

**ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA, EXERGÉTICA E ECONÔMICA DA REFORMA DE BIOGÁS:
PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

Antonio Carlos Caetano de Souza
José Luz Silveira
caetanodesouza@yahoo.com.br - caetano@feg.unesp.br
joseluz@feg.unesp.br
Departamento de Energia, Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Resumo. A utilização do biogás para produção de hidrogênio por meio das reformas a vapor e a seco é sugerida neste estudo. Uma análise físico-química foi realizada com o objetivo de estimar a composição do gás de síntese gerado através do processo de reforma. O biogás citado neste estudo é gerado em uma estação de tratamento de esgoto instalada no Campus de Guaratinguetá da UNESP. O biogás estudado tem uma composição de 61,8% de CH₄ e 34,4% de CO₂ após passar por um processo de purificação. Com o desenvolvimento de análises físico-químicas e exergéticas, as melhores condições estão entre 600-900°C e a pressão de 1 atm, pois nestas condições as maiores taxas de conversão foram detectadas. Cálculos de irreversibilidade, eficiência racional e exergética também foram desenvolvidos. Baseando nesta análise, as condições sugeridas foram 1 atm e 700°C. Adicionalmente, uma análise econômica foi desenvolvida com o intuito de avaliar o custo de produção de hidrogênio dependendo de condições impostas como o custo de instalação, operação e manutenção do sistema reformador proposto, custo do biogás e inserção de créditos de carbono. Considerou-se a inserção de créditos de carbono nesta análise econômica, pois o processo de produção de biohidrogênio contribui para a diminuição do impacto ambiental. Palavras-chaves: Produção de hidrogênio, biogás, análise físico-química, análise exergética, análise econômica.

PHYSICOCHEMICAL, EXERGETIC AND ECONOMICAL ANALYSES OF BIOGAS REFORMING FOR HYDROGEN PRODUCTION

Abstract. The utilization of biogas for production of hydrogen-rich syngas through steam reforming and dry reforming is suggested in this study. Physicochemical analysis was performed with objective to evaluate the composition of syngas generated through reforming process. The adopted biogas in this study was based on the biogas generated in a small wastewater treatment system installed in São Paulo State University (UNESP) at Guaratinguetá. The volume of constituents was 61.8% CH₄ and 34.4% CO₂ after purification. The suggested thermodynamic conditions detected in physical-chemical and exergetic analysis was in a range of 600-900°C and 1 atm. Calculations of irreversibility, rational and exergetic efficiencies were developed. Basing on this analysis, the suggested conditions were 1 atm and maximum 700°C. Ultimately, an economic analysis was performed to evaluate the cost of produced hydrogen depending on of imposed conditions such as cost of installation of studied reformer system, operation, maintenance, and cost of biogas and carbon credits. The possibility to insert carbon credits was cited, since this biohydrogen production process contributes to diminish environmental impact. Keywords: Hydrogen production, biogas, physicochemical analysis, exergetic analysis, economic analysis.

1. INTRODUÇÃO

O uso do biogás como matéria-prima para produção de “biohidrogênio” tem sido largamente pesquisado devido a possibilidade de diminuir consideravelmente seu impacto ambiental e também devido a sua grande disponibilidade, pois pode ser produzido utilizando diversas matérias-primas por meio de tecnologias diversas de produção. Em um projeto recentemente aprovado pela FAPESP, análises teóricas foram desenvolvidas com o intuito de avaliar o conteúdo de hidrogênio a ser produzido por intermédio da reforma a vapor. Outras medições como as de eficiência exergética e irreversibilidades têm contribuído para determinar o processo de reforma a vapor se comparado com outros processos como o de oxidação parcial e reforma autotérmica. Portanto, devido ao alto volume de dióxido de carbono (CO₂) existente no biogás produzido, e devido ao alto custo necessário para extraí-lo, é sugerido o processo de reforma a vapor associado com a reforma a seco (onde o próprio CO₂ é utilizado para reagir com o metano (CH₄), o principal componente do biogás). Ambos processos de reforma são aceitos e nenhum processo adicional é necessário pois o volume de CO₂ contido no biogás é menor se comparado com o volume de CH₄. Para este trabalho foi realizada uma análise físico-química, exergética e econômica com o intuito de determinar condições ótimas para produção de hidrogênio. A reforma a vapor e a reforma a seco são processos endotérmicos. Por isso, altas temperaturas de produção de hidrogênio são previstas e, conseqüentemente, um maior volume de combustível como fonte de calor é necessário. Posteriormente, uma análise econômica foi desenvolvida para avaliar a sua viabilidade. Algumas informações foram consideradas como a possibilidade de utilizar eletricidade e o próprio biogás como fonte de calor para realizar as reações. A inclusão deste tipo de projeto como um mecanismo de desenvolvimento limpo com o intuito de obter créditos de carbono pode tornar possível a sua realização. A avaliação do volume do biogás produzido e do volume de gases estufa gerado com a produção de hidrogênio permite determinar o valor mínimo possível de um crédito de carbono para a realização deste projeto. Os créditos de carbono podem ser utilizados para a instalação do sistema reformador, tornando-o competitivo.

2. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

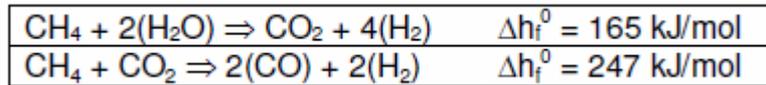
Esta análise tem como objetivo avaliar a composição do gás de síntese a ser gerado através do processo de reforma em estudo, destacando o volume de hidrogênio contido neste gás. A composição do biogás citado neste trabalho é de 54% de CH₄ e 40% de CO₂ antes do processo de extração de H₂S, e de 61,8% de CH₄ e 34,4% de CO₂ após o processo de purificação. Os gases O₂ e N₂ foram encontrados no biogás antes e após o processo de purificação, mas como os volumes de ambos são pequenos, não estão previstas alterações no processo de reforma. O volume de H₂S era de 2,8% antes e 1,2% após o processo de purificação. Este processo é realizado por meio de equipamentos de baixo custo que utilizam pellets de óxido de ferro extraídos de processos mecânicos como o de usinagem (Silveira et al., 2008). A constante de equilíbrio associada aos processos de reforma a vapor e a seco de metano e a fórmula que determina as frações molares dos reagentes e produtos da reação podem ser citadas como indica Van Wylen et al. (1998):

$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (1)$	$\ln \left[\frac{y^{nc} \cdot y^{nd}}{y^{na} \cdot y^{nb}} \left(\frac{P}{P^0} \right)^{nc+nd-na-nb} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (2)$	$y_i = \frac{n_i}{n_{TOT}} \quad (3)$
--	--	---------------------------------------

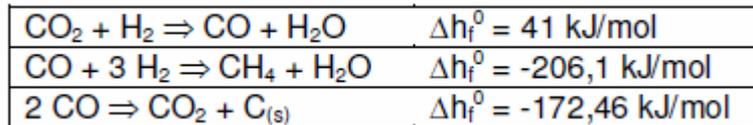
onde: P é a pressão total, and y_i é a fração molar de um componente em estado gasoso. Após obter os valores de conversão (também conhecido como grau de avanço) das reações globais de reforma a vapor e reforma a seco, frações (ci) de cada componente em equilíbrio pode ser calculado (Silveira et al., 2003).

$K_{eq} = K_{eq_p} = \frac{P(H_2)^6 \cdot P(CO_2)^2}{P(EtOH)^1 \cdot P(H_2O)^3} \quad (\text{reforma a vapor}) \quad (4)$
$K_{eq} = K_{eq_p} = \frac{P(H_2)^6 \cdot P(CO_2)^2}{P(EtOH)^1 \cdot P(H_2O)^3} \quad (\text{reforma a seco}) \quad (5)$

Os processos de reforma a vapor quanto a reforma a seco de metano são previstos nesta avaliação. Ambas as reações estão descritas abaixo:



Portanto, outras reações podem ocorrer em paralelo. Estas reações devem ser evitadas por meio da introdução de determinados catalisadores e condições termodinâmicas:



As conversões de cada reação (reforma a vapor e a seco de metano) estão citadas abaixo:

	CH_4	$+$	$2(H_2O)$	\leftrightarrow	CO_2	$+$	$4(H_2)$
nº moles:	n. (1- α)		2.n. (1- α)		n. α		4.n. α
	CH_4	$+$	CO_2	\leftrightarrow	$2(CO)$	$+$	$2(H_2)$
nº moles:	n. (1- α)		n. (1- α)		2.n. α		2.n. α

Finalmente, baseado na composição do biogás citado acima, a evolução da conversão do biogás é citada na Fig. 1. Conforme citado na Fig. 1, a conversão aumenta assim que a temperatura também aumenta, ao contrario da pressão, onde a conversão do biogás diminui assim que a pressão do processo aumenta.

