



**VI CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA**  
**VI NATIONAL CONGRESS OF MECHANICAL ENGINEERING**  
**18 a 21 de agosto de 2010 – Campina Grande – Paraíba - Brasil**  
*August 18 – 21, 2010 – Campina Grande – Paraíba – Brazil*

## **ANÁLISE EXERGÉTICA DA REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO COM COGERAÇÃO**

**Lourenço Gobira Alves, lgobira@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Silvia Azucena de Nebra, sanebra@sigmanet.com.br<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> SENAI/CIMATEC – Av. Orlando Gomes 1845, Salvador – BA CEP: 41650 – 010

<sup>2</sup> UNICAMP - Faculdade de Engenharia Mecânica / Departamento de Energia, CP 6122 - Campinas – SP CEP: 13.083-970

**Resumo:** Este trabalho faz uma análise exergética da reforma autotérmica do metano, ATR, para produzir hidrogênio com uma turbina a gás acoplada para produzir a energia elétrica necessária para o processo. É proposta cogeração com turbina a gás movida com síntese gerado no reformador. Este sistema contempla a possibilidade de produzir excedentes de eletricidade para venda. A relação entre  $\text{CH}_4$  :  $\text{H}_2\text{O}$  :  $\text{O}_2$  dentro do reformador determina o comportamento da reação de reforma pode ser endotérmica, exotérmica ou neutra termicamente. As principais etapas do processo são: reação de reforma, reação de *shift* e purificação do hidrogênio. O hidrogênio que sai do processo tem pureza de 99,999% (em massa) e pode ser usado para fins que requerem alto grau de pureza, como células a combustíveis. O gás de síntese contendo  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}$  residual é formado dentro do reformador. As composições das diversas reações que ocorrem processo ATR foram determinadas com base no balanço material e no equilíbrio químico termodinâmico. Após a reforma, a reação de *shift* aumenta a quantidade de  $\text{H}_2$  convertendo  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . O processo de purificação do  $\text{H}_2$  ocorre em duas etapas: absorção e adsorção. A absorção em Dietanolamina foi usada para separar o  $\text{CO}_2$  da corrente gasosa. Este  $\text{CO}_2$ , é um subproduto do processo e pode ser vendido separadamente. Peneiras moleculares são usadas para purificar o  $\text{H}_2$  eliminado da corrente gasosa todos os demais componentes que resultaram das etapas de reação.

**Palavras-chave:** *Hydrogen Production, Exergy; Natural Gas, Autothermal Reforming*

### **1. INTRODUÇÃO**

A disponibilidade, cada vez maior, do gás natural no Brasil abre espaço para sua utilização em diversos campos da economia. A maior utilização do hidrogênio é nas refinarias para hidrodessulfurização de combustíveis. No setor industrial sua maior aplicação é como combustível, tanto em plantas industriais quanto para a geração de eletricidade. Os setores comercial, doméstico e veicular ainda respondem por uma pequena parcela, que tem crescido e será significativa nos próximos anos (CTPETRO 2001).

Recentemente o hidrogênio vem tendo aplicação crescente para propulsão veicular e também para geração de eletricidade onde uso em células a combustível tem experimentado avanços promissores. As células a combustível têm alta eficiência, superior aos demais meios de produção elétrica, porém demandam sistemas grandes de baixa potência por volume de equipamento. Com o desenvolvimento das células a combustível o uso do hidrogênio deverá ser intensificado, principalmente para pequenos consumidores, como residências, veículos e pequenas instalações elétricas (Kothari et. al, 2004).

Por razões econômicas e pela farta disponibilidade de insumos a reforma a vapor do metano, SMR, é o meio mais usado para a produção de hidrogênio. Mesmo aplicações que exigem alta pureza do hidrogênio, e que antes era atendida apenas pela hidrólise da água, processo intensivo em energia elétrica, agora são supridas através da SMR que através da adsorção atingem purezas da ordem de 99,999%, em massa, (Yang, 1997, e Ruthven, 1984).

A reforma autotérmica do metano, ATR, é um avanço em relação a SMR. A principal diferença entre a reforma a vapor e a reforma autotérmica é que a reforma autotérmica promove a reação entre o metano e o oxigênio dentro do leito do reformador onde ocorre a reforma. Esta reação libera a energia necessária para que ocorra a reação entre o metano e o vapor e a mesma é imediatamente transferida aos reagentes sem a barreira de uma parede de troca de calor.

Este trabalho é parte de um trabalho maior que faz a análise exergoeconômica da produção de hidrogênio (Alves 2007). Neste trabalho será descrita a simulação do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do metano, ATR, com uma turbina acoplada ao processo para produzir a energia elétrica necessária ao processo. A ATR resulta da busca de melhoria no processo de reforma, diminuindo a irreversibilidade da combustão e a importância da câmara de combustão como fonte de calor para promover a reforma.

