Desempenho de um reator integral de reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial

Douglas Rodrigues Francisquini, Giane Gonçalves, Onélia Aparecida Andreo dos Santos e Luiz Mario de Matos Jorge*

*Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. e-mail: lmmj@deq.uem.br*

RESUMO. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a atividade catalítica e o perfil de temperaturas num reator integral de reforma a vapor de metano, aquecido por forno elétrico e recheado com um catalisador industrial. Foram efetuadas medidas de temperatura no leito em nove posições axiais distintas e a composição dos produtos da reação foram determinadas por cromatografia. Os ensaios foram conduzidos com o forno a 500, 600 e 700ºC, razão molar de alimentação [H_2O/CH_4] = 4 e densidade fluxo-mássico de 0,2 e 0,5 kg/m^2.s. Os resultados indicam que a utilização dos nove pontos foi suficiente para representar o comportamento térmico do reator e evidenciam a existência de perdas de calor significativas nas extremidades do reator. Tanto a atividade catalítica como a conversão apresentam-se sensíveis à temperatura operacional, entretanto, a temperatura do leito é praticamente insensível à vazão nas condições experimentais exploradas.

Palavras-chave: reforma a vapor de metano, reator integral, catalisador industrial.

ABSTRACT. Performance of an integral methane reforming fixed bed reactor packed with an industrial catalyst. The present work has the objective to evaluate the catalytic activity and the temperature profile inside an integral steam reforming fixed bed reactor heated by an electrical furnace and packed with an industrial catalyst. Nine temperature measures were made along nine axial positions and the composition of the products reaction were evaluated by gas chromatography. The experimental conditions were: temperatures furnace of 500ºC, 600ºC, and 700ºC, feed molar ratio [H_2O/CH_4] = 4, and mass flow rate of 0.2 and 0.5 kg/m^2.s. The results show that the use of the nine points was enough to represent the thermal behavior of the reactor. Both the catalytic activity and the conversion depend of operational temperature. However, the fixed bed temperature is independent of mass flow rate at the used experimental conditions.

Key words: steam reforming of methane, integral reactor, industrial catalyst.

Introdução

A reforma de metano a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio e gás de síntese (CO + H_2), respondendo pela produção de 48% de todo hidrogênio gerado no mundo (Armour, 1999). A mesma consiste basicamente na reação entre o metano e o vapor de água, produzindo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono conforme as reações (1) e (2):

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad (1)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad (2)$$

As duas reações ocorrem simultaneamente e determinam que a reação global seja fortemente endotérmica. Embora a estequiometria para reação (1) sugira que só é necessário um mol de água por mol de metano, deve-se usar vapor de água em excesso para com isto reduzir a formação de depósitos de carbono (Jorge, 1998).

O hidrogênio é amplamente utilizado como matéria prima nas indústrias de refino de petróleo para dessulfurização, no hidrocraqueamento e na produção de outros componentes químicos, tais como peróxido de hidrogênio e produtos farmacêuticos. Outros exemplos do uso do hidrogênio estão na indústria química, como na síntese de produtos químicos, produção de amônia e metanol, e na indústria alimentícia, como na hidrogenação de óleos para fabricação de margarinas e hidrogenação de ácidos ou aldeídos para produção de

álcoois. Nos próximos anos, espera-se que o processo de reforma a vapor apresente um papel cada vez mais importante na produção de hidrogênio adicional para refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrotratamento de frações de diesel e da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas (Rostrup-Nielsen, 1993a).

Aos fatores citados acima, soma-se o crescente interesse sobre o estudo de novos combustíveis que possam substituir os combustíveis fósseis. Assim, há um grande empenho na pesquisa sobre a utilização do hidrogênio em células combustíveis para produção de energia limpa. Desta forma, a produção de hidrogênio apresenta-se como um processo de grande relevância tanto do ponto de vista econômico como social relacionado à qualidade de vida da população (Armor, 1999; Rosttrup-Nielsen e Hansen, 1993b).

Industrialmente, a reforma a vapor de gás natural é conduzida em reatores tubulares, recheados com catalisadores de níquel suportado em alumina. Nestes reatores há uma grande interação entre as transferências de calor e de massa (Rostrup-Nielsen, 1984).

Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo analisar o desempenho de um reator integral aplicado à reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial dando enfoque ao comportamento térmico e a conversão da reação aplicando para isto duas diferentes vazões.

Procedimento experimental

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator integral contendo um termopar multiponto com medidas do perfil axial de temperatura em nove posições distintas apresentado na forma de um esquema simplificado na Figura 1.

Inicialmente foi realizado o preenchimento do reator com o catalisador industrial. O reator foi carregado conforme apresentado na Figura 2, em que o catalisador localiza-se entre os pontos 2 e 10 do termopar. A parte inerte consiste em pequenas esferas de alumina.

Nesse reator podem ser admitidos tanto reagentes gasosos como líquidos. Os reagentes gasosos (H_2, N_2 e CH_4) são alimentados por meio de dois controladores de fluxo mássico ("mass flow controllers"). Cada um dos gases tem uma utilidade distinta. O hidrogênio é usado na redução do catalisador, o nitrogênio para purga do sistema e diluição, enquanto o metano é o reagente utilizado na reação de reforma a vapor. A admissão do reagente líquido (H_2O) foi utilizada uma bomba peristáltica de alta precisão em baixas vazões.

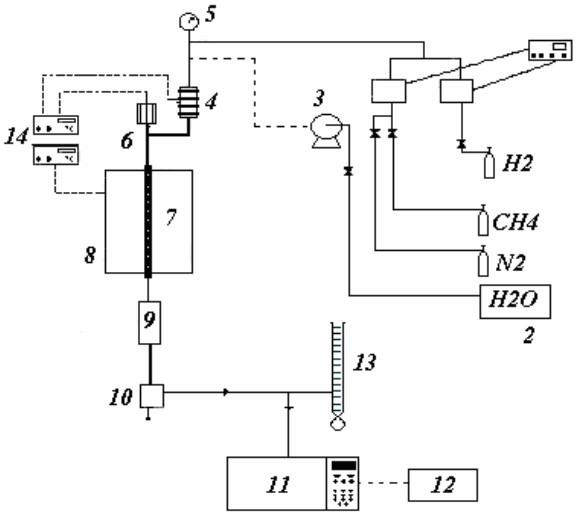

Figura 1. Unidade Experimental: **1**-Controlador de Fluxo; **2**-Reservatório de Água; **3**- Bomba dosadora; **4**- Pré-aquecedor; **5**-Manômetro; **6**- Termopar multiponto; **7**- Reator de Reforma; **8**-Forno de resistências elétricas; **9**- Condensador; **10**- Separador de fases; **11**- Cromatógrafo; **12**- Integrador – Dados; **13**-Fluxímetro de bolha; **14**-Controladores.

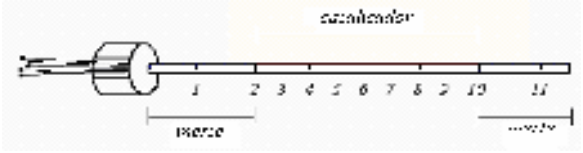

Figura 2. Representação esquemática da distribuição do catalisador ao longo do termopar.

Após a dosagem das vazões de CH_4 e de H_2O, estes reagentes seguem para o pré-aquecedor onde são aquecidos até a temperatura de reação e misturados. A seguir são conduzidos ao reator onde ocorre a reação. Ao deixar o reator a composição dos produtos é avaliada por cromatografia em fase gasosa e a vazão do efluente por meio de um fluxímetro de bolha. Devido à complexidade envolvida na operação do reator pode-se dividir o ensaio em três etapas distintas: a secagem in situ, para eliminar a água adsorvida, a ativação do catalisador e o processamento da reação de reforma a vapor. A secagem do catalisador foi efetuada a 250ºC em corrente de nitrogênio, enquanto que a ativação foi realizada a 500ºC numa atmosfera rica em hidrogênio, durante 3 horas. A reação foi realizada nas temperaturas de 500, 600 e 700°C, a pressão atmosférica. Após o término de todos os ensaios foi feita a desativação do leito catalítico aquecendo o reator a uma velocidade de 15ºC/min, em corrente de N_2 (200 mL/min), até a temperatura do forno atingir 200ºC. Em seguida, adicionou-se ao N_2 vapor de água, o qual promove a oxidação do catalisador.