3. ANÁLISE EXERGÉTICA

Associada à análise físico-química, a análise exergética tem também como objetivo avaliar as condições mais adequadas para o processo de produção de hidrogênio, neste caso, as temperaturas e pressões onde as maiores eficiências do processo poderão ser obtidas. Para determiná-las, foram realizados cálculos de irreversibilidades dos processos estudados, e das eficiências racionais e exergéticas. Primeiramente, algumas formulas foram utilizadas, a seguir (Silveira et al.,

2003):

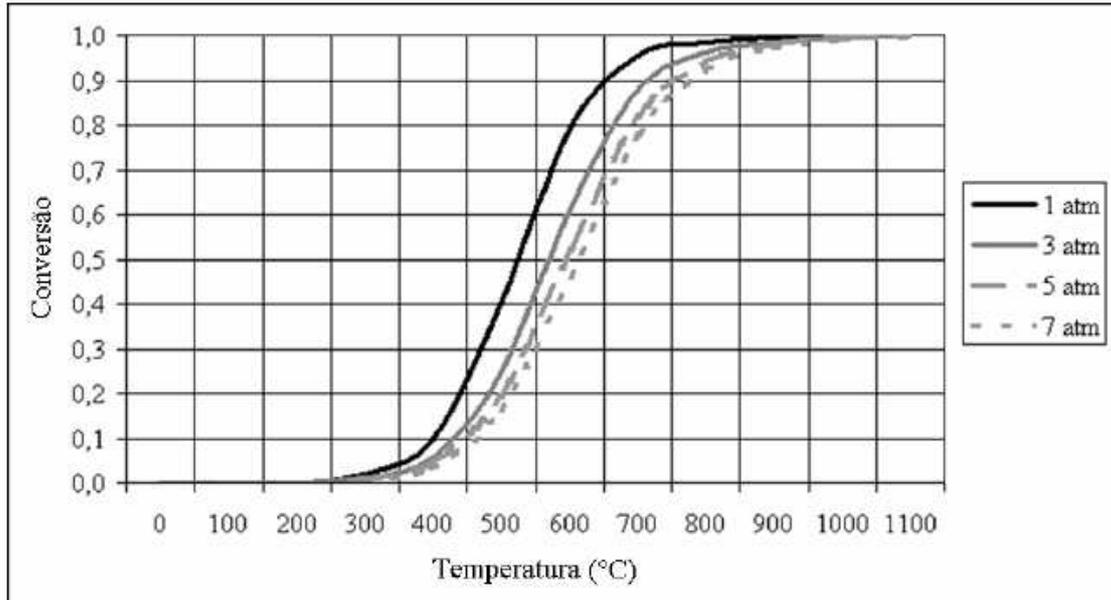


Figura 1- Conversão do biogás em relação as condições termodinâmicas do processo.

$EX_{TOTAL} = ex_{TD} + ex_{CH} + ex_H$ (total) (6)	$ex_{CH} = ex_Q + RT_0 \ln\left(\frac{P_i}{P_0}\right)$ (química) (8)
$ex_{TD} = (h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0)$ (física) (7)	

Fluxo de exergia, irreversibilidade, e eficiências racional e exergética são calculadas por meio de formulas citadas a seguir (Silveira et al., 2003):

$EX = (m_{TOTAL})(ex_{TOTAL})$ (fluxo de exergia) (9)
$I = \sum_{i=1}^N EX_{INPUT} - \sum_{i=1}^N EX_{OUTPUT} \geq 0$ (irreversibilidade) (10)
$\frac{\sum_{i=1}^N EX_{OUTPUT}}{\sum_{i=1}^N EX_{INPUT}} \cdot 100 = \psi$ (eficiência racional) (11)
$\eta_{EX} = \frac{EX_{H_2}}{\sum EX_{INPUT} - \sum EX_{CO_2}} \cdot 100$ (eficiência exergética) (12)

Posteriormente, os resultados foram dispostos em gráficos para a obtenção das conclusões sobre esta análise exergética, dando enfoque às temperaturas e pressões das reações. Figuras 2 a 4 destacam as taxas de irreversibilidade, eficiências exergéticas e racionais, respectivamente. Para esta análise, um volume de hidrogênio foi fixado (0,085 kg/h). Assim que a conversão dos reagentes aumenta, um menor volume de reagentes é necessário. Devido a este fato, menores irreversibilidades foram detectadas a maiores temperaturas e menores pressões. Portanto, a temperaturas superiores a 800°C, um aumento da irreversibilidade foi detectado. As menores eficiências racionais foram detectadas a 1 atm e a maiores temperaturas devido ao menor volume de metano nestes casos. Metano possui uma alta exergia química, o que contribui enormemente para definir os resultados. As maiores eficiências exergéticas foram detectadas a 1 atm e a maiores temperaturas.

