

ANÁLISIS EXERGÉTICO DE UN REFORMADOR A VAPOR DE GAS NATURAL

María Isabel Sosa

misosa@ing.unlp.edu.ar

GECCU, Área Departamental Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata
(UNLP)

Calle 48 y 116, B1900TAG La Plata, Pcia. Buenos Aires, Argentina.

José Luz Silveira

joseluz@feg.unesp.br

Resumen. El objetivo del presente trabajo es presentar resultados del análisis exergético. En trabajos anteriores se ha presentado un modelo del reformador analizado desde un punto de vista termodinámico utilizando el programa SIMUREFGN y económico por medio de HIDROCOS. La eficiencia termodinámica del reformador como función de las condiciones operativas evalúa la factibilidad térmica y la eficiencia exergética su calidad termodinámica. El costo de generación fluctúa, dependiendo de diversos factores, como ser entre otros horas de operación, combustible utilizado en la generación de vapor. El análisis exergético brinda un mejor método de optimización del proceso y minimiza los costos operativos. La irreversibilidad no depende de la temperatura, mientras que la presión tiene una gran influencia. Operando a presión atmosférica y temperaturas en el rango 600°-800° C se obtienen valores bajos de la irreversibilidad. El diagrama de flujos exergéticos permite el cálculo de la eficiencia exergética del reformador y su optimizaron. Se presentan conclusiones.

Palabras clave: hidrógeno, reformador de gas natural, eficiencia exergética.

Abstract. The objective of this work is to present results of the exergetic analysis. In previous investigations, we presented a model of a natural gas steam reformer, analyzed from a thermal point of view using the program SIMUREFGN and economically by means of HIDROCOS. The reformer's thermodynamic efficiency as a function of operative conditions evaluates its thermal feasibility and the exergetic efficiency its thermodynamic quality. Hydrogen generation cost fluctuates depending on several factors taken into account, such as hours of operation, fuel used to generate steam in the steam generator. The exergetic analysis allows a better way to optimization the system. Reforming process depends on temperature and pressure. An exergetic analysis allows an optimization of the reforming process and a minimization of operating costs. Thermal dependence of irreversibility appears to be not significant; on the other hand pressure has an important effect. A lower irreversibility value comes out, operating at atmospheric pressure and temperature ranging between 600°-800°C. An exergetic flow diagram allows the calculation of exergetic efficiencies optimize the reformer operation. Conclusions are presented.

Keywords: hydrogen, natural gas steam reformer, exergetic efficiency.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible (Sosa et al., 2002) juegan un rol decisivo en la generación descentralizada y emergen como una de las tecnologías de conversión de energía más prometedoras del presente siglo, siendo el hidrógeno primordial para su funcionamiento. El hidrógeno constituye una fuente de energía limpia y muy versátil. Si bien no está disponible como fuente de energía primaria, puede ser obtenido por procesamiento de combustibles fósiles, como ser de los hidrocarburos, o de combustibles no-fósiles, como ser de la biomasa o el agua (Sosa et al., 2000, 2004). Existen varias tecnologías de procesamiento de combustible, siendo la de reforma a vapor una de las más utilizadas en la actualidad (Ahmed et al., 2001). El gas natural tiene gran potencial como productor de hidrógeno (Sosa et al., 2004) y se pronostica que sus reservas alcanzarían a cubrir las demandas solamente hasta mediados de este siglo. Por tratarse de un recurso no-renovable, no constituye la fuente más adecuada de producción de hidrógeno desde el punto de vista medioambiental, sin embargo dado que esta tecnología es muy conocida y desarrollada a gran escala, permite desarrollar en un corto plazo sistemas energéticos a base de hidrógeno. Por esta razón se ha elegido este recurso como generador de hidrógeno. El objetivo de este trabajo es presentar el análisis exergético del reformador. En trabajos anteriores se ha presentado un modelo del reformador analizado desde un punto de vista termodinámico utilizando el programa SIMUREFGN y económico por medio de HIDROCOS. La eficiencia termodinámica del reformador como función de las condiciones operativas evalúa la factibilidad térmica y la eficiencia exergética su calidad termodinámica.