## 2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Semelhante a reforma a vapor, a ATR compreende basicamente três etapas sucessivas: a reforma, a reação de *Shift*, e a purificação do hidrogênio. Foram usadas as hipóteses de equilíbrio químico para as reações de *Shift*, de absorção e de adsorção. Todo o gás de purga, oriundo da adsorção, foi direcionado para a câmara de combustão, onde este gás, que contém quantidade significativa de  $H_2$ , é queimado.

Oxigênio é injetado no reformador para que, sua reação com o metano, libere a energia necessária para promover a reforma. Para tanto uma unidade auxiliar de separação de oxigênio, que funciona em ciclo padrão Skarstrom de adsorção por variação de pressão, fornece o oxigênio consumido no reformador durante a reforma. A Figura 1 traz uma representação esquemática deste processo.

A turbina a gás foi concebida para funcionar movimentada por gás metano ou por gás de síntese. O gás de síntese tem poder calorífico baixo, principalmente comparado ao metano. Em ambos os casos os gases que saem da turbina são direcionados para a câmara de combustão. Os gases exauridos pela turbina possuem grande quantidade de oxigênio além de estarem quentes, estas duas características fazem com que ele ajude no funcionamento da câmara de combustão do reformador, que opera recebendo ainda ar suplementar e, como combustível, o gás de purga.

As condições de admissão do metano, da água e do ar são: metano a 4 atm e temperatura ambiente, ar e água entram nas condições ambientes. Além das entradas materiais o processo também necessita de energia elétrica para acionamento dos equipamentos auxiliares, como bombas e compressores.

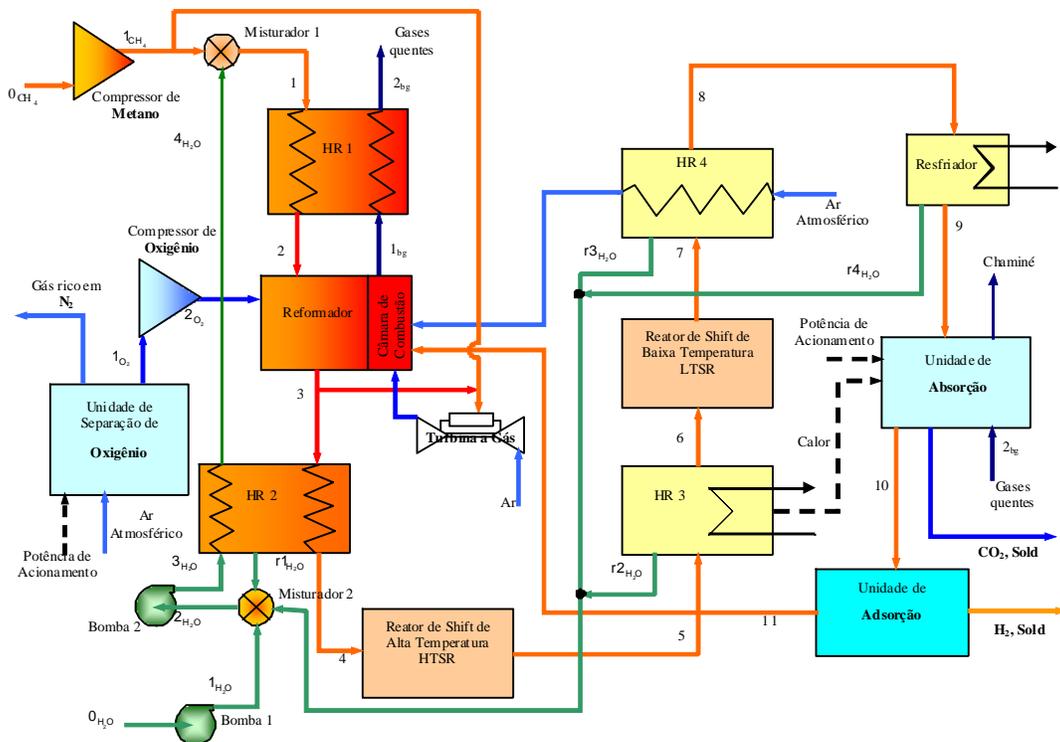
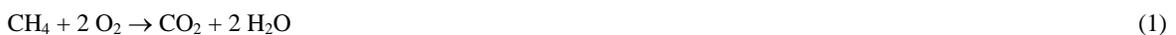


Figura 1 – Representação esquemática do processo de reforma autotérmica

### 2.1. Reforma Autotérmica

Já misturados, o vapor, metano e oxigênio entram no reformador que é composto por um leito fixo, impregnado de catalisador a base de Níquel. A mistura é pré-aquecida no HR1.

A reforma autotérmica compreende basicamente três reações:



A reação (1) é exotérmica e tem a função de liberar energia para que as reações posteriores, globalmente endotérmicas, possam ocorrer.