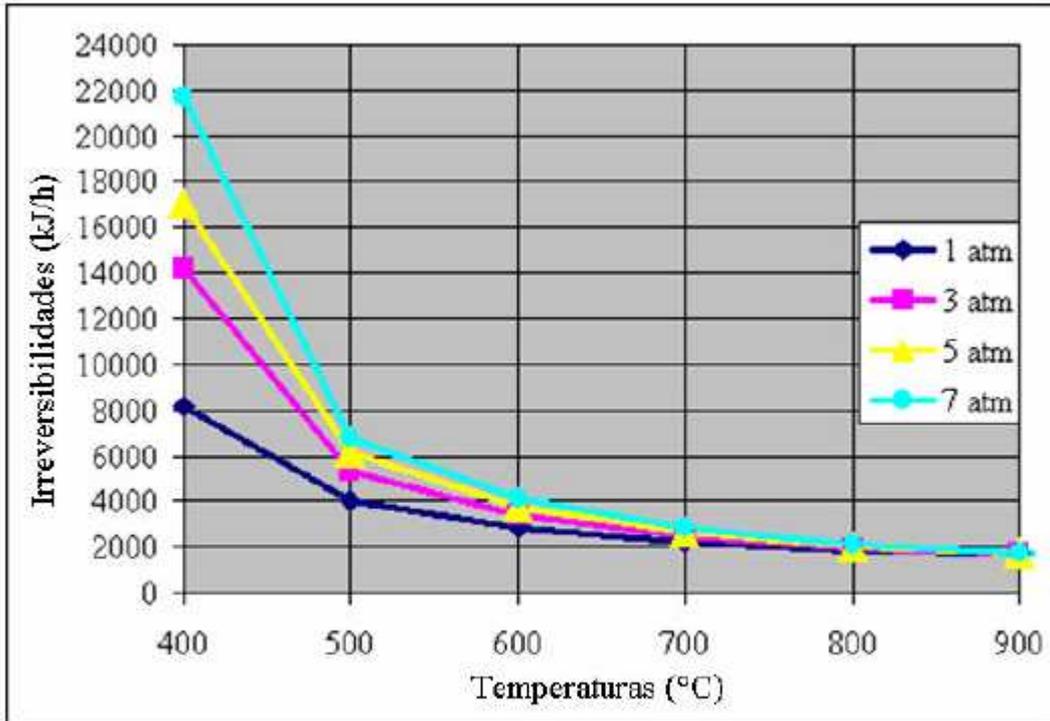


Figura 2- Taxas de irreversibilidade.

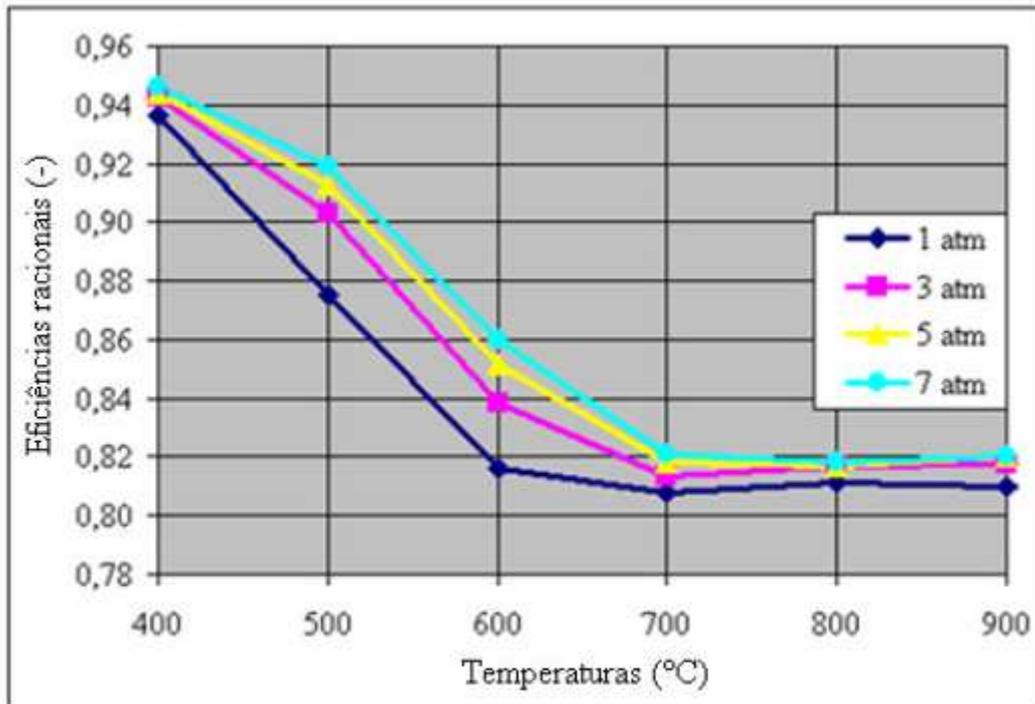


Figura 3- Eficiências racionais.

