

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA
TESE DEFENDIDA POR *Lourenço Gobira*
Alves E APROVADA
PELA COMISSÃO JULGADORA EM *27 / 02 / 2007*
ORIENTADOR

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

**Análise Exergoeconômica e Otimização de Diferentes
Processos de Produção de Hidrogênio a Partir de Gás
Metano**

Autor: Lourenço Gobira Alves
Orientadora: Silvia Azucena Nebra de Pérez

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA**

Análise Exergoeconômica e Otimização de Diferentes Processos de Produção de Hidrogênio a Partir de Gás Metano

Autor: Lourenço Gobira Alves

Orientadora: Prof. Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Tese de doutorado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para obtenção do título de doutor.

Campinas, 2007
SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

AL87e Alves, Lourenço Gobira
 Análise exergoeconômica e otimização de
diferentes processos de produção de hidrogênio a partir
de gás metano / Lourenço Gobira Alves. --Campinas,
SP: [s.n.], 2007.

 Orientador: Silvia Azucena Nebra.
Tese de Doutorado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

 1. Termoeconomia. 2. Exergia. 3. Hidrogênio.
4. Energia elétrica e calor - Cogeração. 5. Otimização.
I. Nebra, Silvia Azucena. II. Universidade Estadual de
Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III.
Título.

Título em Inglês: Exergoeconomic analysis and optimization of different
processes of hydrogen production from natural gas

Palavras-chave em Inglês: Exergoeconomic, Exergy, Hydrogen, Cogeneration of
electric power and heat, Optimization

Área de concentração: Térmica e Fluidos

Titulação: Doutor em Engenharia Mecânica

Banca examinadora: Silvio de Oliveira Junior, Gustavo Paim Valença, Luiz
Fernando Milanez, Arnaldo César da Silva Walter

Data da defesa: 27/02/2007

Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENERGIA**

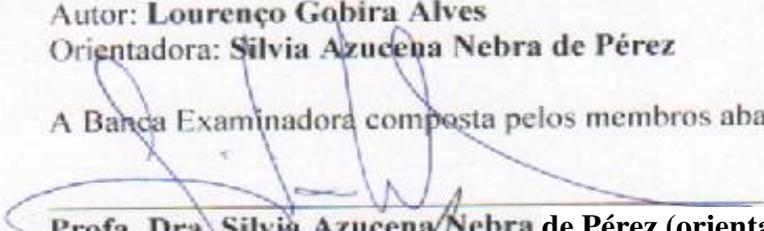
TESE DE DOUTORADO

**Análise Exergoeconômica e Otimização de Diferentes
Processos de Produção de Hidrogênio a Partir de gás
Metano**

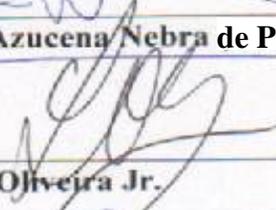
Autor: Lourenço Gobira Alves

Orientadora: Silvia Azucena Nebra de Pérez

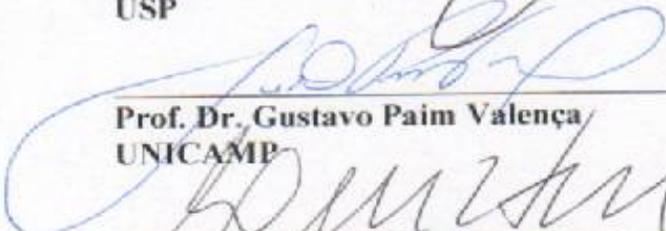
A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou a tese:



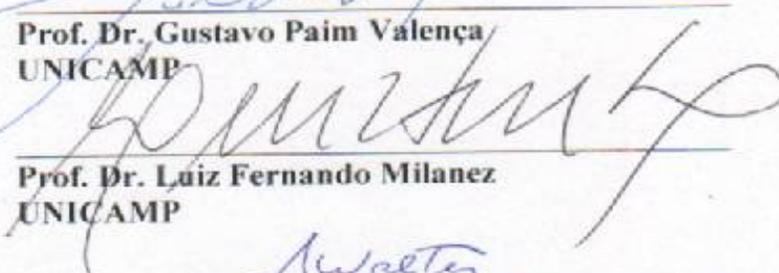
Prof. Dra. Silvia Azucena Nebra de Pérez (orientadora)
UNICAMP



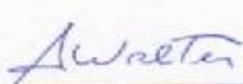
Prof. Dr. Silvio de Oliveira Jr.
USP



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
UNICAMP



Prof. Dr. Luiz Fernando Milanez
UNICAMP



Prof. Dr. Arnaldo César da Silva Walter
UNICAMP

Campinas, 27 de fevereiro de 2007

Dedicatória

A Pedro e Gisele, minha família.

Agradecimentos

Muitas pessoas colaboraram comigo durante este período do doutorado, não conseguirei mencionar todos, porém alguns não poderia deixar de agradecer nominalmente.

A Gisele, pela companhia e apoio durante os dias e durante as noites. A Pedro, pela alegria e vivacidade de cada instante, e por ter *trabalhado no computador* comigo durante os últimos relatórios e durante a escrita desta tese.

Aos meus pais, pela minha formação e pelo apoio permanente.

Ao BS (in memoriam) e a Dona Mamis, por sempre torcerem e se alegrarem com cada batalha vencida, com cada passo.

Agradecimento especial a Silvia, orientadora fantástica, por sua capacidade técnica, e atenção acadêmica e pessoal em cada etapa deste trabalho.

A Eduardo e Lidiany, pelo apoio, amizade e carinho.

Ao professor Milanez, pelo trabalho que fizemos no programa PED durante dois semestres.

Aos colegas da UNICAMP, pela convivência e amizade. Em especial Harold e Reynaldo, pela disposição em ajudar.

Aos funcionários que sempre facilitaram os trâmites dentro da UNICAMP, em especial Neuza, Sonia e Denise.

A Ednildo pelo seu esforço em me trazer para Salvador.

Agradecimento ao SENAI / CIMATEC, nas pessoas de Leone Peter e Alex Álisson, pelo incentivo nesta parte final do trabalho.

Agradecimento à FAPESP pela colaboração e atenção do assessor técnico na elaboração deste trabalho. Agradecimento à FAPESP pelo suporte financeiro a este doutoramento.

Resumo

ALVES, Lourenço Gobira, *Análise Exergoeconômica e Otimização de Diferentes Processos de Produção de Hidrogênio a Partir de Gás Metano*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 219 p. Tese (Doutorado)

A alta dos preços do petróleo aliada ao aumento da participação do gás natural na matriz energética nacional força a sociedade a pensar em usos mais racionais para o gás, tanto por necessidades econômicas quanto ambientais. O hidrogênio é apontado por alguns autores como combustível do futuro, portanto aproveitar o gás natural como matéria-prima para produzir hidrogênio é uma das alternativas para melhor uso do gás. Este trabalho faz a análise exergoeconômica de dois processos básicos de produção de hidrogênio a Reforma a Vapor do Metano, SMR, e a Reforma Autotérmica do Metano, AtR, usando a Teoria do Custo Exergético, TEC, e a Análise Funcional, AF. É proposta a introdução de cogeração usando uma turbina movida a gás natural e outra movida a gás de síntese para os dois processos, gerando quatro casos de estudo onde a possibilidade de produzir excedentes para venda foi considerada. Foi feita a otimização dos processos com dois objetivos: busca da maior produção de hidrogênio e busca da menor geração de irreversibilidade. Os resultados mostram que a cogeração é uma possibilidade a ser estudada com cuidado, pois o custo de produção da eletricidade precisa ser competitivo com o mercado energético brasileiro. Os quatro casos de estudo mostraram boa flexibilidade para otimização dos processos.

Palavras-chave: Exergoeconomia, Exergia, Produção de Hidrogênio, Cogeração, Otimização, Turbina a Gás.

Abstract

ALVES, Lourenço Gobira, *Exergoeconomic Analysis and Optimization of Different Processes of Hydrogen Production from Methane*, Campinas,: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 219 p. Tese (Doutorado)

The prices of Petroleum allied to the increase of the participation of the Natural Gas in the national energy matrix have forced the society to search for more rational uses for the gas by economic and environmental reasons. According to some authors, hydrogen is the fuel of the future and the production of hydrogen from natural gas is an alternative to improve the gas uses. This work performs an exergoeconomic analysis of two basic processes to produce hydrogen, Steam Methane Reforming, SMR, and Autothermal Reforming, AtR, using the Theory of Exergetic Cost, TEC, and the Functional Analysis, AF. Two cogeneration possibilities in the processes are also considered, resulting in four study cases with the possibility of producing surplus of electric energy to sell. And an optimization study is performed to improve the hydrogen production and reduce the irreversibility. The results shown that cogeneration is a useful possibility but must be applied according to the Brazilian energy market. The optimization process increased the results in the four cases.

Keywords: Exergoeconomic; Exergy, Hydrogen Production, Cogeneration, Optimization, Gas Turbine

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Representação esquemática de um ciclo de absorção com recuperação do solvente durante a dessorção	12
Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio de fases DEA - água, para a pressão de 40 kPa, fonte: Flick (1998).....	12
Figura 2.3 - Representação do sistema PSA para purificação de hidrogênio (Yang, 1997)..	24
Figura 2.4 - Esquema da evolução da pressão durante o ciclo de adsorção (Yang, 1997)..	25
Figura 4.1 – Representação esquemática do ciclo térmico com recuperação química.....	41
Figura 4.2 – Estrutura Produtiva do ciclo considerando exergia química e física.....	56
Figura 4.3 – Estrutura Produtiva do ciclo utilizando o tratamento com neguentropia.	63
Figura 5.1 - Representação esquemática do processo de reforma a vapor do metano, caso base.....	70
Figura 5.2 - R epresentação esquemática da unidade de absorção com Dietanolamina.....	72
Figura 5.3 – Diagrama funcional do processo de reforma a vapor do metano, caso base...	91
Figura 5.4 – Variação da Irreversibilidade do processo em função do reciclo do gás de purga.....	104
Figura 6.1 - Representação esquemática do processo de reforma autotérmica do metano.	110
Figura 6.2 - Representação esquemática da unidade de absorção com Dietanolamina.....	114
Figura 6.3 – Diagrama Funcional do processo de Reforma Autotérmica do Metano	132
Figura 7.1 – Cogeração com turbina a gás no processo SMR.	144
Figura 7.2 – Variação da irreversibilidade total do processo e da eficiência de acordo com o excesso de eletricidad gerada.	154

Figura 7.3 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO ₂ e do H ₂ de acordo com a TEC	154
Figura 7.4 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO ₂ e do H ₂ de acordo com a Análise Funcional.....	155
Figura 7.5 – Impacto da temperatura da reforma na geração de irreversibilidade e produção de H ₂	156
Figura 7.6 – Impacto da quantidade de vapor na geração de irreversibilidade e produção de H ₂	157
Figura 7.7 – Impacto da temperatura na entrada do reator de <i>Shift</i> na geração de irreversibilidade e produção de H ₂	157
Figura 7.8 – Processo SMR com cogeração usando turbina movida a gás de síntese.....	160
Figura 7.9 – Diagrama Funcional do processo SMR com a turbina movida a gás de síntese	168
Figura 7.10 – Variação da irreversibilidade total do processo e da eficiência de acordo com o excesso de eletricidad gerada.	171
Figura 7.11 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO ₂ e do H ₂ de acordo com a TEC	171
Figura 7.12 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO ₂ e do H ₂ de acordo com a Análise Funcional.....	172
Figura 7.13 – Variação dos custos exergéticos unitários da potência gerada quando varia o excedente de energia elétrica produzida.....	172
Figura 7.14 – Impacto da temperatura da reforma na geração de irreversibilidade e produção de H ₂	173
Figura 7.15 – Impacto da variação da relação H ₂ O : CH ₄ sobre a irreversibilidade total do processo e a produção de H ₂	174
Figura 7.16 – Impacto da variação da temperatura na entrada do reator de <i>Shift</i> sobre a irreversibilidade e a formação de H ₂	175
Figura 7.17 - Representação esquemática do processo de reforma autotérmica do metano com cogeração.....	178
Figura 7.18 – Variação da irreversibilidade total do processo e da eficiência de acordo com o excesso de eletricidade gerada.	188

Figura 7.19 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO ₂ e do H ₂ de acordo com a TEC, caso 3	188
Figura 7.20 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO ₂ e do H ₂ de acordo com a Análise Funcional.....	189
Figura 7.21 – Variação do custo exergético unitário da potência gerada quando varia o excedente de energia elétrica produzida.....	190
Figura 7.22 – Impacto da temperatura da reforma na geração de irreversibilidade e produção de H ₂	191
Figura 7.23 – Impacto da relação H ₂ O : CH ₄ na geração de irreversibilidade e produção de H ₂	192
Figura 7.24 – Impacto da temperatura na entrada do HTSR para a geração de irreversibilidade e produção de H ₂	192
Figura 7.25 – Impacto da temperatura na entrada do LTSR para a geração de irreversibilidade e produção de H ₂	193
Figura 7.26 - Representação esquemática do processo de reforma autotérmica do metano com cogeração movida a gás de síntese.....	195
Figura 7.27 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre a geração de irreversibilidade e eficiência do processo	206
Figura 7.28 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre os custos exergéticos unitários do H ₂ e do CO ₂ (TEC).....	207
Figura 7.29 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre os custos exergéticos unitários do H ₂ e do CO ₂ (AF)	207
Figura 7.30 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre os custos exergéticos unitários da potência gerada, (TEC) e (AF)	208
Figura 7.31 – Influência da temperatura de reforma sobre a irreversibilidade e sobre a formação de H ₂	209
Figura 7.32 – Influência da relação H ₂ O : CH ₄ sobre a irreversibilidade e sobre a formação de H ₂	210
Figura 7.33 – Influência da temperatura na entrada do LTSR sobre a irreversibilidade e sobre a formação de H ₂	210

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Constantes de equilíbrio e constante da lei de Henry (Kent et al., 1976)	15
Tabela 4.1 - Parâmetros operacionais do ciclo	48
Tabela 4.2 - Fração molar dos fluxos no ciclo	49
Tabela 4.3 – Exergia nos principais fluxos	49
Tabela 4.4- Avaliação exergética de desempenho dos equipamentos	50
Tabela 4.5 – Custos Exergéticos sem extração de vapor	52
Tabela 4.6 – Custos Exergéticos com extração de vapor	53
Tabela 4.7 – Insumos e Produtos em cada volume de controle	55
Tabela 4.8 – Custos da Estrutura Funcional	58
Tabela 4.9 – Custos Exergéticos, com tratamento neguentrópico (Caso 1)	64
Tabela 4.10 – Custos neguentrópicos (Caso 1)	64
Tabela 4.11 - Custos Exergéticos, com tratamento neguentrópico (Caso 2)	65
Tabela 4.12 – Custos neguentrópicos (Caso 2)	65
Tabela 4.13 – Comparação entre os principais custos exergéticos unitários nas diferentes abordagens de análise	66
Tabela 5.1 - Parâmetros operacionais da reforma a vapor do metano, com referência a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador.	79
Tabela 5.2 - Composição molar dos fluxos envolvidos na reforma e na reação de <i>Shift</i>	80
Tabela 5.3 - Exergia dos fluxos, com referência a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador.	81
Tabela 5.4 - Eficiência exergética dos volumes de controle	82
Tabela 5.5 - Irreversibilidade em cada volume de controle	83
Tabela 5.6 - Custos exergéticos dos fluxos	88

Tabela 5.7 – Hipóteses possíveis para o custo exergetico unitário do CO ₂	89
Tabela 5.8 – Fluxos de exergia entrando e saindo no Diagrama Funcional	98
Tabela 5.9 – Fluxos de exergia química no Diagrama Funcional	98
Tabela 5.10 – Fluxos de exergia física no Diagrama Funcional	98
Tabela 5.11 – Composição molar dos fluxos principais do processo SMR	101
Tabela 5.12 – Vazao dos diversos fluxos do processo	102
Tabela 5.13 – Geração de irreversibilidade ao longo do processo e eficiência de cada equipamento	103
Tabela 5.14 – Cálculo dos custos exergeticos dos fluxos quando recircula o gás de purga	105
Tabela 6.1 - Parâmetros operacionais da AtR, (0,01 kmol/s de CH ₄ entrando no reformador)	121
Tabela 6.2 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica	122
Tabela 6.3 – Exergia dos fluxos, com referência a 1 kmol/s de metano que entra no reformador.	123
Tabela 6.4 – Eficiência exergetica dos volumes de controle	124
Tabela 6.5 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades	125
Tabela 6.6 – Custos exergeticos dos fluxos	130
Tabela 6.7 – Custos exergeticos dos fluxos de entrada e saída	138
Tabela 6.8 – Custos exergeticos dos fluxos de exergia química	138
Tabela 6.9 – Custos exergeticos dos fluxos de exergia física	138
Tabela 7.1 - Composição molar dos fluxos envolvidos na reforma e na reação de <i>Shift</i>	145
Tabela 7.2 – Novos valores de exergia a serem considerados no processo	146
Tabela 7.3 – Irreversibilidades e eficiências exergeticas dos volumes de controle para a cogeração (caso 1)	147
Tabela 7.4 – Custos exergeticos dos fluxos	150
Tabela 7.5 – Fluxos de exergia entrando e saindo no Diagrama Funcional	151
Tabela 7.6 – Fluxos de exergia química no Diagrama Funcional	152
Tabela 7.7 – Fluxos de exergia física no Diagrama Funcional	152
Tabela 7.8 – Fluxos de energia elétrica	152

Tabela 7.9 – Custos Exergéticos unitários para a máxima produção de H ₂	158
Tabela 7.10 – Custos Exergéticos unitários para a mínima geração de irreversibilidade	159
Tabela 7.11 - Composição molar dos fluxos envolvidos na reforma e na reação de <i>Shift</i>	162
Tabela 7.12 – Novos valores de exergia, temperatura e vazão a serem considerados no processo	163
Tabela 7.13 – Irreversibilidades e eficiências exergéticas dos volumes de controle para a cogeração (caso 1)	164
Tabela 7.14 – Valores de custos exergéticos para o processo SMR funcionando com cogeração movida a gás de síntese.	166
Tabela 7.15 – Fluxos de exergia entrando e saindo no Diagrama Funcional	169
Tabela 7.16 – Fluxos de exergia química no Diagrama Funcional	169
Tabela 7.17 – Fluxos de exergia física no Diagrama Funcional	169
Tabela 7.18 – Fluxos de energia elétrica	169
Tabela 7.19 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H ₂	175
Tabela 7.20 – Custos Exergéticos unitários para a mínima geração de irreversibilidade	176
Tabela 7.21 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica	179
Tabela 7.22 – Exergia dos fluxos, com referência a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador.	180
Tabela 7.23 – Eficiência exergética dos volumes de controle	181
Tabela 7.24 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades	182
Tabela 7.25 – Custos exergéticos dos fluxos	184
Tabela 7.26 – Custos exergéticos dos fluxos de entrada e saída	186
Tabela 7.27 – Custos exergéticos dos fluxos de exergia química	186
Tabela 7.28 – Custos exergéticos dos fluxos de exergia física	187
Tabela 7.29 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H ₂	193
Tabela 7.30 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H ₂	194
Tabela 7.31 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica	197
Tabela 7.32 – Exergia dos fluxos, com referência a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador.	198

Tabela 7.33 – Eficiência exergética dos volumes de controle	199
Tabela 7.34 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades	200
Tabela 7.35 – Custos exergéticos dos fluxos	202
Tabela 7.36 – Custos exergéticos dos fluxos de entrada e saída	204
Tabela 7.37 – Custos exergéticos dos fluxos de exergia química	204
Tabela 7.38 – Custos exergéticos dos fluxos de exergia física	205
Tabela 7.39 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H ₂	211

Nomenclatura

Letras latinas:

\mathcal{A} – Área de um adsorvente microporoso (m^2/kg)

Ex – Exergia (kJ)

F – Energia livre de Helmholtz (kJ)

G – Energia livre de Gibbs (kJ)

m – massa (kg)

k – Custo exergético unitário

K – Coeficiente de equilíbrio químico

h – Entalpia específica (kJ/kmol)

H – Constante de Henry ($\text{kPa m}^3/\text{kmol}$)

Q – Calor (kJ)

R – Constante dos gases (kJ/kg K)

S – Entropia (kJ/K)

T – temperatura (K)

U – Energia Interna (kJ)

\mathcal{V} – Volume do microporo (m^3/kg)

P – Pressão (kPa)

N (n) – Número de mols (kmol)

I – Irreversibilidade (kJ)

F – Insumo exergético (kJ)

P – Produto exergético (kJ)

W – Trabalho (kJ)

y – fração molar

Letras Gregas:

μ – Potencial químico (kJ/kmol)

ν - Coeficiente estequiométrico

ξ - Grau de avanço da reação química

ε - Eficiência exergetica, método insumo produto

σ - Irreversibilidade gerada num processo (kJ/K)

ζ - Eficiência exergetica, método entradas e saídas

η - Eficiência de primeira lei

Φ - Variação da energia interna por unidade de adsorvente (kJ/kmol)

τ - Fator de Carnot

Subscritos:

0 – Relativo ao ambiente

A – Substância genérica

ch –indica exergia é química

g - Gasoso

k – Indica exergia cinética

p – Indica exergia potencial

ph –indica exergia é física

ver – Relativo a processo reversível

s- Sólido

t – Relativo à turbina

W – Potência

Superescritos:

* - Indica custo exergetico total

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	IV
AGRADECIMENTOS	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
NOMENCLATURA	XV
SUMÁRIO.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS	3
1.2 DESCRIÇÃO DO TRABALHO	3
1.3 PUBLICAÇÕES DO PERÍODO RELACIONADAS AO TRABALHO DE TESE.....	5
2. PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO	7
2.1 CONDIÇÕES NECESSÁRIAS PARA O EQUILÍBRIO	8
2.1.1 <i>Equilíbrio químico</i>	8
2.2 REAÇÃO DE <i>SHIFT</i>	10
2.3 ABSORÇÃO GASOSA	10
2.3.1 <i>Absorção química</i>	13
2.4 ADSORÇÃO.....	16
2.4.1 <i>Adsorventes comuns</i>	17
2.4.2 <i>Equilíbrio termodinâmico na adsorção</i>	19
2.4.3 <i>Isotermas de Gibbs</i>	21
2.4.4 <i>Funcionamento de uma Unidade PSA</i>	23
3. ANÁLISE EXERGEOCONÔMICA	26
3.1 EXERGIA	27
3.2 EFICIÊNCIA EXERGÉTICA	31
3.3 EXERGEOCONOMIA	32
3.3.1 <i>Teoria do Custo Exergético</i>	33
3.3.2 <i>Estrutura Produtiva e Neguentropia</i>	37

4. ESTUDO EXERGOECONÔMICO NUM CICLO DE TURBINA A GÁS.....	39
4.1 MODELO DO CICLO	40
4.1.1 Descrição dos volumes de controle.....	43
4.2 ANÁLISE EXERGÉTICA.....	44
4.3 OTIMIZAÇÃO	46
4.4 RESULTADOS OTIMIZADOS	48
4.5 ANÁLISE FUNCIONAL	53
4.6 ANÁLISE FUNCIONAL COM TRATAMENTO DE NEGUENTROPIA	60
4.7 CONCLUSÕES	66
5. REFORMA A VAPOR DO METANO	68
5.1 PROCESSO SMR CASO BASE.....	69
5.1.1 Reforma.....	71
5.1.2 Reação de Shift.....	71
5.1.3 Unidade de Absorção.....	72
5.1.4 Unidade de Adsorção.....	73
5.2 ANÁLISE EXERGÉTICA	74
5.3 TEORIA DO CUSTO EXERGÉTICO	84
5.4 ANÁLISE FUNCIONAL	89
5.5 REFORMA A VAPOR COM RECIRCULAÇÃO DO GÁS DE PURGA	100
5.6 CONCLUSÕES	106
6. REFORMA AUTOTÉRMICA	109
6.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO	109
6.1.1 Reforma Autotérmica	111
6.1.2 Produção de Oxigênio.....	112
6.1.3 Reação de Shift.....	112
6.1.4 Unidade de Absorção.....	113
6.1.5 Unidade de Adsorção.....	114
6.2 ANÁLISE EXERGÉTICA	115
6.3 TEORIA DO CUSTO EXERGÉTICO	125
6.4 ANÁLISE FUNCIONAL	131
6.5 CONCLUSÕES	139
7. COGERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS.....	142
7.1 PROCESSO SMR COM TURBINA MOVIDA A GÁS NATURAL.....	143
7.1.1 Análise Exergética.....	143

7.1.2 Teoria do Custo Exergético.....	148
7.1.3 Análise Funcional	150
7.1.4 Geração de excedente de eletricidade para venda.....	153
7.1.5 Otimização do Processo.....	155
7.2 PROCESSO SMR COM TURBINA MOVIDA A GÁS DE SÍNTESE.....	159
7.2.1 Análise Exergética.....	161
7.2.2 Teoria do Custo Exergético.....	165
7.2.3 Análise Funcional	167
7.2.4 Geração de Excedente para venda.....	170
7.2.5 Otimização do Processo.....	173
7.3 PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA COM TURBINA MOVIDA A GÁS NATURAL.....	176
7.3.1 Análise Exergética.....	177
7.3.2 Teoria do Custo Exergético.....	182
7.3.3 Análise Funcional	185
7.3.4 Geração de Excedente Elétrico para venda.....	187
7.3.5 Otimização do Processo.....	190
7.4 PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA COM TURBINA MOVIDA A GÁS DE SÍNTESE	194
7.4.1 – Análise Exergética.....	196
7.4.2 Teoria do Custo Exergético.....	200
7.4.3 Análise Funcional	203
7.4.4 Geração de Excedente Elétrico para venda.....	205
7.4.5 Otimização do Processo.....	208
7.5 CONCLUSÕES	211
CONCLUSÕES.....	214
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	217
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....	218

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 gás natural é como combustível, tanto em plantas industriais quanto em usinas térmicas para a geração de eletricidade. Os setores comercial, doméstico e, principalmente, veicular ainda respondem por uma pequena parcela, que tem crescido e será significativa nos próximos anos.

