadas nas temperaturas de 773.15K, 973.15K e 1073.15K, e destacando-se através dos perfis apresentadas nas Figuras 3 e 4.

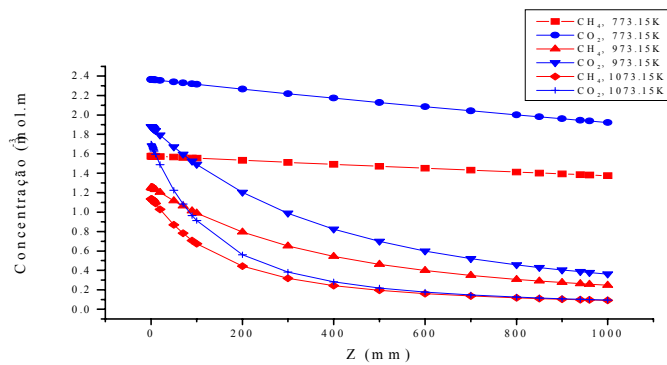


Figura 3. Perfis de concentração dos reagentes do processo de reforma do metano. Influência da temperatura. Condições: $m_{\text{cat.}}=667,74\text{g}$; $P=1\text{ atm}$; $R_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}=1:1.5$

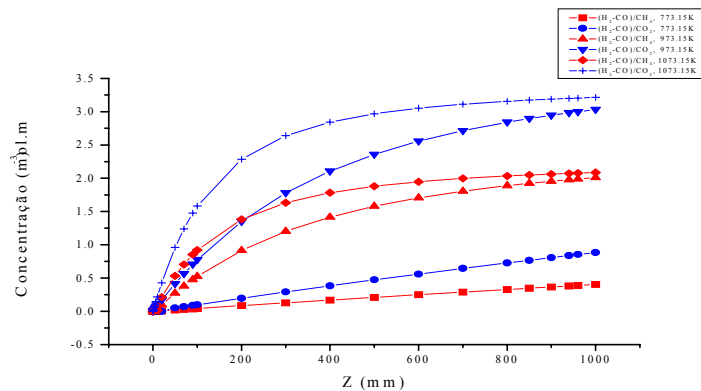


Figura 4. Perfis de concentração dos produtos do processo de reforma do metano. Influência da temperatura. Condições: $m_{\text{cat.}}=667,74\text{g}$; $P=1\text{ atm}$; $R_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}=1:1.5$

Perfis de concentração em nítidas de reduções são observadas para os reagentes CH₄ e CO₂, quando se opera em temperaturas superiores a 973.15K. Correspondentes perfis de concentrações dos produtos CO e H₂ destacam produções significantes a 1073.15K. Elevadas temperaturas favorecem as reações de reforma global, reversa e de decomposição do metano.

5. Notação

U_B – velocidade superficial na bolha;
 U_E – velocidade superficial na emulsão;
 k – constante de velocidade de reação;
 K – constante de adsorção;
 K_{BE} – coeficiente global de transferência de massa da bolha para a emulsão;

6. Conclusões

Previsões de comportamento de um reator de leito fluidizado para a reforma do metano com dióxido de carbono foram efetuadas através de simulações provenientes das equações de modelo elaboradas para o processo em operação na presença de um catalisador de Ni (5% em peso)/γ-Al₂O₃. Aplicação de soluções de modelo de van Deemter-Kunii-Levenspiel para o reator projetado e instalado permitiu a avaliação do processo de reforma nas temperaturas de 773.15K, 973.15K e 1073.15K sob pressão atmosférica. Atingi-se a 1073.15K, na saída do reator, concentrações de até 91% de metano com razões mássicas CO/H₂ de cerca de 13,8635.

8. Agradecimentos

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

À FINEP (CTPetro pelo apoio financeiro concedido ao projeto REFGás da UFPE).

9. Referências

- EDWARDS, J. H., MAITRA, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential application. *Fuel Process. Technol.*, v. 42, p.269-289, 1995.
- GADALIA, A. M., BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. *Chem. Eng. Sci.*, v. 42, p. 3049-3062, 1988.
- NAKAMURA, J., UCHIJIMA, T. Methane reforming with carbon dioxide, v.35, p. 478-484, Shocubal, 1993.
- SANTOS, D. A. Desenvolvimento e caracterização de um sistema catalítico Ni(5%)/γ-Al₂O₃ aplicado à reforma seca do metano, Dissertação de Mestrado, UFPE, 2002.
- SESHAN, K., ten BARGE, H. M., HALLY, W., van KEULEN, A. M. J., ROSS, J. R. H. Carbon dioxide reforming of methane in the presence of nickel and platinum catalysts supported on ZrO₂. *Stud Surf. Sci. Catal.*, v. 81, p. 285-290, 1994.
- WANG, S., LU, G. Q., MILLAR, G. J. 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.
- ZHANG, Z. L., VERYKIOS, X. E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalysts. *Appl. Catal.*, v. 138, p. 109-133, 1996.