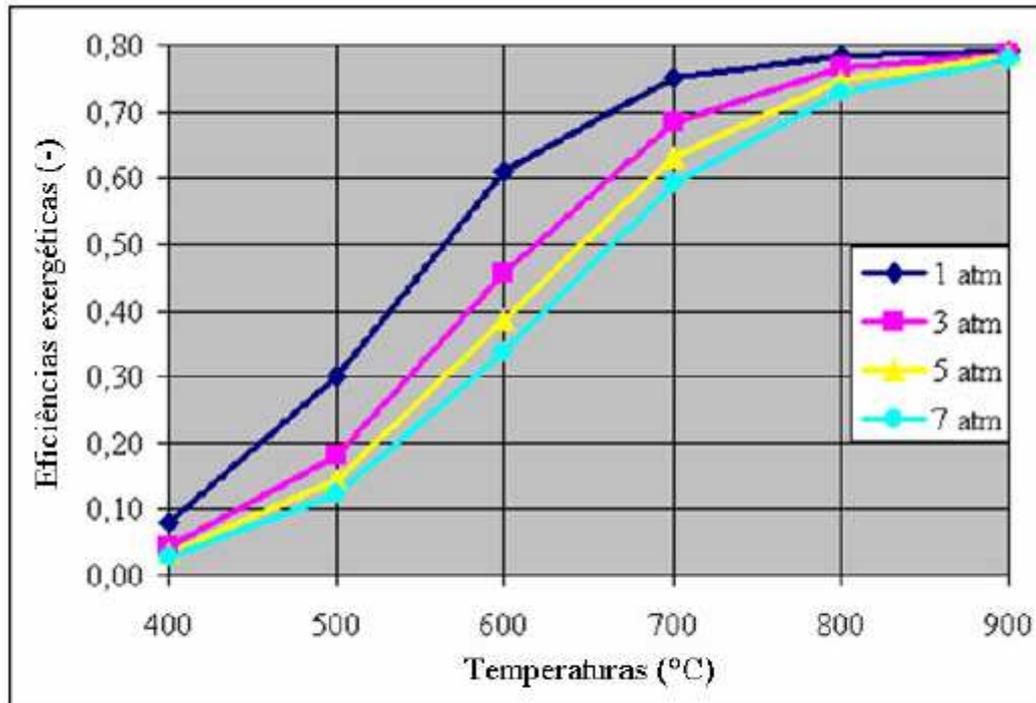


Figura 4- Eficiências exergeticas.

4. ANÁLISE ECONÔMICA

Para a realização de uma análise econômica, algumas informações foram consideradas como a possibilidade de utilizar eletricidade e o próprio biogás como fonte de calor para as reações, período anual de utilização do sistema de produção de hidrogênio de 5000 a 7000 horas, taxas de juros de 20% anuais no máximo (considerando as condições brasileiras), e um payback máximo de 20 anos. Neste análise, o custo adotado do biogás é 0,003 US\$/kWh. O processo para a realização do cálculo desenvolvido nesta análise está descrito através das fórmulas abaixo (Souza, 2005):

$$C_{H_2} = \frac{Inv_{REF} * f}{H * \eta_{H_2}} + C_{OP} + C_{MAN} \quad (\text{custo do hidrogênio}) \quad (13)$$

$$E_{H_2} = m_{H_2} * PCI_{H_2} \quad (\text{fluxo de energia do hidrogênio}) \quad (14)$$

$$E_{COMB} = m_{COMB} * PCI_{COMB} \quad (\text{fluxo de energia do combustível}) \quad (15)$$

$$C_{OP} = \frac{E_{COMB} * P_{COMB}}{E_{H_2}} \quad (\text{custo de operação - uso do biogás}) \quad (16)$$

$$C_{OP} = \frac{E_{ELET} * P_{ELET}}{E_{H_2}} \quad (\text{custo de operação - uso de eletricidade}) \quad (17)$$

onde:

$$f = \frac{q^k * (q - 1)}{q^k - 1} \quad (18) \quad q = 1 + \frac{r}{100} \quad (19)$$

Os custos de produção de hidrogênio em relação as taxas de juros estão em evidencia nas Figs. 5 e 6.