Todas as amostras dos efluentes do reator foram analisadas por cromatografia em fase gasosa em um Cromatógrafo Trace Modelo GC-2000 equipado com

detector de condutividade térmica e, colunas empacotadas Poropak-N em série com a coluna Peneira Molecular 13X, utilizando 36 mL/min de argônio como gás de arraste a pressão de 45 psi.

Todo procedimento acima descrito foi realizado variando-se apenas a densidade fluxo-mássico de 0,2 para 0,5 kg/m^2.s.

Resultados

Testes Catalíticos - análise dos perfis de temperatura

Para facilitar a análise dos dados experimentais, o reator foi dividido em três seções (I, II e III). As seções I e III são relativas às seções inertes e a seção II a seção ativa onde se localiza o catalisador. Sendo que ocorreram variações significativas no comportamento do perfil térmico de seção para seção.

Como não foram verificadas mudanças significativas nos perfis de temperatura em função das alterações da na vazão, simplificaremos esta etapa apresentando apenas as figuras referentes à vazão de 0,2 Kg/m^2.s como ilustrado pela Figura 3 (regime permanente sem reação), Figura 4 (início da reação) e Figura 5 (regime permanente com reação).

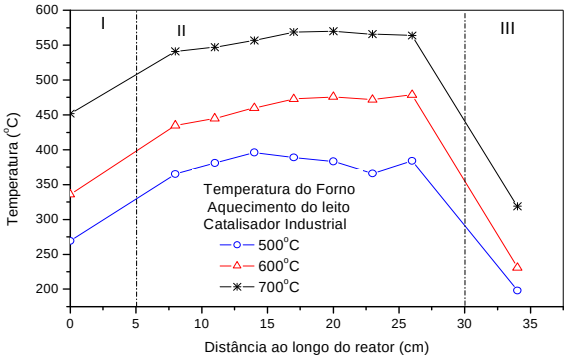

Figura 3. Perfis de temperatura em regime permanente sem reação química para as seções I, II e III do reator.

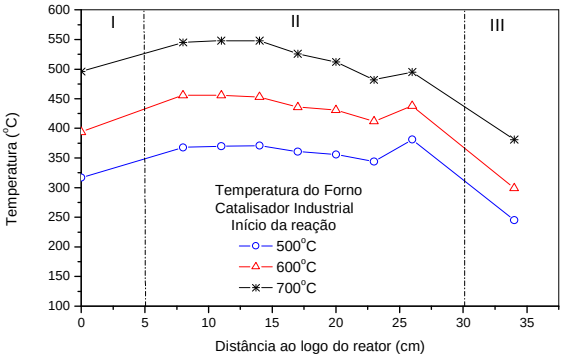

Figura 4. Perfis de temperatura no início da reação para as seções I, II e III do reator.

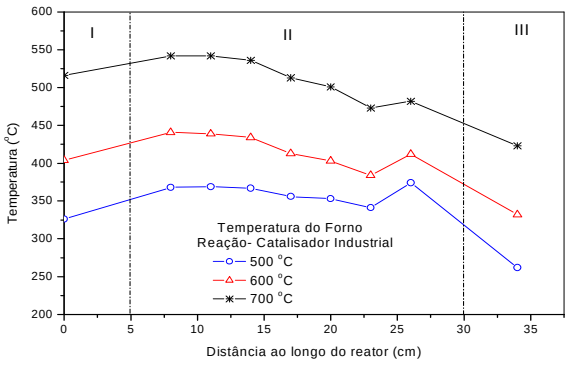

Figura 5. Perfis de temperatura em regime permanente com reação química para as seções I, II e III do reator.

