

ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

CARLOS P. S. ROCHA¹, JOSÉ A. PACÍFICO¹, EDILSON de JESUS¹, ANTÔNIO S. SILVA² e SAMIA T. MACIEL¹

¹ Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Matemática

E-mail para contato: pheliperocha16@hotmail.com

RESUMO – Atualmente, tanto no cenário nacional bem como no cenário mundial são notáveis as reservas petróleo e gás natural. Segundo a Petrobras, milhares de litros de óleo bruto e gás natural são extraídos e processados diariamente dando origem a diversos produtos, tais como: gás de síntese, parafinas, gasolina natural e combustíveis líquidos através da tecnologia GTL (*Gas to Liquid*). Neste contexto, a análise termodinâmica do processo de reforma do metano com dióxido de carbono foi analisada tendo em vista a sua otimização empregando a minimização da energia de Gibbs. Deste modo, o presente estudo teve como objetivo a minimização dos custos de produção do processamento da reforma do CH₄-CO₂ realizada em reator de leito fixo. Os resultados mostraram que temperatura de 1029,21 K seria a mínima para operação do processo, para evitar a formação de coque, o que evitaria a desativação do catalisador pela deposição do carbono. Tal resultado mostraram que pode-se operar o processo em temperatura menor que a recomendada na literatura por vários autores, de 1073,15 K, como mostrou Serrano-Lotina e Daza (2014), o que possibilita reduzir os custos energéticos do processo.

1. INTRODUÇÃO

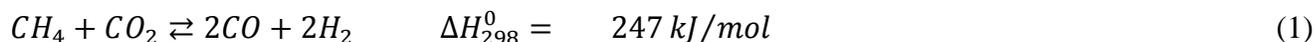
A indústria petrolífera tem papel importante na sociedade atual, centenas de produtos são feitos a partir de derivados do petróleo, que é um óleo de origem fóssil, que levou milhões de anos para ser formado nas rochas sedimentares e se tornou a principal fonte de energia do mundo moderno. No Brasil, a maior parte das reservas está nos campos marítimos, em lâminas d'água com profundidades maiores do que as dos demais países produtores. Nas refinarias, o óleo bruto passa por uma série de processos até a obtenção dos produtos derivados, como gasolina, diesel, lubrificantes, nafta, querosene de aviação. A presença dos produtos feitos a partir de derivados do petróleo na sociedade é notável, batom, chiclete, plástico, tintas, resinas e velas contêm derivados de petróleo (PETROBRAS, 2014).

No contexto da indústria petrolífera, pode-se destacar a importância do gás natural, obtido na exploração do petróleo, sendo usado como ingrediente importante na geração de energia. No entanto, o gás natural é também matéria prima dominante para a produção de vários produtos químicos, sendo

antes convertido a gás de síntese, ou *syngas* como é conhecido industrialmente, são exemplos de derivados do gás natural a amônia, o metanol e o dimetiléter (DME), além de outros combustíveis líquidos obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch.

O gás de síntese, ou *syngas* como é conhecido internacionalmente, é uma mistura composta por monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H₂) (MIRVAKILI *et al.*, 2014). O gás de síntese pode ser produzido a partir do carvão, do coque de petróleo, da biomassa, e do gás natural através do processo de reforma do metano. A produção de gás de síntese a partir de gás natural é uma das tecnologias mais importantes na indústria, e é um assunto atraente e desafiante para a utilização de metano e dióxido de carbono (VASCONCELOS, 2006; PETERSEN e AASBERG, 2011; YAO *et al.*, 2013; ZANGANEH, REZAEI e ZAMANIYAN, 2013).

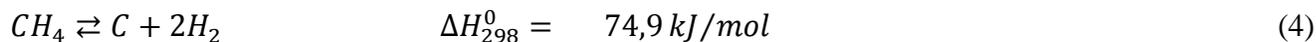
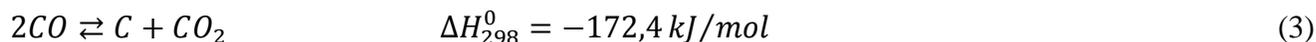
A reforma seca é o processo no qual o metano reage com o dióxido de carbono para formar o gás de síntese, como mostra a Equação 1. Este processo apresenta algumas vantagens, tais como uma razão H₂/CO inferior (igual a 1), se comparado com outros processos de reforma.



