



ANÁLISE DE TECNOLOGIAS ATUALMENTE DISPONÍVEIS PARA A OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO GÁS NATURAL

Tatiana Magalhães Gerosa¹, Patricia H.L.S. Matai²

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Gas Expo and Conference 2006*.

Resumo

O gás natural é (GN) um recurso finito e classificado como uma mistura de hidrocarbonetos, ou seja, é constituído em sua maior dos elementos hidrogênio e carbono. Apresenta frações dos compostos metano, etano, propano, butano e outros compostos mais pesados conhecidos também como líquidos do gás natural. Reconhecendo a importância do gás de síntese obtido a partir do GN este trabalho tem como finalidade apresentar e comparar os processos e tecnologias atualmente utilizados na indústria e os respectivos detentores de suas patentes. O metano constitui a maior fração (85-95%) do GN, sendo também a principal fonte de obtenção do gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, normalmente na razão 3:1. As atuais tecnologias de produção do gás de síntese englobam a reforma a vapor do metano (*Steam Methane Reforming SMR*), a oxidação parcial do metano (*Partial Oxidation of Methane – POX*), e reforma autotérmica (*Autothermal Reforming – ATR*). A evolução das tecnologias de obtenção do gás de síntese ocorreu durante a 2ª Guerra Mundial devido ao desenvolvimento do processo Fischer-Tropsch (FT), utilizado para obter combustíveis sintéticos a partir da gaseificação do carvão. Porém com o passar dos anos, o processo FT tornou-se inviável devido a grande oferta de petróleo. O gás de síntese perdeu então o seu lugar de destaque, o que não significou sua morte e sim o nascer de novas formas de utilização. Graças ao desenvolvimento industrial, o gás de síntese tornou-se fonte de matéria prima para a produção de metanol e amônia e dos seus derivados.

Abstract

Natural gas is (NG) a finite and classified resource as a mixture of hydrocarbons, that is, it is consisted mainly hydrogen and carbon elements. It presents methane fractions, ethane, propane, butane and other heavy elements also known as liquid of the NG. Recognizing the importance of the synthesis gas got from NG this work has the purpose to present and compare the processes and technologies currently used in the industry and its respective owner of patents. The methane constitutes the largest fraction (85-95%) of NG, being also the main source of attainment of the synthesis gas, a hydrogen mixture and carbon monoxide, normally in the reason and 3:1. The current technologies of production of the synthesis gas including: steam methane reforming (SMR), partial oxidation of the methane (POX) and autothermal reforming (ATR). The evolution of the technologies of attainment of the synthesis gas occurred during World War II with the development of the Fischer-Tropsch process (FT), used to get synthetic fuels from the gasification of the coal. However, after years, the FT process turned unavailable due to the great one offers of oil. The synthesis gas lost then its place of prominence, what it did not mean its death and but rising of new forms of use. Due to the industrial development, the synthesis gas became substance source others routes for the production of methanol and ammonia and its derivatives.

¹ Engenheira de Automação e Controle – Universidade de São Paulo, Instituto de Eletrotécnica e Energia – aluna do Programa de Pós Graduação em Energia (PIPGE)

² PHD, Bacharel em Química - Universidade de São Paulo, Escola Politécnica e Instituto de Eletrotécnica e Energia - docente

1. Introdução

A síntese de hidrocarbonetos a partir da hidrogenação do monóxido de carbono (CO) foi descoberta em 1902 por Sabatier e Sanderens, que obtiveram o metano (CH_4) através da passagem de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) por catalisadores a base de níquel, ferro e cobalto. A reação mostrou ser reversível, ou seja, passando-se o metano pelo catalisador de níquel obtém-se a mistura gasosa de H_2 e CO. O catalisador a base de níquel mostrou-se como o mais indicado. Neste mesmo período, segunda década de 1900, foi realizada a primeira produção comercial de hidrogênio a partir do gás de síntese, este último obtido através da reforma a vapor do metano. Desde 1980, a maior parte do gás de síntese produzido provém do metano contido no gás natural (Ullmann's, 1994).