A meta estipulada pelo governo é a de que a participação do gás natural atinja 12% da matriz energética até o ano de 2010 (ANP 2002). É necessário ter em vista que cerca de 50% do gás natural consumido no Brasil vem da Bolívia. Tendo este país modificado sua política de preços e tributação sobre a exploração, refino e comercialização dos hidrocarbonetos, o abastecimento de gás no Brasil pode sofrer mudanças tanto no preço como na disponibilidade.

No intuito de diminuir a dependência brasileira do gás boliviano, a Petrobrás tem aumentado a sua produção de gás com a entrada em operação de novos poços, principalmente no Espírito Santo e São Paulo, a instalação do gasoduto Coari-Manaus e a construção de unidades de regaseificação para LNG (gás natural liquefeito) que poderá ser importado de qualquer outro país fornecedor do insumo. É necessário salientar que tanto o impacto da alteração nos preços quanto as medidas para adequação do fornecimento terão efeitos somente a médio e longo prazos.

A negociação do fornecimento deste insumo depende de fatores técnicos e políticos já que os energéticos são considerados de interesse estratégico para os países fornecedores e consumidores. Sendo assim, qualquer solução para os impasses que se colocarem serão tomadas através de negociações envolvendo os governos dos países.

O gás natural, além de ser utilizado como combustível, pode ser utilizado como insumo químico para a produção de derivados industriais. Através de reações químicas apropriadas, utilizando ou não catalisadores, é possível converter o gás natural em produtos nobres, de maior valor agregado, e combustíveis especiais como o hidrogênio, metanol, gasolina e vários outros.

Os métodos de produção de hidrogênio a partir do gás natural são largamente empregados e os métodos de produção de combustíveis através de síntese são igualmente dominados, porém fatores econômicos limitam sua aplicação.

Mundialmente o uso do gás natural como combustível tem se difundido, entre outros motivos, por apresentar uma queima limpa, livre de particulados, de fácil controle na combustão e preço competitivo. Juntamente com o gás natural o uso do hidrogênio tem aumentado nos últimos anos. Seu alto poder calorífico, associado à combustão limpa, livre de poluentes e de gases tóxicos, lhe conferem importantes e diversificadas aplicações como produto industrial e também como combustível, havendo inclusive previsões de que no futuro venha a substituir o gás natural como combustível .

Recentemente o hidrogênio vem tendo aplicação crescente para uso em células a combustível, tanto para propulsão veicular quanto para geração de eletricidade. As células a combustível têm alta eficiência, superior aos demais meios de produção elétrica, porém demandam sistemas 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 .

O hidrogênio pode ser obtido a partir de diversas fontes, a maioria delas são fontes fósseis. Os principais processos de obtenção são a oxidação parcial de óleos pesados e carvão, eletrólise da água e reforma de hidrocarbonetos.

Geralmente o que define o processo a ser utilizado é a combinação entre o grau de pureza desejado, o custo da produção e a disponibilidade do insumo base. Para as aplicações que não exigem alta pureza de hidrogênio, os métodos de extração a partir de fontes fósseis se apresentam como os recursos mais adequados do ponto de vista econômico. A eletrólise da água produz hidrogênio com alta pureza, porém demanda grande consumo de eletricidade, só se justificando para aplicações que exigem alta pureza, porque o atual custo da eletricidade torna a produção em larga escala economicamente competitiva apenas para alguns nichos de mercado.

Os hidrocarbonetos leves, especialmente metano, são o maior e possivelmente o mais econômico meio de produção de hidrogênio (Armor, 1999). A razão disto é que o gás natural e os hidrocarbonetos leves associam o custo de produção a reservas relativamente abundantes em todo o mundo. Estão também sendo considerados os métodos de produção a partir de métodos biológicos , gasificação de biomassa e também a reforma de álcool.

A produção comercial do hidrogênio via reforma a vapor envolve a reação endotérmica entre o metano e o vapor de água a alta temperatura, produzindo grande quantidade de CO₂ e H₂, e a posterior separação do hidrogênio. Vários autores já estudaram este processo analisando o consumo energético (Choudhary, 2000, Anderson e Boudart, 1981) e exergético do mesmo (Rosen, M. A., 1968 e 1991).

1.1 Objetivos

Este trabalho destina-se a analisar e otimizar os processos de produção de hidrogênio a partir do gás natural abordando os aspectos da eficiência termodinâmica.

Como metodologia de trabalho propõe-se fazer uma análise/otimização termoeconômica da produção de hidrogênio a partir do metano (gás natural), considerando tanto os processos já utilizados industrialmente quanto outros, em fase de desenvolvimento (Balasubramanian et al., 1999).

É proposta do trabalho a introdução de cogeração no processo, o que o levaria a ser autosuficiente em energia mecânica e um potencial exportador de energia elétrica.

Espera-se contribuir para o melhor aproveitamento do gás natural obtendo dele um produto de maior valor agregado, gerado numa planta auto-suficiente em energia térmica e mecânica (elétrica), com os parâmetros operacionais estabelecidos e otimizados em busca do menor custo exergoeconômico.

1.2 Descrição do Trabalho

Os tópicos principais deste trabalho são: estudo do ciclo de turbina a gás com recuperação química, o processo de reforma a vapor, o processo de reforma autotérmica a vapor e a integração dos processos de produção com a turbina a gás queimando gás de síntese e gás natural.

O ciclo de turbina a gás com recuperação química foi escolhido para ser o início por conter uma turbina a gás que utiliza gás de síntese como combustível. O gás de síntese é produzido por um reformador e deste reformador é possível produzir gás de síntese suficiente para alimentar a turbina a gás e ainda restar excedente que pode ser utilizado em outras plantas.

É parte deste trabalho propor a cogeração de energia elétrica acoplado ao processo de produção de hidrogênio. A introdução da turbina gerando eletricidade no processo tem por

objetivo melhorar o desempenho térmico do processo e agregar estabilidade ao sistema que trabalhará independente de oscilações fortuitas do fornecimento de energia elétrica da rede. Estas oscilações elétricas podem paralisar a produção em momentos inoportunos.

Aumentando o nível de complexidade foi feito o estudo do processo de produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metano, SMR (Steam Methane Reforming). De forma simplificada este processo consiste em reagir o metano com o vapor de água em alta temperatura sob a ação catalítica de um leito fixo impregnado de níquel. O reformador produz o gás de síntese que passará pelas reações de *Shift* para aumentar o teor de H_2 e então se faz a purificação deste gás. O processo de purificação consiste de absorção seguida de adsorção. Na unidade de absorção é produzido CO_2 como subproduto. A unidade de adsorção utiliza o próprio H_2 produzido para fazer a regeneração dos leitos adsorventes. Este procedimento gera o gás de purga que pode ser queimado na câmara de combustão ou reinjetado no ciclo.

Seguido ao processo de reforma a vapor será mostrado o processo de reforma autotérmica, AtR (Autothermal Reforming). A reforma autotérmica difere da reforma a vapor por não precisar de fontes de calor suplementar ao processo. Injeta-se oxigênio dentro do reformador, o metano reage com este oxigênio e com o vapor de água presente. A energia liberada na reação entre o metano e o oxigênio promove a reação endotérmica entre o metano e o vapor de água. A proporção entre metano, oxigênio e água determinará se a reação será endotérmica, exotérmica ou neutra.

Ambos os processos foram estudados com dois cenários para o aproveitamento do gás de purga da unidade de adsorção: queima na câmara de combustão e recirculação no processo fazendo-o passar novamente dentro do reformador. Cada destino tem uma vantagem. Queimar na câmara de combustão tem a finalidade de aproveitar o poder calorífico deste gás para economizar o metano que é a fonte de energia para o ciclo. Mesmo no caso da reforma autotérmica o calor liberado pela queima do gás de purga é útil para diminuir a quantidade de oxigênio injetado que reage com o metano diminuindo a quantidade de H_2 produzido. Por outro lado, a recirculação do gás de purga tem como objetivo o aproveitamento do H_2 que seria queimado, evitando assim que o H_2 seja produzido e posteriormente queimado. A recirculação do gás de purga produz CO_2 e H_2 como se a reação fosse estequiométrica, 1 mol de CH_4 para 2 mols de H_2O produzindo 1 mol de CO_2 e 4 de H_2 . As saídas dos processos serão CO_2 e H_2 como produtos e gases de queima, para reforma a vapor. Uma comparação entre as alternativas é apresentada.

Finalizando, é proposto um sistema de cogeração para os dois processos através da introdução de uma turbina a gás que funcione de acordo com o a turbina do ciclo recuperação química. Os resultados são apresentados e discutidos.

1.3 Publicações do período relacionadas ao trabalho de Tese

Durante a vigência do doutorado foi oportuno participar de alguns eventos em que trabalhos relacionados à tese foram submetidos à apreciação e apresentados. A submissão dos artigos constituiu importante contribuição para a qualidade do trabalho desenvolvido seja por corrigir pequenos erros seja por dar a visão de especialistas de fora do ambiente da Unicamp.

Foram ao todo 9 trabalhos publicados e mais um artigo submetido em fase de revisão pela Energy. Dos artigos publicados, dois foram em revistas internacionais e quatro em congressos internacionais.

Periódicos:

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Basic chemically recuperated gas turbines - power plant optimization and thermodynamics second law analysis. Energy, Estados Unidos, v. 29, p. 2385-2395, 2004.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Thermoeconomic Evaluation of a Basic Optimized Chemically Recuperated Gas Turbine Cycle. International Journal of Thermodynamics, v. 6, n. 1, p. 13-22, 2003.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A., EXERGOECONOMIC STUDY OF HYDROGEN PRODUCTION FROM STEAM REFORMING OF NATURAL GAS, sob avaliação da Energy, Estados Unidos.

Eventos:

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Exergoeconomic Study of Hydrogen Production from Steam Reforming Of Natural Gas. In: ECOS 2005 - International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2005, Trondheim. Proceedings of ECOS 2005, 2005.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Basic Chemically Recuperated Gas Turbines: An Exergoeconomic Analysis Proposal. In: ECOS 2003 - International Conference on Efficiency,

Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2003, Copenhagen. Proceedings of ECOS 2003, 2003.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Thermo-economic Evaluation of a Basic Optimized Chemically Recuperated Gas Turbine Cycle. In: COBEM 2003 17th International Congress of Mechanical Engineering, 2003, São Paulo. Proceedings of COBEM 2003, 2003.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Basic Chemically Recuperated Gas Turbines - Power Plant Optimization and Thermodynamics Second Law Analysis. In: ECOS 2002, Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, 2002, Berlin. Proceedings of the 15th International Conference on Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems. Berlin : Technische Universität Berlin, Institute for Energy Engineering, 2002. v. 2. p. 704-710.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . Trigeriação a Partir do Gás Natural: Eletricidade, Vapor para Processo e Produtos Químicos. In: III Encontro Brasileiro dos Profissionais do Mercado do GLP, GN, GNV, 2002, São Paulo. <http://www.gasbrasil.com.br>, 2002.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. ; BARROS, P. C. . Análise da Variação da Temperatura Sobre o Rendimento do Ciclo com Recuperação Química para Turbinas a Gás. In: CONEN 2002 - II CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2002, João Pessoa - PB. CONEM 2002 : anais. João Pessoa : Abcm, 2002., 2002.

ALVES, L. G. ; NEBRA, S. A. . ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO EXERGÉTICA DE UM CICLO DE TURBINA A GÁS COM RECUPERAÇÃO QUÍMICA. In: ENCIT 2002 - 9th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, 2002, Caxambú - MG. ENCIT 2002, 2002.

2. PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO

A purificação do hidrogênio é uma etapa fundamental na produção do mesmo a partir do gás natural. Na geração do H₂ muitos outros gases são gerados e é necessário separá-los até que o H₂ tenha a pureza requerida pelo consumidor final que, em casos específicos, pode ser até de 99,999% (ou mais) em massa.

O processo de purificação tem início com a reação de “*Shift*”. Esta reação aumenta o teor de hidrogênio no gás de síntese fazendo o monóxido de carbono reagir com o vapor de água e formando assim mais hidrogênio. Na simulação, foi assumido que a reação de *Shift*, assim como a reforma, são feitas em condições de equilíbrio termodinâmico químico, esta hipótese é plenamente aceita pela literatura e pode ser vista em trabalhos como os de Alves e Nebra (2003 e 2004), Briesch et al. (1998), Carcasci et al (1998a e 1998b), Harvey e Kane (1997) e Kesser (1994).

Para purificar o H₂, dois processos podem ser colocados em seqüência: absorção seguida de adsorção gasosa. A vantagem de fazer estas duas etapas seguidas é a possibilidade de recuperar o CO₂, que passa a ser um subproduto do processo. Os gases que saem da adsorção são encaminhados para a queima na câmara de combustão, o que ajuda a aumentar a eficiência do ciclo. Embora seja possível separar o CO₂ no processo de adsorção, o que daria uma separação mais eficiente, não é vantajoso para a planta, pois este CO₂ seria encaminhado para a câmara de combustão baixando a temperatura de queima e seria posteriormente liberado na atmosfera.

A separação do CO₂ é feita com dois propósitos: ele pode ser utilizado industrialmente, por exemplo, na produção de bebidas ou; pode ser capturado e armazenado, impedindo assim a contribuição do processo para o efeito estufa. Este último uso capacita a planta a atuar no mercado internacional de carbono como vendedora de créditos .

2.1 Condições necessárias para o equilíbrio

Este trabalho adota as reações químicas como sendo aquelas que chegam ao equilíbrio químico. As reações reais dificilmente atingem o equilíbrio químico (Levenspiel, 2000), porém este é uma referência para a reação, pois na presença de catalisadores e com tempo de residência suficientemente grande pode-se chegar muito próximo.

Pode-se dizer que um sistema está em equilíbrio se, quando isolado de suas vizinhanças, nenhuma mudança macroscópica é observável ao longo do tempo. Em outras palavras, se isolado do meio ele é incapaz de modificar seu estado.

Em um sistema a pressão e temperatura constantes atingir o equilíbrio significa minimizar a energia livre de Gibbs (Tester e Modell, 1996):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (2.1)$$

Assim, no seu mínimo

$$dG = 0 \quad (2.2)$$

2.1.1 Equilíbrio químico

Uma reação química atinge o equilíbrio químico quando a quantidade das substâncias envolvidas na reação não varia mais ao longo do tempo, mantidas as condições de temperatura e pressão.

Para uma reação química qualquer, pode-se escrever para as substâncias envolvidas (Chagas, 1999):

$$\sum_A \nu_A A_A = 0 \quad (2.3)$$

Onde ν_A representa os coeficientes estequiométricos das substâncias A envolvidas.

Definindo-se a avanço extensão da reação, ξ , como (Chagas, 1999):

$$\xi = \frac{[n(A,t) - n(A,0)]}{\nu_A} = \frac{[n(B,t) - n(B,0)]}{\nu_B} = \frac{[n(C,t) - n(C,0)]}{\nu_C} = \dots \quad (2.4)$$

Sendo $n(A,0)$ e $n(A,t)$ as quantidades da substância A nos instantes 0 e t, respectivamente. Na condição de equilíbrio químico tem-se que $d\xi = 0$.

Para um sistema qualquer, constituído de uma ou mais fases sólida, líquida ou gasosa, a constante de equilíbrio termodinâmica é definida como (Chagas, 1999):

$$K = \prod_A [a(A)]^{\nu_A}, \quad (2.5)$$

onde “a” é a atividade de cada substância “A”.

Na condição de equilíbrio, pode-se escrever para os potenciais químicos:

$$\sum_A \nu_A \mu(A) = 0 \quad (2.6)$$

Referenciando um estado qualquer a um estado padrão denominado por “0”, os potenciais químicos para um estado qualquer podem ser escritos como:

$$\begin{aligned} \sum_A \nu_A [\mu^0(A) + RT \ln a(A)] &= 0 \\ \sum_A \nu_A \mu^0(A) + \sum_A RT \nu_A \ln a(A) &= 0 \\ \sum_A \nu_A \mu^0(A) &= -RT \ln \prod_A a(A)^{\nu_A} \end{aligned} \quad (2.7)$$

A constante de equilíbrio termodinâmico para o estado padrão, K^0 , é definida como:

$$\sum_A \nu_A \mu^0(A) = -RT \ln K^0 \quad (2.8)$$

Definindo a grandeza ΔG^0 como:

$$\Delta G^0 = \sum_A \nu_A \mu^0(A) \quad (2.9)$$

E então:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (2.10)$$

2.2 Reação de *Shift*

Após ter sido gerado o gás de síntese, este estará rico em H₂O, CO₂ e CO, podem restar traços de CH₄ e o teor de H₂ é ainda baixo em comparação com o que é desejado. A conveniência da reação de *Shift* é ao mesmo tempo reduzir a quantidade de CO, que é um componente indesejável no gás, e ao mesmo tempo aumentar o teor de H₂.

Neste trabalho a reação de *Shift* é feita em duas etapas modelando a reação química através de equilíbrio químico entre os componentes do gás que compõem a reação. Foi assumido que a quantidade de CH₄ residual é pequena e portanto permanece constante na corrente gasosa. Esta hipótese vem do fato de o metano ser uma molécula relativamente estável, o que não ocorre com o monóxido de carbono (Rosen, 1986, 1991).

2.3 Absorção gasosa

Absorção gasosa é uma operação unitária em que um componente solúvel de uma mistura de gases é dissolvido em um líquido (Perry, 1999). A operação inversa da absorção é a dessorção (stripping) em que se deseja que um componente volátil, dissolvido no líquido, seja transferido para a fase gasosa.

São inúmeros os processos em que a absorção de gases em líquidos é necessária. Esta absorção tanto pode envolver fenômenos puramente físicos (diz-se absorção física) quanto também químicos (absorção química). A absorção física caracteriza-se por haver apenas difusão molecular de um dos componentes do gás no líquido, enquanto que, na absorção química, à medida que ocorre a difusão do componente do gás no líquido ocorre também reação química entre estes dois componentes formando um terceiro componente.

Ocorrendo reação química no processo de absorção espera-se maior taxa de absorção.

O processo de absorção de gases em líquido é tão antigo quanto a indústria química. Geralmente, a absorção se dá em cilindros ou torres verticais onde o contato entre o líquido e o gás é feito de forma intensa e em condições propícias para que a transferência de massa ocorra da forma desejada, seja absorção ou dessorção. O aumento da temperatura ou a diminuição da pressão favorecem a dessorção enquanto a diminuição da temperatura e o aumento da pressão favorecem a absorção. Para maior eficiência, o líquido e o gás normalmente fluem em sentidos opostos.

A figura 2.1 traz um esquema típico de um ciclo de absorção/dessorção, utilizado para retirar o CO_2 de uma corrente gasosa, com a recuperação do absorvente. Este ciclo opera com uma coluna de absorção e outra de dessorção (Perry, 1999). O absorvente, que será adotado neste trabalho é uma solução de dietanolamina, DEA, em 30% de massa em água, por ser um solvente industrial largamente utilizado para este fim. O solvente flui na coluna de absorção no sentido descendente enquanto o gás flui no sentido ascendente. O absorvente que sai na base da coluna, rico em soluto, é então aquecido e entra numa região intermediária na coluna de dessorção, que se encontra a baixa pressão. A pressão e a temperatura dentro da coluna de dessorção são tais que o soluto se desprende do solvente sem que este entre em ebulição. A figura 2.2 traz um diagrama de equilíbrio de fases para a mistura entre água e DEA.

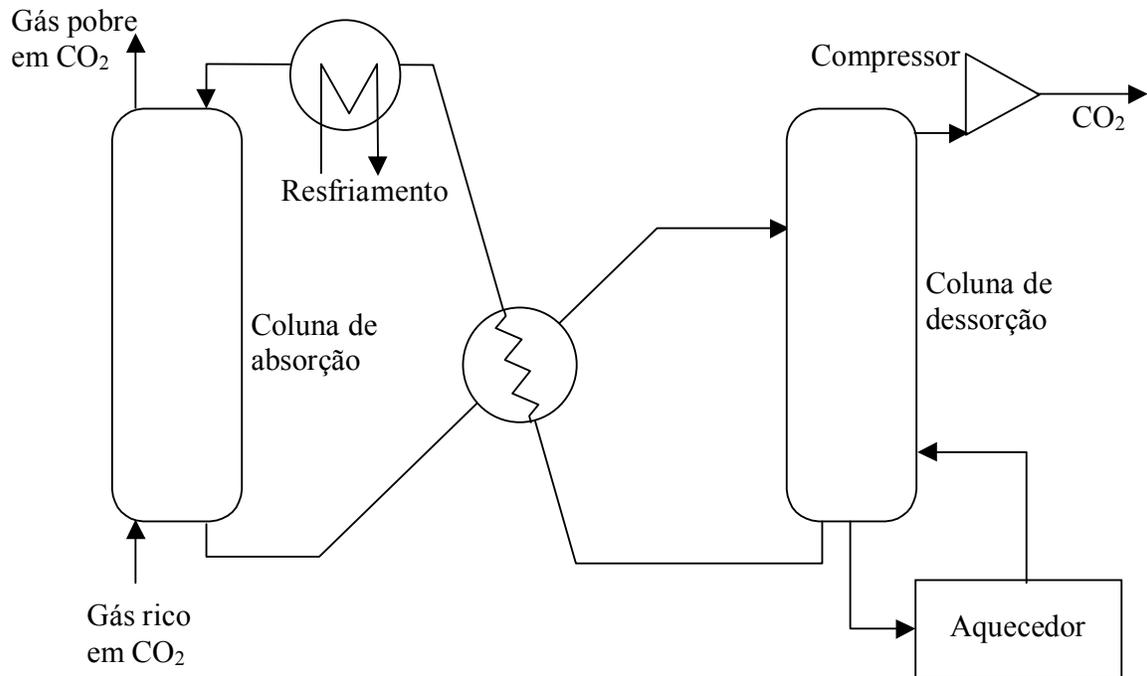


Figura 2.1 - Representação esquemática de um ciclo de absorção com recuperação do solvente durante a dessorção

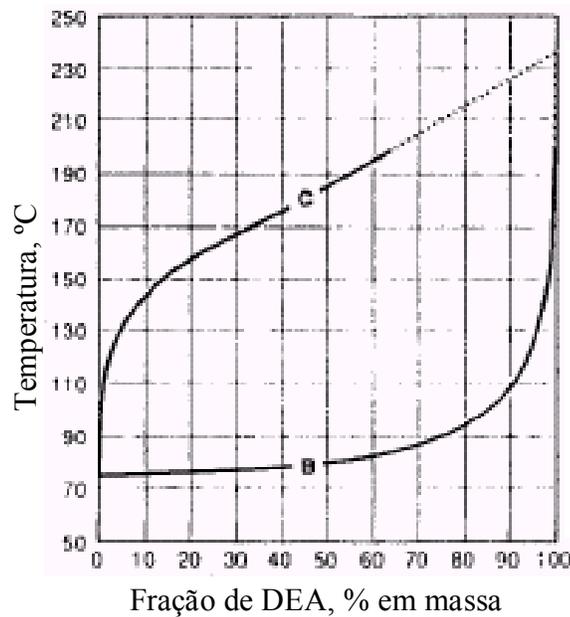


Figura 2.2 - Diagrama de equilíbrio de fases DEA - água, para a pressão de 40 kPa, fonte: Flick (1998)

Na absorção física, o equilíbrio entre o gás contendo o solvato e o solvente foi admitido como uma mistura ideal, tanto na fase gasosa quanto na fase líquida. A concentração de um determinado gás na fase líquida se relaciona com sua pressão parcial na fase gasosa de acordo com a lei de Henry (Gyftopoulos, 1991).

$$y_X P = H [X] \quad (2.11)$$

Sendo P , a pressão do gás, y_X , a fração molar do componente “X” na fase gasosa, $[X]$ a concentração de “X” na fase líquida e H a constante de Henry. Esta constante é dependente da temperatura e da pressão do componente “X” na fase líquida e é dada por (Gyftopoulos, 1991):

$$H = H(T, P) = P_{\text{Sat},X}(T) \cdot e^{\left[\frac{\lambda_{X,L}^{(T,P)} - \mu_{X,L}^P(T, P_{\text{Sat},X}(T))}{RT} \right]} \quad (2.12)$$

Onde $P_{\text{Sat},X}(T)$ é a pressão de saturação do componente X na temperatura T , $\mu_{X,L}^P$ é o potencial químico do componente X puro na fase líquida $\lambda_{X,L}^{(T,P)}$ e é uma constante dependente apenas de T e P . Caso o exponencial possa ser reduzido a 1 a lei de Henry coincide com a lei de Raoult.

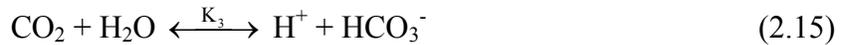
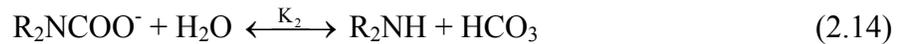
2.3.1 Absorção química

A absorção do CO_2 em dietanolamina, DEA, é do tipo absorção química. A DEA, $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, é um absorvente básico, enquanto que o CO_2 é um gás ácido. No processo de absorção do CO_2 em DEA parte do CO_2 permanece dissolvido no líquido e parte reage com a DEA.

Adotou-se neste trabalho que o equilíbrio químico é atingido tanto na absorção quanto na dessorção. Utiliza-se a correlação apresentada por Kent e Eisenberg (1976) por ser referenciada na literatura como uma correlação que representa o fenômeno com boa precisão, embora o modelo seja simples. Outras correlações foram propostas para o mesmo processo como as correlações de Mason e Dodge (1936), Dankwerts e McNeil (1967), sendo que o mais rigoroso modelo é o de Deshmukh e Mather (1981) que leva em consideração os coeficientes de atividade

e todas as espécies iônicas possíveis, contudo este modelo é extremamente complexo e de convergência difícil. A correlação de Kent e Eisenberg (1976) foi seguida por Park et al. (2002) que fez algumas mudanças nos coeficientes originais usados no artigo de Kent e Eisenberg (1976).

As equações que descrevem o equilíbrio entre o CO₂ e a amina são representadas por:



As constantes de equilíbrio representando as reações entre CO₂ e a DEA são dadas por:

$$K_1 = \frac{[R_2NH][H^+]}{[R_2NH_2^+]} \quad (2.18)$$

$$K_2 = \frac{[R_2NH_2][HCO_3^-]}{[R_2NCOO^-]} \quad (2.19)$$

$$K_3 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \quad (2.20)$$

$$K_4 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (2.21)$$

$$K_5 = [H^+][OH^-] \quad (2.22)$$

Seja “m” a molaridade da solução de DEA e y a carga de CO₂ na solução expressa como mols de CO₂ combinado por mol de DEA, portanto my indica a quantidade de CO₂ que está presente na fase líquida pura ou após reagir com a amina.