No processo ocorre ainda a reação reversa de *Water-Gas Shift*, representada pela Equação 2, promovendo a formação de água e mais monóxido de carbono (CHAO *et al.*, 2012).



Sua principal desvantagem é a rápida desativação de catalisadores de níquel como resultado da deposição de carbono, na forma de coque, que é formado devido a reações paralelas indesejáveis, resultante da reação de Boudouard, expressa pela Equação 3, da decomposição direta do metano, expressa pela Equação 4 (ZANGANEH, REZAEI e ZAMANIYAN, 2013).



Neste trabalho, o processo de interesse é o de reforma seca que utiliza dióxido de carbono como reagente, junto com o metano. A análise termodinâmica consiste em simular condições operacionais, para verificar as melhores condições de temperatura, pressão e composição da alimentação. As condições de realização do processo devem ser tais que haja a mínima formação de coque possível, sem no entanto sacrificar o rendimento da reforma. Para tanto, deve-se conhecer como o sistema se comporta no equilíbrio. Então, será a análise deste estado que permitirá determinar as condições ótimas de operação, fazendo-se necessário o cálculo das constantes de equilíbrio e outros parâmetros, para ser possível o cálculo da energia de Gibbs do sistema na condição de mínimo.

O presente trabalho está organizado da seguinte forma: a seção 2 apresenta a metodologia utilizada no trabalho, a seção 3 exhibe os resultados obtidos, a seção 4 apresenta a discussão dos resultados obtidos e finalmente a seção 5 apresenta a conclusão do trabalho.

2. METODOLOGIA

Neste trabalho, as reações que representam o sistema reacional são as reações: de decomposição catalítica do metano; reversa de *Water-Gas shift* e reversa de Boudouard, chamadas aqui, respectivamente, de reações 1, 2 e 3.

2.1 Cálculo das constantes de equilíbrio

Neste trabalho, as constantes de equilíbrio foram calculadas com o método da minimização da energia Gibbs. Sendo a fase gasosa assumida como um gás ideal, a energia livre total do sistema pode ser expressa como (NEMATOLLAHI *et al.*, 2012):

$$G = \sum_i n_i G_i^0 + RT \sum_i n_i \ln(y_i P) \quad (5)$$

onde: G é a energia livre total do sistema, em J; n_i é o número de moles da espécie i , em mol; G_i^0 é a energia molar de Gibbs padrão de formação da espécie i , em J/mol; R é a constante universal dos gases ideais, em J/(mol K); T é a temperatura do sistema, em K; y_i é a fração molar da espécie i e P é a pressão do sistema, em atm.

Pacífico (2009) mostrou que de maneira geral a solução da Equação 5 é a Equação 6 que resulta na expressão da constante de equilíbrio, Equação 7. A partir destes resultados, ainda de acordo com Pacífico (2009) pode-se obter a Equação 8, derivada da equação de Van't Hoff. A variação de entalpia é dada pela Equação 9. Então, substituindo a Equação 10 na Equação 9 e aplicando tal resultado na Equação 8, obtém-se a Equação 11, que é a expressão final que fornece as constantes de equilíbrio para o sistema reacional.

$$-\frac{\sum_i v_i G_i}{RT} = \sum_i y_i^{v_i} = \ln(\prod_i y_i^{v_i}) \quad (6)$$

$$K_i(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^0}{RT}\right) \quad (7)$$

$$\ln K_i = \ln\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) + \int_{Tr}^T \frac{\Delta H_i^0(T)}{RT^2} dT \quad (8)$$

$$\Delta H_i^0(T) = \Delta H_i^0(Tr) + \int_{Tr}^T C_{p,i}^0(T) dT \quad (9)$$

$$C_{p,i}^0(T) = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^{-2} \quad (10)$$