O conjunto de reações que compõem a reforma autotérmica podem ter saldo energético neutro, ser endotérmico ou exotérmico. A relação entre o metano que entra na reação e o oxigênio é determinante no comportamento destas reações

e no saldo energético. Foi adotada endotérmica, pois, ao final da etapa de purificação do hidrogênio existe um fluxo de gás de purga que não é mais aproveitado na produção de hidrogênio. Desta forma aproveita-se o gás de purga, mas não é necessário queimar metano na câmara de combustão. Apesar da reforma ser endotérmica o processo como todo é termicamente neutro já que o gás de purga foi gerado ao longo do processo.

A reação de reforma foi formulada com a hipótese de equilíbrio químico entre as espécies na temperatura de 950 °C. O reformador é composto por um leito fixo e aquecido, onde o gás entra em contato com o catalisador, à base de Níquel, em alta temperatura. A composição química foi determinada através de equilíbrio químico.



Em conjunto com o reformador atuam dois trocadores de calor, HR1 e HR2, conforme pode ser visto na Figura 1. Estes trocadores têm a função de pré aquecer os gases antes de entrar no reformador, HR1, e posteriormente aproveitar a energia contida nos gases, que saem do reformador muito quentes, para gerar vapor superaquecido, HR2.

## 2.2. Fornecimento de Oxigênio

A unidade de produção de oxigênio é uma unidade de adsorção que separa o O<sub>2</sub> do ar atmosférico. O funcionamento da planta foi admitido que seja de acordo com o ciclo Skarstrom e o consumo de potência, temperatura de trabalho e fator de recuperação foram calculados de acordo com Mendes et al. (2001).

## 2.3. Reação de Shift

A reação de Shift ocorre em duas etapas sucessivas em reatores de leito fixo com catalisadores de ferro. Esta reação tem por objetivo fazer reagir o monóxido de carbono existente no gás de síntese com o vapor de água gerando mais hidrogênio. O calor liberado na reação faz a corrente gasosa esquentar significativamente mais no primeiro reator do que no segundo, onde a quantidade de CO já é pequena.

Devido a este comportamento, o primeiro reator de Shift é denominado de Reator de Shift de Alta Temperatura e o segundo de Reator de Shift de Baixa Temperatura.

## 2.4. Unidade de Absorção

Na unidade de absorção, o CO<sub>2</sub> é retirado da corrente gasosa, aumentando a concentração de H<sub>2</sub> e gerando CO<sub>2</sub> como um subproduto importante que pode ser vendido.

A quantidade de gases que saem da câmara de combustão do reformador é significativamente menor do que na sistema SMR. Por isto estes gases não suprem a demanda de calor da unidade de absorção. Para atender esta demanda, o trocador HR3 foi deslocado para dentro desta unidade fornecendo calor para aquecer o absorvente. O absorvente, então, sai da coluna de absorção e passa por três trocadores de calor (no SMR eram dois) e alcança a temperatura em torno de 60°C na entrada da coluna de dessorção. Esta modificação pode ser vista na figura 2.

Para esta temperatura de dessorção foi usada a pressão de 40 kPa na coluna. Foram usadas as correlações de Kent & Eisenberg (1976), posteriormente modificada por Park et al (2002).

## 2.5. Unidade de Adsorção

Na última fase da produção, a adsorção cumpre a segunda etapa da purificação necessária ao hidrogênio para que ele possa ser encaminhado ao consumidor final. Nesta unidade um sistema bem controlado de válvulas reguladoras de pressão e vazão aliadas ao conjunto de leitos adsorventes controlam o ciclo de adsorção / regeneração. Este ciclo divide a corrente gasosa em duas partes, uma delas é o hidrogênio puro e a outra é o gás de purga, que é encaminhado à câmara de combustão.

Foram mantidas aqui as mesmas hipóteses usadas na simulação SMR. Portanto será considerado que o H<sub>2</sub> sai com pureza de 99,999% a 40°C e 1200 kPa, o gás de purga sai a 101 kPa e 40°C e é encaminhado à câmara de combustão. O fator de recuperação foi mantido em 82%. Também foi admitido regime permanente como uma boa aproximação para o processo de adsorção.

Após a adsorção, o hidrogênio puro é enviado para venda, sendo que parte deste hidrogênio passa pelo leito de adsorção em sentido contrário para promover a regeneração do mesmo. O fluxo de gás de purga, que contém CO e H<sub>2</sub>, possui um PCI calculado em 32382 kJ/kg. Este gás é então enviado para a câmara de combustão para auxiliar o processo de reforma.

Os parâmetros de temperatura, pressão e vazão ao longo do processo bem como as exergias foram calculados com relação a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador. Os valores calculados são mostrados a seguir na tabela 1.

Na seqüência, a Tabela 2 traz a composição molar dos principais fluxos compreendidos entre a entrada do reformador até a saída da unidade de adsorção.