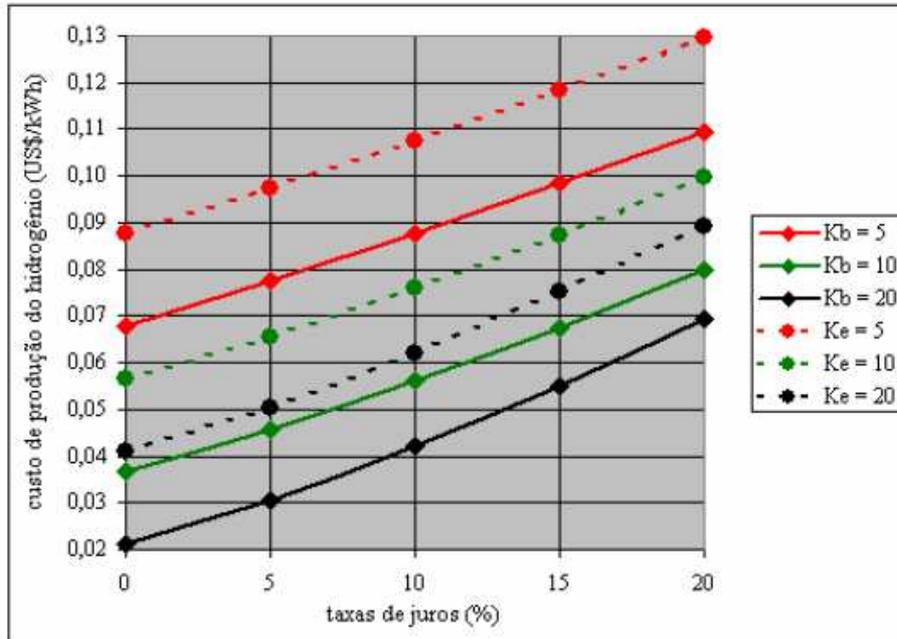


Figura 5- Custo de produção de hidrogênio em relação às taxas de juros e pay -backs (K_b = pay -back ao utilizar biogás; K_e = pay -back ao utilizar eletricidade). Período anual de operação: 5000 h.

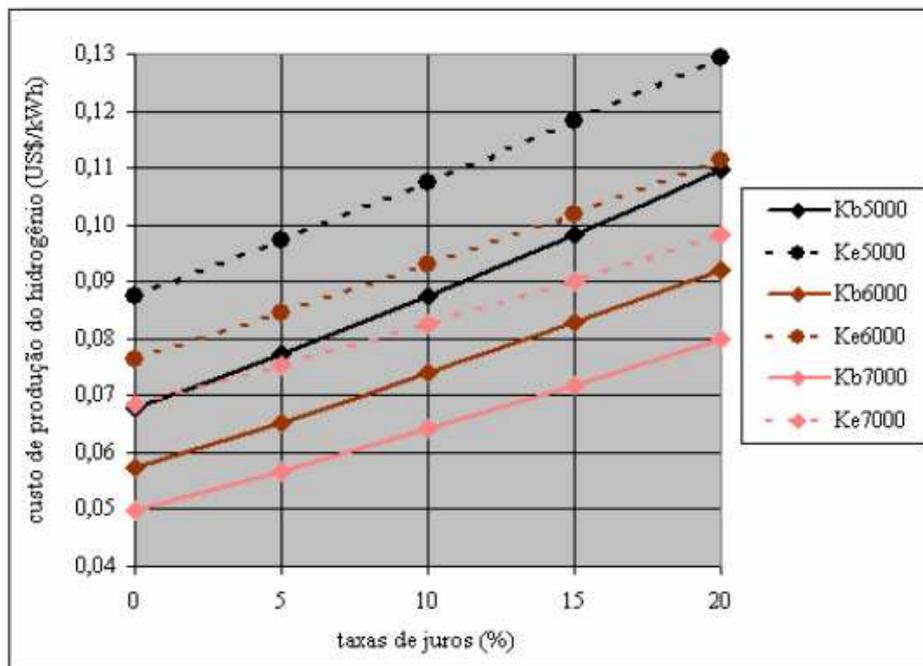


Figura 6- Custo de produção de hidrogênio em relação às taxas de juros e período anual de operação (K_b = utilizando biogás; K_e = utilizando eletricidade). Pay -back: 5 anos.

Figuras 7 e 9 destacam a evolução do custo de produção de hidrogênio com a evolução do custo do biogás. Figuras 8 e 10 mostram a evolução do custo de produção de hidrogênio com a evolução dos valores dos créditos de carbono.