$$\ln K_i = \ln\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) + \frac{A_i}{R} \ln\left(\frac{T}{Tr}\right) + \frac{B_i}{2R} (T - Tr) + \frac{C_i}{6R} (T^2 - Tr^2) + \frac{D_i}{12R} (T^3 - Tr^3) + \frac{E_i}{2R} (T^{-2} - Tr^{-2}) + \frac{1}{R} \left[-\Delta H_i^0(Tr) + A_i Tr + \frac{B_i}{2} Tr^2 + \frac{C_i}{3} Tr^3 + \frac{D_i}{4} Tr^4 - \frac{E_i}{Tr} \right] \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr} \right) \quad (11)$$

onde: v_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i ; G_i é a energia de Gibbs da espécie i ; K_i é a

constante de equilíbrio da espécie i ; ΔG_i^0 é a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão; T_r é a temperatura de referência; ΔH_i^0 é a variação de entalpia; $C_{p,i}^0(T)$ é a capacidade calorífica da espécie i ; A_i , B_i , C_i , D_i e E_i são parâmetros específicos da espécie i e foram obtidos da literatura exposta por Reid, Prausnitz e Poling (1997).

2.2 Determinação das composições no equilíbrio

Com base no sistema reacional, que também contém o gás argônio como inerte, foi realizado o balanço de massa para as espécies envolvidas no equilíbrio, conforme mostra a Tabela 1, onde x_1 , x_2 e x_3 são, respectivamente, os graus de avanço das reações 1, 2 e 3.

Tabela 1 - Balanços de massa para as espécies envolvidas

Espécies	Número de moles iniciais	Números de moles finais	Frações molares no equilíbrio
CH ₄	0,10	$0,10 - x_1$	$\frac{0,10 - x_1}{1 + x_1 + x_3}$
CO ₂	0,15	$0,15 - x_2 - x_3$	$\frac{0,15 - x_2 - x_3}{1 + x_1 + x_3}$
CO	0	$x_2 + 2x_3$	$\frac{x_2 + 2x_3}{1 + x_1 + x_3}$
H ₂	0	$2x_1 - x_2$	$\frac{2x_1 - x_2}{1 + x_1 + x_3}$
H ₂ O	0	x_2	$\frac{x_2}{1 + x_1 + x_3}$
Ar	0,75	0,75	$\frac{0,75}{1 + x_1 + x_3}$
Total	1	$1 + x_1 + x_3$	1

Além disso, no modelo foram adicionadas as restrições 1 e 2 que determinam, respectivamente que: não será consumido mais metano que o especificado, como mostra a Equação 12; a reação reversa de *Water-Gas Shift* não terá mais hidrogênio molecular que o que será produzido pela decomposição catalítica do metano, como mostra a Equação 13.

$$0 < x_1 < 0,1 \quad (12)$$

$$0 < x_2 < 2x_1 \quad (13)$$

onde x_1 e x_2 são, respectivamente os graus de avanço das reações 1 e 2.

A partir das composições no equilíbrio pode-se escrever as seguintes expressões, derivadas da definição das constantes de equilíbrio:

$$K_1 = \frac{(2x_1 - x_2)^2}{(0,10 - x_1)(1 + x_1 + x_3)} \quad (14)$$

$$K_2 = \frac{x_2(x_2 + 2x_3)}{(0,15 - x_2 - x_3)(2x_1 - x_2)} \quad (15)$$

$$K_3 = \frac{(x_2 + 2x_3)^2}{(0,15 - x_2 - x_3)(1 + x_1 + x_3)} \quad (16)$$

onde: K_1 , K_2 e K_3 são, respectivamente, as constantes de equilíbrio das reações: de decomposição catalítica do metano; reversa de *Water-Gas shift* e reversa de Boudouard.

Substituindo a expressão das respectivas constantes de equilíbrio, segundo a Equação 11, obtém-se o sistema de equações algébricas acopladas não lineares que possibilita o cálculo das composições de equilíbrio. A solução do sistema foi realizada através do *software MatLab*.