Fazendo um balanço de massa na reação global chega-se a:

$$m = [\text{RNH}_2] + [\text{RNHCOO}^-] + [\text{RNH}_3^+] \quad (2.23)$$

$$my = [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2] \quad (2.24)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{RNH}_3^+] = [\text{RNHCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (2.25)$$

Os valores das constantes podem ser calculados em função da temperatura de acordo com o trabalho de Kent et al. (1976) cujas constantes “A” a “E” correlacionam os valores das constantes de equilíbrio K_i e a constante de Henry, H, e estão expressas na tabela 2.1.

$$K_i = \exp [A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + E/T^4] \quad (2.26)$$

e

$$H = \exp [A + B/T + C/T^2 + D/T^3 + E/T^4]/7,501 \quad (2.27)$$

Tabela 2.1 - Constantes de equilíbrio e constante da lei de Henry (Kent et al., 1976)

Constantes de Equilíbrio	A	B 10 ⁻⁴	C 10 ⁻⁸	D 10 ⁻¹¹	E 10 ⁻¹³
K1 [kmol/m ³]	-2,5510	-1,0174			
K2 [kmol/m ³]	4,8255	-0,33926			
K3 [kmol/m ³]	241,818	53,6855	-4,8123	1,94	-2,96445
K4 [kmol/m ³]	-294,740	65,5893	-5,9667	2,4249	-3,7192
K5 [kmol/m ³] ²	39,5554	-17,7822	1,843	-0,8541	-1,4292
H [kPa m ³ /kmol]	22,2819	-2,48951	0,223996	-0,090918	0,12601

Conhecendo-se as constantes de equilíbrio, a concentração do CO₂ livre pode ser calculada através de rotinas numéricas. São oito equações e oito incógnitas, o que dá um sistema de

equações fechado. Em todas as simulações de equilíbrio feitas os valores convergiram de forma coerente e concordaram com os valores da literatura (Kent e Eisenberg, 1976, e Park et al. ,2002).

2.4 Adsorção

A adsorção é uma operação unitária baseada na habilidade que alguns sólidos porosos têm de reter grandes quantidades de algumas substâncias em sua superfície. Esta característica de determinados sólidos é conhecida desde o século XVII, porém há aplicações práticas e industriais desta propriedade há cerca de 40 anos (Ruthven, 1984).

Usar a adsorção para separar gases apresenta conveniências para processos industriais como custo e operacionalidade. Utilizando-se adequadamente das características de reter as partículas de vapor, o leito de adsorvente pode ser regenerado muitas vezes de forma a manter sua capacidade de separação.

Devido a esta característica, a operação de adsorção não é feita de forma contínua, pois o leito é inicialmente saturado, numa operação e posteriormente regenerado, em operação subsequente. Numa planta de hidrogênio a unidade de adsorção precisa contar com vários leitos de separação para que o processo de produção não seja interrompido. É comum que as plantas contenham de quatro a nove leitos trabalhando simultaneamente, enquanto um leito desempenha a função de purificar o H_2 os demais leitos estão em fase de regeneração. Quanto mais leitos houver mais o processo tende para o regime permanente, se visto a unidade globalmente, e também mais eficiente é a recuperação do produto final (Ruthven, 1984).

Os mecanismos de adsorção podem ser classificados em três grupos: efeitos estéricos, cinéticos e de equilíbrio. O mecanismo estérico é próprio de peneiras moleculares, como zeólitas. Neste caso pequenas moléculas de forma definida se difundem no adsorvente em sítios que outras moléculas não conseguem atingir. O efeito cinético é alcançado em virtude da diferença nas taxas de difusão entre as diversas moléculas. Este efeito é conseguido somente em peneiras de carvão por causa da sua estrutura especial de distribuição de poros. A grande maioria dos processos de adsorção é feita através do efeito de equilíbrio, onde muitas moléculas podem ser adsorvidas, onde as quantidades adsorvidas dependem tanto do adsorvato quanto do adsorvente (Yang, 1997).

Baseado no método de regeneração do adsorvente o processo de adsorção pode ser classificado de várias formas (Yang, 1997):

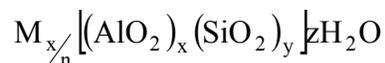
- Adsorção com variação da temperatura (Do inglês: Temperature Swing Adsorption, TSA) - Neste processo a regeneração do adsorvente é feita através do aquecimento do leito. Este aquecimento é geralmente feito através do gás de purga. Cada ciclo de aquecimento e resfriamento do leito é feito lentamente e consome várias horas do dia. Por este motivo a Adsorção com Variação da Temperatura é usada quase que exclusivamente para a purificação de gases em que a quantidade de soluto é muito pequena. A etapa de regeneração é feita geralmente com um gás que não seja adsorvido ou que seja fracamente adsorvido. Este gás é denominado gás dessorvente. O dessorvente tem que, posteriormente, ser separado da corrente de purga para a reutilização do leito.
- Adsorção com variação da pressão (Do inglês: Pressure Swing Adsorption, PSA) - Este método de adsorção é feito através do abaixamento da pressão. Este ciclo de adsorção / regeneração é rápido, podendo ser feito em minutos ou até mesmo segundos. A regeneração pode ser feita através de um gás dessorvente ou através do próprio gás de processo que circula, geralmente, no sentido inverso ao da adsorção. Neste caso parte do gás produzido é consumida no processo da adsorção. As plantas industriais de H_2 usam este método para processar o gás, pois há vantagens em proceder desta forma. Uma das vantagens é que usando o método PSA a planta opera sem parar se aproximando de um processo em regime permanente. Outra vantagem é que o gás de purga, por conter H_2 , pode ser queimado na caldeira fornecendo calor ao processo, o que faz com que este H_2 não seja completamente perdido.

2.4.1 Adsorventes comuns

Muitos são os materiais micro-porosos que podem ser usados com o fim de separar gases por adsorção. A escolha adequada do material dependerá das suas capacidades de adsorver seletivamente o gás desejado. Dependendo do material os poros variam de um diâmetro de poucos Ångstroms até algumas dezenas de Ångstroms. Isto envolvendo desde os mais comuns como sílica gel, alumina ativada e carvão ativado como os desenvolvidos mais recentemente como os aluminossilicatos cristalinos, as zeólitas.

Os adsorventes mais comuns são (Yang, 1997 e Ruthven, 1984):

- Sílica gel - Criada inicialmente para máscaras de gás, a sílica gel é muito usada para desidratar o ar. É um colóide polimérico de ácido silícico cuja forma química é $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. A sílica gel, juntamente com a alumina ativada, é um bom adsorvente para água por causa de sua grande superfície e propriedades específicas de sua superfície. Sílica gel contém 4 - 6% de água em massa. Esta superfície aquosa forma grupos hidroxil que confere polaridade elétrica à superfície.
- Alumina ativada - É um óxido de alumínio poroso de grande área superficial. É um dos sólidos com maior afinidade por água. Uma de suas maiores aplicações industriais é a secagem de gases e líquidos por causa de sua propriedade hidrofílica. À temperatura ambiente a afinidade da alumina ativada por água é comparável à da sílica gel, porém sua capacidade é menor. Em temperaturas elevadas a capacidade da alumina ativada é maior, por isso ela é mais usada como dessecante em correntes de gases quentes.
- Carvão ativado - Formado a partir de materiais carbonáceos é ativado com corrente de vapor ou de CO_2 em temperaturas elevadas. Inicialmente é elevada a temperatura para 400°C a 500°C para eliminar os compostos voláteis e posteriormente é submetido à gaseificação parcial a 800°C - 1000°C para desenvolver sua grande área superficial. A superfície do carvão ativado é apolar, o que lhe confere características hidrofóbicas e organofílicas. Alguma polaridade pode lhe ser conferida através da oxidação de sua superfície. Por estas características o carvão ativado é comumente usado para purificação de água, absorver gases e vapores orgânicos como solventes, vapor de gasolina, odores e gases tóxicos e radioativos, etc.
- Zeólitas - São aluminossilicatos cristalinos de elementos alcalinos tais como sódio, potássio e cálcio que hoje são amplamente utilizadas. Podem ser representadas pela estequiometria:



Sendo x e y números inteiros e y/x igual ou maior do que 1, n é a valência do cátion M, e z é o número de moléculas de água em cada célula unitária. Os cátions são necessários para

equilibrar o balanço elétrico dos átomos de alumínio. As moléculas de água podem ser facilmente retiradas da célula mediante aquecimento e evacuação.

A estrutura molecular das zeólitas é bem definida. Ela forma uma malha regular cuja estrutura primária é um tetraedro formado por óxidos de silício e alumínio, SiO_4 e AlO_4 . Existem cerca de 38 estruturas identificadas, incluindo as zeólitas naturais e as sintéticas.

2.4.2 Equilíbrio termodinâmico na adsorção

A teoria do equilíbrio termodinâmico é largamente empregada em diversas aplicações. O equilíbrio termodinâmico da adsorção pode, portanto, ser considerado um caso específico do equilíbrio termodinâmico.

A formulação do equilíbrio na adsorção foi feita inicialmente por Gibbs e posteriormente detalhada por Van Ness (1969) e se baseia nos seguintes princípios:

- O sólido é inerte, o que significa que o processo de adsorção não altera as interações intermoleculares na fase sólida. Nestas condições o efeito do sólido é limitado ao de um campo de força.
- O sistema termodinâmico é constituído de dois subsistemas homogêneos que serão denominados de fase gasosa e fase adsorvida onde se aplicam as equações de equilíbrio.

A condição do equilíbrio entre as fases adsorvida e gasosa é:

$$\mu_s = \mu_g \quad (2.28)$$

Para um sistema multicomponente pode-se escrever a equação da energia interna como:

$$U = TS - PV + \sum \mu_i n_i \quad (2.29)$$

Diferenciando a equação 2.29, mantendo T, P e μ_i constantes a equação 2.29 evolui para

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2.30)$$

Aplicando esta equação para a fase adsorvida que contém n_a mols de adsorvato e n_s mols de adsorvente chega-se a:

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_a dn_a + \sum \mu_s dn_s \quad (2.31)$$

Escrevendo para o adsorvente sem a presença do adsorvato tem-se:

$$dU_{0a} = TdS_{0a} - PdV_{0a} + \sum \mu_{0a} dn_a \quad (2.32)$$

Subtraindo a equação (2.32) da equação (2.31):

$$dU_s = TdS_s - PdV_s - \Phi dn_a + \sum \mu_s dn_s \quad (2.33)$$

Que é a expressão para a energia interna do adsorvato na superfície do adsorvente, onde $U_s \equiv U - U_{0a}$, $V_s \equiv V - V_{0a}$, $S_s \equiv S - S_{0a}$, $-\Phi = \mu_a - \mu_{0a}$.

O significado de Φ é:

$$\Phi \equiv \mu_{0a} - \mu_a = \left(\frac{\partial U_{0a}}{\partial n_a} \right)_{S_{0a}, V_{0a}} - \left(\frac{\partial U}{\partial n_a} \right)_{S, V, n} = \left(\frac{\partial U_s}{\partial n_a} \right)_{S_s, V_s, n} \quad (2.34)$$

Portanto Φ representa a variação da energia interna por unidade de adsorvente devido ao espalhamento do adsorvato sobre sua superfície ou através do volume do microporo do adsorvente. Para a adsorção bidimensional sobre a superfície, a área superficial \mathcal{A} é diretamente proporcional a n_a , enquanto que na adsorção tridimensional de um adsorvente microporoso o volume do microporo \mathcal{V} é proporcional a n_a . Portanto:

$$\Phi dn_a = \pi d\mathcal{A} = \phi d\mathcal{V} \quad (2.35)$$

sendo π e ϕ , respectivamente, a pressão de espalhamento bidimensional e tridimensional definidas como:

$$\pi = -\left(\frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{A}}\right)_{S_s, V_s, n_s} \quad \text{e} \quad \phi = -\left(\frac{\partial U_s}{\partial \mathcal{V}}\right)_{S_s, V_s, n_s} \quad (2.36)$$

Desta forma π corresponde à diferença da tensão superficial entre a superfície limpa e a superfície coberta com o adsorvato.

Desprezando o termo PdV na equação da energia interna (Ruthven, 1984) e aplicando a transformada de Legendre (Callen, 1985) sobre a energia interna os potenciais termodinâmicos como entalpia, H, energia livre de Helmholtz, F, e a energia livre de Gibbs, G, podem ser facilmente determinados:

$F = F(T, V, \mathcal{A}, n_s)$	Transforma S para T
$H = H(S, P, \pi, n_s)$	Transforma V para P e \mathcal{A} para π
$G = G(T, P, \pi, n_s)$	Transforma S para T, V para P e \mathcal{A} para π

$$dU_s = TdS_s - \pi d\mathcal{A} + \sum \mu_s dn_s \quad (2.37)$$

$$dF_s = -S_s dT - \pi d\mathcal{A} + \sum \mu_s dn_s \quad (2.38)$$

$$dH_s = TdS_s + \mathcal{A} d\pi + \sum \mu_s dn_s \quad (2.39)$$

$$dG_s = -S_s dT + \mathcal{A} d\pi + \sum \mu_s dn_s \quad (2.40)$$

2.4.3 Isotermas de Gibbs

O equilíbrio de fases entre a fase adsorvida e a fase fluida para um ou mais componentes na adsorção costuma ser o fator mais importante no desempenho de um sistema de adsorção. Na maioria dos processos é mais importante do que as taxas de transferência de calor e massa. A capacidade estequiométrica de um adsorvente ou uma mudança significativa na forma de sua curva isotérmica de adsorção podem trazer maiores impactos do que mudanças nas taxas de transferências de calor e massa (Perry, 1999).

Como antes mencionado, partindo do princípio que o volume da fase adsorvida é desprezível comparado com o volume da fase gás o termo PdV pode ser desprezado. Integrando a

equação 2.38 com todas as variáveis intensivas mantidas constantes a energia livre de Helmholtz para a fase adsorvida pode ser escrita como (Ruthven, 1984):

$$F_s = -\Phi n_a + \mu_s n_s \quad (2.41)$$

Diferenciando a equação 2.40:

$$dF_s = -\Phi dn_a - n_a d\Phi + \mu_s dn_s + n_s d\mu_s \quad (2.42)$$

Comparando com a equação 2.37:

$$n_a d\Phi = \mathcal{A} d\pi = n_s d\mu_s \quad (2.43)$$

Da equação 2.27, pode se escrever μ_s como:

$$\mu_s = \mu_g^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right) \quad (2.44)$$

Diferenciando μ_s :

$$d\mu_s = \frac{RT dP}{P} \quad (2.45)$$

Substituindo agora a equação 2.43 na equação 2.45 chega-se a isoterma de Gibbs:

$$\mathcal{A} \left(\frac{\partial \pi}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{P} n_s \quad (2.46)$$

A isoterma de Gibbs dá a relação geral entre a pressão de espalhamento e a concentração da fase adsorvida, porém a pressão de espalhamento não é mensurável diretamente. Partindo então da isoterma de Gibbs muitas outras formulações foram desenvolvidas para correlacionar estas grandezas. As correlações básicas, e que foram usadas como base de outras, são (Ruthven, 1984):

- **Lei de Henry**

$$q = \frac{n_s}{\mathcal{A}} = \frac{K'P}{RT} = Kc \quad (2.47)$$

sendo K' e K , as constantes de Henry.

- **Isoterma de Langmuir**

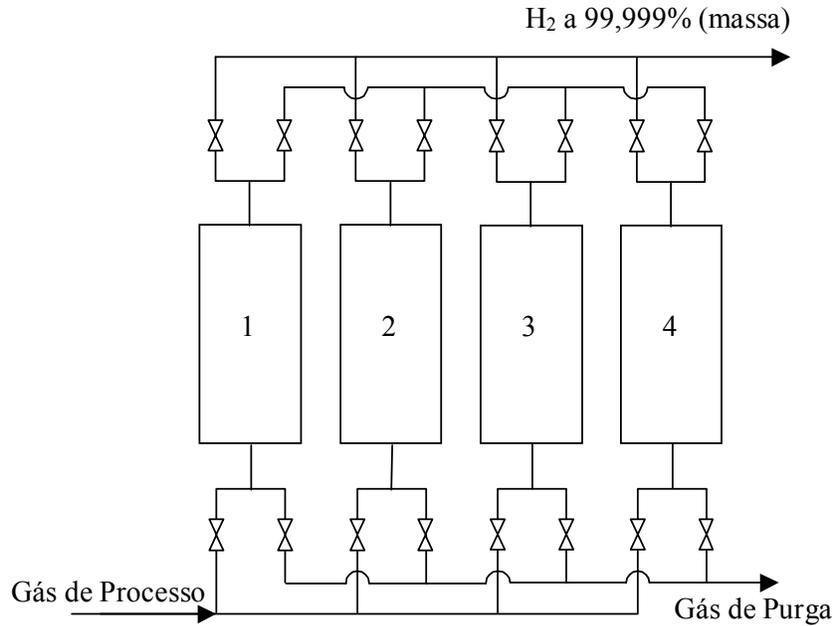
$$bP = \frac{2\beta/\mathcal{A}}{1 - 2\beta/\mathcal{A}} = \left(\frac{\Theta}{1 - \Theta} \right) \quad (2.48)$$

Sendo β uma constante da equação de estado $\pi(\mathcal{A} - \beta) = n_sRT$ e $\Theta = 2\beta/\mathcal{A}$.

2.4.4 Funcionamento de uma Unidade PSA

Uma das grandes vantagens da adsorção na purificação do hidrogênio é o elevado grau de pureza conseguido, valores da ordem de 99,999% em massa são conseguidos (Yang, 1997). Esta pureza é devida à grande seletividade que o leito adsorvente tem com o hidrogênio relativamente às impurezas, CO_2 , CO , CH_4 , H_2O , N_2 e outros. Embora muitos adsorventes possam ser utilizados para este fim, a combinação de carvão ativado e zeólitas é a mais usual. No leito de adsorção, o carvão ativado situa-se próximo à entrada do leito e as zeólitas são acondicionadas em seguida.

Para fazer a adsorção e a regeneração dos leitos mantendo o processo mais próximo possível do regime permanente, vários leitos são necessários (mínimo 4 leitos). A figura 2.3 traz uma representação de uma planta que utiliza 4 leitos. Cada um dos leitos percorre o mesmo ciclo, porém a cada instante apenas um leito adsorve, enquanto os demais estão em processo de regeneração.



Vaso
N°

1	Adsorção			EQ1 ↑	CC ↑	EQ2 ↑	CD ↓	Purga ↓	EQ2 ↓	EQ1 ↓	R
2	CD ↓	Purga ↓	EQ2 ↓	EQ1 ↓	R	Adsorção			EQ1 ↑	CC ↑	EQ2 ↑
3	EQ1 ↑	CC ↑	EQ2 ↑	CD ↓	Purga ↓	EQ2 ↓	EQ1 ↓	R	Adsorção		
4	EQ1 ↓	R	Adsorção			EQ1 ↑	CC ↑	EQ2 ↑	CD ↓	Purga ↓	EQ2 ↓

EQ - Equalização CC - Despressurização co-corrente R - Repressurização
 CD - Despressurização contra-corrente ↑/↓ - Fluxo co-corrente/contra-corrente

Figura 2.3 - Representação do sistema PSA para purificação de hidrogênio (Yang, 1997)

Um sistema bem controlado de válvulas reguladoras de pressão e vazão aliadas ao conjunto de leitos adsorventes controlam o ciclo de adsorção / regeneração. O fluxo que sai do leito que está adsorvendo é dividido em dois. Um deles é o hidrogênio que será direcionado para venda e o outro será usado para regenerar os demais leitos.

A figura 2.4 mostra a evolução da pressão em cada etapa do ciclo de adsorção / regeneração. É possível observar no ciclo que o hidrogênio sai purificado a alta

pressão e o gás de purga à baixa pressão. Este fenômeno deve-se à alta pressão na etapa de adsorção e baixa pressão na da regeneração que favorece à dessorção.

O gás que sai da etapa de regeneração contém alto teor de impurezas e, portanto dificilmente poderá ser purificado. Duas alternativas podem ser dadas a este gás. Uma é a recirculação no processo, retornando ao reformador. A outra alternativa é a queima na câmara de combustão, já que este gás possui grande quantidade de H_2 e CO .

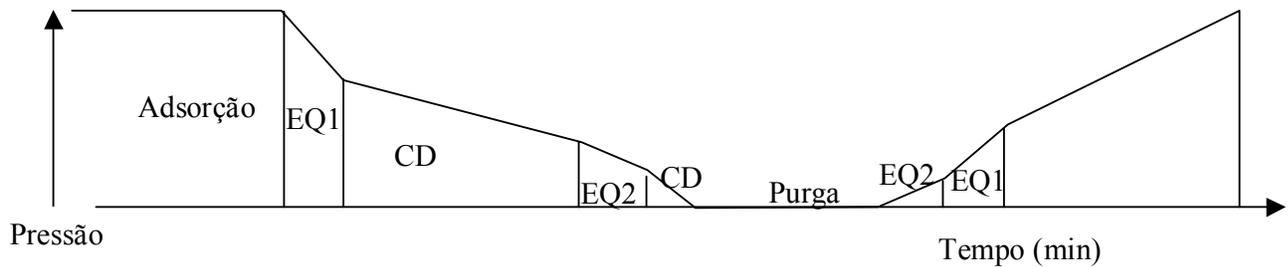


Figura 2.4 - Esquema da evolução da pressão durante o ciclo de adsorção (Yang, 1997)

3. ANÁLISE EXERGOECONÔMICA

A primeira lei da termodinâmica trata da conservação da energia. Em qualquer sistema, dispositivo ou processo isolado a energia é conservada, não pode ser aumentada, diminuída ou mesmo destruída. Se o sistema não for isolado, haverá troca de energia com o meio ambiente, havendo o correspondente acúmulo ou perda da energia contida no mesmo. Calor e trabalho são tratados de forma igual pela primeira lei que apenas faz um balanço quantitativo não estabelecendo condições para que os processos ocorram.

Embora a energia seja conservada, a possibilidade de utilizar esta energia depende fundamentalmente da forma em que ela se encontre. Por este motivo, a análise baseada na primeira lei da Termodinâmica falha em identificar o uso eficiente dos insumos por não qualificar o tipo de energia contida no sistema (Tsatsaronis e Valero, 1989) e por considerar que qualquer processo é possível desde que a energia seja conservada. Para uma análise adequada de plantas e processos térmicos é então necessário recorrer a métodos que sejam qualitativos além de quantitativos.

A segunda lei da termodinâmica pode ser enunciada de várias formas. Um dos seus enunciados, que para a cultura contemporânea pode parecer trivial, é o enunciado de Clausius para um ciclo: Calor não flui espontaneamente de uma região a baixa temperatura para outra de temperatura mais alta. Ao contrário da primeira lei, a segunda estabelece condições que não podem ser violadas nos processos reais. A segunda lei é usada com dois objetivos principais: determinar o desempenho ideal dos dispositivos térmicos e; avaliar quantitativamente os fatores que diminuem o desempenho das práticas reais (Wark, 1995).

O conceito de exergia surgiu como decorrência da segunda lei e serve para qualificar as diferentes formas de energia. O trabalho é uma forma mais nobre de energia do que o calor, já que todo trabalho pode ser convertido integralmente em calor, mas o inverso não é possível.

3.1 Exergia

Segundo Kotas (1985), a exergia pode ser definida como o ‘máximo trabalho possível de ser obtido de uma dada forma de energia usando os parâmetros ambientais como estado de referência’. Portanto, a exergia é função do estado do sistema e do meio e pode ser entendida como uma medida do “desvio” dos potenciais termodinâmicos do estado do sistema em relação aos potenciais termodinâmicos do meio ambiente (Kotas, 1980; Moran and Sciubba, 1994). Seu valor é o trabalho obtido através de processos reversíveis, de troca de calor e trabalho e matéria somente com o meio ambiente, através dos quais o sistema é levado do seu estado inicial ao de equilíbrio físico e químico com o ambiente.

Existem três tipos de transferências de energia que ocorrem através de uma fronteira (ou superfícies de controle) durante um processo qualquer: calor, trabalho e energia através de fluxos mássicos.

O ambiente, para o método exergético, é admitido como um grande corpo ou meio em perfeito estado de equilíbrio termodinâmico, capaz de absorver quaisquer quantidades de calor, trabalho e massa sem que se alterem sua temperatura, pressão e composição química. O que significa postular a existência de reservatórios de massa, trabalho e calor, Bejan, 1996.

Dois são os possíveis tipos de equilíbrio entre o sistema e o ambiente:

- **Equilíbrio restrito** em que o sistema e o ambiente estão nas mesmas temperatura e pressão. O termo equilíbrio restrito advém do fato de que somente a temperatura e a pressão do sistema estão em equilíbrio com o ambiente, no entanto existe uma barreira que impede que haja troca de massa com o mesmo. Portanto a composição química das espécies que compõem o sistema pode ser diferente da do meio.
- **Equilíbrio irrestrito** em que o sistema e o meio estão em equilíbrio térmico, mecânico (pressão) e químico. No equilíbrio irrestrito os potenciais químicos das substâncias que integram o sistema e as do ambiente são iguais, o sistema está então no chamado *estado morto*. Neste estado o sistema possui energia, mas não possui exergia.

Um processo adiabático que conserva a energia de um dado sistema não conserva a exergia da mesma forma. A exergia pode ser perdida ou destruída de acordo com o grau de irreversibilidade do processo. Processos reais contêm, necessariamente, algum grau de

irreversibilidade, donde se conclui que a exergia de um sistema isolado que sofre um processo qualquer tende sempre a diminuir da mesma forma que a entropia tende sempre a crescer.

A variação da exergia num sistema pode ser associada a uma transferência de trabalho, a uma transferência de calor e a um fluxo de massa.

Exergia associada à transferência de trabalho.

Exergia é definida como o máximo trabalho que pode ser extraído de um sistema, em dadas condições, logo a exergia é o próprio trabalho.