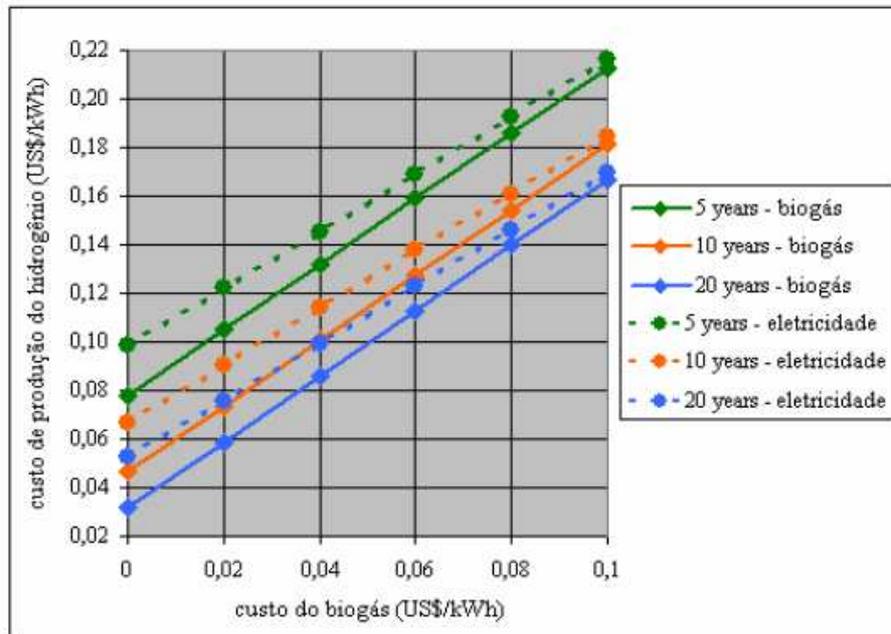


Figura 7- Custo de produção de hidrogênio em relação ao custo do biogás e dos *pay-backs*. Período anual de operação: 5000 h. Taxas de juros: 8% ao ano.

Os menores custos do hidrogênio produzido foi 0,03029 e 0,01114 US\$/kWh se eletricidade e biogás são utilizados como fontes de calor, respectivamente. Neste caso não foi considerado o custo do biogás. O seu custo de produção se deve principalmente ao sistema de purificação de H₂S, que deve ser baixo. Inserindo os créditos de carbono, o custo do sistema de produção de hidrogênio pode tornar possível.

5. CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho foi possível determinar a viabilidade técnica da produção de hidrogênio utilizando biogás produzido em um sistema de tratamento de esgoto. Para subsidiar esta afirmação, algumas análises foram desenvolvidas. Primeiramente, uma análise físico-química foi desenvolvida com o objetivo de avaliar condições ótimas para produção de biohidrogênio. Desta forma, foi possível de observar que assim que a temperatura da reforma aumenta, a conversão do biogás também aumenta, ao contrario da pressão que, assim que aumenta, a conversão do biogás diminui. O aumento da seletividade do hidrogênio foi também observado com o aumento da conversão do biogás. Tanto a análise físico-química quanto a exergética concluem que condições ótimas do sistema de produção de hidrogênio estudado estão a temperaturas de 600°C e superiores e a 1 atm. Processos a temperaturas inferiores também são possíveis, portanto a conversão do biogás e seletividade do hidrogênio são muito baixas, o que contribui para o aumento do custo final do hidrogênio produzido.

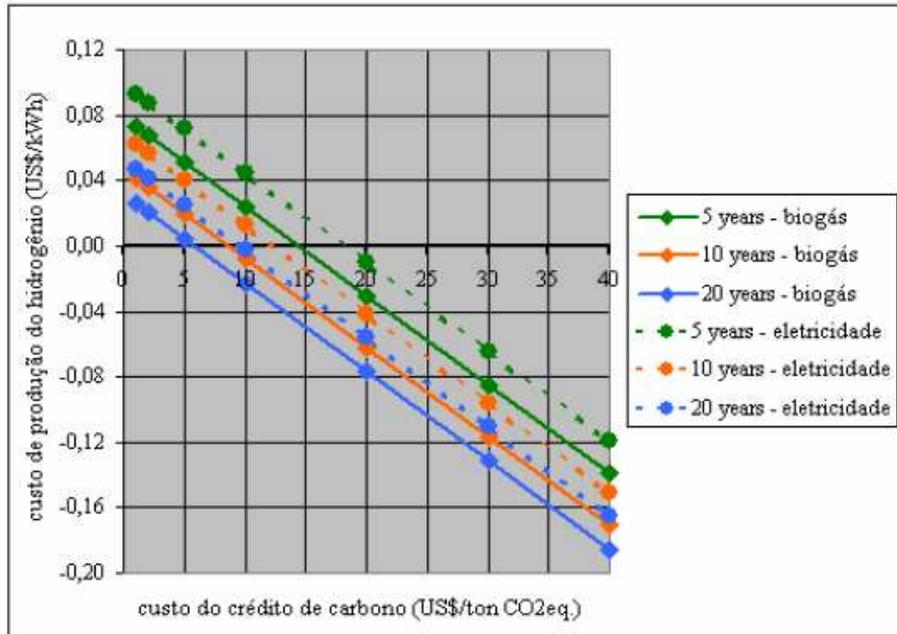


Figura 8- Custo de produção de hidrogênio em relação ao valor do crédito de carbono e *pay-backs*. Período anual de operação: 5000 h. Taxas de juros: 8% ao ano.