2.3 Metodologia experimental para validação do modelo

Foi utilizado micro-reator de quartzo, com dimensões de 50 cm de comprimento por 15 mm de diâmetro interno, em presença do catalisador de Ni(5,11%wt)/ γ -Al₂O₃. Operou-se o sistema sob condições de pressão constante de 1.0 bar, razão de alimentação dos reagentes (mol/mol) (CH₄:CO₂:Ar = 2:3:15), temperatura variando entre 773,15K até 1148,15K com incremento de 25 K em 25 K, taxa de aquecimento de 5 K/min e duração de 120 minutos de reação em cada intervalo de temperatura.

O catalisador de níquel suportado em gama alumina empregado nesta avaliação foi preparado pela dissolução do sal precursor de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Sigma-Aldrich) 2,5M em água destilada e impregnado durante 6 horas em temperatura de 353K. Após a etapa de impregnação o catalisador foi calcinado e reduzido na temperatura de 973K durante 6 horas com fluxo contínuo de 60 cm³/min de argônio e hidrogênio puro, respectivamente. As avaliações foram realizadas empregando-se 1,00 g de catalisador, alimentação com vazão volumétrica constante de 400 cm³/min e tempo de contato de (W/FTi = 0,15 g_{cat} s cm⁻³), GHSV = 2400 cm³ g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Os resultados foram analisados via on-line na alimentação e produtos através de cromatógrafo a gás (GC Varian 3800) equipado com detector de condutividade térmica (TCD) e coluna de aço inoxidável empacotada de 6 pés por 1/8 de polegada (*Alltech, carbosphere 60/80*). O sistema em operação está representado na Figura 1.

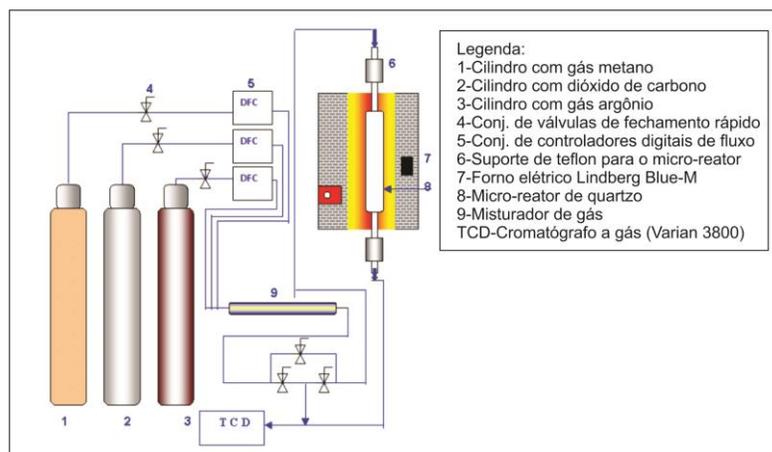


Figura 1 - Esquema do aparato experimental

O forno está equipado com um indicador-controlador linear de temperatura. Um segundo termopar está introduzido no interior do micro reator, indicando medidas no interior do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da simulação realizada, foi verificado que a mínima temperatura teórica de operação que evita a formação de coque é de 1029,21K, pois nesta situação todo o carbono livre gerado pela reação de decomposição do metano foi consumido pela reação reversa de Boudouard. Tal resultado mostrou que pode-se operar o processo de reforma do metano com CO_2 em temperatura menor que a recomendada na literatura, isto é, 1073,15 K (SERRANO-LOTINA e DAZA, 2014). Por esta razão, o estudo da análise termodinâmica demonstra que é possível a realização da reação de reforma CH_4/CO_2 em temperaturas menores que 1073,15K, o que é ótimo para a realização desta reforma em termos industriais, o que significa redução de custos operacionais e de energia. A Figura 2 exhibe o gráfico da variação das constantes de equilíbrio em função da temperatura.