2. REFORMADOR A VAPOR

La modelización se basa en un modelo presentado en trabajos anteriores (Sosa et al., 2002, 2003, 2004). Un diagrama esquemático de un reformador a vapor de gas natural GN se presenta en Fig. 1, en el cual se indica la sección de reformado, sección primaria ocurre la reacción de reforma con evolución de hidrógeno y monóxido de carbono y la segunda, denominada sección de intercambio, donde ocurre la conversión de monóxido a dióxido de carbono.

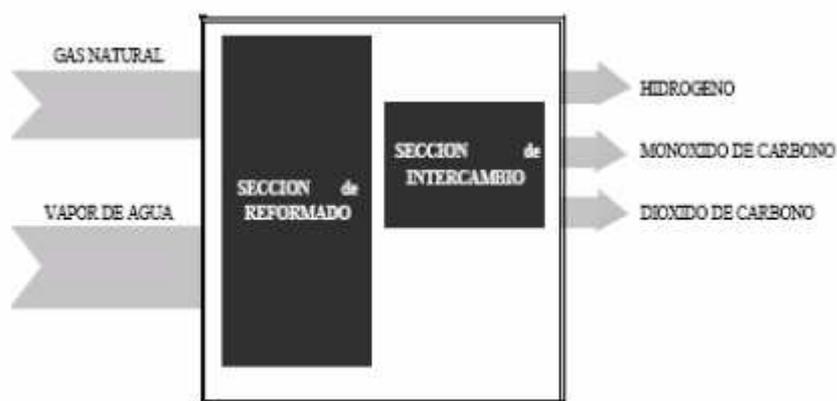


Figura 1. Esquemática del proceso de reforma

En el gas natural, la componente primaria es metano y en segundo lugar etano, con una composición que depende del lugar de extracción. Se consideran los valores de tanto la composición másica como volumétrica y del poder calorífico inferior PCI correspondiente al gas natural indicados en la Tabla 1, según datos en Campos Basin informados por COMGAS (Silveira et al., 1999 en Sosa et al., 2002).

Tabla 1. Composición volumétrica y másica y poder calorífico inferior PCI del gas natural

Componente		% volumen	% masa	PCI kJ / kg
Metano	CH ₄	89,35	80,92	50 144
Etano	C ₂ H ₆	8,03	13,64	47 593
Propano	C ₃ H ₈	0,78	1,94	46 455
n-Butano	C ₄ H ₁₀	0,07	0,23	45 810
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	0,01	0,04	45 446
Dióxido de carbono	CO ₂	0,48	1,20	-
Nitrógeno	N ₂	1,28	2,03	-
	Total	100%	100%	48 093

En presencia de un catalizador, cuando un hidrocarburo reacciona endotérmicamente con vapor de agua H₂O produce hidrógeno H₂ y como subproducto una mezcla gaseosa de dióxido de carbono CO₂ y monóxido de carbono CO en un alto porcentaje. El proceso está termodinámicamente favorecido a temperaturas altas y presiones bajas, es decir el reformado de GN se favorece por encima de los 560° C. La eficiencia de conversión de hidrógeno depende fuertemente de la proporción H-C en el hidrocarburo. Teniendo presente la composición del gas natural indicado en la Tabla 1, los compuestos químicos principales son metano CH₄ y etano C₂H₆. El primero es el hidrocarburo con la más alta proporción H-C, 4: 1, y una razón de conversión de 3: 1. Por otro lado, etano tiene una proporción H-C de 3: 1 y una razón de conversión de 2,5: 1. Los hidrocarburos superiores tienen proporciones H-C y razones de conversión menores, no contribuyendo mayormente a la producción de hidrógeno debido a su bajo porcentaje en el gas natural (Sosa et al., 2002).