Exergia associada à transferência de calor

A máxima capacidade de geração de trabalho que um fluxo de calor pode fornecer em processos de troca térmica depende das temperaturas da fonte e do ambiente. Seu valor é calculado considerando o funcionamento de um motor de Carnot que operaria recebendo este calor à temperatura da fonte de calor e rejeitando calor à temperatura do ambiente. A máxima taxa de conversão de calor em trabalho é dada por:

$$\dot{W}_{\max} = \dot{E}x_Q = \dot{Q}_f \tau \quad (3.1)$$

sendo:

$$\tau = 1 - \frac{T_0}{T_f} \quad (3.2)$$

τ é a eficiência de Carnot, supondo que o ambiente, a temperatura T_0 , seja um reservatório térmico.

Exergia associada a um fluxo de massa em regime permanente

A exergia de um fluxo de massa é igual à quantidade de trabalho que pode ser obtido quando o fluxo é trazido do seu estado inicial ao estado morto por processos em que a o fluxo de massa interage somente com o ambiente através de processos reversíveis (Kotas, 1985).

Aplicação da análise exérgica a uma planta

Segundo Tsatsaronis (1993), a aplicação da análise exérgica a uma planta proporciona:

- Avaliar a magnitude da exergia destruída em relação à exergia fornecida.

- Qualificar a energia do ponto de vista do uso. 1 kJ de calor tem menos exergia do que 1 kJ de trabalho, por isto 1 kJ de trabalho é mais útil (Moran and Sciubba, 1994). A eletricidade tem maior utilidade do que um fluxo de calor com o mesmo potencial energético e por isto tem maior valor agregado.

- Definir a eficiência exergetica para sistemas térmicos.

A exergia pode ser decomposta em quatro componentes distintos:

$$\dot{E}_X = \dot{E}_k + \dot{E}_p + \dot{E}_{ph} + \dot{E}_{ch} \quad (3.3)$$

onde \dot{E}_X é a exergia total, \dot{E}_k a cinética, \dot{E}_p a potencial, \dot{E}_{ph} a física e \dot{E}_{ch} a química.

Exergia Cinética e Potencial:

Tanto a energia cinética quanto a energia potencial são formas organizadas de energia podendo ser convertidas integralmente em trabalho, portanto seu valor é igual à exergia cinética ou potencial do sistema.

$$\dot{E}_k = \dot{m} \frac{v^2}{2} \quad (3.4)$$

e

$$\dot{E}_p = \dot{m}gz_0 \quad (3.5)$$

onde z_0 indica a diferença de cota entre a posição do sistema e o referencial do meio.

Exergia Física

Exergia física é o máximo de trabalho possível de se obter de um fluxo de substância trazendo-a do seu estado original (T_1, P_1) ao estado do ambiente (T_0 e P_0) através de processos físicos reversíveis e trocando calor e trabalho unicamente com o ambiente.

Desprezando as energias cinética e potencial, um dispositivo que opere através de processos reversíveis, em regime permanente e trocando calor apenas com o ambiente obedecerá a seguinte equação (primeira lei da termodinâmica):

$$q_{\text{rev}} - w_{\text{rev}} = h_0 - h_1 \quad (3.6)$$

onde,

$$q_{\text{rev}} = T_0 (s_0 - s_1) \quad (3.7)$$

Rearranjando os termos a exergia física do fluxo a T_1 e P_1 pode ser escrita como:

$$ex_{\text{ph}} = w_{\text{rev}} = (h_1 - T_0 s_1) - (h_0 - T_0 s_0) \quad (3.8)$$

Exergia Química

Exergia química é o máximo trabalho que teoricamente é possível obter quando um fluxo (ou um sistema) é levado do estado de equilíbrio restrito ao estado de equilíbrio irrestrito (Tsatsaronis, 1993). No equilíbrio irrestrito os potenciais químicos do fluxo (ou sistema) são os mesmos do ambiente (Sato, 2004).

O cálculo da exergia química depende da definição do ambiente padrão, temperatura, pressão e concentração de cada substância presente neste estado. Portanto a exergia química depende fundamentalmente do modelo de estado padrão adotado, já que uma mesma substância pode ser encontrada na natureza sob diversas formas, como, por exemplo, a água que pode ser líquida (mar, rios, lagos, chuva) ou vapor disperso na atmosfera. Os modelos de referência são, em geral, arbitrários e podem resultar em diferentes resultados para um mesmo sistema. Gallo e Milanez (1990) fizeram um estudo a respeito dos estados de referência em que estas hipóteses de ambiente são discutidas.

Adotou-se neste trabalho o modelo de ambiente elaborado por Szargut et al. (1988) por considerar que ele representa bem o ambiente padrão nas condições em que os cálculos aqui propostos foram feitos, além de ser um modelo muito completo em termos das substâncias consideradas.

Numa mistura de gases pode-se calcular sua exergia química como o somatório da exergia de cada componente da mistura. A exergia química de cada componente puro da mistura é sua exergia química ponderada pela sua fração molar mais a correspondente expansão desde sua

pressão parcial $P_{0,k}$ até $P_{00,k}$ Kotas (1980). Portanto a exergia da mistura ideal pode ser calculada como (Szargut et al., 1988):

$$\bar{e}x_{ch} = \sum_k y_k \bar{e}x_{ch,k} + RT_0 \sum_k y_k \ln(y_k) \quad (3.9)$$

3.2 Eficiência Exergética

A eficiência exergética pode ser definida como a parcela da exergia do insumo exergético que é encontrada no produto exergético. Insumo exergético representa os recursos, contabilizados em forma de exergia, que são fornecidos a um processo com a finalidade de se obter o resultado desejado. Este resultado do processo, contabilizado através da sua exergia, é o produto exergético. Matematicamente a eficiência exergética pode ser definida como (Kotas 1985, Tsatsaronis, 1993):

$$\varepsilon = \frac{P}{F} \quad (3.10)$$

sendo ε a eficiência exergética, P o produto e F o insumo. De modo geral tanto o produto quanto o insumo devem representar a função exercida pelo equipamento através de uma diferença, sempre que possível, entre a exergia da entrada e da saída dos fluxos de modo a minimizar a arbitrariedade decorrente do estado de referência. Importante salientar que o estado de referência é mandatório nos fluxos mais importantes, sobretudo os que entram e saem da planta.

A diferença entre o valor do insumo e do produto é a parcela da exergia que foi destruída, portanto representa a irreversibilidade do processo. Esta irreversibilidade pode então ser escrita em termos do insumo e do produto:

$$I = F - P \quad (3.11)$$

Substituindo a equação 3.11 na equação 3.12 pode-se escrever a eficiência exergetica como:

$$\varepsilon = \frac{F-I}{F} = 1 - \frac{I}{F} \quad (3.12)$$

Pelo teorema de Gouy-Stodola a irreversibilidade também pode ser calculada como:

$$I = T_0\sigma \quad (3.13)$$

Onde σ é a entropia gerada no processo.

Outra forma de calcular a irreversibilidade ocorrida num processo e fazer o balanço de exergia entre os estados inicial e final:

$$\sum Ex_Q + \sum_{entra} m_e ex_e = \sum_{sai} m_s ex_s + W + I \quad (3.14)$$

3.3 Exergoeconomia

A exergoeconomia ou termoeconomia surgiu como uma ferramenta para analisar os sistemas térmicos e formular uma função de custos adequada e que represente fisicamente o funcionamento de plantas térmicas. A termoeconomia lança mão de uma dose de análise intensiva sobre conceitos de projeto de sistemas de conversão de energia com o propósito de revelar oportunidades de poupança de custos e combustíveis (El-Sayed, 2003). Neste sentido a termoeconomia se propõe ser uma técnica que combina a análise termodinâmica e a otimização econômica de sistemas térmicos complexos (El Sayed e Evans, 1970). De acordo com Tsatsaronis (1993) e Bejan et al. (1996) os objetivos da Termoeconomia são:

- identificar a localização, magnitude e fonte das reais perdas dos sistemas térmicos (exergia destruída ou perdida),
- calcular o custo associado às perdas exergeticas e exergia destruída,
- avaliar os custos de produção de cada produto em sistemas que tenham mais que um produto. Nesse sentido a termoeconomia se aproxima da contabilidade de custos, visto que os custos indiretos são distribuídos entre os produtos da planta com base na exergia dos fluxos,

- entender os fluxos de custos através do sistema e
- comparar técnica e economicamente as alternativas propostas.

A termoeconomia começou a ser formulada no final da década de 1950 com os trabalhos de M. Tribus, R. B. Evans, R. A. Gaggioli e de E. F. Obert. Em 1970 Y. M. El Sayed e R. B. Evans publicaram a primeira formulação matemática rigorosa da Termoeconomia.

Durante as décadas de 1980 e 1990 a termoeconomia passou por grande desenvolvimento das técnicas através da publicação de diversos trabalhos na área. Nesta fase destacam-se os trabalhos de A. Valero e M. A. Lozano na Universidade de Zaragoza (Espanha), G. Tsatsaronis na Universidade do Tennessee (EUA) e posteriormente na Universidade Tecnológica de Berlim (Alemanha), C. A. Frangopoulos na Universidade Nacional Técnica de Atenas (Grécia) e M. R. von Spakovsky na Escola Politécnica Federal de Lausanne (Suíça) e posteriormente no Instituto de Virgínia (EUA).

Segundo Gaggioli e El-Sayed (1989) os métodos termoeconômicos podem ser divididos em duas vertentes:

- Metodologias Exergoeconômica introduzida por Tsatsaronis (1985) e desenvolvida por Lozano e Valero (1993a) denominada Teoria do Custo Exergético e
- Metodologias Estruturais apresentadas por El-Sayed e Evans (1970) e a Análise Funcional Termoeconômica de Frangopoulos (1983) seguida por Von Spakovsky.

3.3.1 Teoria do Custo Exergético

A exergia é a quantidade mínima de trabalho para se formar um produto a partir do ambiente de referência. A Teoria do Custo Exergético (TEC) atribui um custo a esta exergia, Ex^* , que seria a exergia que o sistema analisado *gastou* para formar este fluxo. Considerando-se que todos os processos reais são irreversíveis chega-se à conclusão que o custo exergético de um fluxo será sempre maior do que sua exergia:

$$Ex^* \geq Ex \quad (3.15)$$

Pode-se definir um coeficiente (k), denominado custo exerético unitário, que expressa a relação entre a exergia despendida (Ex^*) para se obter o produto e a exergia contida nele (Lozano e Valero, 1993).

$$k = \frac{Ex^*}{Ex} \quad (3.16)$$

Para se determinar os custos exeréticos de uma dada planta térmica dois passos são necessários (Cerqueira 1999; e Cerqueira e Nebra 1999):

1. Determinação de sua estrutura física do sistema através de sua divisão em unidades e da relação dos fluxos materiais e/ou eneréticos entre as unidades da planta ou entre uma unidade e o meio.

2. Definir a estrutura produtiva da planta identificando a função termodinâmica de cada unidade do sistema. Especificam se os fluxos, ou combinação de fluxos que constituem os produtos (P), insumos (F), e perdas (L) em cada unidade, verificando as condições:

- todos os fluxos, ou parcela deles quando desagregados, relacionados a uma determinada unidade estarão presentes apenas uma vez nas definições de P, F e L;

- todos os fluxos de P, F ou L devem ter exergia positiva ou nula (exergias negativas são possíveis, mas, neste caso, ou esta teoria não deve ser aplicada ou o ambiente de referência deverá ser modificado para obter fluxos exeréticos positivos);

- A eficiência e a irreversibilidade gerada em cada subsistema pode ser calculada por:

$$\varepsilon = \frac{F}{P} = 1 - \frac{I}{P} \quad (3.17)$$

$$I = F - P - L \quad (3.18)$$

Seguindo a estrutura física e a estrutura produtiva, quatro proposições básicas são usadas para determinar os custos. Esta estrutura pode tanto ser utilizada para determinar os custos exeréticos quanto para os custos exergoeconômicos. O custo exergoeconômico pode ser entendido como o custo monetário de cada fluxo determinado em termos de insumos eneréticos

utilizados para produzir seu conteúdo em exergia, somado aos demais custos associados à aquisição, operação e manutenção dos equipamentos utilizados para produzir os fluxos.

Existem quatro proposições básicas para se obter as relações que entre os custos (Lozano e Valero, 1993a):

1. Os custos exergéticos e exergoeconômicos são quantidades conservativas. Na determinação dos custos exergéticos, o lado direito de cada equação de balanço será igual a zero e, na determinação dos custos exergoeconômicos, igual aos demais custos associados ao sistema (aquisição dos equipamentos, manutenção) com sinal negativo (-Z).

2. Na falta de informações externas, o custo exergético de um insumo externo é igual à sua exergia, $Ex^* = Ex$, e o custo exergoeconômico será igual ao seu custo de aquisição, $C\$^* = Ci$.

3. Todos os custos gerados no processo produtivo devem ser incluídos no custo final dos produtos, ou seja todas as perdas terão custo zero.

4. Se uma parcela, ou todo o insumo de uma unidade é suprida pela variação da exergia de um fluxo que a atravessa, então o custo exergético unitário deste fluxo é constante através da unidade. E se o produto de uma unidade é composto de mais de um fluxo, então todos os fluxos produto terão custos unitários iguais.

Como a TEC é composta de equações lineares pode-se apresentar o equacionamento de forma matricial:

$$M C = Y \quad (3.19)$$

Onde M é a matriz de custos, constituída por quatro submatrizes: matriz de incidência A (proposição 1), matriz de entradas (proposição 2), matriz de perdas (proposição 3) e matriz de bifurcações (proposição 4); Y é a matriz de valoração externa que por sua vez é dividida em quatro subvetores correspondentes às quatro matrizes que compõem M.

A matriz de incidência (A) tem dimensão n X m, sendo n o número de equipamentos da planta a ser analisada e m o número de fluxos considerados. Cada elemento a_{ij} da matriz receberá valor +1 se o fluxo entra na unidade i , -1 se o fluxo sai da unidade e 0 se não se relaciona com ela. Na determinação do custo exergético, o subvetor (YA), associado a ela, é nulo e, na determinação dos custos exergoeconômicos, os elementos Y_iA terão os valores dos custos associados às unidades (aquisição dos equipamentos, manutenção), com sinal negativo (-Z).

A matriz de entradas (E) possui tantas linhas quantas forem as entradas do sistema. Atribui-se valor 1 ao elemento correspondente ao fluxo de entrada e zero aos demais. Para calcular o custo exerético os elementos correspondentes no vetor YE têm o valor correspondente a exergia deste fluxo ($Y_iE = Ex_i$) se for custo exergoeconômico atribui-se o valor igual ao custo de aquisição do fluxo ($Y_iE = C_i$).

A matriz de perdas (L) possui tantas linhas quantos forem os fluxos considerados perdas. Em cada linha desta matriz atribui-se valor 1 ao elemento correspondente ao fluxo i considerado perda e zero aos demais fluxos. Ao elemento correspondente no vetos YL atribui-se valor zero ($YL_i = 0$).

As equações suplementares são dadas pela matriz de bifurcações (B), cujo número de linhas torna quadrada a matriz M. O vetor correspondente YB tem sempre todos os elementos iguais a zero.

Os balanços energético e exerético do sistema podem ser realizados se, utilizando as definições da estrutura produtiva P-F-L, forem construídas as matrizes dos produtos AP, AF e AL como:

$$A = AP - AF - AL, \quad (3.20)$$

Sendo H o vetor dos fluxos entálpicos (energéticos), os insumos, produtos e perdas energéticas serão respectivamente:

$$Fh = AF \times H \quad (3.21)$$

$$Ph = AP \times H \quad (3.22)$$

$$Lh = AL \times H \quad (3.23)$$

Sendo E o vetor dos fluxos de exergia, os insumos, produtos e perdas exeréticas serão respectivamente:

$$F = AF \times E \quad (3.24)$$

$$P = AP \times E \quad (3.25)$$

$$L = AL \times E \quad (3.26)$$

A destruição de exergia e a irreversibilidade são dadas, respectivamente, por:

$$D = A \times E \quad (3.27)$$

$$I = F - P = L - D \quad (3.28)$$

3.3.2 Estrutura Produtiva e Neguentropia

Analisar sistemas térmicos complexos de acordo com a TEC possui a vantagem de ter como unidades produtivas as próprias unidades físicas. No entanto plantas complexas podem conter vários equipamentos com igual função, e pode ser conveniente agrupá-los de acordo com a função que desempenham na planta. Neste sentido a Análise Funcional Termoeconômica (Frangopoulos, 1983 e 1987) surgiu como uma evolução da TEC e apresenta duas importantes contribuições. Em primeiro lugar estende a decomposição do sistema (El Sayed e Evans, 1970) ao definir a Análise Funcional de sistemas térmicos. Em segundo lugar, procura a otimização do funcionamento ou custo do sistema, aplicando o método dos multiplicadores de Lagrange.

Na Análise Funcional uma instalação complexa é entendida como um sistema composto de unidades interrelacionadas. Cada unidade tem uma função que determina sua relação com as demais unidades e com o ambiente (Cerqueira, 1999). As unidades podem representar equipamentos, conjunto de equipamentos ou ainda serem virtuais. Dois tipos especiais de unidades virtuais são definidos: as junções, unidades onde se reúnem um ou mais fluxos, e os divisores (ou ramificações) onde um fluxo (que pode ser produto de uma unidade) é distribuído como insumo para outras.

Lozano e Valero (1993a) apresentam a metodologia da Análise Funcional aplicada num ciclo de turbina a gás com caldeira de recuperação, analisando a estrutura produtiva e desagregando a exergia física em térmica e mecânica (pressão).

Um conceito ligado à estrutura produtiva dos sistemas térmicos é a neguentropia. A neguentropia foi introduzida por Frangopoulos (1983) ao analisar um sistema de geração de

potência num ciclo Rankine. Neste ciclo o condensador tem a função de retirar a entropia do sistema que aumentou ao longo do ciclo, o que equivale dizer que o condensador fornece neguentropia.

A exergia pode ser entendida como sendo composta de duas parcelas, uma diferença de energia (entálpica) e uma diferença de neguentropia (variação de entropia multiplicada pela temperatura do ambiente):

$$ex = (h_1 - h_0) + [-T_0(s_1 - s_0)] \quad (3.29)$$

A neguentropia é introduzida na análise da estrutura produtiva de plantas complexas com o objetivo de redistribuir os custos das irreversibilidades externas. Na estrutura produtiva a neguentropia é um insumo para os volumes de controle onde ocorrem aumentos na entropia dos fluxos que os atravessam e um produto dos volumes de controle onde ocorrem diminuições da entropia dos fluxos que os atravessam.

4. ESTUDO EXERGOECONÔMICO NUM CICLO DE TURBINA A GÁS

O estudo exergoeconômico num ciclo de turbina a gás com recuperação química é parte importante deste trabalho. As plantas industriais que têm função crítica não podem correr o risco de desabastecimento elétrico, o que as faria parar. Portanto ter um fornecedor de energia com alta confiabilidade é fundamental para aumentar a segurança industrial e garantir estabilidade no processo. Parar uma unidade produtora de hidrogênio que produza para clientes externos significa atrasar a produção, mas os estoques, se houver, minimizam o efeito comercial. Porém parar uma unidade que produz hidrogênio acoplada a outra planta industrial maior, caso das refinarias, pode acarretar a parada de uma área industrial inteira, o que seria prejuízo enorme, pois implicaria parar a área, limpar equipamentos críticos e partir novamente. Todo este procedimento demanda tempo e recursos do setor de utilidades para restabelecer o funcionamento normal. Este custo pode ser significativamente alto. Além disto, a integração dos processos de produção de energia elétrica e térmica pode resultar em significativa poupança de combustível e custos.

Este ciclo foi escolhido para atender a demanda de cogeração do processo de produção de hidrogênio por causa de sua característica peculiar de queimar gás de síntese na câmara de combustão. O gás de síntese, produzido no reformador, possui as mesmas características do gás de síntese usado na produção do hidrogênio. Além desta característica importante, este ciclo apresenta alto desempenho térmico, sendo classificado como ciclo avançado de turbina a gás (Briesch et. al., 1995).

Turbinas a gás que operam em ciclo simples apresentam baixa eficiência porque os gases de exaustão saem muito quentes e esta energia é perdida na atmosfera. Melhores desempenhos são alcançados com os ciclos avançados (Briesch et. al., 1995), que aproveitam a energia contida nos gases de escape para melhorar o próprio ciclo ou para transferir calor em ciclos combinados.

Em turbinas a gás, que funcionem em ciclo com recuperação química, a energia contida nos gases de exaustão da turbina é transferida para uma mistura de gás natural (metano) e água. Um

reformador é utilizado para este fim. A mistura de gás natural e água, previamente pressurizada, é aquecida até as condições para a reação endotérmica da reforma, produzindo, assim, o gás de síntese.

Ciclos de recuperação química foram estudados sob vários aspectos. Kesser (1994) explorou as relações entre o reformador e a turbina para duas razões de pressão do compressor de ar. Souza-Santos (1997) estudou variantes do ciclo com recuperação química levando em conta a composição química do gás natural; Carcasci et. al. (1998a) estudaram o ciclo e compararam com outros ciclos avançados. Os aspectos físicos e químicos do reformador podem ser vistos em Adelman et. al, (1995), e Carcasci et. al., (1998b). Sanchez Prieto et. al. (2000) fizeram uma análise de 2ª lei da termodinâmica do ciclo determinando sua eficiência exergética.

O presente estudo analisa a influência da injeção de metano e água no reformador e a expansão na turbina no desempenho geral do ciclo. Foram propostos dois objetivos de otimização: o desempenho exergético e o lucro bruto operacional do ciclo, entendido como a diferença entre o preço da venda dos produtos e o custo dos insumos.

4.1 Modelo do Ciclo

A simulação deste ciclo foi feita sem dimensionamento físico dos equipamentos, portanto os valores de fluxo reportados aqui são teóricos e não refletem o funcionamento de um equipamento específico. Sendo assim, todas as simulações foram feitas tomando como base 1 kg de ar que entra no ciclo, e a perda de pressão foi arbitrada com valores típicos encontrados em artigos que tratam de ciclos como este ou parecidos, como por exemplo Kesser (1994), Harvey e Kane (1997), Guarinello et al. (2000), etc.

Dois cenários foram propostos. Inicialmente foi considerado que a planta produzia apenas eletricidade com a possibilidade de produzir vapor excedente para processo ou venda. Posteriormente procurou-se fazer uma extração de vapor e de gás de síntese na planta para verificar o comportamento da mesma. Foram feitos os cálculos exergéticos nos dois casos, e a contabilidade dos custos exergéticos para o caso em que há extração de gás de síntese.

Assume-se que os gases tenham comportamento de gases ideais, preservada a variação do calor específico com a temperatura. Esta hipótese é plenamente aceitável para a faixa de pressão e temperatura de trabalho, dado que a diferença entre a simulação com esta hipótese difere em

menos de 1% da simulação feita considerando gases reais. A representação física do ciclo pode ser vista na Fig. 4.1.

Ao absorver calor no reformador, o metano reage com o vapor de água de acordo com as equações:

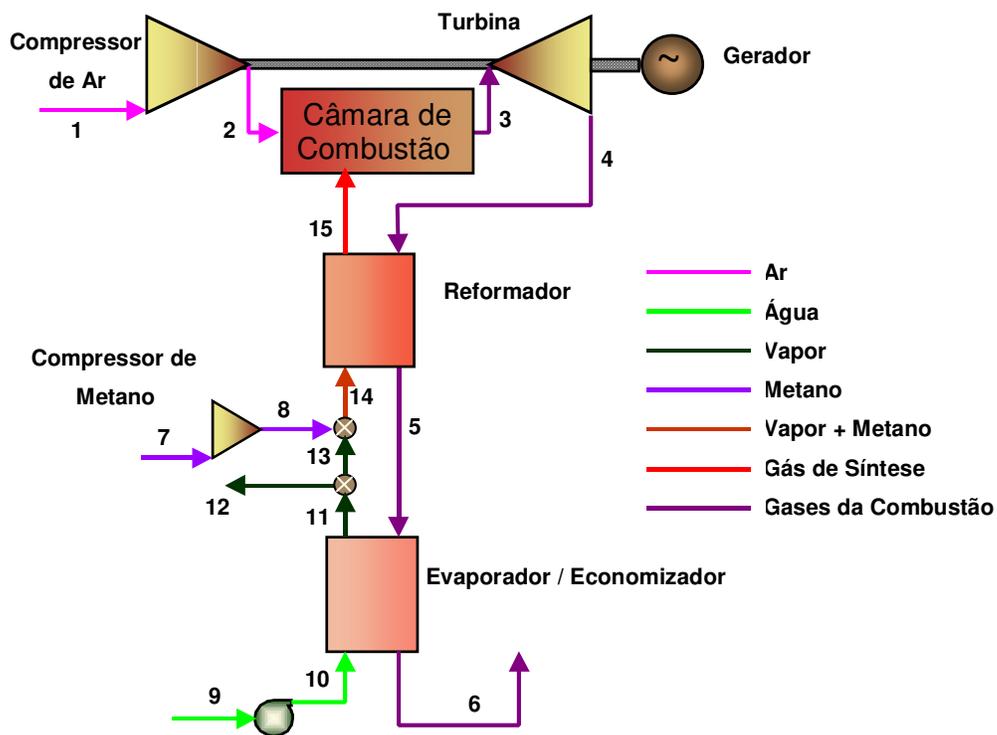
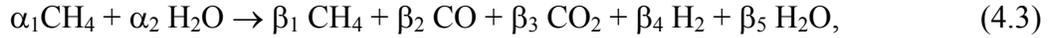


Figura 4.1 – Representação esquemática do ciclo térmico com recuperação química

Foi assumido que a reação de reforma obedece às equações de equilíbrio termodinâmico para as reações químicas. A razão molar entre o vapor de água e metano é estimada em pelo menos 3 a 5 vezes, em reformadores industriais, para prevenir a formação de depósitos de carbono. Esta proporção é amplamente usada para a produção de hidrogênio e para a síntese de

amônia e metanol (Carcasci et al., 1998b). Nesta simulação, este efeito de depósito de carbono foi desprezado pelo fato da simulação focar somente a eficiência termodinâmica.