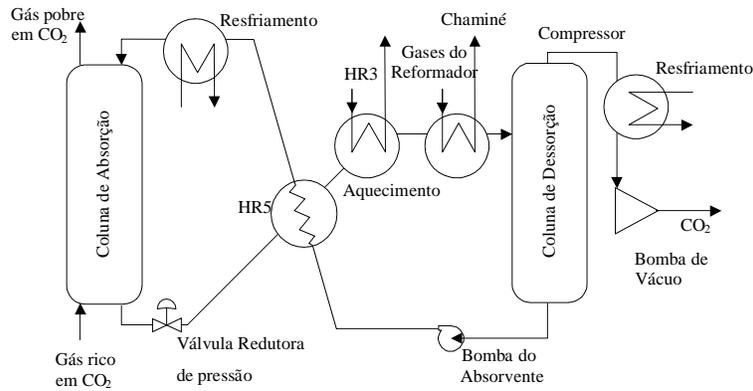


Figure 2 - Representação esquemática da unidade de absorção com Dietanolamina

Tabela 1 - Parâmetros operacionais da ATR, (0,01 kmol/s de CH<sub>4</sub> entrando no reformador)

Fluxo	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Vazão (kmol/s)
0 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	298,2	101,3	0,01343
1 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	298,3	1926	0,01343
2 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	373,2	1887	0,04
3 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	373,4	3150	0,04
4 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	1203	3000	0,04
r1 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	418,4	2109	0,02331
r2 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	370	1984	0,002329
r3 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	366,8	1867	0
r4 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	313,2	1830	0,000931
0 <sub>CH<sub>4</sub></sub>	298,2	405,3	0,01
1 <sub>CH<sub>4</sub></sub>	480,2	3000	0,01
1bg	1273	101,3	0,02069
2bg	1085	101,3	0,02069
3bg	412,2	101,3	0,02069
0ar (cc)	298,2	101,3	0,01712
1ar	3734,8	101,3	0,01712
0ar (O <sub>2</sub> Sep)	298,2	101,3	0,01515
1 <sub>O<sub>2</sub></sub>	298,2	101,3	0,003182
2 <sub>O<sub>2</sub></sub>	802,1	2856	0,003182
1	1045	2885	0,05
2	1104	2596	0,05
3	1223	2337	0,06978
4	417,3	2220	0,04647
5	538,3	2153	0,04647
6	370	2089	0,04414
7	394,8	2026	0,04414
8	367,3	1965	0,04414
9	303	1926	0,04321
10	303	1733	0,03372
11	303	101,3	0,006625
CO <sub>2</sub>	458,7	101,3	0,00949
H <sub>2</sub>	303,2	1416	0,0271

Tabela 2 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica

Fluxo	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
1	0,2000	–	–	–	0,8000	–	–
3	0,0006	0,0657	0,0767	0,3185	0,5385	–	–
4	0,0009	0,1090	0,1273	0,5284	0,2344	–	–
5	0,0009	0,0146	0,2217	0,6228	0,1399	–	–
6	0,0011	0,0162	0,2466	0,6927	0,0434	–	–
7	0,0011	0,0026	0,2602	0,7063	0,0298	–	–
8	0,0011	0,0026	0,2602	0,7063	0,0298	–	–
9	0,0011	0,0027	0,2672	0,7252	0,0038	–	–
10	0,0015	0,0036	0,0089	0,9817	0,0043	–	–
11	0,0075	0,0187	0,0458	0,9062	0,0219	–	–
Bg	–	–	0,0237	–	0,3104	0,6502	0,0157

### 3. Análise Exergética

Aplicando as considerações de ambiente de referência 25°C e 101,3 kPa, e as exergias químicas reportadas por Szargut (1988), pode-se escrever as seguintes equações:

Quando a turbina a Gás usa Gás de Síntese a exergia física do gás de síntese é maior do que a exergia do gás de exaustão da turbina. Isto leva a turbina a ter dois insumos, um físico e outro químico. A análise da turbina a gás leva a:

$$F = EX_{F,GT} - EX_{E,GT} \quad (5)$$

$$P_W = \dot{W}_{Prod} \quad (6)$$

$$F_{ch} = EX_{chF,GT} - EX_{chE,GT} \quad (7)$$

$$F_{ph} = EX_{phF,GT} - EX_{phE,GT} \quad (8)$$

Compressor de Metano:

$$F = \dot{W}_{CH_4,Comp} \quad (9)$$

$$P = EX_{1,CH_4} - EX_{0,CH_4} \quad (10)$$

Sendo  $\dot{W}_{CH_4,Comp}$  a potência de acionamento do compressor de metano.

Bomba 1 de água:

$$F = \dot{W}_{bomba,1} \quad (11)$$

$$P = EX_{1,H_2O} - EX_{0,H_2O} \quad (12)$$

Bomba 2 de água:

$$F = \dot{W}_{bomba,2} \quad (13)$$

$$P = EX_{3,H_2O} - EX_{2,H_2O} \quad (14)$$

Sendo  $\dot{W}_{bomba,1}$  e  $\dot{W}_{bomba,2}$  as potências de acionamento das bombas 1 e 2.