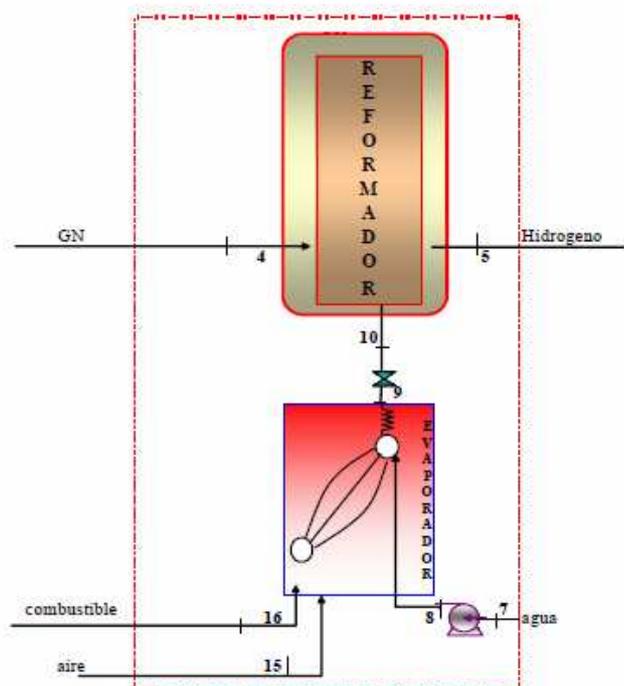


Figura 2. Esquematación del reformador

Se ha presentado un diseño del sistema térmico para producir hidrógeno a partir de gas natural GN (Sosa et al., 2003), y que consiste básicamente en un intercambiador de calor, un reformador propiamente dicho, un evaporador y tres mezcladores o cámaras de mezcla. La línea punteada indica las fronteras del sector del sistema térmico considerado, Fig. 2. El gas natural GN ingresa al depósito, a continuación es calentado por medio de un intercambiador de calor y mezclado con vapor de agua a través de un catalizador de níquel. Esto produce un gas de síntesis que contiene hidrógeno y óxidos de carbono. El gas de síntesis pasa a través de la sección de intercambio donde el monóxido de carbono reacciona con vapor para formar dióxido de carbono con una producción adicional de hidrógeno. Los subproductos, una mezcla de óxidos de carbono, salen a alta temperatura y son enviados al intercambiador de calor. El gas natural de descarga se reutiliza, mezclándolo con el flujo entrante en un mezclador, cámara de mezcla gas-gas. El hidrógeno alimenta a una celda de combustible. En la sección primaria del reformador GN se convierte esencialmente en hidrógeno H₂ con la generación de CO e H₂. Considerando que las componentes responsables de esta conversión son básicamente metano CH₄ y etano C₂H₆ las reacciones en la sección primaria son las indicadas por las Ec. (1) y Ec. (2).



El monóxido de carbono es nocivo para la celda, debiendo ser removido. Existen diversas tecnologías para ello. Utilizando la conocida reacción de intercambio agua-gas (reacción Shift), en la sección secundaria el CO se convierte en CO₂ con la producción extra de hidrógeno, llevada a cabo mediante un catalizador de níquel a alta temperatura, Ec. (3).



Considerando las ecuaciones anteriores, las reacciones globales del sistema son las indicadas por las Ec. (4) y Ec. (5).



El proceso está termodinámicamente favorecido a temperaturas altas en el rango entre 900° C y 1000° C, sin embargo el uso de catalizadores permite reducir este rango. La presión también tiene efecto sobre el proceso de reforma, desfavoreciendo el proceso a medida que la presión aumenta. La eficiencia global de conversión dependerá pues de la conversión química en la reacción, afectada pues por la temperatura y presión de operación.