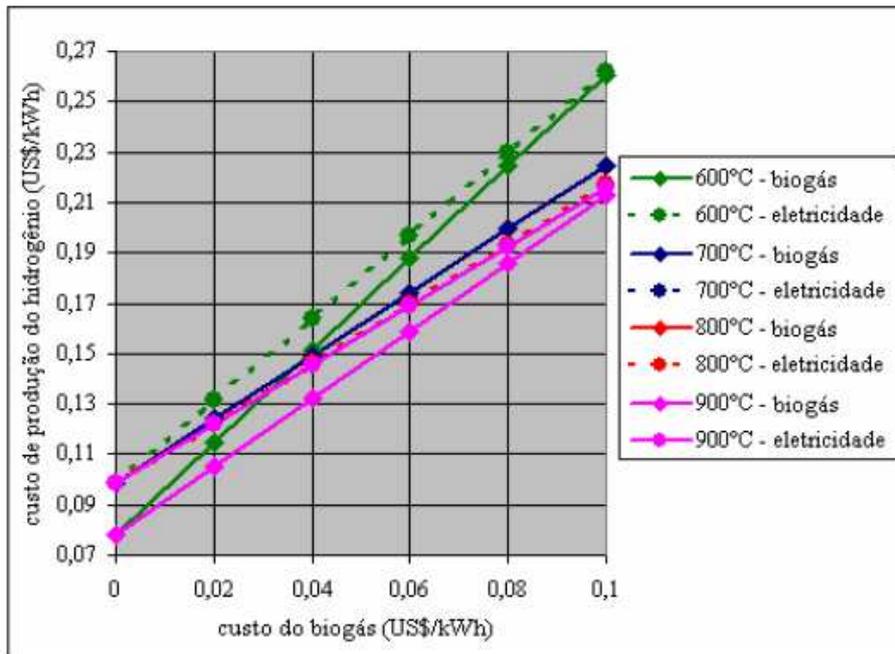


Figura 9- Custo de produção de hidrogênio em relação ao custo do biogás e temperatura de reforma. Período anual de operação: 5000 h. Taxas de juros: 8% ao ano. *Pay-back*: 5 anos.

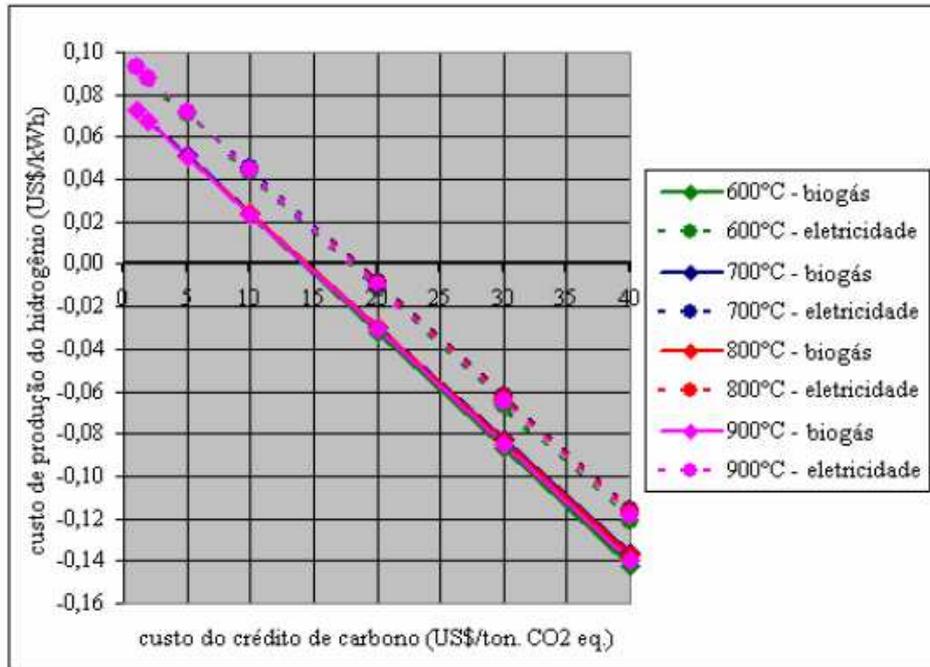


Figura 10- Custo de produção de hidrogênio em relação ao valor do crédito de carbono biogás e temperatura de reforma. Período anual de operação: 5000 h. Taxas de juros: 8% ao ano. *Pay-back*: 5 anos.

REFERÊNCIAS

- Silveira, J. L., Sosa, M. I., Reis, J. A., Martinelli Junior, L. C. & Silva, M. E., 2003. Processo de reforma a vapor de etanol. Relatório técnico CEMIG - UNESP - UNICAMP, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- Silveira, J. L., Souza, A. C. C. & Silva, M. E., 2008. Desenvolvimento e otimização de sistemas de produção de hidrogênio para utilização em células de combustível. Relatório técnico FAPESP, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- Souza, A.C.C., 2005. Análise técnica e econômica de um reformador a vapor de etanol para produção de hidrogênio, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.
- Van Wylen G. J., Sonntag, R. E. & Borgnakke, C., 1998. Fundamentos da Termodinâmica. 5ª edição, São Paulo: Ed. Edgar Blucher.