Trocador de calor 1 (HR1):

$$F = EX_{1,bg} - EX_{2,bg} \quad (15)$$

$$P = EX_2 - EX_1 \quad (16)$$

O balanço de exergia no trocador de calor HR2 deve considerar a extração de gás:

$$F = (Ex_3 - Ex_{F,GT}) - Ex_4 - Ex_{r1,H_2O} \quad (17)$$

$$P = Ex_{4,H_2O} - Ex_{3,H_2O} \quad (18)$$

No trocador de calor HR2 existe a possibilidade de haver condensação de água. Neste caso o fluxo de gás sofre alteração da exergia química. Isto provoca consumo, do lado quente, tanto de exergia física quanto de exergia química. Estes insumos são determinados por:

$$F_{Ph} = (Ex_{Ph3} - Ex_{PhF,GT}) - Ex_{Ph4} - Ex_{Phr1,H_2O} \quad (19)$$

$$F_{Ch} = (Ex_{Ch3} - Ex_{ChF,GT}) - Ex_{Ch4} - Ex_{Chr1,H_2O} \quad (20)$$

Trocador de calor 4 (HR4):

$$F = Ex_7 - Ex_8 - Ex_{r3,H_2O} \quad (21)$$

$$P = Ex_{2,Ar} - Ex_{1,Ar} \quad (22)$$

O Reformador é uma unidade onde ocorrem mudanças físicas e químicas. Portanto é possível definir insumo e produtos exergéticos decompostos em físico e químico. Importante observar que o reformador não tem insumo físico, somente químico. Os gases que saem da câmara de combustão têm exergia física mais alta do que os que entram, portanto esta variação é um produto exergético do reformador:

$$F_{Ch} = (Ex_{Ch,11} + Ex_{Ch1,Ar}) - Ex_{Ch1,bg} + Ex_{Ch2} + Ex_{Ch2,O_2} - Ex_{Ch3} \quad (23)$$

$$P_{Ph} = Ex_{Ph3} - Ex_{Ph2} - Ex_{Ph2,O_2} + Ex_{Ph1,bg} - Ex_{Ph2,Ar} - Ex_{Ph11} - Ex_{phE,GT} \quad (24)$$

$$P_{Ch} = Ex_{Ch3} - Ex_{Ch2} - Ex_{Ch2,O_2} \quad (25)$$

$$P_{Ph} = Ex_{Ph3} - Ex_{Ph2} - Ex_{Ph2,O_2} + Ex_{Ph1,bg} - Ex_{Ph2,Ar} - Ex_{Ph11} - Ex_{F,GT} \quad (26)$$

Unidade de Separação de O<sub>2</sub>:

$$F_{O_2, Sep} = \dot{W}_{O_2, Sep} \quad (27)$$

$$P_{O_2, Sep} = Ex_{1,O_2} \quad (28)$$

Sendo  $\dot{W}_{O_2, Sep}$  a potência consumida pela unidade.

Na Unidade de Separação de Oxigênio foi desprezada qualquer utilização que o gás rico em N<sub>2</sub> possa ter, sendo, portanto, uma descarga para a atmosfera sem qualquer uso. Aqui também é possível decompor o produto em exergia física e química:

$$P_{Ch,O_2, Sep} = Ex_{Ch1,O_2} \quad (29)$$

$$P_{Ph,O_2, Sep} = Ex_{Ph1,O_2} \quad (30)$$

Compressor de Oxigênio:

$$F_{O_2, Sep} = \dot{W}_{O_2, Comp} \quad (31)$$

$$P_{O_2, Sep} = Ex_{Ph2,O_2} - Ex_{Ph1,O_2} \quad (32)$$

Sendo  $\dot{W}_{O_2, Comp}$  a potência requerida pelo compressor de O<sub>2</sub>.

Reator de Shift de alta temperatura (HTSR):

$$F = Ex_{ch,4} - Ex_{ch,5} \quad (33)$$

$$P = Ex_{ph,5} - Ex_{ph,4} \quad (34)$$

Reator de Shift de baixa temperatura (LTSR):

$$F = Ex_{ch,6} - Ex_{ch,7} \quad (35)$$

$$P = Ex_{ph,7} - Ex_{ph,6} \quad (36)$$

Misturador 1:

Os misturadores são equipamentos destinados a homogeneizar a mistura de gases. Esta característica torna-os destruidores de exergia química e física, não tendo um produto exergético identificado. Pode-se, no entanto, definir para ambos um insumo exergético físico e um químico.

$$Ex_e = Ex_{4,H_2O} + Ex_{1,CH_4} \quad (37)$$

$$Ex_s = Ex_1 \quad (38)$$

$$F_{Ph} = Ex_{Ph4,H_2O} + Ex_{Ph1,CH_4} - Ex_{Ph1} \quad (39)$$

$$F_{Ch} = Ex_{Ch4,H_2O} + Ex_{Ch1,CH_4} - Ex_{Ch1} \quad (40)$$

Misturador 2:

$$Ex_e = Ex_{r1,H_2O} + Ex_{r2,H_2O} + Ex_{r3,H_2O} + Ex_{r4,H_2O} + Ex_{1,H_2O} \quad (41)$$

$$Ex_s = Ex_{2,H_2O} \quad (42)$$

$$F_{Ph} = Ex_{Phr1,H_2O} + Ex_{Phr2,H_2O} + Ex_{Phr3,H_2O} + Ex_{Phr4,H_2O} + Ex_{Ph1,H_2O} - Ex_{Ph2,H_2O} \quad (43)$$