3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Mediante el balance termodinámico en el proceso de reforma se obtuvieron los diagramas entálpicos y se calculó el rendimiento del reformador, (Sosa et al., 2003). Se define el diagrama de flujos de energía en el reformador bajo diferentes condiciones operativas, temperatura variando en el rango 600° a 800° C y presión entre 0,101 y 0,303 MPa. Suponiendo que a la entrada del reformador ingresan 54 m³/h de gas natural, equivalente a 145 kW, a la salida del mismo se tendrán 107m³/h de hidrógeno, equivalente a 82 kW de potencia. Ello indica que la eficiencia de la conversión másico de gas natural en hidrógeno resulta aproximadamente del 23 m% y la del reformador cercana al 50%. La Figura 3 presenta un esquema del proceso para condiciones operativas de 800° C y 0,101 MPa, indicando para este caso una demanda de potencia térmica de 19 kW.



Figura 3. Esquema operativo a 800°C y $0,101\text{ MPa}$.

Haciendo corridas del programa a diferentes temperaturas y presiones es factible analizar el proceso y proceder a la optimización del mismo desde el punto de vista termodinámico. Un aumento de la temperatura en el proceso de reforma provoca una mayor formación de productos, resultando una fuerte dependencia del rendimiento de conversión a hidrógeno con la temperatura de operación del proceso. La Figura 4 presenta el grado de avance como función de la temperatura a diferentes presiones en el rango $0,101\text{ MPa}$ - $0,303\text{ MPa}$, indicando que es factible a temperaturas superiores a 622 K . A temperaturas superiores a los 900 K el rendimiento de conversión resulta superior al 50% para las tres presiones. No obstante la conversión se torna de interés práctico para valores superiores al 80% , para lo cual se requiere temperaturas del orden de 950 K a $0,101\text{ MPa}$, de 1000 K a $0,202\text{ MPa}$ y 1100 K a $0,303\text{ MPa}$.

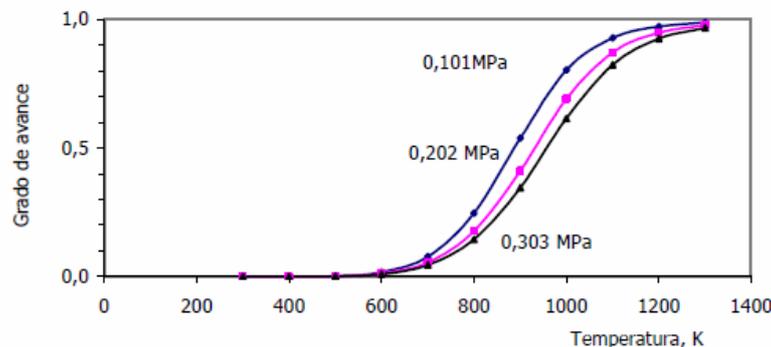


Figura 4. Grado de avance en función de la temperatura para presiones en el rango $0,101\text{ MPa}$ - $0,303\text{ MPa}$

El proceso es dependiente de la presión de operación, resultando que su aumento desfavorece el proceso, disminuyendo la producción de hidrógeno. Por ejemplo, a 1000 K , la conversión, o sea el grado de avance, varía del 80% a $0,101\text{ MPa}$ al 65% para $0,303\text{ MPa}$. Con la intención de seleccionar las condiciones operativas óptimas, se determinaron las irreversibilidades, determinado el flujo exergético del proceso y el rendimiento exergético.

4. ANÁLISIS EXERGÉTICO

Un sistema puede sufrir a través de una superficie de control tres tipos de transferencia:

- realización de trabajo mecánico
- transferencia de calor
- transferencia de energía asociada a la transferencia de masa. La exergía implica un desequilibrio del sistema estudiado con el medio considerado, pudiendo ser este desequilibrio del tipo:
 - cinético
 - mecánico
 - potencial
 - químico
 - térmico

Para establecer el balance exergético de un sistema deberán considerarse las transferencias exergías entrantes y salientes debido al flujo de masa, al flujo de calor y al trabajo realizado. Considerando el reformador como un sistema abierto como el indicado en la Fig. 5, donde la línea punteada indica la superficie de control a través de la cual se establecen las posibles transferencias mencionadas. El flujo a la entrada está constituido por gas natural GN y vapor de agua H₂O y el flujo de salida por los productos de reacción (hidrogeno H₂; monóxido de carbono CO; dióxido de carbono CO₂) y la carga no convertida (gas natural GN; vapor de agua H₂O).