O gás de síntese é uma mistura composta pelo gás hidrogênio e monóxido de carbono. A razão entre estes componentes varia de acordo com o processo de obtenção considerado e com a matéria da qual se origina o metano. Neste será dado enfoque aos processos que utilizem como matéria prima o metano proveniente do GN. Em nenhum processo de obtenção do gás de síntese, o rendimento é de 100%, podendo-se encontrar pequenas parcelas de metano não reagido, dióxido de carbono (CO_2) vapor de água, pois em muitos processos trabalha-se com excesso deste reagente.

Atualmente, o gás de síntese destaca-se na manufatura de amônia e metanol e também para a síntese de hidrocarbonetos via processos de Fischer-Tropsch, a obtenção de H_2 , que de acordo com seu grau de purificação pode ser utilizado em diversos setores industriais, entre outros usos conforme mostrado na Figura 1.

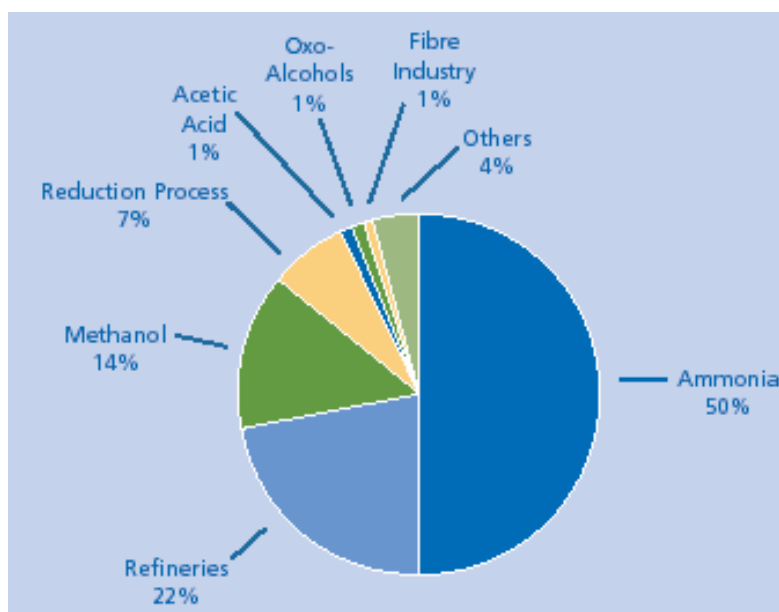


Figura 1. Usos do gás de síntese (Fonte: Lurgi S.A, 2006)

O principal processo industrial de produção de gás de síntese é a reforma catalítica do metano com vapor de água, sendo a tecnologia mais antiga e mais largamente usada. Porém é um processo de alto custo industrial por ser endotérmico requerendo altas temperaturas que levam à desativação do catalisador por deposição de carbono em sua superfície (formação de coque).

Outros processos para obtenção do gás de síntese são: oxidação parcial do metano – *Partial Oxidation* – (POX), no qual o catalisador de níquel (leito fixo) não é utilizado e o gás de entrada não necessita estar tão limpo quanto no SMR; o POX catalítico, necessitando de uma matéria prima tão limpa quanto a utilizada para o SMR. Ambos os processos utilizam ou oxigênio (O_2) ou ar como reagente e ambos podem ser a etapa sequencial do SMR, garantido uma menor quantidade de metano residual. O fato de os processos, tanto o catalítico, como o não catalítico utilizarem O_2 faz com que ocorra uma combustão espontânea o que torna o processo exotérmico. Quando a intenção é a produção de amônia a partir do gás de síntese, utiliza-se o ar como reagente, pois há a presença de nitrogênio um dos componentes da amônia.

Um processo é classificado como auto-térmico quando o seu “saldo” de energia é nulo ou positivo. Na fabricação de gás de síntese, são comumente chamados de auto-térmicos processos que apresentem as seguintes variações: 1º Reformador – SMR e 2º Reformador POX catalítica; 1º Reformador – SMR e 2º Reformador – POX não catalítica; ou somente o POX em qualquer uma de suas variações.