A reação completa que acontece no reformador obedece à equação geral que segue.



onde α_1 e α_2 são quantidades conhecidas da alimentação do processo. Para obter a composição da mistura de gases na saída do reformador é necessário determinar β_1 a β_5 . Através do balanço das espécies químicas tem-se:

$$\text{balanço de carbono:} \quad \alpha_1 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3; \quad (4.4)$$

$$\text{balanço de hidrogênio:} \quad 4 \alpha_1 + 2 \alpha_2 = 4 \beta_1 + 2 \beta_4 + 2 \beta_5; \quad (4.5)$$

$$\text{balanço de oxigênio:} \quad \alpha_2 = \beta_2 + 2 \beta_3 + \beta_5. \quad (4.6)$$

As outras duas equações são derivadas das constantes de equilíbrio K_p das reações indicadas nas equações 4.1 e 4.2.

As constantes $K_{p,1}$ e $K_{p,2}$ podem ser escritas como (Carcasci, 1998b):

$$K_{p,1} = \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} P_0^2} = \frac{\beta_2 \beta_4^3}{\beta_1 \beta_5} \frac{1}{N_{\text{tot}}^2} \frac{P_{\text{out},2}^2}{P_0^2} \quad (4.7)$$

$$K_{p,2} = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\beta_3 \beta_4}{\beta_2 \beta_5}, \quad (4.8)$$

onde N_{tot} é o número total de mols no equilíbrio ($\beta_1 + \beta_2 + \beta_3 + \beta_4 + \beta_5$) e P_0 é a pressão de referência, usualmente adotada como 1 atm. Os valores das constantes podem ser calculados com base na correlação obtida de Oertel (1987):

$$K_{p,1} = \exp\left(30,688 - \frac{27463}{T}\right). \quad (4.9)$$

$$K_{p,2} = \exp\left(\frac{4084}{T} - 3,765\right). \quad (4.10)$$

Todas as propriedades termodinâmicas foram calculadas com base nas tabelas Janaf, utilizando-se para tal o software EES[®].

4.1.1 Descrição dos volumes de controle

Na formulação do ciclo foi admitido que a perda de calor dos volumes de controle para o meio é muito pequena, o que equivale dizer que existe um isolamento adequado ou que as dimensões do equipamento não permitem grande perda de calor. A análise de cada elemento do ciclo fornece as equações que regem o sistema:

Compressor adiabático:

$$m_1 (h_1 - h_2) + W_c = 0, \quad (4.11)$$

$$s_1 = s_{2,iso}, \quad (4.12)$$

sendo $\eta_c = \frac{W_{iso}}{W_c} = \frac{h_{2,iso} - h_1}{h_2 - h_1} \approx 0,85$ é o rendimento isoentrópico do compressor, e W_c é o consumo de potência mecânica do mesmo.

Turbina adiabática:

$$m_3 (h_3 - h_4) - W_e/\eta_G - W_c = 0, \quad (4.13)$$

$$s_3 = s_{4,iso} \quad (4.14)$$

sendo $\eta_t = \frac{W_t}{W_{t,iso}} = \frac{h_3 - h_4}{h_3 - h_{4,iso}} \approx 0,9$ é a eficiência isoentrópica da turbina, $\eta_G = 0,98$ é a eficiência do gerador elétrico e W_e é a energia elétrica gerada.

Câmara de Combustão, admitindo que a perda de calor para o meio é muito pequena em relação às trocas de calor ocorridas dentro dela:

$$m_2 h_2 + m_{15} h_{15} - m_3 h_3 + \Delta H_{r,c} = 0 \quad e \quad (4.15)$$

$$m_2 + m_{15} - m_3 = 0 \quad (4.16)$$

onde $\Delta H_{r,c}$ é a entalpia de reação da combustão a 25°C. As entalpias dos gases foram calculadas adotando-se 25°C como referência.

Reformador, admitindo sem perdas de calor para o ambiente:

$$m_4(h_4 - h_5) + m_{15}(h_{15} - h_{14}) + \Delta H_{r,r} = 0 \quad (4.17)$$

onde $\Delta H_{r,r}$ é a entalpia de reação da reforma.

$$m_{14} - m_8 - m_{13} = 0 \quad (4.18)$$

$$m_{11} - m_{12} - m_{13} = 0 \quad (4.19)$$

Evaporador / Economizador, assumindo que não há perdas de calor ao ambiente:

$$m_{11}(h_{11} - h_{10}) = m_5(h_5 - h_6) \quad (4.20)$$

4.2 ANÁLISE EXERGÉTICA

A importância da análise exergética é diagnosticar o quanto o sistema pode realizar de trabalho em relação ao que efetivamente realiza. O método de análise exergética empregado consiste em avaliar cada portador de energia ao longo do sistema, identificando sua composição química, estado físico e fluxo.

Para implementar a análise do ciclo, este foi dividido em sete volumes de controle de modo a identificar o desempenho de cada um em relação a sua função. Para o cálculo das exergias físicas foram assumidas as seguintes considerações para o ambiente padrão: $T_0 = 25^\circ\text{C}$, $P_0 = 101,3 \text{ kPa}$ e umidade relativa do ar 70%. As composições dos gases ao longo do ciclo foram

obtidas com base em balanços de massa, e foi considerada combustão completa na câmara de combustão.

Aplicando as considerações de eficiência exergética, anteriormente apresentada, em cada equipamento:

Compressor de ar:

$$F = W_c \quad (4.21)$$

$$P = EX_2 - EX_1 \quad (4.22)$$

Câmara de combustão:

$$F = EX_{ch,2} + EX_{ch,15} \quad (4.23)$$

$$P = EX_{ph3} - EX_{ph,2} - EX_{ph,15} \quad (4.24)$$

Turbina:

$$P = W_t \quad (4.25)$$

$$F = EX_3 - EX_4 \quad (4.26)$$

Reformador:

$$P = EX_{15} - EX_8 - EX_{13} \quad (4.27)$$

$$F = EX_4 - EX_5 \quad (4.28)$$

Compressor de metano:

$$P = EX_8 - EX_7 \quad (4.29)$$

$$F = W_{cm} \quad (4.30)$$

Evaporador / Economizador:

$$P = Ex_{11} - Ex_{10} \quad (4.31)$$

$$F = Ex_5 - Ex_6 \quad (4.32)$$

Bomba de água:

$$P = Ex_{10} - Ex_9 \quad (4.33)$$

$$F = W_b \quad (4.34)$$

4.3 OTIMIZAÇÃO

A otimização do ciclo foi feita, através de rotinas internas do software EES[®], em dois sentidos: maior rendimento exergético, que para este caso implica menor geração de irreversibilidade, e, maior lucro operacional bruto.

O rendimento exergético do ciclo pode ser calculado como:

$$\varepsilon = \frac{Ex_s}{Ex_e} = \frac{We + Ex_{12}}{Ex_1 + Ex_7 + Ex_9}, \quad (4.35)$$

onde Ex_s e Ex_e são as exergias que entram e saem, respectivamente, do ciclo.

A função objetivo lucro bruto, entendido como a receita da venda de energia elétrica e vapor saturado menos o custo dos insumos, água de alimentação e gás natural, pode ser calculada como:

$$z = Ce Wv + Cv mv - Cc mc - Ca ma, \quad (4.36)$$

onde:

Ce: tarifa de venda da energia elétrica. (US\$/kWh)

Cv: preço de venda do vapor saturado. (US\$/kg)

Cc: custo de aquisição do combustível (gás natural). (US\$/kg)

Ca: custo da água de reposição (US\$/kg)

Wv: energia elétrica disponível para venda. (kWh)

mc: massa de combustível utilizada. (kg)

mv: massa de vapor disponível para venda (kg/s)

ma: massa de água de reposição (kg/s)

Os valores das custos são dados por:

Energia elétrica: $C_e = 44,87$ US\$/MWh, Aneel (2001)

Gás natural: $C_c = 0,0778$ US\$/kg, Gazeta Mercantil (2000)

Vapor para venda: $C_v = 0,009$ US\$/kg, Guarinello Jr et. al. (2000)

Água de reposição: $C_a = 0,00022$ US\$/kg, Guarinello Jr et. al. (2000)

Os custos de aquisição, depreciação, manutenção e outros, não foram avaliados por equipamentos fisicamente dimensionados. Toda a simulação foi feita com base em desempenhos típicos para os equipamentos envolvidos e todos os fluxos foram parametrizados em relação ao fluxo de ar que entra no ciclo.

A otimização do ciclo, com os dois objetivos propostos, foi feita submetendo o sistema às seguintes restrições:

$T_3 < 1400$ K (1127 °C) A turbina não suporta temperaturas superiores sob risco de fadiga térmica.

$h_4 = h_3 - W_t$. A expansão adiabática na turbina vincula a variação da temperatura com a pressão. Esta relação fornece o menor valor possível para a temperatura T_4 . Quanto menor for a temperatura no ponto 4, maior será a geração elétrica; por outro lado menor será a capacidade de gerar vapor para venda.

$T_6 > 413$ K (140 °C). A razão deste valor é evitar condensação na tubulação de descarga, o que ocasiona liquefação de vapores ácidos nas paredes da chaminé.

$m_{12} \geq 0$. Indica que o sistema precisa prover pelo menos o vapor necessário ao próprio ciclo.

650 K $< T_{15} < 923$ K. A temperatura da reforma deverá estar entre estes dois limites, faixa usual de reforma.

$T_4 - T_{15} = 20$. Condição imposta de transferência de calor no reformador (Pinch Point).

$0,1 \leq m_{15} \leq 0,25$. Condições operacionais da turbina que regula a vazão e o excesso de ar

$0,3 \leq m_{13} \leq 0,16$. Condições operacionais da turbina.

4.4 Resultados Otimizados

A seguir são apresentados os resultados otimizados. Para a otimização foram utilizadas as rotinas de otimização próprias do software EES[®]. A otimização com ambos os objetivos convergiram para o mesmo ponto operacional, indicando que o máximo lucro ocorre no mesmo ponto de ótimo desempenho exergético. Pode-se atribuir este resultado ao fato de para o caso 1, sem extração de vapor, a única saída útil do ciclo é a energia elétrica, então o máximo desempenho exergético leva ao máximo desempenho do lucro bruto operacional.

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros operacionais em cada ponto discriminado na figura 4.1. A composição química dos fluxos está apresentada na tabela 4.2. A tabela 4.3 apresenta os valores das exergias calculadas nos pontos principais do ciclo. As irreversibilidades e as eficiências de 1^a, η , e 2^a lei, ε , para cada equipamento são mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.1 - Parâmetros operacionais do ciclo

Fluxo	T (K)	m (kg)	P (kPa)
1 (ar atmosférico)	298	1	101,3
2 (ar comprimido)	689	1	1500
3 (gases quentes)	1400	1,166	1477
4 (gases)	829	1,166	105,4
5 (gases)	689	1,166	103,4
6 (gases)	413	1,166	101,3
7 (metano)	298	0,020	499,5
8 (metano)	447	0,020	2138
9 (água)	298	0,146	199,6
10 (água)	298	0,146	2074
11 (vapor saturado)	485	0,146	1972
12 (vapor saturado)	-	0	-
13 (vapor saturado)	485	0,146	1972
15 (gás reformado)	809	0,166	1950
16 (gás reformado)	-	0	-
17 (gás reformado)	809	0,166	1950

Tabela 4.2 - Fração molar dos fluxos no ciclo

Substância	Fluxo 3	Fluxo 14	Fluxo 15
CH ₄	-	0,1357	0,0872
CO ₂	0,0287	-	0,0359
CO	-	-	0,0021
O ₂	0,1044	-	-
N ₂	0,609	-	-
H ₂ O	0,2579	0,8643	0,7249
H ₂	-	-	0,1499

Tabela 4.3 – Exergia nos principais fluxos

Fluxo	Ex _{ph} (kJ)	Ex _{ch} (kJ)	Ex (kJ)
1 (ar atmosférico)	0	0	0
2 (ar comprimido)	372	0	372
3 (gases quentes)	1290	63	1353
4 (gases)	326	62	388
5 (gases)	222	62	284
6 (gases)	47	62	109
7 (metano)	4	1036	1041
8 (metano)	11	1036	1047
9 (água)	0	7	7
10 (água)	0	7	7
11 (vapor saturado)	133	7	140
12 (vapor saturado)	-	-	-
13 (vapor saturado)	133	7	140
15 (gás reformado)	152	1134	1286

Pode-se notar que a maior irreversibilidade se encontra na câmara de combustão conforme esperado. A reação de combustão é a grande geradora de irreversibilidades. A irreversibilidade do reformador é menor do que a do evaporador, esta diferença é devida principalmente às menores diferenças de temperatura entre as correntes quente e fria no interior do equipamento.

Tabela 4.4- Avaliação exergetica de desempenho dos equipamentos

Equipamento	η (%)	ε (%)	I (kJ)	I (%)
Compressor de ar	85	93,2	27,8	4,9
Câmara de Combustão	100	69,2	336,6	58,8
Turbina	90	94,9	48,7	8,5
Reformador	100	79,7	26,2	4,6
Compressor de Metano	85	89,8	0,2	0,0
Evaporador	100	74,3	45,8	8,0
Bomba de Água	90,0	90,0	0,0	0,0
Chaminé	0	0	86,8	15,2
Ciclo	46,8	46,5	572,2	100

A alta eficiência da turbina deve-se ao fato dos gases de exaustão serem aproveitados no ciclo, ou seja, a relação produto / insumo é mais favorável do que seria se os gases de exaustão não tivessem utilidade. A alta temperatura do ar comprimido favorece a queima na câmara de combustão e a alta temperatura do metano comprimido favorece a troca de calor e, conseqüentemente, a reação de reforma.

A eficiência global do ciclo é de 46,5%, em termos exergeticos e 46,8%, primeira lei. Estes valores são considerados altos, mesmo quando comparado a um ciclo combinado, que pode atingir valores em torno de 50% (Briesch et. al., 1998). Também é importante destacar que a tecnologia envolvida na fabricação dos equipamentos é conhecida, portanto este ciclo tem condições de ser implementado industrialmente hoje.

O lucro bruto operacional da planta otimizada foi de 0,004449 US\$/kg (ar comprimido). Esta planta produz 0,1704 kWh de energia elétrica por kg de ar comprimido. O consumo de metano foi de 0,0235 kg por kg de ar comprimido numa relação molar entre água e metano de 5,81:1.

Embora a exergia dos gases de escape, fluxo 6, seja perdida para a atmosfera, ela é contabilizada na análise da eficiência exergetica do evaporador/economizador, para não penalizar este equipamento pela consideração de uma perda que de fato é do sistema como um todo. A perda de exergia pelos gases que saem do ciclo é computada como irreversibilidade própria do ciclo.

Como já mencionado anteriormente, a maior fonte de irreversibilidades foi a câmara de combustão (ver tabela 4.4). Há uma alta irreversibilidade gerada só pelo fato da reação química

de combustão acontecer Kotas (1985) classifica como “inevitável”. Além da alta irreversibilidade própria das condições em que acontece a reação de combustão, este efeito é devido também às altas temperaturas de troca ocorridas durante a combustão e a diferença entre a temperatura de chama adiabática e a temperatura de saída dos gases. O excesso de ar na combustão é outro fator que contribui para esta alta irreversibilidade. A queda de pressão que ocorre tanto no ar quanto no combustível sofre também contribui para a alta irreversibilidade na câmara de combustão.

Com relação à reforma química, a maior fonte de irreversibilidade é o conjunto evaporador/economizador. Isto se deve ao fato que neste equipamento ocorrem as maiores diferenças de temperatura (Tabela 4.4). Comparado com o evaporador/economizador, o reformador apresenta baixa irreversibilidade. Isto se deve à otimização do reformador, onde se encontram pequenas diferenças de temperaturas na saída. Outro fator importante é que a fração molar de água é predominante, tanto na entrada quanto na saída do reformador, influenciando fortemente no cálculo da exergia. Esta conclusão está de acordo com as obtidas por Harvey e Kane (1997) e Sanches Prieto et al. (2000).

Nas tabelas 4.5 e 4.6, são mostrados os valores dos custos exergéticos de cada fluxo da planta, sem e com extração de vapor, respectivamente.

Analisando os valores dos custos unitários dos fluxos é perceptível que o maior custo unitário foi do vapor saturado (Tabela 4.5). Este fato é devido a exergia do fluxo 6 ser dissipada na atmosfera. Ao fazer o balanço de custos no evaporador o custo das saídas tem que ser igual ao custo das entradas, como um dos fluxos de saída tem custo zero, o outro assume, além da irreversibilidade do equipamento, o efeito de perder-se exergia para atmosfera. Esta metodologia penaliza os custos das perdas nos fluxos-produto do último equipamento da série. Este é um dos seus pontos fracos desta metodologia. De qualquer forma, o custo do vapor é posteriormente transferido à energia elétrica, sobretudo quando não há extração de vapor.

Tabela 4.5 – Custos Exergéticos sem extração de vapor

Fluxo	k	Ex* (kJ)
1 (ar atmosférico)	1	0
2 (ar comprimido)	2,309	884,5
3 (gases quentes)	2,044	2772
4 (gases)	2,044	806,1
5 (gases)	2,044	541,7
6 (gases)	0	0
7 (metano)	1	1061
8 (metano)	1,006	1074
9 (água)	1	7,296
10 (água)	1,050	7,951
11 (vapor saturado)	3,923	549,7
12 (vapor saturado)	-	-
13 (vapor saturado)	3,923	549,7
15 (gás reformado)	1,441	1888
We (Potência Elétrica)	2,153	1069

A tabela 4.6 apresenta custos mais baixos do que a tabela 4.5. O excedente de vapor é exportado logo após sua produção e portanto, não percorre os outros equipamentos que geram a maior quantidade de irreversibilidade do ciclo. Como o cômputo dos custos leva em consideração a geração total de irreversibilidade, este fluxo exportado contribui para diminuir os custos exergéticos da planta.

Tabela 4.6 – Custos Exergéticos com extração de vapor

Fluxo	k	Ex* (kJ)
1 (ar atmosférico)	1	0
2 (ar comprimido)	2,309	833
3 (gases quentes)	1,925	2493
4 (gases)	1,925	709,3
5 (gases)	1,925	499
6 (gases)	0	0
7 (metano)	1	1033
8 (metano)	1,006	1044
9 (água)	1	7,403
10 (água)	1,045	8,030
11 (vapor saturado)	3,567	507,1
12 (vapor saturado)	3,567	101,4
13 (vapor saturado)	3,567	405,7
15 (gás reformado)	1,342	1660
We (Potência Elétrica)	2,027	938,7

4.5 ANÁLISE FUNCIONAL

O uso da análise funcional, AF, foi feito no intuito de modificar a estrutura de distribuição dos custos. Com a análise funcional resolve-se, por exemplo, o grave problema de penalizar o último equipamento do ciclo, aquele que possui fluxos não mais aproveitados no ciclo. Para este ciclo, o conjunto economizador / evaporador é visto como um equipamento componente do processo cujos insumo e produto têm o mesmo tratamento de custo que é dado aos outros equipamentos do ciclo. A irreversibilidade dos gases direcionados para a chaminé não penalizam o produto deste volume de controle isoladamente.

Caso exista extração de vapor, o fluxo que sai do evaporador é dividido em duas partes. Neste caso, somente o fluxo que atravessa o reformador deve ser considerado como insumo de exergia química. Para o caso em que não há produção de excedentes de vapor toda a água que entra no ciclo participa como insumo de exergia química.

Os ciclos de produção de energia elétrica têm a função de converter a exergia do combustível em energia elétrica. A exergia do combustível se encontra basicamente sob a forma

de exergia química. Por este motivo, torna-se útil desagregar os fluxos de exergia em suas componentes química e física (térmica e pressão). Sendo a exergia decomposta em dois fluxos distintos, torna-se necessário a introdução de distribuidores de exergia química e de exergia física. O conceito de distribuidor de exergia química é uma inovação deste trabalho. Não foi encontrada nenhuma referência anterior sobre um tratamento deste tipo. Estes resultados foram publicados em Alves e Nebra (2003, 2004).

Este ciclo tem como entradas os fluxos de água e de metano, e como saídas energia elétrica e vapor. As exergias do gás natural e do vapor, ao entrarem no ciclo, são imediatamente decompostas em suas componentes de exergia física e química. Conforme pode ser visto na figura 4.2, os fluxos de exergia química e física seguem caminhos distintos dentro da análise funcional, o que não é possível visualizar na teoria do custo exergético.

A decomposição da exergia em física e química tem a virtude de permitir a distribuição de custos de acordo com a funcionalidade do equipamento. Aqueles equipamentos que apenas trocam calor terão tratamento diferenciado daqueles equipamentos que têm insumo ou produto químico como função no processo, caso da câmara de combustão, que é grande consumidor de exergia química, e também do reformador, que é um conversor de exergia química.

A figura 4.2 mostra a estrutura produtiva desta análise, algumas unidades são virtuais. Os volumes de controle são:

- 1 – Compressor de ar.
- 2 – Câmara de Combustão
- 3 – Turbina
- 4 – Reformador
- 5 – Conjunto Economizador / Evaporador
- 6 – Bomba de água
- 7 – Compressor de metano
- 8 – Chaminé
- 9 – Junção de Exergia Física
- 10 – Distribuidor de Exergia Química
- 11 – Distribuidor de Potência
- 12 – Separador da Exergia para a água
- 13 – Separador da Exergia para o metano

14 – Junção de Exergia Química

15 – Distribuidor de Exergia Química

O insumo e o produto de cada um destes volumes de controle são mostrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Insumos e Produtos em cada volume de controle

CV	Insumo	Produto
1	$W1 = Wc$	$1T = Ex_{ph,2} - Ex_{ph,1}$
2	$C2 = Eph_{,2} + Ech_{,15} - Ech_{,3}$	$2T = Eph_{,3} - (Eph_{,2} + Eph_{,15})$
3	$T3 = Eph_{,3} - Eph_{,4}$	$W3 = Wt$
4	$T4 = Eph_{,4} - Eph_{,5}$	$4T = Eph_{,15} - Eph_{,13} - Eph_{,8}$ $4Ch = Ech_{,15} - Ech_{,13} - Ech_{,8}$
5	$T5 = Eph_{,5} - Eph_{,6}$	$5T = Eph_{,11} - Eph_{,10}$
6	$W6 = Wp$	$6T = Eph_{,10} - Eph_{,9}$
7	$W7 = Wmc$	$7T = Eph_{,8} - Eph_{,7}$
8	$C8 = Ech_{,6}$ $T8 = Eph_{,6}$	$L = 0$
9	$1T; 2T; 4T; 5T; 6T; 7T;$ $ST = Eph_{,9}$ $FT = Eph_{,7}$	T
10	T	$T8; T3; T4; T5$ $Q = Eph_{,12}$
11	$3W$	$W1; W6; W7; We$
12	$S = Ex_{,9}$	$ST = Eph_{,9};$ $SC = Ech_{,9}$
13	$F = Ex_{,7}$	$FC = Ech_{,7}$ $FT = Eph_{,7}$
14	$FC; SC; 4Ch$	C
15	C	$C8; C2$

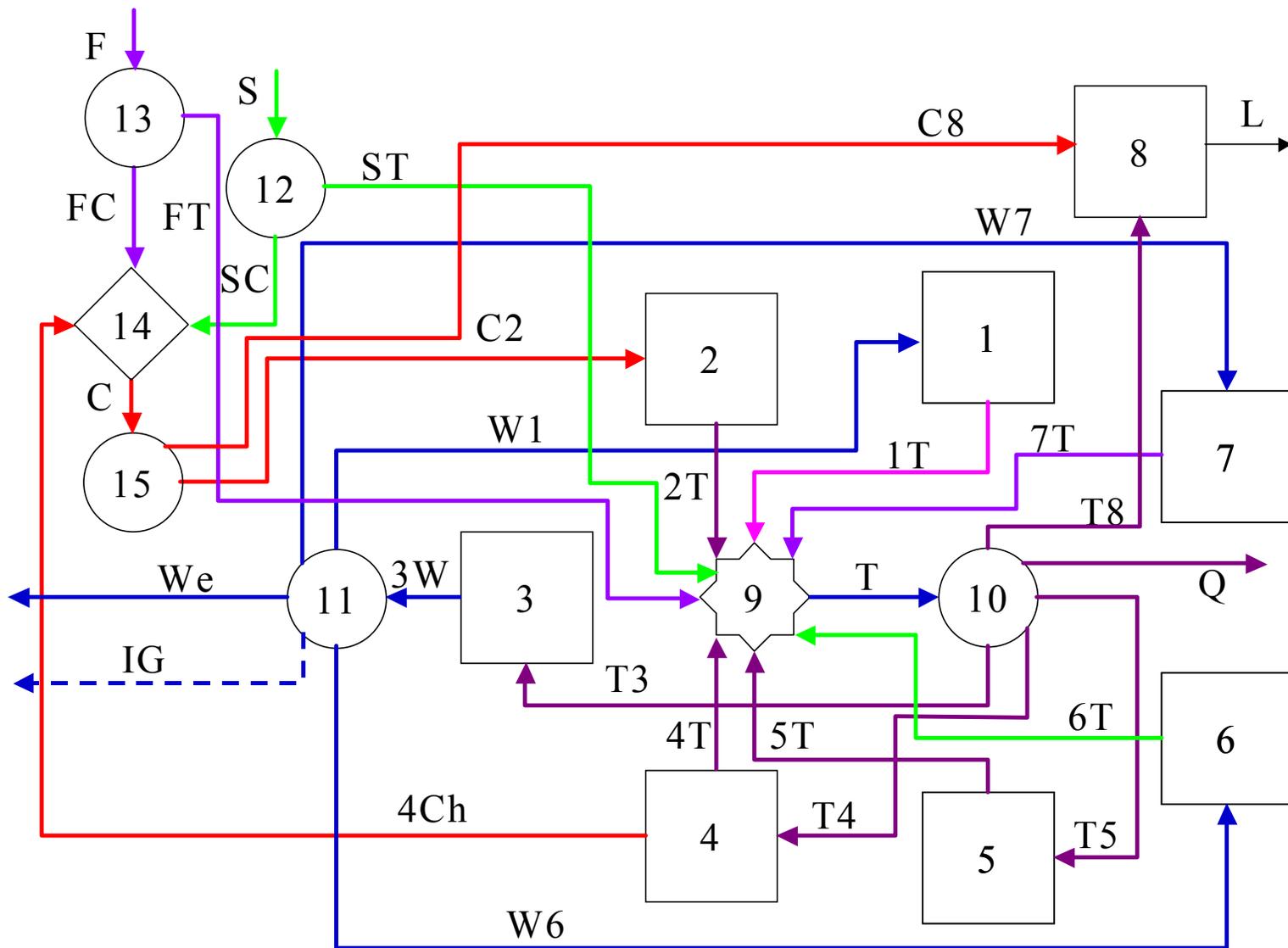


Figura 4.2 – Estrutura produtiva do ciclo considerando exergia química e física

A função da câmara de combustão é converter exergia química em exergia física, possível de ser utilizada pela turbina. Portanto, o insumo exerético da câmara de combustão é a queda de exergia química entre os gases que entram e os que saem. O produto, portanto, será o incremento da exergia física obtido entre os gases que entram e os que saem da câmara de combustão.