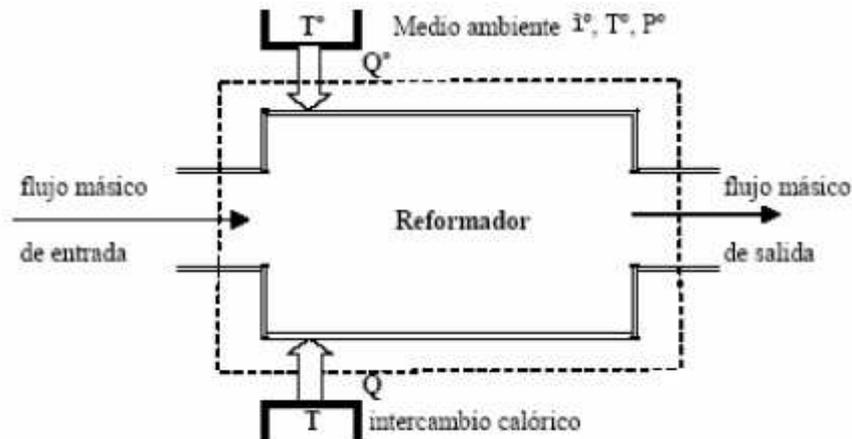


Figura 5. Intercambios energéticos y másicos en el reformador

Para el cálculo exergético es importante definir el estado de referencia respecto del cual un sistema dado tiene energía convertible en trabajo. El medio ambiente está en desequilibrio con el sistema, hallándose a la temperatura T° y presión P° . El estado muerto o estado de indisponibilidad, o sea el estado en equilibrio irrestricto con exergía nula, se considera a la temperatura T° de 25°C y a la presión P° de 0,101 MPa. La exergía específica de una componente z a la temperatura T y presión P es la suma de la contribución termomecánica y química, ya que se considera que la exergía potencial y la cinética se consideran despreciables, Ec. (6).

$$ex = ex_{TM} + ex_{quim} \quad (6)$$

donde ex_{TM} es la exergía termomecánica específica y ex_{quim} es la exergía química específica.

Definiendo el estado muerto a la temperatura T° y a la presión P° , todo sistema reactivo puede considerarse como un sistema circulante, debiendo utilizarse la 2ª Función de Darrieus o de Gouy, b' , que se indica por Ec. (7)

$$b' = h - T^{\circ} s \quad (7)$$

donde h es la entalpía específica, s la entropía específica, ambas a la temperatura T y presión operativa P y el supraindice $^{\circ}$ indica el valor para el estado muerto.

La exergía termomecánica específica ex_{TM} de cada componente z a la entrada y a la salida del reformador se calcula como diferencia de la 2ª Función de Darrius para la condición operativa (T , P) y su valor en el punto muerto (T^0 , P^0), como indica la Ec. (8).

$$ex_{TM} = h - h^0 - T^0 (s - s^0) \quad (8)$$

La exergía química específica ex_{quim} de la componente z a la temperatura T y presión P se calcula mediante la Ec. (9) a partir de la exergía química específica standard ex^0_{quim} , donde x es la fracción molar de la componente z , R la Constante Universal de los Gases.

$$ex_{quim} = ex^0_{quim} + R T^0 \ln x \quad (9)$$

La exergía específica standard para cada componente z involucrada en el proceso se indica en la Tabla 2, según datos de Bejan (1996).