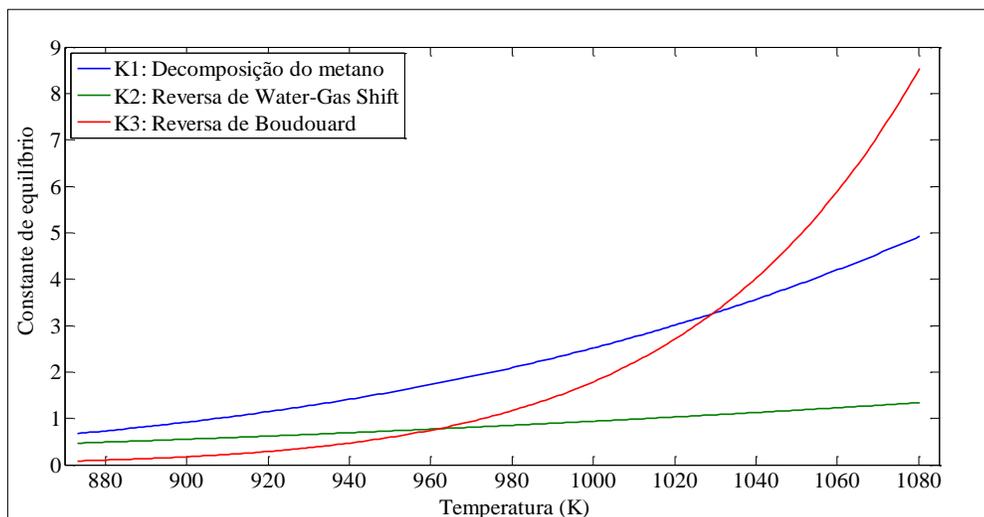


Figura 2 - Gráfico da variação das constantes de equilíbrio em função da temperatura

As composições dos testes experimentais foram confrontadas com os resultados de simulação praticados na temperatura de 1029,21K no equilíbrio químico, as quais atingiram os patamares da ordem de 55 % de monóxido de carbono; 37,12 % de hidrogênio; 3,6 % de dióxido de carbono; 2,61 % de água e 1,64 % de metano. A Figura 3 mostra o gráfico das frações molares estimadas e experimentais.

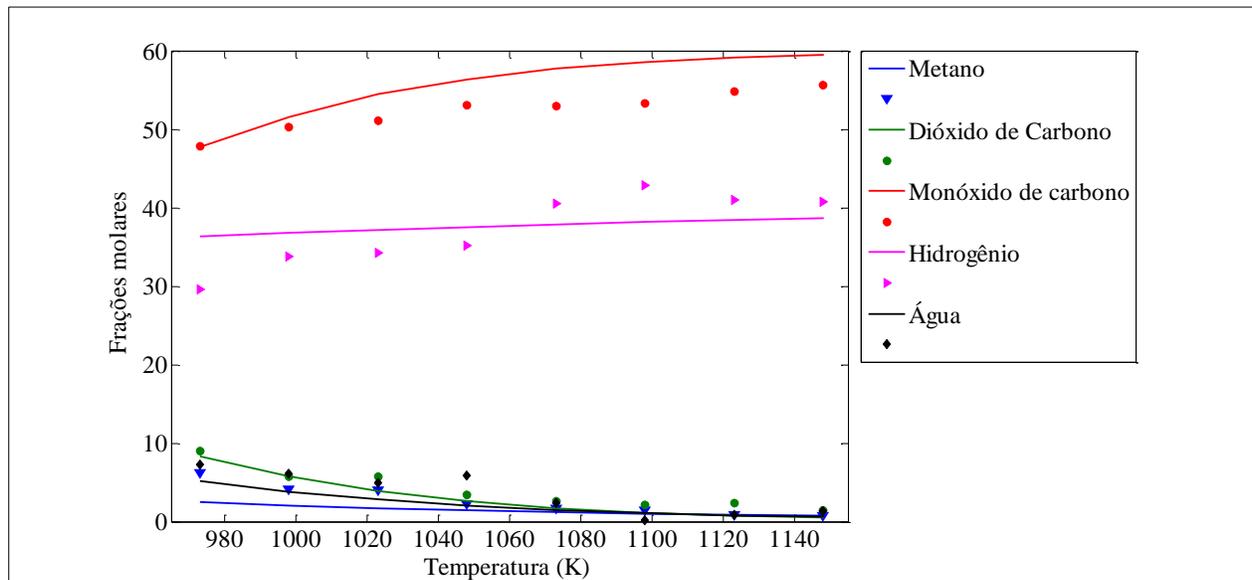


Figura 3 - Gráfico das frações molares estimadas, representadas pelas linhas, e experimentais, representadas pelos pontos