No reformador, os custos exeréticos unitários das correntes de exergia física que entram e saem foram igualados. Assume-se com isto que a função do reformador é aumentar a exergia química do fluxo 14-15.

Estas hipóteses estão expressas pelas equações que seguem:

As exergias química e física do metano têm igual custo exerético unitário.

$$k_F = k_S = 1 \quad (4.37)$$

$$E_{W1}^* = E_{1T}^* \quad (4.38)$$

$$E_{C2}^* = E_{2T}^* \quad (4.39)$$

$$E_{T3}^* = E_{3W}^* \quad (4.40)$$

$$E_{T4}^* = E_{4T}^* \quad (4.41)$$

$$E_{T4}^* = E_{4T}^* + E_{4Ch}^* \quad (4.42)$$

$$k_{T4} = k_{4T} \quad (4.43)$$

$$E_{T5}^* = E_{5T}^* \quad (4.44)$$

$$E_{W6}^* = E_{6T}^* \quad (4.45)$$

$$E_{W7}^* = E_{7T}^* \quad (4.46)$$

$$E_L^* = E_{C8}^* + E_{T8}^* \quad (4.47)$$

$$k_{C8} = k_{T8} = 0 \quad (4.48)$$

$$E_{1T}^* + E_{2T}^* + E_{4T}^* + E_{5T}^* + E_{6T}^* + E_{ST}^* = E_{FT}^* \quad (4.49)$$

$$E_T^* = E_{T3}^* + E_{T4}^* + E_{T5}^* + E_Q^* + E_{T8}^* \quad (4.50)$$

$$E_{3W}^* = E_{W1}^* + E_{W6}^* + E_{W7}^* + E_{We}^* \quad (4.51)$$

$$E_S^* = E_{ST}^* + E_{FT}^* \quad (4.52)$$

$$k_{ST} = k_{SC} = 1 \quad (4.53)$$

$$E_F^* = E_{FT}^* + E_{FC}^* \quad (4.54)$$

$$k_{FT} = k_{FC} = 1 \quad (4.55)$$

$$E_{FC}^* + E_{SC}^* + E_{4Ch}^* = E_C^* \quad (4.56)$$

$$E_C^* = E_{C2}^* + E_{C8}^* \quad (4.57)$$

Na Tabela 4.8 são mostrados os custos calculados para dois cenários diferentes: caso 1, sem extração de excedentes de vapor e; caso 2, com extração de vapor da ordem de 20% do fluxo total que atravessa o evaporador, o que configura um sistema de cogeração capaz de fornecer dois produtos.

Outra possibilidade de cogeração é a extração de gás de síntese. Esta possibilidade existe e foi investigada no trabalho de Alves e Nebra (2002). Esta possibilidade de trigerção (eletricidade, vapor para processo e produtos químicos) está contemplada neste trabalho através dos processos de produção de hidrogênio que funcionam com uma turbina coggerando. Esta possibilidade não foi desenvolvida neste capítulo porque os próximos capítulos tratam da produção do hidrogênio, que é o resultado do tratamento deste gás de síntese. No capítulo 7 é contemplada a possibilidade de se acoplar uma turbina a gás, que use este combustível, à planta de produção de hidrogênio.

Tabela 4.8 – Custos da Estrutura Funcional

Fluxo	Tipo	Caso 1		Caso 2	
		k	E* (kJ)	k	E* (kJ)
C	JunçãoCh	1,129	1305	1,112	1232
C2	FCam. Comb.	1,194	1305	1,167	1232
4C	PReformador	2,628	241,2	2,664	198,3
F	ExCH4	1	1061	1	1032
Fc	Exch,CH4	1	1056	1	1028
Ft	Exph,CH4	1	5,023	1	4,888
S	ExH2O	1	7,295	1	5,926
Sc	Exch,H2O	1	7,281	1	5,911
St	Exph,H2O	1	0,014	1	0,015
1T	PComp. ar	2,309	884,4	2,28	873,3
2T	PCâm. Comb.	1,726	1305	1,687	1232
4T	PReformador	2,044	23,08	2,018	22,01
5T	PEcon/Evap	2,749	364,3	2,753	370,2
6T	PBomba	2,392	0,6551	2,362	0,6564
7T	PComp, CH4	2,241	12,3	2,213	11,82
T	Junçãoph	2,005	2595	1,981	2515
T3	FTurb.	2,044	1966	2,018	1870
T4	FReformador	2,044	264,3	2,018	220,3
T5	FEcon/Evap	2,044	364,3	2,018	370,2
Q	Vapor vendido	2,044	0	2,018	54,4
3W	PTurb	2,129	1966	2,103	1870
W1	FComp. ar	2,153	884,4	2,126	873,3
W6	FBomba	2,153	0,6551	2,126	0,6564
W7	FComp,CH4	2,153	12,3	2,126	11,82
We	Energia Elétrica	2,153	1069	2,126	984,2
C8	Fchaminé	0	0	0	0
T8	Fchaminé	0	0	0	0
L	Perda chaminé	0	0	0	0

O custo de produzir vapor saturado fica menor quando calculado com a análise funcional, passou de 3,923 para 2,044 no cenário sem cogeração e passou de 3,567 para 2,018 quando há cogeração, caso 2. Como o custo do vapor sai do distribuidor de exergia física, ele tem custo igual aos demais fluxos insumo de exergia física. O menor custo unitário para o vapor exportado faz com que o custo unitário da potência gerada seja maior do que o valor calculado com a TEC, passando de 2,027 para 2,126. Novamente a extração de excedentes de vapor traz a diminuição

dos custos, conforme esperado já que se trata fisicamente de um fluxo que não percorre os equipamentos que geram a maior parte das irreversibilidades do ciclo.

O custo exergético unitário do gás de reforma na análise TEC é de 1,342 e na análise funcional se apresenta desagregado em duas componentes, a química e a física. A componente química tem um custo 2,628 e a física 2,044. Embora a relação não seja a mesma, na TEC tem-se o custo do fluxo e na análise funcional tem-se o custo do produto. É útil notar que os custos relacionados à reforma aumentaram.

4.6 ANÁLISE FUNCIONAL COM TRATAMENTO DE NEGUENTROPIA

A análise funcional com neguentropia, AFN, visa à redistribuição de custos como no item anterior, porém com a introdução de uma análise mais completa. Os equipamentos puramente dissipativos, que são absolutamente necessários para o funcionamento de vários processos reais, não têm uma função identificada no tratamento exergético. Por isto, esta análise os identifica como indesejáveis quando na prática são indispensáveis.

A análise exergética com tratamento de neguentropia identifica nos equipamentos dissipativos a função de diminuir a entropia do processo, atribuindo a estes o produto neguentropia. A neguentropia passa então a compor o balanço de custos juntamente com a exergia. Passa-se a ponderar os custos exergéticos e os custos neguentrópicos.

A análise funcional com tratamento neguentrópico difere da análise funcional básica por apresentar uma junção e um distribuidor de neguentropia. Os equipamentos, onde ocorre aumento de entropia, em pelo menos um dos fluxos que o atravessa, consomem neguentropia. Os equipamentos onde ocorre diminuição de entropia, em pelo menos um dos fluxos que o atravessa, é um produtor de neguentropia.

Conforme mencionado anteriormente, a neguentropia é um dos componentes da exergia física, $-T_0(s-s_0)$, e sua introdução na análise dá um crédito aos processos que diminuem a entropia.

Para um processo ocorrido num volume de controle qualquer a neguentropia consumida é dada por:

$$ss_i = T_0 (s_i - s_{i-1}) \quad (4.58)$$

sendo $i - 1$ o fluxo anterior.

O custo neguentrópico pode ser calculado como:

$$S_i^* = k_{s,i} S_i \quad (4.59)$$

Na figura 4.3 é mostrada a estrutura produtiva do ciclo com tratamento da neguentropia para este ciclo.

Reescrevendo o equacionamento para os volumes de controle que foram modificados (equações 1 a 8, 16 e 17) e para os que apareceram com a introdução da neguentropia:

A Junção de neguentropia recebe fluxos da chaminé, reformador e do evaporador / economizador:

$$S_s^* = S_{8S}^* + S_{4S}^* + S_{5S}^* \quad (4.60)$$

Do distribuidor de neguentropia, saem fluxos para todos os equipamentos reais do ciclo, com seus custos neguentrópicos unitários iguais, exceção apenas para a chaminé, que não recebe este tipo de fluxo:

$$S_s^* = S_{s1}^* + S_{s2}^* + S_{s3}^* + S_{s4}^* + S_{s5}^* + S_{s6}^* + S_{s7}^* \quad (4.61)$$

Todos os produtos do volume de controle 17, o distribuidor de neguentropia, têm o mesmo custo neguentrópico unitário. Outra consideração importante a ser feita é com relação ao reformador e ao evaporador: eles *consomem* neguentropia pelo lado frio e a *produzem* pelo lado quente.

$$k_{s,1S} = k_{s,2S} = k_{s,3S} = k_{s,4S} = k_{s,5S} = k_{s,6S} = k_{s,7S} \quad (4.62)$$

Todos os equipamentos têm seu balanço de custos modificados com a inserção dos fluxos neguentrópicos:

$$E_{w1}^* + S_{s1}^* = E_{1T}^* \quad (4.63)$$

$$E_{c2}^* + S_{s2}^* = E_{2T}^* \quad (4.64)$$

$$E_{T3}^* + S_{S3}^* = E_{3W}^* \quad (4.65)$$

O reformador passa a ter insumo térmico e insumo neguentrópico, e produtos térmico, químico e neguentrópico. Ele é ao mesmo tempo consumidor e produtor de neguentropia. Neste volume de controle assumiu-se que os custos neguentrópicos unitários, que entra e que sai, tem o mesmo valor:

$$E_{T4}^* + S_{SIV}^* = E_{4T}^* + E_{4C}^* + S_{IVS}^* \quad (4.66)$$

$$k_{s,S4} = k_{s,4S} \quad (4.67)$$

Semelhantemente ao reformador, o evaporador / economizador também é consumidor e produtor de neguentropia:

$$E_{T5}^* + S_{SV}^* = E_{5T}^* + S_{VS}^* \quad (4.68)$$

$$k_{s,S5} = k_{s,5S} \quad (4.69)$$

$$E_{W7}^* + S_{SVII}^* = E_{7T}^* \quad (4.70)$$

$$E_{W6}^* + S_{S6}^* = E_{6T}^* \quad (4.71)$$

A chaminé tem a neguentropia como seu único produto. É pressuposto que a chaminé seja um volume de controle tal que os gases são levados ao estado padrão da atmosfera, o que representaria o retorno dos gases ao meio natural.

$$E_{C8}^* + E_{T8}^* = S_{8S}^* \quad (4.72)$$

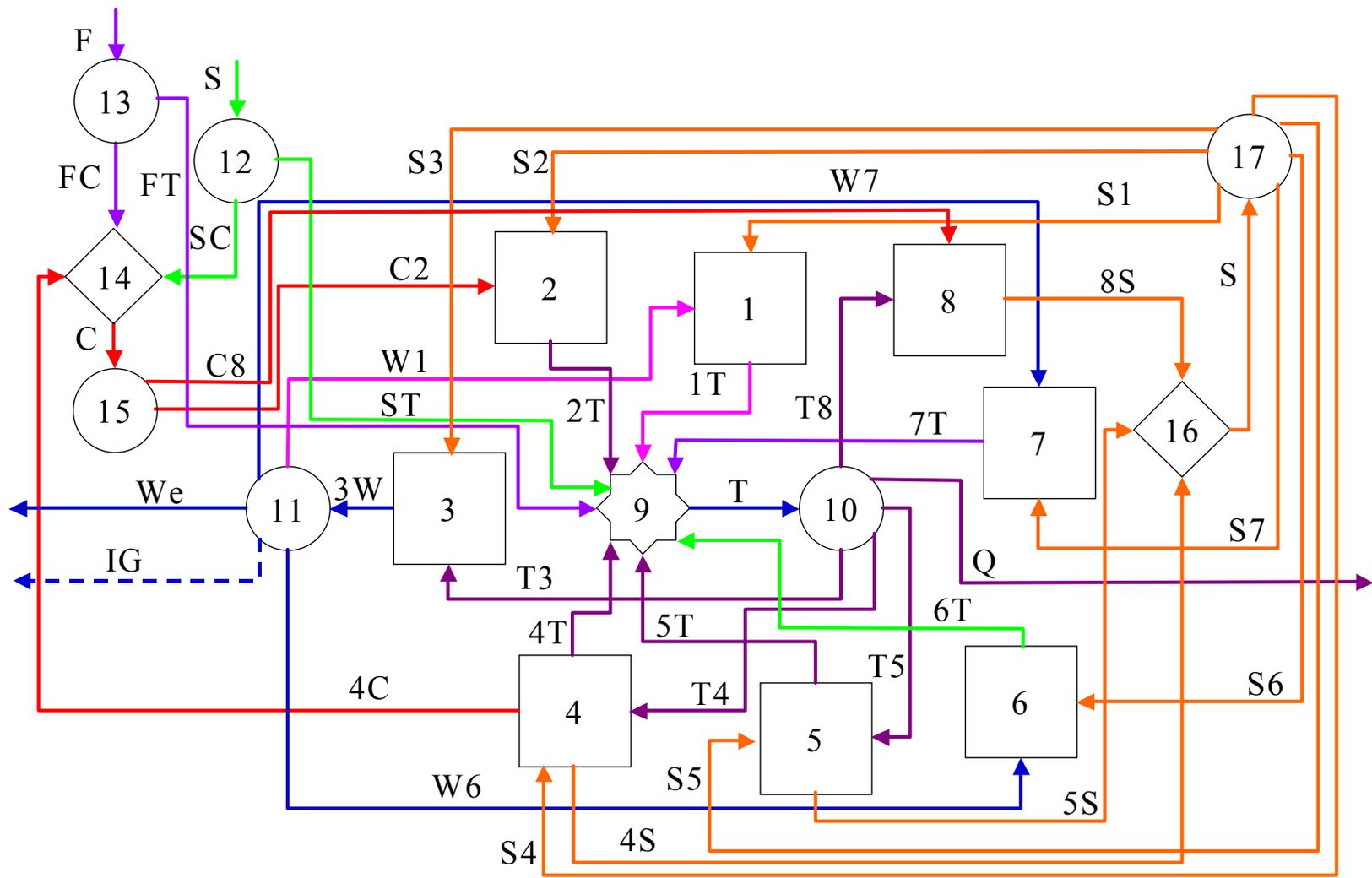


Figura 4.3 – Estrutura Produtiva do ciclo utilizando o tratamento com neguentropia.

Todos os produtos do volume de controle 17, o distribuidor de neguentropia, têm o mesmo custo neguentrópico unitário. Outra consideração importante a ser feita é com relação ao reformador e ao evaporador: eles *consomem* neguentropia pelo lado frio e a *produzem* pelo lado quente.

Todos os custos exeréticos e neguentrópicos estão calculados nas tabelas 4.9 e 4.10, para o caso 1 e, 4.11 e 4.12, para o caso 2 (cogeração).

Tabela 4.9 – Custos Exeréticos, com tratamento neguentrópico (Caso 1)

Fluxo	k	E*	Fluxo	k	E*
C	1,134	1308	7T	2,306	12,62
C2	1,134	1238	T	2,034	2620
4C	2,687	243,1	T3	2,034	1954
F	1	1063,032	T4	2,034	257,9
FC	1	1058	T5	2,034	359,2
FT	1	5,032	Q	-	0
Si	1	7,26831	3W	2,129	1964
SC	1	7,254	W1	2,153	880,4
ST	1	0,01431	W6	2,153	0,6496
1T	2,309	887,3	W7	2,153	12,26
2T	1,726	1322	We	2,153	1070
4T	2,024	21,34	C8	1,134	70,7
5T	2,807	370,5	T8	2,024	48,87
6T	2,409	0,6572			

Tabela 4.10 – Custos neguentrópicos (Caso 1)

Fluxo	ks	S*	Fluxo	ks	S*
4S	0,2502	19,89	S3	0,2502	9,699
5S	0,2502	53,37	S4	0,2502	26,46
8S	0,767	119,6	S5	0,2502	64,75
S	0,4298	192,8	S6	0,2502	0,007585
S1	0,2502	6,964	S7	0,2502	0,3572
S2	0,2502	84,59			

Tabela 4.11 - Custos Exergéticos, com tratamento neguentrópico (Caso 2)

Fluxo	k	E*	Fluxo	k	E*
C	1,114	1235	7T	2,264	12,11
C2	1,114	1177	T	2	2487
4C	2,717	199,9	T3	2	1860
F	1	1033,895	T4	2	215,1
FC	1	1029	T5	2	365
FT	1	4,895	Q	2	53,68
Si	1	5,90052	3W	2,094	1868
SC	1	5,886	W1	2,116	869,5
ST	1	0,01452	W6	2,116	0,6508
1T	2,287	875,8	W7	2,116	11,78
2T	1,707	1250	We	2,116	986,5
4T	2	20,55	C8	1,114	58,45
5T	3,01	322,3	T8	2	46,41
6T	2,377	0,6578			

Tabela 4.12 – Custos neguentrópicos (Caso 2)

Fluxo	ks	S* (kJ)	Flow	Ks	S* (kJ)
4S	0,2251	14,79	S3	0,2251	8,435
5S	0,2251	48,15	S4	0,2251	20,16
8S	0,6982	104,9	S5	0,2251	59,08
S	0,3904	167,8	S6	0,2251	0,0069
S1	0,2251	6,265	S7	0,2251	0,326
S2	0,2251	73,52			

A análise neguentrópica introduz uma importante mudança qualitativa na análise, porém quantitativamente pouco modificou os custos exergéticos unitários. Comparando com a análise funcional simples o custo do vapor gerado passou de 2,044 para 2,034, caso 1, e passou de 2,018 para 2,0 para o caso 2, coggerando. Com relação à energia elétrica, o custo exergético passou de 2,126 para 2,116. Estes resultados indicam que a neguentropia teve pequeno impacto quantitativo nos resultados dos custos exergéticos unitários. Esta comparação dos principais custos pode ser vista na tabela 4.13.

Tabela 4.13 – Comparação entre os principais custos exergeticos unitários nas diferentes abordagens de análise

	Caso 1			Caso 2		
	TEC	AF	AFN	TEC	AF	AFN
We	2,153	2,153	2,153	2,126	2,126	2,116
Vapor	3,923	-	-	3,567	2,018	2
Gases quentes (TEC) ou, Produto da câmara de combustão	2,044	1,726	1,726	1,925	1,687	1,707
Gás reformado (químico)	1,441	2,628	2,687	1,342	2,664	2,717
Gás reformado (físico)		2,044	2,024		2,018	2

4.7 Conclusões

Este estudo visou à otimização e análise exergetica de um ciclo simplificado de turbina a gás com recuperação química simplesmente produzindo eletricidade e posteriormente fazendo cogeração de vapor e uma pequena extração de gás de síntese. Não foram contempladas as possibilidades de reaquecimento e intercooling, ou outros métodos, que podem melhorar o desempenho do ciclo.

O desenvolvimento dos equipamentos deve se concentrar naqueles que apresentam as maiores perdas exergeticas, principalmente a câmara de combustão cujo funcionamento está ligado aos limites físicos da turbina e da reforma. Sua eficiência de Segunda lei pode ser melhorada elevando a temperatura de saída dos gases de saída da mesma.

Desagregar a exergia em física e química revela particularidades importantes dos equipamentos que modificam a composição química dos fluxos que o atravessam. O fluxo da exergia química é diferenciado do fluxo de exergia física.

Outro fator importante é a flexibilidade da análise que permite atribuir partições de custos que sejam mais adequadas à função do volume de controle. Ao diferenciar os fluxos químico e físico é possível penalizar mais o custo exergetico de um fluxo do que outro, ou estabelecer a igualdade entre os mesmos. Esta liberdade é importante para que a análise reflita nos seus resultados a função principal de cada equipamento.

O tratamento com neguentropia modificou os custos por volta de 1%. Este valor é baixo em relação ao que se pode esperar de outros ciclos, porém é necessário analisar que este ciclo tem alta eficiência.

A redistribuição de custos foi pouco modificada com a introdução da neguentropia. Os custos neguentrópicos são muito pequenos quando comparados com os custos exergéticos. Portanto, sua influência se restringiu à mesma ordem de grandeza.

Outro resultado importante de ser notado é a diminuição dos custos exergéticos unitários da câmara de combustão na análise AFN. Este resultado é inesperado já que a neguentropia impõe um custo adicional aos equipamentos geradores de entropia. Este resultado não é possível ser explicado analisando somente a câmara de combustão: ele é fruto do efeito global sobre a distribuição de custos no ciclo como um todo. O custo mais baixo do produto da câmara de combustão é devido à diminuição dos custos do seu insumo. Apesar de mais baixo, o efeito da neguentropia existe e penaliza os volumes de controle que a *consomem*.

5. REFORMA A VAPOR DO METANO

Neste capítulo é descrita a simulação do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano. A reforma a vapor do metano é o meio de produção de hidrogênio mais utilizado pelas plantas industriais que o produzem utilizando o gás natural como matéria-prima (Kothari et al. 2004).

As simulações do processo de produção de hidrogênio, pela via da reforma a vapor do metano, são propostas em três variantes. A primeira variante é a planta produzindo hidrogênio sem cogeração e a energia elétrica para acionamento de equipamentos é provida pela rede elétrica externa. A segunda variante é a introdução de uma turbina movida a gás natural que produz a eletricidade suficiente para atender as demandas elétricas do processo. A terceira variante é a introdução de uma turbina movida com parte do gás de síntese que é produzido no reformador. A possibilidade de exportar eletricidade também foi contemplada. Neste caso a turbina usada produzirá energia elétrica excedente para atender a uma demanda pré-estipulada. A segunda e a terceira variantes estão descritas no capítulo 7.

Também foi investigada a possibilidade de recircular o gás de purga, oriundo da adsorção, no lugar de queimá-lo na câmara de combustão. Este gás é pressurizado e injetado no misturador, antes do reformador. A injeção antes do reformador força o equilíbrio químico a ser alterado de forma a impedir o acúmulo de alguma das substâncias que compõem o gás de síntese ao longo do ciclo.

A reforma a vapor do metano foi simulada com a proporção $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ de 1 : 2, seguindo a proporção usada por Rosen (1984 e 1991). Inicialmente é mostrado o caso base, em que não há recirculação do gás de purga e, em seguida, com a hipótese do ciclo para comparação dos seus efeitos sobre o processo.

Mantendo a proporção entre metano e água foi feita uma otimização do processo com o objetivo de diminuir a geração de irreversibilidade do mesmo. Com base nesta otimização foram desenvolvidas as propostas de cogeração e aplicada a análise exergoeconômica.

5.1 Processo SMR caso base

A figura 5.1 traz uma representação esquemática do processo SMR base. Esta representação esquemática foi feita partindo da proposta de Rosen (1986) modificada para incorporar melhorias no processo, como as que foram vistas durante a visita técnica a Air Liquide (Paulínia – SP) e que são amplamente divulgadas na literatura especializada (Padró e Putsche 1999; Spath e Mann 2001). Como resultado obteve-se uma planta capaz de produzir hidrogênio com alta pureza além de emitir menor quantidade de CO₂ para atmosfera. O CO₂ capturado é um subproduto do processo, portanto sua exergia é contabilizada no balanço como exergético total.

As entradas materiais do processo são gás natural (metano), que entra a 405,3 kPa, e água na temperatura ambiente de 25°C e pressão atmosférica padrão 101,3 kPa. Além das entradas materiais há entradas de exergia, na forma de potência de acionamento de equipamentos.

A pressão de admissão do metano foi assumida como 405,3 kPa por ser um valor conservador, não há garantia que a pressão em pontos distantes dos *city gates* sejam da ordem de 30 bar. O procedimento de dessulfurização do gás, que precisa estar livre do odorizante, contribui para diminuir a pressão do gás, e este procedimento não foi incluído nas simulações. Este gás é então pressurizado até 3 MPa para ser aquecido e introduzido no reformador.

Depois de ser admitida na pressão atmosférica padrão, a água é comprimida até a pressão de 3 MPa, passa para a condição de vapor superaquecido no trocador de calor HR2 e é misturada com o metano que já foi previamente aquecido no HR3. Aquecer o metano, bem como aquecer o ar que entra na câmara de combustão do reformador, têm o benefício de aproveitar a energia dos gases que saem do reformador a alta temperatura para melhorar globalmente o desempenho energético do processo.

A mistura de vapor e metano é enviada para o reformador e em seguida para a reação de *Shift* e para a purificação. A purificação é composta de absorção, onde CO₂ é produzido, e adsorção. As reações de reforma e de *Shift*, bem como as etapas de purificação do hidrogênio, estão detalhadas no Capítulo 2. A seguir, cada etapa do processo, é descrita resumidamente.