Tabla 2. Exergía química específica standard de elementos y compuestos a 298 K y 1 atm

Sustancia		$ex^0_{quim,z}$ (kJ/kg)	Sustancia		ex^0_{quim} (kJ/kg)
Agua	H ₂ O	527,61	Etano	C ₂ H ₆	49,75
Dióxido de carbono	CO ₂	0,45	Carbono	C	34,16
Monóxido de carbono	CO	9,83	Hidrógeno	H ₂	117,12
Metano	CH ₄	51,84	Oxígeno	O ₂	0,11

Definimos exergía de la componente z en kJ como el producto de la exergía específica en kJ/kg multiplicada por su masa en kg. La exergía total entrante Ex_{ent} , Ec. (10), es la suma de las contribuciones de las exergías de las componentes ingresantes al sistema, gas natural y vapor de agua. El super-índice ent indica valores a la entrada.

$$Ex^{ent} = \sum (Ex_z)^{ent} = \sum (m_z \cdot ex_z)^{ent} = m_{CH_4}^{ent} ex_{CH_4}^{ent} + m_{C_2H_6}^{ent} ex_{C_2H_6}^{ent} + m_{H_2O}^{ent} ex_{H_2O}^{ent} \quad (10)$$

La exergía total saliente Ex_{sal} indicada por la Ec. (11), esta compuesta por las contribuciones de los productos de la reacción, hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, así como también de la carga no convertida. El super-índice sal indica valores a la salida.

$$Ex^{sal} = \sum (Ex_z)^{sal} = \sum (m_z \cdot ex_z)^{sal} = m_{H_2}^{sal} ex_{H_2}^{sal} + m_{CO}^{sal} ex_{CO}^{sal} + m_{CO_2}^{sal} ex_{CO_2}^{sal} + m_{CH_4}^{sal} ex_{CH_4}^{sal} + m_{C_2H_6}^{sal} ex_{C_2H_6}^{sal} + m_{H_2O}^{sal} ex_{H_2O}^{sal} \quad (11)$$

Considerando que el reformador es un sistema reactivo circulante, en lugar de masas entrantes y salientes consideramos flujos másicos, calculando los flujos exergéticos. En la Figura 6 se presenta el diagrama exergético en valores porcentuales del proceso de reformado para la temperatura de operación de 800° C. A la temperatura operativa de 800° C el análisis indica una destrucción exergética del 25%. El rendimiento de conversión de gas natural a hidrógeno aumenta con la temperatura, llegando a valores cercanos al 100% por encima de los 1000° C. Si bien es deseable reducir las irreversibilidades y la exergía destruida, las temperaturas altas deberán evitarse pues favorecen la deposición del carbono. Por otro lado, dado que el proceso de reformado es endotérmico, se requiere la entrada de calor. Temperaturas más elevadas requieren asimismo de una mayor potencia térmica. Para las condiciones de operación indicadas la eficiencia del reformador resultó ser del 49,74%.