2. Tecnologias Disponíveis

Serão apresentadas de forma descritiva as principais tecnologias atualmente disponíveis para a obtenção do gás de síntese, bem como dos produtos finais que deste podem ser obtidos. Quando fornecido pelo detentor da tecnologia, será apresentada também a relação estequiométrica dos produtos e/ou reagentes. As informações foram obtidas do *Gas Processes 2002* da *Hydrocarbon Processing* e dos sites e informações das empresas detentoras dos processos, compilados e adaptados para este trabalho.

2.1. Processo CRG – Pré-reforma, empobrecimento e metanização

Licenciados pela Davy Process Technology. O catalisador utilizado é licenciado pela Syntex.

Aplicação: reforma adiabática a vapor de hidrocarbonetos. Pode ser utilizado no empobrecimento do GN (nas plantas de gás natural liquefeito) como um pré-reformador adiabático ou na metanização de correntes ricas em hidrogênio e monóxido de carbono na manufatura de gás de síntese.

Matéria Prima: GN e hidrocarbonetos mais pesados variando desde o gás liquefeito de petróleo (GLP) até a nafta.

Processo: utiliza-se leito catalítico fixo com catalisador de níquel, onde ocorre, na presença de vapor, a conversão das correntes de hidrocarbonetos em uma resultante de produtos que contém somente CH_4 junto com H_2 , CO_2 , CO , e vapor não reagido (H_2O). Esta corrente pode ser exportada como produto ou utilizada como carga para processamento em fornos aquecidos de reforma convencional, ou ainda, como carga para re-processamento pelo próprio processo CRG quando se deseja enriquecer a corrente de metano. O processo permite uma economia na unidade primária de reforma resultante da redução de energia no forno de reforma. Como há possibilidade do aumento das temperaturas no pré-aquecimento, e a transferência de energia radiante para a seção de convecção da unidade primária de reforma, pode minimizar a produção involuntária de vapor.

Condições de operação: A temperatura varia numa faixa entre 250-650°C e a pressão acima de 75bar.

2.2. Processo Syngas ATR

Licenciado por Haldor Topsoe A/S

Aplicação: produção de gás de síntese rico em monóxido de carbono.

Produtos: CO e H_2 puros ou gás de síntese para a produção de metanol, combustíveis sintéticos, na síntese de oxo-compostos ou amônia. Produção em larga escala de gás de síntese para as plantas de *Gas-to-Liquids* (GTL).

Matéria Prima: GN, GLP ou nafta petroquímica.

Reagentes: além dos hidrocarbonetos temos o O_2 que pode ser puro, ar ou ar enriquecido com O_2 . O CO_2 pode ser proveniente de outras unidades ou o próprio gás de reciclo e tem como finalidade ajustar a composição do gás de síntese.

Processo: combinação de oxidação parcial com a reforma a vapor adiabática, utilizando um leito catalítico fixo de níquel. A unidade consiste em um pré-aquecedor da carga, dessulfurização, unidade opcional de pré-reforma, um reator de reforma dotado de queimador, câmara de combustão e leito catalítico, seção de recuperação de calor e, quando necessário, uma seção de purificação de gás (para, por exemplo, a remoção de CO_2).

Condição de operação: a temperatura de saída do reator varia numa faixa de 950-1050° e a pressão no reator varia entre 20-70bar.

Relações estequiométricas: razão de entrada $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ de 0,2-1,5 e CO_2/CH_4 de 0,0-2,0 são utilizadas para se obter gás de síntese com razão de H_2/CO de 0,8-2,5.

2.3. Processo Syngas Autothermal

Licenciado por Howe-Baker Engineers, Ltd.

Aplicação: produção de monóxido de carbono e hidrogênio para uso na indústria petroquímica. Ideal para a síntese de oxo-álcoois e de metanol.

Produtos: gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogênio. O gás de síntese pode ser utilizado diretamente na obtenção de produtos químicos ou pode ser processado fornecendo monóxido de carbono e hidrogênio com altos teores de pureza.