Unidade de Absorção:

Considerando a Unidade de Absorção como um volume de controle de caráter dissipativo, incluindo o resfriador neste volume e o trocador de calor HR3, pode-se escrever para este volume de controle os fluxos de exergia que entram e saem:

$$Ex_{e,Abs} = (Ex_5 - Ex_6) + Ex_8 + Ex_{2,bg} + \dot{W}_{Bomba,ABS} + \dot{W}_{Comp,CO_2} \quad (44)$$

$$Ex_{s,Abs} = Ex_{10} + Ex_{CO_2,Sold} + Ex_{r2,H_2O} + Ex_{r4,H_2O} + Ex_{3,bg} \quad (45)$$

Sendo  $\dot{W}_{Bomba,ABS}$  e  $\dot{W}_{Comp,CO_2}$  as potências de acionamento da bomba de absorvente e do compressor de  $CO_2$ , respectivamente.

Definindo o produto da unidade como o acréscimo de exergia química ocorrida nos gases que saem,  $CO_2$  e o gás de processo, que passa a ter maior concentração de  $H_2$ . É possível escrever para esta unidade seus insumos e produto exergéticos com a exergia decomposta:

$$F_{\dot{W}} = \dot{W}_{ABS,Pump} + \dot{W}_{CO_2,Comp} \quad (46)$$

$$F_{Ph} = (Ex_{ph5} - Ex_{ph6}) + (Ex_{ph2,bg} - Ex_{ph3,bg}) + Ex_{Ph8} - (Ex_{Ph10} + Ex_{CO_2} + Ex_{phr2,H_2O} + Ex_{phr4,H_2O}) \quad (47)$$

$$F_{Ch} = (Ex_{Ch5} - Ex_{Ch6}) \quad (48)$$

$$P_{Ch} = Ex_{Ch10} + Ex_{CO_2} - Ex_{Ch8} + (Ex_{Chr2,H_2O} + Ex_{Chr4,H_2O}) \quad (49)$$

No trocador HR3 há condensação de água, portanto as exergias químicas  $Ex_{Ch5}$  e  $Ex_{Ch6}$  são diferentes e sua variação configura como um insumo químico para a unidade de absorção.

Unidade de Adsorção:

Considerando a Unidade de Adsorção como um volume de controle de caráter dissipativo pode-se escrever para este volume de controle os fluxos de exergia que entram e saem:

$$Ex_e = Ex_{10} \quad (50)$$

$$Ex_s = Ex_{11} + Ex_{H_2} \quad (51)$$

Definindo o produto da unidade como o acréscimo de exergia química ocorrida nos gases que saem,  $H_2$  e o gás de purga, é possível escrever para esta unidade seus insumos e produtos com a exergia decomposta:

$$F = Ex_{Ph10} - (Ex_{Ph,H_2} + Ex_{Ph,11}) \quad (52)$$

$$P = (Ex_{Ch,H_2} + Ex_{Ch,11}) - Ex_{Ch,10} \quad (53)$$

Global do Processo:

No processo entram duas formas de exergia, potência de acionamento e fluxos materiais. Estas duas formas estão discriminadas abaixo como exergia de acionamento,  $Ex_{e,\dot{W}}$ , e exergia devida a fluxo material,  $Ex_{e,m}$ , e a exergia que sai do processo,  $Ex_s$ :

$$Ex_{e,\dot{W}} = \dot{W}_{CH_4,Comp} + \dot{W}_{Pump,1} + \dot{W}_{Pump,2} + \dot{W}_{O_2,Sep} + \dot{W}_{O_2,Comp} + \dot{W}_{Pump,ABS} + \dot{W}_{CO_2,Comp} \quad (54)$$

$$Ex_{e,m} = Ex_{0,H_2O} + Ex_{0,Ar} + Ex_{1,CH_4} \quad (55)$$

$$Ex_s = Ex_{CO_2} + Ex_{H_2} \quad (56)$$

Com base nos dados contidos nas Tabelas 1 e 2 calculam-se as exergias de cada um dos fluxos do processo. A tabela3 mostra as exergias dos fluxos decompostos em suas componentes química,  $Ex_{ch}$ , e física,  $Ex_{ph}$ . Os consumos de potência na Tabela 4; as eficiências exergéticas dos volumes de controle são mostradas na Tabela 5.