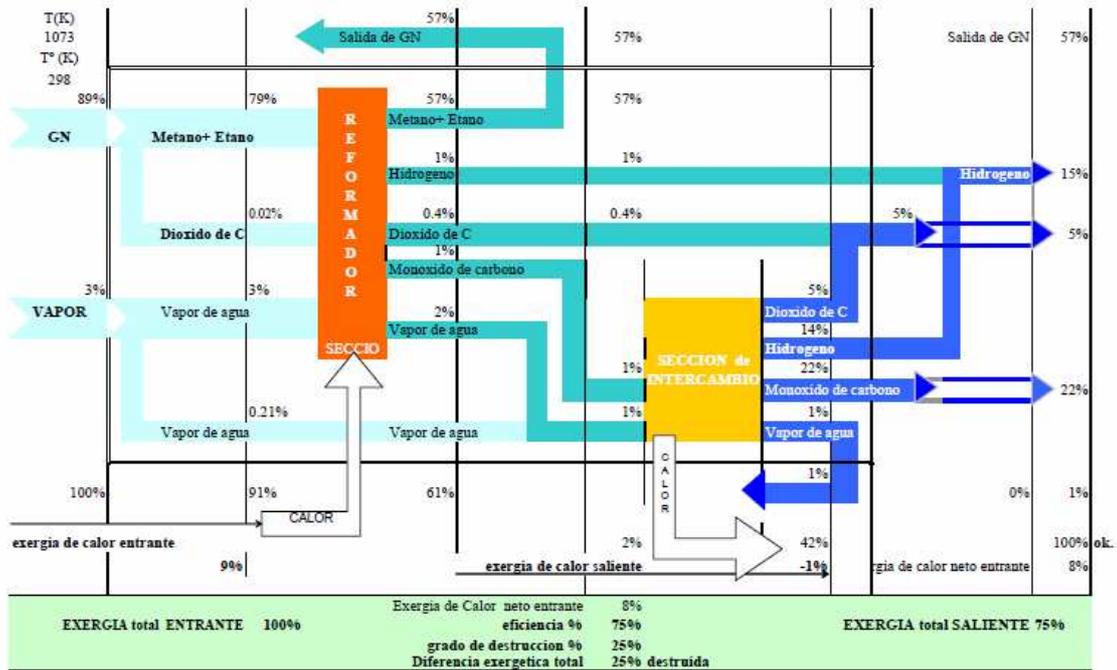


Figura 6. Intercambios energéticos y másicos en el reformador a 800° C.

El cálculo de las irreversibilidades del sistema indica que las mismas son mayores a medida que la presión aumenta, aumentando resultando la irreversibilidad de un 50 % a presión atmosférica hasta un 80% si se opera a 0,303 MPa. Un aumento de la temperatura de operación no incrementa significativamente las irreversibilidades, no contribuyendo significativamente en la determinación de la exergía destruida del proceso. Se observa que no debe sobrepasarse la temperatura de 1000° C dado que se favorece la deposición de carbono, disminuyendo la conversión a hidrógeno. Asimismo se ha calculado la destrucción exergética en función de diversos parámetros, horas de operación del sistema, rendimiento del generador de vapor, entre otros, siguiendo el tratamiento propuesto en trabajos anteriores (Sosa et al., 2003). En la Figura 7 se presenta un gráfico que indica que la destrucción exergética en función de las horas de operación en el rango 5000-7000 horas para diferentes rendimientos del generador en el año 80% - 90%. Se observa que el rendimiento no tiene una marcada influencia.

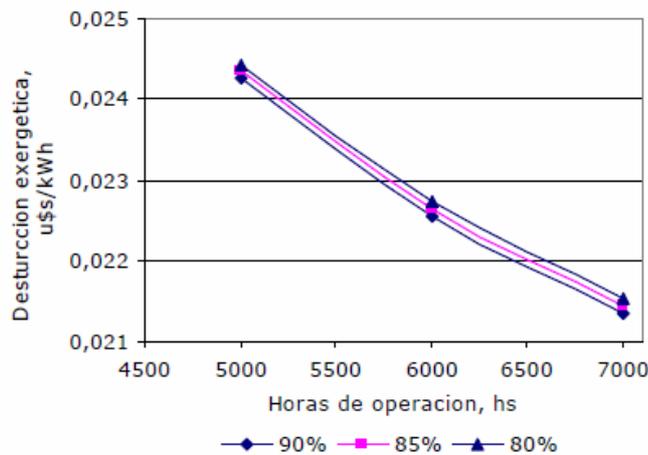


Figura 7. Destrucción exergética en función de las horas de operación del generador

Esta dependencia se traslada al costo de generación de hidrogeno que se indica en la figura siguiente, Fig. 8, siguiendo el tratamiento propuesto anteriormente (Sosa et al., 2004).

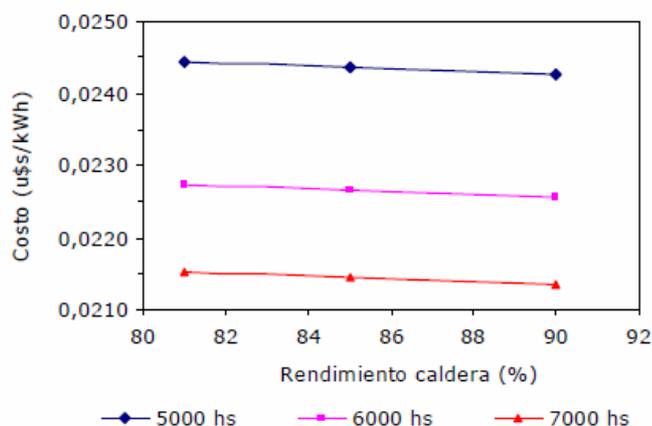


Figura 8. Costo en función del rendimiento de caldera para diferentes horas de operación