Processo: a carga de gás natural é pré-aquecida e então dessulfurizada em um sistema convencional de hidrotratamento na presença de óxido de zinco. Adiciona-se se vapor à corrente dessulfurizada. Nesta etapa, pode-se utilizar (opcional) o reciclo de dióxido de carbono. A mistura é enviada a uma unidade de reforma auto-térmica (vaso com revestimento refratário) que contém catalisador e é dotada de queimador localizado nas proximidades do topo do vaso. A mistura é então queimada na presença de oxigênio e passa através de um leito catalítico onde ocorrem as reações de reforma. O gás sai a 926°C a 1037°C, dependendo das especificações finais desejadas para a corrente gasosa. Esta é resfriada e passada através de uma unidade de remoção de CO_2 . A corrente resfriada resultante é composta de

CO e H₂ e pequenas quantidades de CO₂ pode ter uso como gás de síntese ou então, através da reforma criogênica, obter-se CO e H₂ com alto grau de pureza.

O CO₂ pode ser reciclado para que se faça um ajuste na relação monóxido de CO₂/H₂.

Relação estequiométrica: para a carga de gás natural a razão ótima de CO₂/H₂ está entre 1,6 e 2,7.

2.4. Processo SMR avançado

Licenciado por Haldor Topsoe A/S

Aplicação: produção de gás de síntese rico em monóxido de carbono.

Produto: monóxido de carbono e hidrogênio puros ou misturas de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) utilizados para a produção de ácido acético, oxo-álcoois, isocianatos e outros petroquímicos.

Matéria prima: GNL, GLP ou nafta petroquímica.

Processo: A tecnologia Topsoe possibilita a operação em baixas relações de vapor e carbono, saídas do reformador com altas temperaturas e elevado fluxo de calor. Quando se utilizar hidrocarbonetos mais pesados que o GN, torna-se necessário a utilização de uma unidade de pré-reforma conectada ao reator tubular. Gás carbônico importado de outras unidades e/ou gás carbônico de reciclo são utilizados na produção de gás de síntese rico em monóxido de carbono.

Condição de operação e relação estequiométrica: o gás de síntese rico em CO₂ é obtido através de cargas de H₂O/CH₄ na razão de 1,5 a 2,0 com CO₂ de reciclo e/ou CO₂ de outras unidades. Isto resulta na razão H₂/CO abaixo de 1,8 nas condições de saída do reformador a uma temperatura acerca de 950° C. Relações mais baixas entre H₂/CO podem ser obtidas através da reforma de gás carbônico através do processo SPARG ou utilizando-se um catalisador de reforma de metal nobre com elevada atividade. A unidade consiste de dessulfurização da carga, pré-reforma e reforma em reator tubular, recuperação e reciclo de gás carbônico e purificação final. A purificação de gás de síntese em membranas ou caixa fria depende das especificações finais requeridas para o gás de síntese produzido.

2.5. Processo de reforma a vapor do metano

Licenciado pela Uhde GmbH

Aplicação: produção de hidrogênio e/ou gás de síntese rico em hidrogênio e monóxido de carbono.

Produtos: gás de síntese para a produção de H₂, amônia, combustíveis sintéticos obtidos pelo processo FT, oxo-compostos e/ou metanol.

Matéria prima: GN, gás de refinaria, nafta leve e GLP

Processo: através da alta temperatura de reação do metano ou dos hidrocarbonetos leves sobre catalisador de níquel produz-se hidrogênio e monóxido de carbono. A reforma ocorre em tubos empacotados com catalisador colocados verticalmente em uma unidade de reforma a vapor.

Condição de operação: As temperaturas de descarga são da ordem de 740 a 959° C e as pressões vão até 50bar. A larga faixa de temperaturas dá versatilidade ao reformador.

2.6. Processo Gas-To-Liquids – Davy Process Technology

Licenciado pela Davy Process Technology

Aplicação: na produção de um produto cru bombeável isento de enxofre.