Apesar dos resultados teóricos obtidos, ainda deve-se levar em conta que o processo ocorre com a presença de catalisador e, portanto, a temperatura de sinterização do mesmo deve ser considerada, pois caso esta seja abaixo de 1029,21 K ela que será a máxima temperatura que poderá ser usada no processo, o que inevitavelmente permitiria a formação de coque, que pode ser detectado pelo simples balanço de massa do carbono. Tal temperatura reduziria a conversão da reação. Portanto, uma análise operacional deve ser realizada para verificar o que seria mais lucrativo em termos da temperatura de operação, para verificar se é vantajoso permitir que ocorra a sinterização de parte do catalisador para se obter maiores conversões.

4. CONCLUSÃO

A importância dos processos de reforma industrialmente é clara. Centenas de produtos são produzidos a partir de compostos obtidos direta ou indiretamente por um processo de reforma. Neste trabalho foi realizada a análise termodinâmica do processo de reforma seca, o que permitiu mostrar que, teoricamente, a temperatura de 1029,21 K seria a mínima para operação do processo, pois todo o coque produzido seria consumido pela reação de Boudouard, o que evitaria a desativação do catalisador pela deposição do carbono. Tal resultado mostra que pode-se operar o processo em temperatura menor que a recomendada na literatura por vários autores, de 1073,15 K, como mostrou Serrano-Lotina e Daza (2014), o que possibilita reduzir os custos energéticos do processo.

5. REFERÊNCIAS

CHAO, Zhongxi; WANG, Yuefa; JAKOBSEN, Jana P.; FERNANDINO, Maria; JAKOBSEN, Hugo A. Numerical investigation of the sorption enhanced steam methane reforming in a fluidized bed reactor. *Energy Procedia*. v. 26 , p. 15 – 21, 2012.

MIRVAKILI, A; HERAVI, M; KARIMIPOURFARD, D; RAHIMPOUR, M.R; Simultaneous synthesis gas and styrene production in the optimized thermally coupled reactor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. v. 16, p. 18-30, 2014.

NEMATOLLAHI, Behzad; REZAEI, Mehran; Lay, EBRAHIM Nemati; KHAJENOORI, Majid. Thermodynamic analysis of combined reforming process using Gibbs energy minimization method: In view of solid carbon formation. *Journal of Natural Gas Chemistry*. v. 21, p. 694–702, 2012.

PETERSEN, K. AASBERG- *et al.* Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. v. 3, p. 423-459, 2011.

PETROBRAS. Petróleo. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/energia-e-tecnologia/fontes-de-energia/petroleo/>. Acesso em: 20 de jan. 2014.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; POLING, Bruce E. *The properties of gases and liquids*. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1997. 741 p.

PACÍFICO, J. A. *Desenvolvimento experimental e validações do processo catalítico (Ni/ γ -Al₂O₃/CeO₂-Al₂O₃) de reforma metano-dióxido de carbono em reator de leito fluidizado*. Recife, 2009. 242 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009. [Orientador: Prof. Dr. César Augusto M. de Abreu].

SERRANO-LOTINA, A; DAZA, L. Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*. v.39, p. 4089-4094, 2014.

VASCONCELOS, Nice de. *Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia*. 2006. 94p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.

YAO, Lu *et al.* Comparative study on the promotion effect of Mn and Zr on the stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 7268-7279, 2013.

ZANGANEH, Rasoul; REZAEI, Mehran; ZAMANIYAN, Akbar. Dry reforming of methane to synthesis gas on NiOeMgO nanocrystalline solid solution catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 38, p. 3012-3018, 2013.