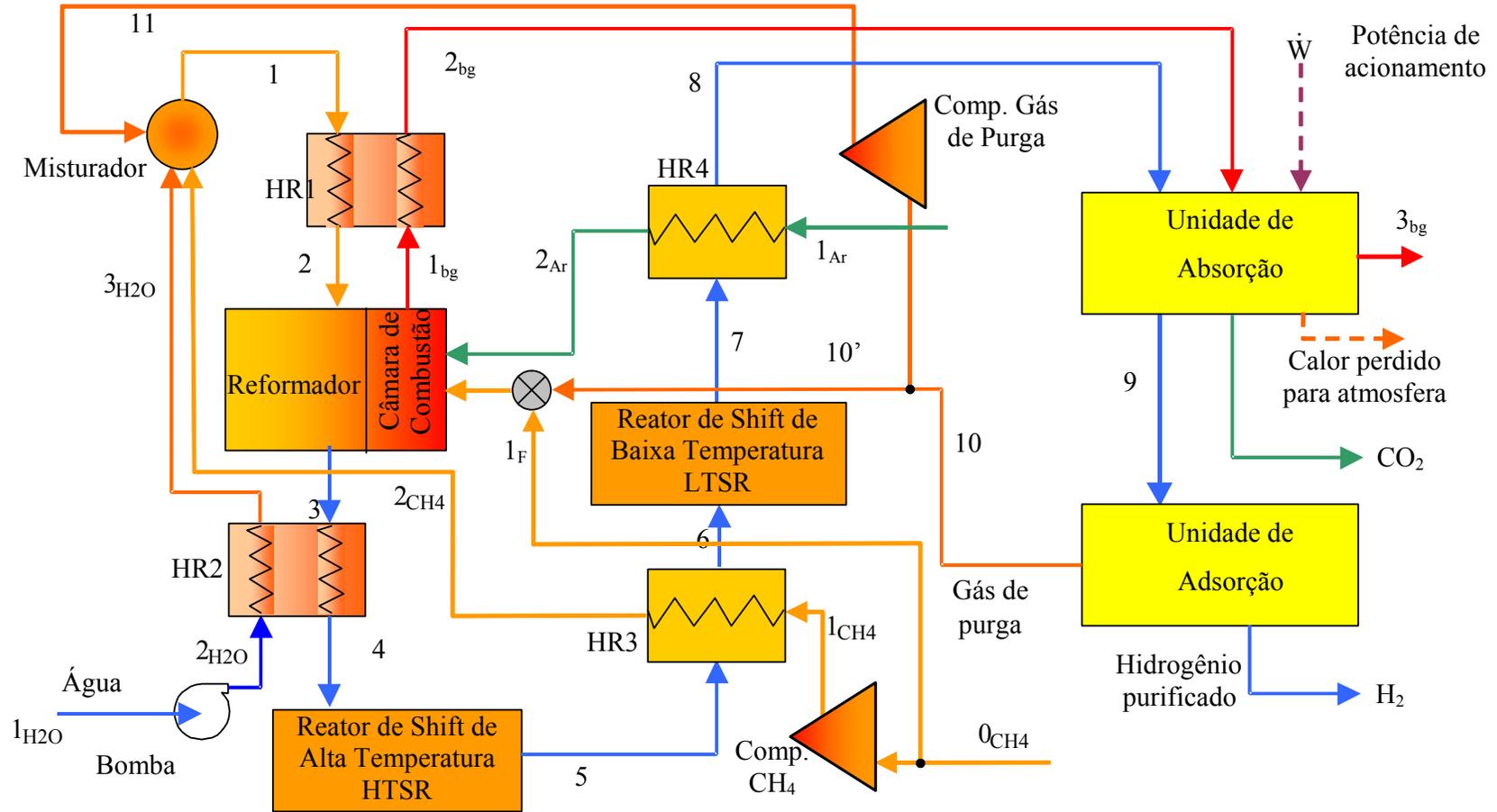


Figura 5.1 - Representação esquemática do processo de reforma a vapor do metano, caso base.

5.1.1 Reforma

A reforma foi simulada com a hipótese de equilíbrio químico entre as espécies na temperatura de 950 °C. Detalhes sobre o reformador bem como a reação reforma estão descritas no capítulo 2.

Em conjunto com o reformador atuam dois trocadores de calor, os HR1 e HR2, conforme pode ser visto na figura 5.1. 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 para gerar o vapor, HR2, que será injetado juntamente com o gás natural no reformador.

A corrente gasosa entra com a temperatura de 530 °C no HR1 e sai com a temperatura de 65 °C do HR2, depois de trocar calor com a corrente de água que entra no circuito evaporando-a.

5.1.2 Reação de *Shift*

A reação de *Shift* ocorre em duas etapas sucessivas. Ela é isoentálpica, e foi assumido que acompanha o modelo de equilíbrio químico termodinâmico, ou seja, as reações acontecem no sentido de um mínimo da energia livre da mistura, provocando a tendência de aumento da temperatura final da corrente gasosa. Este aumento da temperatura torna possível o aproveitamento de calor num trocador de calor, HR3, que abaixa a temperatura do gás de síntese e é colocado na seqüência.

Devido a este comportamento, o primeiro reator de *Shift*, onde ocorre o maior aquecimento, é denominado de Reator de *Shift* de Alta Temperatura, HTSR, e o segundo de Reator de *Shift* de Baixa Temperatura, LTSR. Dentro do primeiro reator a temperatura varia de 65 °C a 238 °C e no segundo varia de 235 °C a 236 °C. Estes valores são decorrentes do *Pinch* aplicado nos trocadores de calor posicionados antes dos reatores de *Shift*.

Ao passar pela reação de *Shift* o teor de hidrogênio aumenta, porém a exergia total do gás diminui. A exergia química do gás diminui ao passar pelos reatores de *Shift* como decorrência da reação, mas como a temperatura dos gases aumenta, a exergia física pode aumentar, sempre mantendo o efeito global de diminuição da exergia total.

O poder calorífico do gás, PCI, antes e depois das reações de *Shift*, segue a mesma tendência da exergia e diminui passando de 18799 kJ/kg para 18289 kJ/kg, estes valores foram calculados com base na composição química dos fluxos.

5.1.3 Unidade de Absorção

A unidade de absorção funciona como uma planta paralela à planta de produção de hidrogênio. Para separar o CO₂, esta unidade consome exergia na forma de calor e potência de acionamento (energia elétrica). Como produto, entrega duas correntes gasosas, uma corrente de CO₂ e outra, rica em H₂, que vai para a adsorção, última etapa de purificação. A figura 5.2 traz a representação esquemática desta planta com adaptações específicas para este processo.

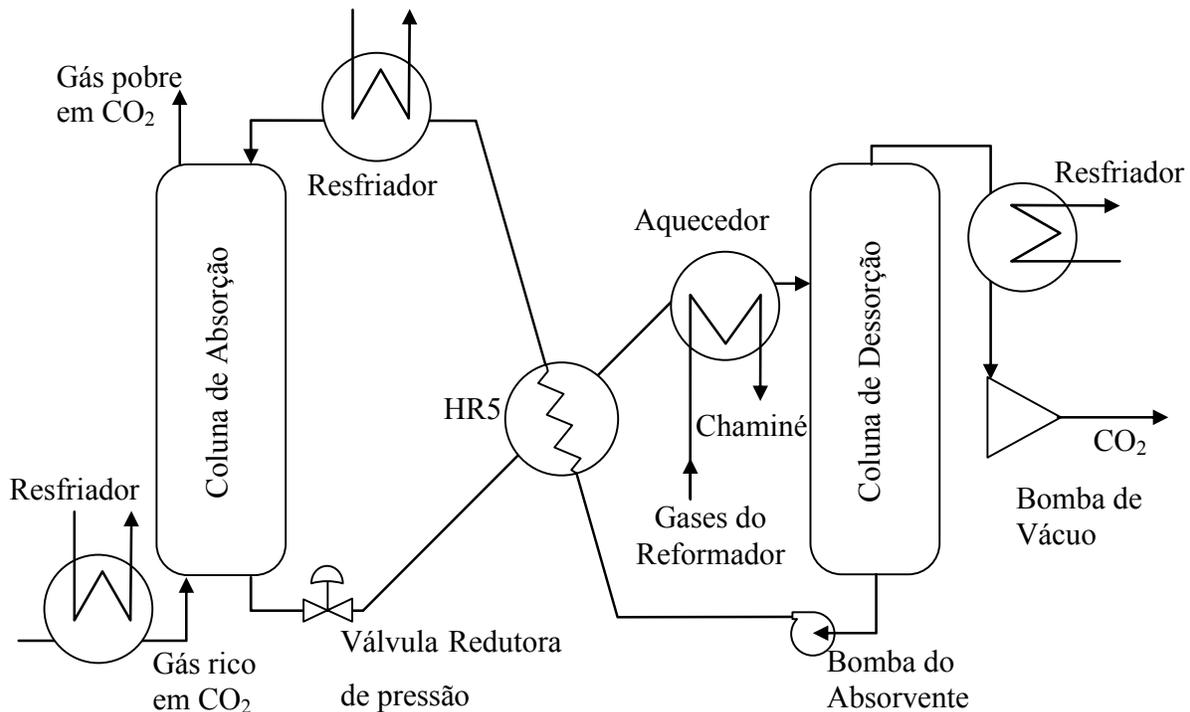


Figura 5.2 - R representação esquemática da unidade de absorção com Dietanolamina

Esta unidade conta com um resfriador na entrada do gás para abaixar sua temperatura para 40 °C durante a etapa de absorção do mesmo. O absorvente, solução aquosa de DEA a 30% (massa), sai da coluna de absorção carregado de CO₂ e é aquecido antes de entrar na coluna de dessorção para que a dessorção seja mais eficiente. O aquecimento do absorvente é feito com

dois trocadores de calor, o primeiro troca calor entre duas correntes de absorvente e o segundo recebe calor da corrente de gases que sai câmara de combustão do reformador. Os dois resfriadores presentes nesta unidade dissipam calor para a atmosfera. Foi assumido que o consumo de energia dos resfriadores é muito pequeno e por isto não têm influência no desempenho energético da planta.

A temperatura de dessorção foi feita a 68 °C, que é o máximo aquecimento possível de ser obtido utilizando-se a corrente de gases quentes que saem da câmara de combustão. Esta temperatura está abaixo da temperatura máxima admitida pela solução de DEA para que não ocorra evaporação da mesma quando submetida à pressão de 40 kPa na dessorção (ver figura 2.2).

Na unidade de absorção, o CO₂ é retirado da corrente gasosa, aumentando a concentração de H₂ e gerando CO₂ como um subproduto importante que pode ser vendido. Nesta unidade a fração volumétrica do CO₂ passa de 17,77% para 0,618%, o que corresponde em massa às frações de 71,81% para 6,82%, respectivamente enquanto a fração de H₂ passa de 72,7% para 86,9%.

5.1.4 Unidade de Adsorção

Na última fase da produção, o hidrogênio é purificado por adsorção, necessário para que o hidrogênio possa ser encaminhado ao consumidor final. A adsorção divide a corrente gasosa em duas: uma delas é o hidrogênio puro e a outra é o gás de purga, que é direcionado para a câmara de combustão.

A unidade de adsorção foi simulada como um processo em regime permanente, hipótese que é plenamente aceitável quando a unidade possui cinco ou mais leitos adsorventes. O hidrogênio sai a alta pressão enquanto que o gás de purga sai a baixa pressão. A hipótese de processo isotérmico também foi assumida.

O fator de recuperação de hidrogênio, entendido como a porcentagem do hidrogênio aproveitada após o ciclo completo de adsorção e regeneração, foi admitido como sendo 82%. Este valor é razoável conforme pode ser visto nos trabalhos de Barg et al. (2000), Sircar et al. (1999).

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 leito. O fluxo que sai, denominado gás de purga, contém CO, além de H₂, o que lhe confere poder combustível

com um PCI calculado de 25400 kJ/kg. Este gás é enviado para a câmara de combustão economizando cerca de 82 % do metano que seria necessário queimar na câmara de combustão caso este gás fosse descartado.

5.2 Análise Exergética

Para implementar a análise exergética o processo foi dividido em onze volumes de controle de modo a identificar o desempenho de cada um em relação a sua função.

Aplicando as considerações apresentadas no capítulo 3 para cada equipamento que tem função exergética definida (seguindo a numeração dos fluxos indicada na figura 5.1) obtém-se o seguinte conjunto de equações:

Compressor de metano:

$$F = \dot{W}_{CH_4,Comp} \quad (5.1)$$

$$P = EX_{1,CH_4} - (EX_{0,CH_4} - EX_{1,F}) \quad (5.2)$$

Adotado como eficiência isoentrópica do compressor de metano igual a 0,85.

Compressor do gás de purga:

$$F = \dot{W}_{P,Comp} \quad (5.3)$$

$$P = EX_{11} - (EX_{10} - EX_{10'}) \quad (5.4)$$

Adotado como eficiência isoentrópica do compressor do gás de purga igual a 0,85.

Bomba de água:

$$F = \dot{W}_{bomba} \quad (5.5)$$

$$P = EX_{2,H_2O} - EX_{1,H_2O} \quad (5.6)$$

Trocador de calor 1 (HR1):

$$F = EX_{1,bg} - EX_{2,bg} \quad (5.7)$$

$$P = EX_2 - EX_1 \quad (5.8)$$

Trocador de calor 2 (HR2):

$$F = EX_3 - EX_4 \quad (5.9)$$

$$P = EX_{3,H_2O} - EX_{2,H_2O} \quad (5.10)$$

Trocador de calor 3 (HR3):

$$F = EX_5 - EX_6 \quad (5.11)$$

$$P = EX_{2,CH_4} - EX_{1,CH_4} \quad (5.12)$$

Trocador de calor 4 (HR4):

$$F = EX_7 - EX_8 \quad (5.13)$$

$$P = EX_{2,Ar} - EX_{1,Ar} \quad (5.14)$$

Reformador:

$$F = (EX_{1,F} + EX_{10'}) - EX_{1,bg} \quad (5.15)$$

$$P = EX_3 - EX_2 \quad (5.16)$$

As exergias insumo e produto do reformador podem ser decompostas em suas componentes física e química. Fazendo esta decomposição, chega-se a conclusão que o reformador tem um insumo químico e dois produtos, um químico e um físico, descritos abaixo:

$$F_{Ch} = EX_{ch1,F} + EX_{ch2,Ar} + EX_{ch10} - EX_{ch1,bg} \quad (5.17)$$

$$P_{Ph} = (EX_{ph3} - EX_{ph2}) + (EX_{ph1,bg} - (EX_{ph1,F} + EX_{ph2,Ar} + EX_{ph10})) \quad (5.18)$$

$$P_{Ch} = EX_{ch3} - EX_{ch2} \quad (5.19)$$

Reator de *Shift* de alta temperatura (HTSR):

$$F = EX_{ch,4} - EX_{ch,5} \quad (5.20)$$

$$P = EX_{ph,5} - EX_{ph,4} \quad (5.21)$$

Reator de *Shift* de baixa temperatura (LTSR):

$$F_{ch} = EX_{ch,6} - EX_{ch,7} \quad (5.22)$$

A reação de *Shift* provoca aumento de temperatura na corrente de gás, porém o aumento de exergia física somente ocorrerá por um efeito global de temperatura e pressão. Para este caso houve diminuição da exergia. Portanto, diferente do HTSR, não há produto físico e sim insumo.

$$F_{ph} = EX_{ph,7} - EX_{ph,6} \quad (5.23)$$

Misturador: tratado como equipamento tipicamente dissipativo, será feito um balanço entre a exergia que entra, EX_e , e a que sai, EX_s , esta diferença resulta da destruição de exergia do mesmo:

$$EX_e = EX_{3,H_2O} + EX_{2,CH_4} + EX_{11} \quad (5.24)$$

$$EX_s = EX_1 \quad (5.25)$$

Definindo para o misturador um insumo exergético é possível escrever este insumo em suas componentes física e química:

$$F_{Ph} = Ex_{Ph3,H_2O} + Ex_{Ph2,CH_4} + Ex_{Ph11} - Ex_{Ph1} \quad (5.26)$$

$$F_{Ch} = Ex_{Ch1} - (Ex_{Ch3,H_2O} + Ex_{Ch2,CH_4} + Ex_{Ch11}) \quad (5.27)$$

O misturador tem a função de misturar os gases para homogeneizar a mistura e, assim, facilitar a reação. Como consequência a exergia é destruída tanto no que diz respeito a sua parcela química quanto física. Devido a esta característica este equipamento pode ser tratado incorporado ao volume de controle correspondente ao equipamento mais importante ao qual ele está associado ou como um dispositivo dissipador que destrói a exergia dos fluxos que o atravessam.

As fases de purificação podem ser entendidas como tendo a função de concentrar o gás. Sendo assim, seu produto é o aumento da exergia química que ocorre na corrente de hidrogênio, na corrente de CO₂ (unidade de absorção) e na corrente do gás de purga (unidade de adsorção).

Unidade de Absorção:

A Unidade de Absorção recebe insumos exergéticos em duas formas, potência de acionamento e exergia física na forma de calor. Esta unidade recebe calor proveniente dos gases que saem da câmara de combustão para aquecer o absorvente. Após aquecer o absorvente, estes gases não são mais aproveitados. Para não penalizar a unidade de absorção com a irreversibilidade gerada pela emissão destes gases o insumo exergético desta corrente de gases quentes é calculado com sendo a diferença $Ex_{ph2,b} - Ex_{ph3,b}$. Desta forma, a irreversibilidade gerada pela perda da exergia contida nos dos gases, $Ex_{3,b}$, que vão para a chaminé, passa a ser contabilizada como uma irreversibilidade do processo, e não da unidade.

Estes dois insumos podem ser escritos da seguinte forma:

$$F_W = (\dot{W}_{Bomba,ABS} + \dot{W}_{Comp,CO_2}) \quad (5.28)$$

$$F_{Ph} = (Ex_{ph8} + Ex_{ph2,bg} - Ex_{ph3,bg}) - (Ex_{ph9} + Ex_{phCO_2}) \quad (5.29)$$

$$P = (Ex_{ch9} + Ex_{chCO_2}) - (Ex_{ch8}) \quad (5.30)$$

Sendo \dot{W}_{bomba} , a potência de acionamento da bomba de água, $\dot{W}_{\text{Bomba,ABS}}$, a potência de acionamento da bomba de solução absorvente água / DEA, $\dot{W}_{\text{Comp,CO}_2}$, a potência de acionamento da bomba de vácuo que retira o CO₂ da coluna de dessorção, Ex_{CO_2} a exergia do CO₂ produzido pela planta.

Fazendo um balanço de entradas e saídas na unidade:

$$Ex_e = (\dot{W}_{\text{Bomba,ABS}} + \dot{W}_{\text{Comp,CO}_2}) + Ex_{\text{ph8}} + (Ex_{\text{ph2b}} - Ex_{\text{ph3b}}) \quad (5.31)$$

$$Ex_s = Ex_9 + Ex_{\text{CO}_2} \quad (5.32)$$

Unidade de Adsorção

$$F = Ex_{\text{ph9}} - (Ex_{\text{ph10}} + Ex_{\text{phH}_2}) \quad (5.33)$$

$$P = (Ex_{\text{ch10}} + Ex_{\text{chH}_2}) - Ex_{\text{ch9}} \quad (5.34)$$

Sendo Ex_{H_2} a exergia do H₂ produzido pela planta dividida em suas componentes química, Ex_{chH_2} , e física, Ex_{phH_2} .

Processo, A eficiência do processo é calculada através do método de entradas e saídas:

$$Ex_e = Ex_{1,\text{H}_2\text{O}} + Ex_{0,\text{CH}_4} + \dot{W}_{\text{Process}} \quad (5.35)$$

Onde \dot{W}_{Process} é a potência global requerida pelo processo.

$$Ex_s = Ex_{\text{H}_2} + Ex_{\text{CO}_2} \quad (5.36)$$

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 5.1

Tabela 5.1 - Parâmetros operacionais da reforma a vapor do metano, com referência a 0,01 kmol/s de metano que entra no reformador.

Fluxo	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Vazão (kmol/s)
$1_{\text{H}_2\text{O}}$	298,2	101,3	0,02
$2_{\text{H}_2\text{O}}$	298,3	3300	0,02
$3_{\text{H}_2\text{O}}$	1016	3000	0,02
1_{CH_4}	480,2	3000	0,01
2_{CH_4}	490,6	3000	0,01
1_{F}	490,6	3000	0,0008539
1_{Ar}	298,2	101,3	0,03895
2_{Ar}	445,6	101,3	0,03895
1_{bg}	1273	101,3	0,04771
2_{bg}	884,9	101,3	0,04771
3_{bg}	323	101,3	0,04771
1	803,4	2867	0,03
2	1253	2581	0,03
3	1223	2323	0,0478
4	338,3	2206	0,0478
5	510,6	2140	0,0478
6	455,1	2076	0,0478
7	465,8	2014	0,0478
8	351,1	1953	0,0478
9	313	1856	0,03998
10	313	101,3	0,01143
CO_2	458,7	101,3	0,007821
H_2	313	1670	0,02855

Estes parâmetros tornam este processo capaz de gerar 0,02886 kmol/s de H_2 , representando um total de 2514 Nm^3/h de hidrogênio produzido, o que equivale a aproximadamente 22% da capacidade máxima da planta de hidrogênio da Air Liquide integrada à Rhodia, em Paulínia, que utiliza o processo de reforma a vapor do metano.

Em quantidade, estes gases representam 480,5 kg/h de CO_2 lançados na atmosfera. Caso o reformador queimasse apenas metano, a emissão de CO_2 seria 958 kg/h. O gás de purga, rico em H_2 , reduz drasticamente a emissão de CO_2 . O processo gera 1239 kg/h de CO_2 capturado, na

saída da unidade de absorção. Isto representa um avanço do ciclo que captura grande quantidade de CO₂, diminuindo sua emissão na atmosfera.

A seguir, a Tabela 5.2 traz a composição molar dos principais fluxos compreendidos entre a entrada do reformador até a saída da unidade de adsorção. As exergias, total, física e química calculadas para estes fluxos são mostradas na Tabela 5.3 e as eficiências exergéticas dos volumes de controle na Tabela 5.4.

Na tabela 5.4 as eficiências de primeira lei foram omitidas porque os trocadores de calor foram assumidos como adiabáticos, sendo assim não há sentido em fazer balanço de energia já que a entalpia que entra e a que sai são iguais.

Tabela 5.2 - Composição molar dos fluxos envolvidos na reforma e na reação de *Shift*

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
1	0,3333				0,6667	–	–
3	0,02301	0,1514	0,03478	0,5934	0,1974	–	–
5	0,02301	0,01704	0,1692	0,7277	0,06306	–	–
7	0,02301	0,01651	0,1697	0,7283	0,06253	–	–
9	0,02751	0,01974	0,007242	0,8707	0,07476	–	–
10	0,09619	0,06903	0,02532	0,548	0,2614	–	–
bg	–	–		–	0,2759	0,6449	0,01559

O alto valor de eficiência do misturador deve-se ao fato de ter sido feito o cálculo de eficiência pelo método entradas e saídas. Este volume de controle provoca destruição de exergia tanto química quanto física. Contudo, a irreversibilidade gerada, comparada com a exergia que entra, é pequena portanto, sua eficiência aparece com valor muito alto.

A alta eficiência do trocador de calor HR1 também é notória. Ela decorre da hipótese de *Pinch* numa troca de calor entre duas correntes, ambas, em alta temperatura (com a média das temperaturas acima de 1000 K). Caso esta mesma diferença de temperatura fosse aplicada numa troca de calor entre correntes com temperatura mais baixa a eficiência exergética necessariamente cairia.

Com base nos valores descritos pode-se fazer um balanço exergético na planta identificando as irreversibilidades em cada volume de controle. A irreversibilidade ocorrida em cada um dos onze volumes de controle é mostrada na Tabela 5.5.

Tabela 5.3 - 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)
1 _{H₂O}	0	18	18
2 _{H₂O}	1,155	18	19,16
3 _{H₂O}	602,7	18	620,7
0 _{CH₄}	37,3	9027	9064
1 _{CH₄}	100,6	8317	8417
2 _{CH₄}	102,4	8317	8419
1F	2,934	710,1	713,1
1ar	0	0	0
2ar	49,41	0	49,41
1bg	915	106,4	1021
2bg	406,3	106,4	512,7
3bg	4,234	106,4	110,7
1	658,7	8287	8946
2	1152	8287	9439
3	1183	9592	10775
4	368,7	9592	9961
5	441,2	9439	9880
6	435,6	9439	9874
7	432,4	9438	9871
8	360,8	9438	9799
9	288,6	9333	9621
10	0,1271	2612	2612
CO ₂	10,36	155,4	165,8
H ₂	198,6	6740	6938

Tabela 5.4 - Eficiência exergetica dos volumes de controle

Volume de Controle	ϵ	ζ
HR1	0,9693	0,9985
HR2	0,739	0,9806
HR3	0,3279	0,9996
HR4	0,6891	0,9878
HTSR	0,473	0,9919
LTSR	—	0,9996
Bomba de Água	0,8501	—
Compressor de metano	0,9044	—
Reformador	0,5678	0,7393
Unidade de Absorção	0,09348	0,9536
Unidade de Adsorção	0,2074	0,9926
Misturador	—	0,9898
Processo	—	0,7701

É possível observar que a maior fonte de irreversibilidade é o reformador responsável por 48% de toda a irreversibilidade gerada no processo. Esta característica pode ser atribuída aos efeitos da combustão, conforme pode ser visto em discussão no trabalho de Alves e Nebra (2004).

O elevado valor da eficiência do LTSR pelo método de entradas e saídas, ζ , é reflexo da pouca degradação da exergia química que ocorre entre os fluxos 7 e 8, já que a exergia química é a principal componente da exergia destes fluxos. Tem-se neste equipamento que a irreversibilidade é devida basicamente à queda de pressão elevando o valor desta eficiência.

Os valores de eficiência exergetica pelo método de entradas e saídas são, em geral, altos devido ao grande valor de exergia química que os fluxos carregam. O valor mais baixo é o do reformador, onde ocorre a maior geração de irreversibilidade do ciclo. Seu desempenho tem grande importância para a eficiência global do processo.

Importante notar que o trocador de calor HR2 gera muito mais irreversibilidade do que os demais. Este é o trocador de calor mais importante do processo. Ele é responsável por esfriar o gás de síntese que sai do reformador a 950 °C e aquecer a água, gerando o vapor usado no processo. A alta irreversibilidade neste trocador deve-se, então, a dois fatores que se somam:

grande quantidade de calor trocado e grande diferença de temperatura entre as correntes quente e fria.

Os reatores de *Shift* também apresentam valores bem diferenciados. No primeiro reator de *Shift* há muito CO disponível para reagir com vapor. Esta reação gera a maior parte da irreversibilidade deste volume de controle. No segundo reator de *Shift* a quantidade de CO que reage é muito menor, portanto a irreversibilidade devida à reação é muito menor e a influência da perda de pressão passa a ser predominante na destruição de exergia.