Produtos: produtos parafínicos e hidrocarbonetos líquidos isentos de enxofre.

Matéria prima: GN (inclusive com altos teores de CO₂).

Processo: o GN é pré-aquecido com o objetivo de remover-se o enxofre (utiliza-se tecnologia convencional de dessulfurização). Adiciona-se vapor e gases de reciclo à carga aquecida. Esta mistura gasosa é enviada a unidade de pré-reforma (CRG). A adição de vapor seguida por aquecimento é completada antes que a mistura de gases passe para a unidade compacta de reforma. Esta unidade compacta é um reator multi-tubular operando em contracorrente, o qual, na presença de catalisador de níquel, produz uma mistura de óxidos de carbono e hidrogênio. O aquecimento para esta reação endotérmica é fornecido por uma queima externa do excesso de hidrogênio produzido no processo. O gás que deixa a unidade de reforma é resfriado gerando vapor suficiente para satisfazer as necessidades de aquecimento. O excesso de condensado é então removido. O gás de síntese seco obtido é comprimido e passa por separação em membranas nas quais, o excedente de hidrogênio é recuperado e reutilizado como combustível. O produto não separado em membrana é enviado à seção de conversão na qual o gás de síntese é convertido em produtos parafínicos utilizando-se catalisador de cobalto. O gás de síntese não convertido é reciclado e enviado como carga para a unidade compacta de reforma. Os produtos parafínicos oriundos da seção de conversão podem passar por hidrocrackeamento de modo a gerar uma corrente bombeável. Por ser uma unidade compacta é ideal para instalações *offshore*, nas quais existem restrições de peso e de espaço.

2.7. Processo Gas-To-Liquids - Syntroleum

Licenciado pela Syntroleum Corporation

Aplicação: na produção de combustíveis sintéticos ultralimpas.

Produtos: GLP, querosene e nafta isentos de enxofre, aromáticos e/ou metais pesados.

Matéria prima: GN

Processo: utiliza-se ar na produção do gás de síntese. Ar, vapor e gás natural são misturados e reagem em uma unidade de reforma auto-térmica. O gás de síntese produzido tem uma relação H_2/CO de 2:1. O catalisador utilizado é de cobalto. O CO obtido é hidrogenado a hidrocarbonetos sintéticos. O gás de síntese não reagido é utilizado como combustível para turbinas, aquecedores e outros equipamentos. As correntes dos crus gerados são refinadas de modo a se obter os combustíveis ultralimpas. Comparando-se o processo com os processos convencionais de refino de petróleo, o processo em estudo é menos severo, consome menos hidrogênio, as temperaturas e pressões são menores e o catalisador tem a sua vida útil aumentada, devido à ausência de enxofre, metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos. O processo é adequado para instalações *onshore* e *offshore*.

4. Análise comparativa dos processos

Conforme pode ser visto na descrição dos processos, diversas são suas aplicações, pois tudo relaciona-se de acordo com a utilização final a ser dada ao gás de síntese obtido. Alguns dos processos apresentados podem ser considerados flexíveis tanto no quesito matéria prima quanto produto final, o que os torna mais atraente. Com o intuito de realizar esta comparação de forma rápida e precisa elaborou-se a Tabela 1.