Tabela 3 – Exergia dos fluxos, com referência a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador

Fluxo	$Ex_{ph}$ (kW)	$Ex_{ch}$ (kW)	Ex (kW)	Fluxo	$Ex_{ph}$ (kW)	$Ex_{ch}$ (kW)	Ex (kW)
0 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,0	9,0	9,0	1 <sub>ar</sub>	2,4	0,0	2,4
1 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,3	9,0	9,3	1 <sub>O<sub>2</sub></sub>	0,0	25,8	25,8
2 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	34,8	36,0	70,8	2 <sub>O<sub>2</sub></sub>	97,1	25,8	122,9
3 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	35,8	36,0	71,8	1	1471,0	8290,0	9761,0
4 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	1442,0	36,0	1478,0	2	1541,0	8290,0	9831,0
r1 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	42,5	22,7	65,3	3	1843,0	6833,0	8676,0
r2 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	2,3	3,5	5,7	4	316,7	5979,0	6296,0
r3 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,0	0,0	0,0	5	369,7	5897,0	6266,0
r4 <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	0,1	0,8	0,9	6	264,3	5883,0	6148,0
0 <sub>CH<sub>4</sub></sub>	34,4	8317,0	8351,0	7	265,7	5877,0	6143,0
1 <sub>CH<sub>4</sub></sub>	100,6	8317,0	8417,0	8	258,1	5877,0	6136,0
1 <sub>bg</sub>	275,3	28,7	304,0	9	243,2	5878,0	6121,0
2 <sub>bg</sub>	188,1	28,7	216,8	10	173,2	5751,0	5924,0
3 <sub>bg</sub>	2,8	28,7	31,5	11	0,1	1080,0	1081,0
0 <sub>ar</sub> (cc)	0,0	0,0	0,0	CO <sub>2</sub>	11,5	172,3	183,8
				H <sub>2</sub>	121,9	4672,0	4794,0

Tabela 4 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades

Volume de Controle	$\dot{W}$ (kW)	$\dot{W}$ (%)
Compressor de CH <sub>4</sub>	73,2	20,1
Compressor de O <sub>2</sub>	102,8	28,2
Produção de O <sub>2</sub>	115,7	31,8
Bomba 1 de Água	0,4214	0,1
Bomba 2 de Água	1,199	0,3
Bomba 2 de Absorvente	19,45	5,3
Compressor de CO <sub>2</sub>	51,23	14,1
Total	364	100

É possível observar que a maior fonte de irreversibilidade é o reformador, responsável por 46% de toda irreversibilidade do processo. Esta característica pode ser atribuída aos efeitos da combustão, que gera naturalmente muita irreversibilidade, conforme pode ser visto em discussão no trabalho de Alves e Nebra (2003 e 2004b).

Tabela 5 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica

Volume de Controle	Ir (kW)	Ir / Ir Total	$\epsilon$	$\zeta$
HR1	17,0	0,00502	0,8067	
HR2	54,5	0,01611	0,9501	
HR4	5,2	0,00153	0,3347	
HTSR	29,5	0,00872	0,6434	
LTSR	4,5	0,00133	0,3208	
Misturador 1	134,1	0,03966		0,9864
Misturador 2	10,4	0,00309		0,8745
Compressor de O <sub>2</sub>	6,0	0,00178	0,9416	
Produção de O <sub>2</sub>	90,4	0,02673	0,2217	
Compressor de CH <sub>4</sub>	7,0	0,00207	0,9044	
Bomba 1 de Água	0,1	0,00002	0,8001	
Bomba 2 de Água	0,2	0,00006	0,8452	
Reformador	2150,0	0,63590	0,1627	0,8074
Unidade de Absorção	396,0	0,11710	0,1139	0,9702
Unidade de Adsorção	49,4	0,01459	0,0384	0,9917
Turbina a Gás	395,8	0,11700	0,4795	
Chaminé	31,5	0,00931		
Global	17,0	1		0,5961

Outra grande fonte de irreversibilidade é a unidade de absorção. Apesar do fluxo de gases que saem desta unidade sem proveito posterior,  $3b_g$ , não contar como irreversibilidade da unidade. A alta irreversibilidade desta unidade deve-se ao grande consumo de calor e energia elétrica.

Esta irreversibilidade da corrente  $3b_g$  está contabilizada na chaminé e, portanto conta como irreversibilidade do ciclo, não penalizando a unidade de absorção.

A definição de produto exergético usada nas unidades de absorção e adsorção resultou em eficiências exergéticas baixas para estas duas unidades.

Isto indica que o aumento de exergia química foi pequeno frente ao consumo de calor e de potência de acionamento. Na unidade de adsorção o aumento de exergia química deu-se apenas com o decréscimo da exergia física numa operação de variação de pressão. Este sistema revelou-se de baixa eficiência exergética.

O rendimento global do processo ficou em 59,6%, inferior ao do mesmo processo caso não houvesse cogeração.

Nota-se que os compressores foram os maiores consumidores de potência do processo (80% do consumo total), mesmo na unidade de produção de O<sub>2</sub>. O maior consumidor é o compressor de oxigênio respondendo por 31,8% de consumo total, seguido pelo compressor de O<sub>2</sub> com 28,2%.