5. CONCLUSIONES

Se han presentado resultados del análisis exergético. La eficiencia termodinámica del reformador como función de las condiciones operativas evalúa la factibilidad térmica y la eficiencia exergética su calidad termodinámica. El costo de generación depende de diversos factores, como ser horas de operación, combustible utilizado en la generación de vapor.

Desde el punto de vista energético el grado de avance indica que el proceso es factible a temperaturas superiores a 622 K, no obstante la conversión se torna de interés práctico para valores superiores al 80%, para lo cual se requiere temperaturas superiores a 950 K. Un aumento de la presión de operación desfavorece el proceso, disminuyendo la producción de hidrógeno.

El análisis exergético brinda un mejor método de optimización del proceso y minimiza los costos operativos. Desde el punto de vista exergético, las irreversibilidades no dependen fuertemente de la temperatura pero si fuertemente de la presión. La metodología propuesta resulta útil para evaluar el proceso. El diagrama de flujos exergéticos permite el cálculo de la eficiencia exergética del reformador y su optimización. La irreversibilidad no depende de la temperatura, mientras que la presión tiene una gran influencia modificando la irreversibilidad de 50% a 80% si la presión varía de 0,101 MPa a 0,303 MPa. El rendimiento exergético resulta del 75% a 800° C operando a presión atmosférica.

6. ADVERTENCIA DE COPYRIGHT

Los autores son los únicos responsables del material impreso incluido en este trabajo.

Agradecimientos

La autora Maria Isabel Sosa agradece al Área Departamental Mecánica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de la Plata (Argentina) por la ayuda económica otorgada para asistir al evento.

REFERENCIAS

Ahmed, S. and Krumpelt, M., 2001, Hydrogen from Hydrocarbon Fuels for Fuel Cells, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 26, pp. 291 - 301.

- Bejan, A, Tsatsaronis, G. and Moran, M., 1996, Thermal Design and Optimization, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.
- Sosa, M.I. y Fushimi, A., 2000, La Cogeneración en el Contexto de las Tecnologías de Conversión Energética del Futuro, AVERMA, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, Vol. 4, N° II, pp. 07.01- 07.06, ASADIT- Argentina.
- Sosa M. I., Silveira, J. L. y Fushimi, A., 2002, Thermodynamic Balance in Fuel Cell Hydrogen Production from Natural Gas Reforming, Proceedings of the 9th Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences (ENCIT 2002), Caxambú, ABCM-Brasil, Paper CIT02-0386, pp.1-12 (CD ROM).
- Sosa, M. I., Silveira, J. L. y Fushimi, A., 2003, Natural Gas Steam Reforming for Hydrogen Production - An Energetic Approach, Proceedings of the 17th International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2003), São Paulo, 10-14th Nov. Paper 0431, pp. 1- 10.
- Sosa, M. I., Silveira, J. L. y Fushimi, A., 2003, Natural Gas Steam Reforming for Hydrogen Production - An Exergetic Approach, Proceedings of 5th Latin-American Congress of Electricity Generation and Transmission (CLAGTEE 2003), São Pedro, Brasil, 16 - 20th November, Paper B-150, pp. 1-10.
- Sosa, M. I., Silveira, J. L. y Fushimi, A., 2004, Reformado a Vapor de Gas Natural para la Obtención de Hidrógeno - Análisis Termoeconómico, Proceedings of the 10th Brazilian Congress of Engineering and Thermal Sciences (ENCIT 2004), Rio de Janeiro, ABCM-Brazil, Paper CIT04-03120, pp.1-10 (CD ROM).