Tabela 1. Comparação entre os processos de obtenção do gás de síntese

Processos	CRG	<i>Syngas</i> ATR	<i>Syngas</i> <i>Autothermal</i>	SMR avançado	Reforma a vapor do metano	GTL Davy Process Technology	GTL Syntroleum
Dados							
Matéria Prima de Entrada	GN; GLP a nafta	GN GLP Nafta	GN	GN GLP Nafta	GN, GLP. Gás refinaria; Nafta leve	GN (inclusive com alto teor de CO_2)	GN
Aplicação	Empobrecimento do GN; Metanização	Gás de síntese rico em CO	CO e H_2 uso petroquímico: Oxo-alcoois metanol	Gás de síntese rico em CO	H_2 ; Gás de síntese rico em H_2/CO	Hidrocarboneto líquido isento de enxofre	Produção de combustível sintético ultralimpo
Processo	Reforma adiabática; Leito catalítico fixo de níquel Reforma a vapor	Combinação de reforma a vapor e oxidação parcial; Leito catalítico fixo de níquel	Dessulfurização Hidrotratamento; Reforma Autotérmica; Reforma Criogênica; Leito Catalítico de Níquel	Reforma a vapor; CO_2 de reciclo diminui a razão H_2/CO ;	Reforma a vapor Catalisador de Níquel	Dessulfurização Processo CRG Catalisador de níquel Reforma a vapor Remoção de Condensado Separação por membranas	GLP, querosene e nafta isentos de enxofre, aromático e metais pesados
Produto	Corrente gasosa: CH_4 , CO, CO_2 , H_2 e H_2O	CO e H_2 puro; gás de síntese: GTL, NH_3 , metanol e oxo-compostos	Gás de Síntese contendo CO e H_2	CO e H_2 puros; Gás de síntese: Ácido acético; oxo-alcoois Isocianato	Gás de Síntese: H_2 , NH_3 , Metanol, Combustíveis Sintéticos (FT); Oxo-compostos	Produtos parafínicos Hidrocarbonetos líquidos isento de enxofre	Ar para produção de gás de síntese. Hidrogenação do CO Refino dos produtos gerados

Condição de Operação	T = 250-650°C P > 70bar	Ts = 905-1050°C P = 20-70bar	Ts = 926-1037°C	Ts ≈ 950°C	T = 740-959° P ≤ 50bar	Não informado	Não informado
Relação Estequiométrica	Não informado	H ₂ O/CH ₄ 0,2-1,5 CO ₂ /CH ₄ 0,0-2,0 H ₂ /CO 0,8-2,5	H ₂ /CO 1,6-2,7	H ₂ O/CH ₄ 1,5-2,0 H ₂ /CO >1,8 com CO ₂ de reciclo	Não informado	Não informado	H ₂ /CO 2:1

5. Conclusão

Dentre os processos apresentados destacam-se os que apresentam maior flexibilidade de matéria prima, um fator limitante ao funcionamento de qualquer planta industrial já que esta se vincula não somente às leis de mercado como também ao fato de os recursos naturais serem finitos. O processo CRG da Davy Process Technology merece destaque, pois utiliza uma grande gama de matérias primas para a obtenção de gás de síntese. O processo de reforma a vapor do metano da empresa Uhde GmbH é um dos mais versáteis tanto quanto a matéria prima, quanto produtos finais que a partir do gás de síntese produzido podem ser obtidos. Para finalizar, em termos da rota GTL, o processo da Syntroleum é o ideal devido a sua flexibilidade de produtos que podem ser obtidos a partir do gás natural. Nesta análise final foram somente consideradas as entradas e saídas do processo, pois nem todos os detentores de tecnologia forneceram todos os dados de seus processos.

6. Referências

- SANTOS, E. M. Gás Natural: estratégias para uma energia nova no Brasil, São Paulo: Anablume, Fapesp, Petrobrás/2002
- SHELDON, R.A. Chemicals from synthesis gas, Venray, 1982
- Hydrocarbon processing, Gas Processes 2002, Maio 2002.
- TINDALL, B. M.; CREWS, M. A. Alternative Technologies to steam-methane reforming. Hydrocarbon Processing, Novembro, 1995.
- CHRISTENSEN, T. S.; PRIMDAHL, I. I. Improve Syngas Production using Autothermal Reforming, Hydrocarbon processing, Março, 1994.
- ERNST, W. S. Push Syngas Production Limits, Hydrocarbon Processing, Março 2000.
- Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, volume A2 – Ammonia; 1994
- LURGI AG, site acessado em 10/03/2006 www.lurgi.com;
- DAVY PROCESS TECHNOLOGY, site acessado em 15/03/2006 www.davytech.com
- SYNTROLEUM COMPANY, site acessado em 16/03/2006 www.syntroleum.com