#### 4. CONCLUSÕES

O consumo de energia elétrica do processo ATR é alto se comparado a similares, para esta simulação foi de 265 kW. Este consumo é devido principalmente à produção e compressão do O<sub>2</sub> que juntas consomem 218,5 kW.

A ATR foi ajustada para ser endotérmica de modo que o poder calorífico do gás de purga possa ser aproveitado. Desta forma o processo torna-se mais eficiente, pois diminui a necessidade de produzir oxigênio e injeta-lo no reformador, usando como fonte o gás residual do processo.

Como a quantidade de gases queimada na câmara de combustão foi menor os gases quentes não tiveram condições de aquecer o adsorvente na unidade de absorção, sendo necessário deslocar o trocador HR3 para dentro desta unidade.

Apesar de ter maior quantidade de vapor dentro do reformador do que o processo SMR o processo ATR requereu menor captação de água. O reciclo da água que condensa ao longo do processo foi fator decisivo para diminuir esta necessidade.

O rendimento exergético global do processo foi de 59,6%.

A hipótese de insumo e produto exergéticos usada para as unidades de absorção e adsorção levaram a eficiências exergéticas muito baixas nestes volumes de controle. Quando aplicada a Análise Funcional esta hipótese resultou em elevados custos exergéticos unitários para os produtos destas unidades.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento desta pesquisa e ao SENAI – CIMATEC pelo apoio a esta pesquisa e participação neste evento.

6.

## 7. REFERÊNCIAS

- Alves, L.G., 2007, "Exergoeconomic Analysis and Optimization of Different Processes of Hydrogen Production from Gas Methane". Doctoral Thesis Unicamp, Campinas, Brazil.
- CTPETRO, "Recomendações para Aperfeiçoamento das Diretrizes Técnicas do Plano Plurianual de Investimentos do CTPETRO", Nota Técnica 01/2000, 2000. [http://www.finep.gov.br/ctpetro\\_2001/editais/vigentes.htm](http://www.finep.gov.br/ctpetro_2001/editais/vigentes.htm)
- Kent, R. and Eisenberg, B., 1976, "Better data for amine treating". Hydrocarbon Processing; 55, 87-90.
- Kothari, R., Buddhi, D. and Sawhney, R. L., 2004, "Sources and technology for hydrogen production: a review", International Journal of Global Energy; 21, (1-2), 154-178.
- Mendes, A. M.M., Costa, C. A.V., Rodrigues, A. E., 2001, "Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results Part I: isothermal operation", Separation and Purification Technology, vol. 24, pp. 173-188.
- Park, S. H., Lee, K. B., Hyun, J. C. and Kim, S. H., 2002, "Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions". Industrial Engineer Chemical Research; 41, 658-1665.
- Ruthven, D. M., 1984 "Principles of Adsorption and Adsorption Processes" A Wiley-Interscience publication.
- Szargut, J., Morris, D., R. and Steward, F., R., 1988, "Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes". Hemisphere Publishing Corporation.
- Yang, R. T. , 1997, "Gas Separation by Adsorption Process" Series on chemical processes, Imperial College Press.

## 8. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído neste trabalho.

### EXERGY ANALYSIS OF AUTOTHERMAL REFORMING CONSIDERING TWO TYPES OF FUEL TO COGENERATION

**Abstract:** This work performs an exergetic analysis in the catalytic autothermal reforming of methane, ATR, process to produce hydrogen with a gas turbine coupled to produce electric energy to the process. Two fuel were considered to drive the gas turbine: methane and synthesis gas generated in the reformer. The possibility of produce surplus to be sold is concerned. The net condition in the reformer can be endothermic, exothermic or thermo neutral depending on the ratio of methane-steam-oxygen. The main steps, like in steam methane reforming, are the reforming reaction, the shift reaction and the hydrogen purification. The final hydrogen has purity by about 99,999% and can be used in fuel cells. The catalyzed steam methane reforming is operated in a Nickel based catalyst on an oxide alumina support. The catalyst is active in temperatures above 600°C. Synthesis Gas containing H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO and residual CH<sub>4</sub> is formed inside reformer; its composition depends on the Steam-CH<sub>4</sub> ratio and the temperature-pressure conditions. Equilibrium conditions in the synthesis gas components are considered at reformer exit. After reforming, shift reaction converts CO and H<sub>2</sub>O into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. Absorption in amine is used in order to separate CO<sub>2</sub> from the gas stream. CO<sub>2</sub> can be collected and sold as a sub-product. Molecular sieves are used in order to purify the hydrogen eliminating H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and CO and CH<sub>4</sub> residuals. It was used silica gel to separate H<sub>2</sub>O, activated carbon to CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> and zeolite 4A to CO. An exergy analysis was performed in the process identifying the main sources of irreversibility considering the two possibilities of cogeneration. The exergy flows are disaggregated into chemical and physical exergies. The results show the main sources of irreversibility generation along of process. The simulation show that the cogeneration using methane as fuel presents the lowest irreversibility generation that using synthesis gas.

**Keywords:** Hydrogen Production, Exergy; Natural Gas, Autothermal Reforming