Fazendo-se uma comparação das etapas (aquecimento do leito e reação química) nas seções I e III (inertes), observa-se um comportamento semelhante em relação à temperatura, sendo a mesma maior para o período com reação química como verificado entre as Figuras 3 (sem reação) e 4 ou 5 (com reação). Entretanto, na seção II onde se localiza a parte ativa do catalisador a temperatura diminui quando ocorre a reação como pode-se observar comparando a Figura 3 e as Figuras 4 e 5 (principalmente em torno de 25 cm). Este fato pode ser explicado levando em conta que a energia fornecida pelo forno elétrico não foi suficiente para suprir as necessidades energéticas impostas pelo caráter endotérmico da reação. Nota-se também que com o aumento da temperatura de reação, a influência da reação química no perfil de temperatura torna-se mais acentuado. Isto deve-se ao fato da reação passar a absorver mais calor. Fazendo-se uma comparação entre as duas vazões utilizadas, constata-se que quanto menor a densidade fluxo mássico maior o tempo de residência dos reagentes dentro do reator, proporcionando uma maior conversão, conforme pode-se constatar comparando-se as Figuras 6 e 7.

Para uma densidade de fluxo mássico de 0,2 kg/m^2.s, (Figura 5), as conversões de metano obtidas foram de 54% (500°C), 66% (600°C) e 81% (700°C). Com o aumento do fluxo mássico para 0,5 kg/m^2.s, Figura 6, as conversões foram de 39 % (500°C), 47% (600°C) e 60% (700°C). Efetuando-se a diferença entre as conversões para uma mesma temperatura obtém-se: 15% (500°C), 19% (600°C), 21% (500°C), comprovando que a diferença percentual entre as conversões de metano, obtidas na mesma temperatura, mas em vazões diferentes, aumenta conforme eleva-se a temperatura.

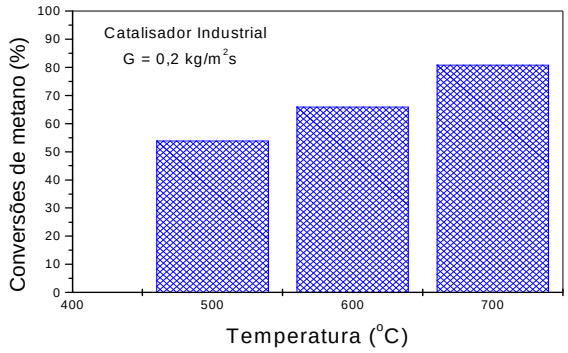

Figura 6. Conversões de Metano (0,2 kg/m^{2}s).

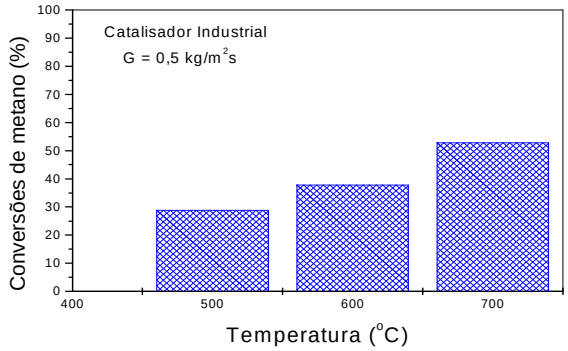

Figura 7. Conversões de Metano (0,5 kg/m^{2}s).

Conclusão

De acordo com o objetivo proposto e com as discussões feitas pode-se concluir que:

A conversão é diretamente afetada pela vazão. No entanto, a temperatura do leito apresenta-se insensível a variação da vazão, na faixa de condições exploradas.

A conversão diminui com o aumento da vazão e com um decréscimo da temperatura do forno.

A temperatura diminui ao longo do leito catalítico em função do caráter endotérmico da reação.

As perdas de calor nas extremidades do reator são significativas impondo um decréscimo na temperatura do leito.

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da UEM pelo suporte técnico e apoio constante.

Referências

ARMOR, J.N. The multiple roles for catalysis in the production of H_2. *Appl. Cat. A: General*, Amsterdam, v. 176, p. 159-176, 1999.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. *Catalytic steam reforming*. 2. ed., Berlin: Springer-Verlag, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Production of synthesis gas. *Cat. Today*, Amsterdam, v. 18, p. 305-324, 1993a.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; HANSEN, B.J.H. CO_2-reforming of methane over transition metals. *J. Cat.*, New York, v. 89, p. 279-288, 1993b.

JORGE, L.M.M. *Estudo experimental e modelagem matemática de reator catalítico de leito fixo: transferência de calor em sistemas sem e com reação de reforma a vapor de metano*. 1998. Tese (Doutorado)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

Received on August 08, 2005.
Accepted on December 13, 2005.