Tabela 5.5 - Irreversibilidade em cada volume de controle

Volume de Controle	Irreversibilidade (kW)	Irreversibilidade (%)
HR1	15,6	0,737
HR2	212,5	10,020
HR3	3,7	0,177
HR4	22,3	1,051
Compressor de CH ₄	7,0	0,330
Bomba de Água	0,2	0,010
Misturador	93,7	4,419
Reformador	1017,0	47,960
HTSR	80,8	3,812
LTSR	3,6	0,170
Unidade de Absorção	482,1	22,730
Unidade de Adsorção	71,2	3,359
Chaminé	110,7	5,218
TOTAL	2120,0	100

O penúltimo item da tabela 5.5 diz respeito aos gases que são dispersos na atmosfera. Estes gases contêm a exergia que o processo foi incapaz de aproveitar. Esta exergia situa-se próxima a 5,2% da irreversibilidade total do ciclo.

A eficiência global do processo, calculada pelo método de entradas e saídas, representa o total da exergia que entra no processo e que é conservada nos produtos (H₂ e CO₂). Seu valor resultou em 0,7701. Este valor está próximo ao de plantas industriais relatado pela literatura especializada como sendo entre 65% e 75% (Padró e Putsche 1999; Spath e Mann 2001) calculado com relação ao PCI.

5.3 Teoria do Custo Exergético

Partindo do princípio que o hidrogênio é um combustível, seu processo de produção tem por finalidade a conversão de um tipo de combustível em outro. Do ponto de vista exergético, o processo de produção de hidrogênio tem por finalidade converter a exergia contida no gás natural em exergia no hidrogênio. A reação entre o metano e o vapor de água é o meio para alcançar este objetivo. Porém, para atingir este fim, é necessário haver algumas atividades acessórias, além da reação, como compressão dos gases, aquecimento, purificação e etc. que demandam fontes externas de energia. Idealmente, toda esta exergia que entra no processo deve ser canalizada para seu produto principal.

As etapas de purificação, absorção e adsorção, têm como finalidade principal concentrar e entregar H₂ puro. Sua função exergética pode ser interpretada como sendo a de aumentar a exergia química da corrente que as atravessa. Cada uma destas unidades possui na saída duas correntes cujas exergias químicas específicas são maiores do que a corrente que entra em cada uma delas.

Como primeira aproximação foi adotada a *Teoria do Custo Exergético* (capítulo 3) proposta inicialmente por Lozano e Valero (1993a).

Para aplicar esta teoria à planta é necessário fazer algumas considerações:

1) Fluxos de entrada têm custo exergético unitário igual a unidade:

$$k_{0,CH_4} = 1 \quad (5.37)$$

$$k_{1,H_2O} = 1 \quad (5.38)$$

$$k_{1,Ar} = 1 \quad (5.39)$$

$$k_w = 1 \quad (5.40)$$

Onde k_w é o custo da potência de acionamento. O valor de k_w foi admitido como sendo 1 por ser uma entrada do processo. Não foram levados em consideração os custos exergéticos inerentes à produção da energia elétrica. Este valor será alterado quando a cogeração for considerada (Capítulo 7).

2) Correntes que servem de insumo energético têm o mesmo custo exerético unitário

$$k_3 = k_4 \quad (5.41)$$

$$k_5 = k_6 \quad (5.42)$$

$$k_7 = k_8 \quad (5.43)$$

$$k_{1,bg} = k_{CC,In} \quad (5.44)$$

$$k_{1,bg} = k_{2,bg} \quad (5.45)$$

Onde $k_{CC,In}$ é o custo exerético unitário da exergia total que entra na câmara de combustão e pode ser calculado como:

$$k_{CC,In} = \frac{Ex_{1F}^* + Ex_{10'}^* + Ex_{2,Ar}^*}{Ex_{1F} + Ex_{10'} + Ex_{2,Ar}} \quad (5.46)$$

3) Divisão de fluxo: as correntes possuem o mesmo custo exerético unitário

$$k_{0,CH_4} = k_{1,F} \quad (5.47)$$

4) Utilidade principal do volume de controle

Considerando o CO_2 como um *subproduto* do processo, a unidade de absorção tem como função principal concentrar o H_2 . Portanto, o custo exerético unitário do CO_2 tem o mesmo valor da corrente que entra neste volume de controle.

$$k_8 = k_{CO_2} \quad (5.48)$$

Outras interpretações são possíveis para esta unidade. A primeira é ter em vista que o CO_2 também pode ser considerado o produto da unidade. Neste caso o custo exerético unitário da corrente 8 será igual ao da corrente 9. Esta mudança traria maior impacto sobre o custo

exergético unitário do CO₂ e quase nada sobre o custo exergético unitário da corrente 9, já que a exergia desta corrente é muito maior do que a do CO₂. Outra possibilidade é considerar o CO₂ como produto tão importante quanto o fluxo 9, que sai da unidade. Estas possibilidades foram avaliadas e seus resultados principais estão expostos na tabela 5.7.

Fazendo consideração análoga na unidade de adsorção a corrente de gás de purga mantém o custo exergético unitário da corrente que entra neste volume de controle:

$$k_9 = k_{10} \quad (5.49)$$

Fazendo o balanço dos custos exergoeconômicos de acordo com as entradas e saídas dos volumes de controles têm-se:

$$\text{Bomba de água:} \quad Ex_{1,H_2O}^* + \dot{W}_{\text{Pump}} = Ex_{2,H_2O}^* \quad (5.50)$$

$$\text{Compressor de metano:} \quad (Ex_{0,CH_4}^* - Ex_F^*) + \dot{W}_{CH_4,Comp} = Ex_{1,CH_4}^* \quad (5.51)$$

$$\text{HR1:} \quad Ex_2^* - Ex_1^* = Ex_{1,bg}^* - Ex_{2,bg}^* \quad (5.52)$$

$$\text{HR2:} \quad Ex_3^* - Ex_4^* = Ex_{3,H_2O}^* - Ex_{2,H_2O}^* \quad (5.53)$$

$$\text{HR3:} \quad Ex_5^* - Ex_6^* = Ex_{2,CH_4}^* - Ex_{1,CH_4}^* \quad (5.54)$$

$$\text{HR4:} \quad Ex_7^* - Ex_8^* = Ex_{2,Ar}^* - Ex_{1,Ar}^* \quad (5.55)$$

$$\text{HTSR:} \quad Ex_4^* = Ex_5^* \quad (5.56)$$

$$\text{LTSR} \quad Ex_6^* = Ex_7^* \quad (5.57)$$

$$\text{Misturador:} \quad Ex_{2,CH_4}^* + Ex_{3,H_2O}^* + Ex_{11}^* = Ex_1^* \quad (5.58)$$

Reformador:
$$Ex_3^* - Ex_2^* = Ex_{1F}^* + Ex_{10'}^* + Ex_{2,Ar}^* - Ex_{1,bg}^* \quad (5.59)$$

Câmara de Combustão do reformador:

$$Ex_{CC,In}^* = Ex_{1F}^* + Ex_{2,Ar}^* - Ex_{10'}^* \quad (5.60)$$

Unidade de Absorção:

$$Ex_{CO_2}^* + Ex_9^* = \dot{W}_{ABS,Pump}^* + \dot{W}_{CO_2,Comp}^* + Ex_8^* + Ex_{2,bg}^* \quad (5.61)$$

Unidade de Adsorção:
$$Ex_{H_2}^* = Ex_9^* - Ex_{10}^* \quad (5.62)$$

Quando não houver recirculação o fluxo 10 coincide com o fluxo 10' e o fluxo 11 será nulo, porém o fluxo 10' será nulo quando houver recirculação de todo gás.

Compressor do gás de purga:

$$\left(Ex_{10}^* - Ex_{10'}^* \right) + \dot{W}_{CH_4,Comp}^* = Ex_{11}^* \quad (5.63)$$

Sendo $\dot{W}_{P,Comp}$ a potência requerida pelo compressor do gás de purga.

Com base nas considerações iniciais e nos balanços de custo exergoeconômico, calcula-se os custos exergoeconômicos dos fluxos, que estão descritos na tabela 5.6.

Observa-se que o maior custo exergético unitário foi do fluxo de ar quente. A pequena exergia adquirida pelo fluxo de ar quente quando comparada com a geração de irreversibilidade ocorrida no trocador HR4 propiciou grande custo exergético unitário para esta corrente.

Chama atenção também o custo exergético unitário da corrente de vapor que deixa o trocador HR2. Este trocador provoca a segunda maior destruição de exergia. O alto custo exergético unitário desta corrente decorre disto.

Tabela 5.6 - Custos exergeticos dos fluxos

Fluxo	Ex	Ex*	k
1_{H_2O}	18	18	1
2_{H_2O}	19,16	19,36	1,011
3_{H_2O}	620,7	998,4	1,609
1_{CH_4}	9064	9064	1
2_{CH_4}	8417	8424	1,001
2CH4	8419	8431	1,001
1F	713,1	713,1	1
1ar	0	0	1
2ar	49,41	86,97	1,76
1bg	1021	1260	1,234
2bg	512,7	632,5	1,234
3bg	110,7	0	0
1	8946	9429	1,054
2	9439	10057	1,065
3	10775	12959	1,203
4	9961	11980	1,203
5	9880	11980	1,213
6	9874	11973	1,213
7	9871	11973	1,213
8	9799	11886	1,213
9	9621	12386	1,287
10	2612	3362	1,287
CO ₂	165,8	201,1	1,213
H ₂	6938	9023	1,301

Quanto aos custos exergeticos dos produtos do sistema global, as hipóteses possíveis de tratar o CO₂ se mostraram com pouco impacto sobre o custo exergetico unitário do H₂, com exceção da hipótese que considera o produto da unidade de absorção como sendo o CO₂, que abaixou o custo exergetico unitário de 1,301 para 1,204. Este tratamento penalizou o fluxo de CO₂ que passou a ter o custo exergetico 5,352. Considerar o CO₂ como produto da unidade de absorção em igualdade de condições com a corrente 9 praticamente não tem efeito sobre o custo

exergético do H₂. Considerar o custo do CO₂ igual a zero faz aumentar o custo do H₂ em pouco mais de 2%. Estes resultados podem ser conferidos na tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Hipóteses possíveis para o custo exergético unitário do CO₂

Hipótese	k_{CO_2}	k_{H_2}
$k_8 = k_9$	5,272	1,204
$k_{CO_2} = k_8$	1,213	1,301
$k_{CO_2} = k_9$	1,286	1,299
$k_{CO_2} = 0$	0	1,33

Pode ser observado que os custos exergéticos unitários do gás de síntese variaram ao longo do processo de forma relativamente suave. Os maiores saltos ocorreram no reformador, cerca de 13%, e na unidade de absorção, 6%.

Este aumento no reformador já era esperado, pois é o equipamento onde ocorre a maior geração de irreversibilidade. Esta alta irreversibilidade penaliza o custo do gás de síntese que é o produto deste volume de controle.

O aumento na unidade de absorção também está dentro do esperado já que nesta unidade ocorre a segunda maior geração de irreversibilidade do processo. O fluxo de gases quentes 3_{bg} não tem utilidade após esta unidade. Mesmo que seu conteúdo exergético tenha sido computado no cálculo da irreversibilidade do volume de controle sua utilização posterior não é mais possível, portanto esta irreversibilidade conta para penalizar o custo do produto principal do volume de controle, corrente 9.

5.4 Análise Funcional

Para implementar a análise funcional no processo foram definidos 23 volumes de controle, com o objetivo de contemplar as diversas funções identificadas no mesmo. Aos treze volumes físicos foram adicionados uma chaminé, uma turbina a gás (que será usada para a cogeração no Capítulo 7), e outros volumes de controle virtuais. Neste Capítulo toda a energia elétrica usada no processo vem da rede elétrica. A figura 5.3 traz o Diagrama Funcional do processo.

Os volumes de controle virtuais não representam uma unidade física e sim uma função exergética. Estes volumes de controle são junção e distribuidor de exergia física (volumes 15 e

16); distribuidor de energia elétrica (volume 17), energia vinda da rede elétrica (embora conste da Figura 53, a turbina a gás somente será usada nos casos de cogeração do Capítulo 7); distribuidores de exergia da água e do metano (volumes 18 e 19), estes distribuidores têm a função de decompor a exergia que entra no ciclo em exergia física e química; junção e distribuidor de exergia química (volumes 20 e 21); duas junções de produto (volumes 22 e 23) que têm a função de compor a exergia dos produtos, hidrogênio, H_2 , e dióxido de carbono, CO_2 .

Nesta representação a entrada de água foi representada por “S” e a de metano por “F”. As correntes que entram nas junções são designadas com o número do volume de controle do qual provem em algarismo romano seguido de uma letra que representa o tipo de exergia, física, T, química, C ou elétrica, W. Em alguns casos foi colocada uma vírgula para separar o número da corrente do “C” a fim de evitar eventuais confusões com o número C (cem) em algarismos romanos. As correntes que partem de um distribuidor são designadas com a letra romana representativa do distribuidor e o número do volume, em algarismos romanos, de controle ao qual se destina. As correntes envolvidas estão discriminadas abaixo:

$$W1 = F_{\text{Bomba}} \quad (5.64)$$

$$IT = P_{\text{Bomba}} \quad (5.65)$$

$$C2 = F_{\text{ch,Ref}} \quad (5.66)$$

$$IIT = P_{\text{ph,Ref}} \quad (5.67)$$

$$IIC = P_{\text{ch,Ref}} \quad (5.68)$$

$$T3 = F_{\text{HR1}} \quad (5.69)$$

$$IIIT = P_{\text{HR1}} \quad (5.70)$$

$$T4 = F_{\text{HR2}} \quad (5.71)$$

$$IVT = P_{\text{HR2}} \quad (5.72)$$

$$T5 = F_{\text{HR3}} \quad (5.73)$$

$$VT = P_{\text{HR3}} \quad (5.74)$$

$$T6 = F_{\text{HR4}} \quad (5.75)$$

$$VIT = P_{HR4} \quad (5.76)$$

$$C7 = F_{HTSR} \quad (5.77)$$

$$VIIT = P_{HTSR} \quad (5.78)$$

$$C8 = F_{ch,LTSR} \quad (5.79)$$

$$T8 = P_{ph,LTSR} \quad (5.80)$$

$$T9 = (Ex_{ph,2bg} - Ex_{ph3,bg}) + Ex_{ph8} - (Ex_{ph9} + Ex_{phCO_2}) \quad (5.81)$$

$$W9 = \dot{W}_{ABS} + \dot{W}_{CO_2,Comp} \quad (5.82)$$

$$IXC = P_{Abs} \quad (5.83)$$

$$T10 = F_{Ads} \quad (5.84)$$

$$XC = P_{Ads} \quad (5.85)$$

$$W11 = F_{CH_4,Comp} \quad (5.86)$$

$$XIT = P_{CH_4,Comp} \quad (5.87)$$

$$C12 = F_{chGT} \quad (5.88)$$

$$XIIT = P_{phGT} \quad (5.89)$$

$$XIIW = P_{W,GT} \quad (5.90)$$

$$T13 = Ex_{ph3,bg} \quad (5.91)$$

$$C13 = Ex_{ch3,bg} \quad (5.92)$$

$$T14 = Ir_{Mix,ph} \quad (5.93)$$

$$C14 = Ir_{Mix,ch} \quad (5.94)$$

$$W = \dot{W}_{Process} + \dot{W}_{Exc} \quad (5.95)$$

Sendo $\dot{W}_{Process}$ a potência total requerida no processo e \dot{W}_{Exc} é a energia vendida.

$$H_2C = Ex_{chH_2} \quad (5.96)$$

$$H_2T = Ex_{phH_2} \quad (5.97)$$

$$CO_2C = Ex_{chCO_2} \quad (5.98)$$

$$CO_2T = Ex_{phCO_2} \quad (5.99)$$

$$F = Ex_{i,CH_4} \quad (5.100)$$

$$FC = Ex_{chi,CH_4} \quad (5.101)$$

$$FT = Ex_{phi,CH_4} \quad (5.102)$$

$$S = Ex_{1,H_2O} \quad (5.103)$$

$$SC = Ex_{ch1,H_2O} \quad (5.104)$$

$$ST = Ex_{ph1,H_2O} \quad (5.105)$$

$$Ch = FC + SC + IIC + IXC + XC \quad (5.106)$$

$$T = SC + FT + IT + IIT + IIIT + IVT + VT + VIT + VIIT + VIIIT + XIT + XIIT \quad (5.107)$$

As hipóteses usadas para o cômputo dos custos exergeticos unitários são similares às hipóteses usadas na Teoria do Custo Exergetico:

1) Fluxos de entrada têm o custo exergetico unitário igual a unidade:

$$k_S = 1 \quad (5.108)$$

$$k_F = 1 \quad (5.109)$$

$$k_W = 1 \quad (5.110)$$

Novamente adotou-se o custo exergetico da energia elétrica igual a 1.

2) Correntes sem utilidade têm custo exergetico unitário nulo:

$$k_{C13} = 0 \quad (5.111)$$

$$k_{C14} = 0 \quad (5.112)$$

$$k_{T13} = 0 \quad (5.113)$$

$$k_{T14} = 0 \quad (5.114)$$

3) Correntes que partem do mesmo volume de controle têm o mesmo custo exergetico unitário:

$$k_{W9} = k_{W1} = k_{W11} \quad (5.115)$$

$$k_{F,T} = k_{F,C} \quad (5.116)$$

$$k_{S,T} = k_{S,C} \quad (5.117)$$

$$k_{C2} = k_{C7} = k_{C8} = k_{C22} = k_{C23} \quad (5.118)$$

$$k_{C2} = k_{C7} = k_{C8} = k_{C22} = k_{C23} \quad (5.119)$$

$$k_{T3} = k_{T4} = k_{T5} = k_{T6} = k_{T9} = k_{T10} = k_{T22} = k_{T23} \quad (5.120)$$

Usando a mesma notação para designar custo exergetico, $E_i^* = k_i Ex_i$, onde Ex_i é o fluxo de exergia que representa o insumo ou o produto do volume de controle, definidos na seção 5.1.5. Este fluxo pode ser de exergia total (entrada e saída de substâncias no processo), química ou física.

Fazendo o balanço de custos exergeticos nos diversos volumes de controle chega-se às equações:

$$\text{Entrada de água:} \quad E_S^* = E_{ST}^* + E_{S,C}^* \quad (5.121)$$

$$\text{Entrada de metano} \quad E_{Fu}^* = E_{Fu,T}^* + E_{Fu,C}^* \quad (5.122)$$

$$\text{Bomba de água:} \quad E_{W1}^* = E_{IT}^* \quad (5.123)$$

$$\text{Junção química:} \quad E_{Ch}^* = E_{S,C}^* + E_{Fu,C}^* + E_{II,C}^* + E_{IX,C}^* + E_{X,C}^* \quad (5.124)$$

Distribuidor químico:

$$E_{Ch}^* = E_{C2}^* + E_{C7}^* + E_{C8}^* + E_{C13}^* + E_{C14}^* + E_{C22}^* + E_{C23}^* \quad (5.125)$$

$$\text{Reformador:} \quad E_{C2}^* = E_{II,C}^* + E_{II,T}^* \quad (5.126)$$

$$\text{HR1:} \quad E_{T3}^* = E_{III,T}^* \quad (5.127)$$

$$\text{HR2:} \quad E_{T4}^* = E_{IV,T}^* \quad (5.128)$$

$$\text{HR3:} \quad E_{T5}^* = E_{VT}^* \quad (5.129)$$

$$\text{HR4:} \quad E_{T6}^* = E_{VIT}^* \quad (5.130)$$

$$\text{HTSR:} \quad E_{C7}^* = E_{VIIT}^* \quad (5.131)$$

$$\text{LTSR:} \quad E_{C8}^* = E_{T8}^* = 0 \quad (5.132)$$

$$\text{Unidade de absorção:} \quad E_{T9}^* + E_{W9}^* = E_{IX,C}^* \quad (5.133)$$

$$\text{Unidade de adsorção:} \quad E_{T10}^* = E_{X,C}^* \quad (5.134)$$

$$\text{Compressor de metano:} \quad E_{W11}^* = E_{XIT}^* \quad (5.135)$$

Junção de exergia física:

$$E_T^* = E_{ST}^* + E_{Fu,T}^* + E_{IT}^* + E_{IIT}^* + E_{IIIT}^* + E_{IVT}^* + E_{VT}^* + E_{VIT}^* + E_{VIIT}^* + E_{IXT}^* \quad (5.136)$$

Distribuidor de Exergia Física:

$$E_T^* = E_{T3}^* + E_{T4}^* + E_{T5}^* + E_{T6}^* + E_{T8}^* + E_{T9}^* + E_{T10}^* + E_{T13}^* + E_{T14}^* + E_{T22}^* + E_{T23}^* \quad (5.137)$$

Com base nas considerações iniciais e nas equações acima expostas podem ser calculados os custos dos diversos fluxos, expostos a seguir nas tabelas 5.8, entrada e saída de substâncias, 5.9, fluxos de exergia química e 5.10, fluxos de exergia física.

Tabela 5.8 – Fluxos de exergia entrando e saindo no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	K
S	18	18	1	H ₂	9002	6938	1,297
F	9064	9064	1	CO ₂	222,4	165,8	1,341
W	142,5	142,5	1				

Tabela 5.9 – Fluxos de exergia química no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	K
SC	18	18	1	C2	4052	3216	1,26
FC	9027	9027	1	C7	193,3	153,4	1,26
IIC	2406	1305	1,843	C8	0	0,427	0
IXC	1255	49,71	25,25	C13	0	106,4	0
XC	230	18,64	12,34	C14	0	47,34	0
Ch	12935	10418	1,242	C22	8494	6740	1,26
				C23	195,9	155,4	1,26

Tabela 5.10 – Fluxos de exergia física no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
ST	0	0	1	T	5535	2213	2,501
FT	37,3	37,3	1	T3	1302	508,7	2,559
IT	1,359	1,155	1,176	T4	2083	814	2,559
IIT	1647	893,4	1,843	T5	14,26	5,571	2,559
IIIT	1302	493,1	2,641	T6	183,5	71,7	2,559
IVT	2083	601,5	3,464	T8	0	3,182	0
VT	14,26	1,827	7,806	T9	1187	463,9	2,559
VIT	183,5	49,41	3,714	T10	230	89,87	2,559
VIIIT	193,3	72,53	2,665	T13	0	4,234	0
VIIIT	–	–	–	T14	0	44,54	0
XIT	73,2	66,2	1,106	T22	508,3	198,6	2,559
				T23	26,52	10,36	2,559

Comparando estes resultados com os resultados da Teoria do Custo Exergético é possível ver claramente que a distribuição de custos associados à função exergética tornou os custos exergéticos unitário do H₂ e do CO₂ próximos. Este fato deve-se à composição dos custos da

corrente. Tanto o CO_2 quanto o H_2 são tratados como produtos do processo, seus custos são calculados como uma composição ponderada do custo da exergia física e da exergia química.

Como resultado deste efeito acima citado os custos exergéticos unitários do H_2 e do CO_2 se aproximaram havendo um aumento significativo no CO_2 , de 1,213 para 1,341, enquanto que o do H_2 praticamente se manteve constante, passando de 1,301 para 1,297. Esta diferença nos resultados deve-se ao fato da exergia do fluxo de hidrogênio ser muito maior que a do dióxido de carbono.

Observando a distribuição de custos exergéticos dos fluxos químicos nota-se claramente os elevados valores dos custos exergéticos unitários das correntes IXC, 25,25, e XC, 12,34, que diferem muito de todos os demais valores. Esta discrepância é fruto da hipótese que adotou o incremento de exergia química como o produto destas unidades, cujos valores exergéticos são relativamente baixos. As irreversibilidades ocorridas penalizam o custo exergético do produto destas unidades. O fluxo IIC também contribuiu para o aumento dos custos exergéticos unitários das correntes de exergia química.

Analisando o trocador HR1 vê-se que este tem pequena geração de irreversibilidade pois trabalha em alta temperatura. Seu produto, IIIT, tem valor alto comparativamente aos outros fluxos. Isto faz o custo exergético unitário deste trocador, 2,641, ser o menor dentre todos os trocadores de calor.

Os custos exergéticos unitários de fluxos de exergia física apresentaram menor dispersão. Chamam atenção os custos exergéticos unitários relativos aos trocadores HR2, HR3 e HR4. Comparando com o trocador de calor HR2, nota-se que este tem o custo total bem mais elevado, mas o custo unitário menor. Ocorre que o trocador de calor HR2 é responsável pela maior troca de calor do conjunto de trocadores. A irreversibilidade gerada nele é diluída num produto de grande teor exergético, a corrente IVT, que é a maior dentre todas elas.

Nos trocadores HR3 e HR4 os produtos são consideravelmente menores, principalmente no HR3. Isto torna os custos exergéticos unitários destes produtos mais elevados. Seus custos unitários, 7,806 e 3,714, foram os mais elevados dentre as correntes de exergia física. No entanto sua contribuição no custo total foi reduzida porque seus custos totais são pequenos, se comparados aos do HR1 e HR2.

Aqui também aparece o custo nulo do fluxo T8. Este fluxo nulo é devido ao fato do LTSR consumir exergia química e física, não tendo um produto físico.

Houve predominância dos fluxos de exergia química na determinação dos custos exergéticos finais, tanto do H₂ quanto do CO₂. Esta predominância pode ser observada pela exergia do fluxo “Ch” que tem maior valor do que o fluxo “T”. Como o custo exergético unitário da corrente “Ch” é menor do que o da corrente “T” os custos exergéticos unitários do H₂ e do CO₂ foram mais fortemente influenciados pelo custo exergético unitário dos fluxos de exergia química.

5.5 Reforma a Vapor com recirculação do gás de purga

Nesta seção será considerada a possibilidade da recirculação do gás de purga. A recirculação do gás de purga visa a eliminar a queima do hidrogênio produzido através da reinjeção do mesmo no reformador, onde novo equilíbrio químico será obtido. Como resultado o processo produz H₂ e CO₂ de acordo com a estequiometria da reação total:



Um compressor foi colocado para comprimir o gás de purga da sua pressão na saída da unidade PSA até a pressão do gás natural na entrada do misturador. Na figura 5.1 o fluxo normal seria direcionado para a câmara de combustão, fluxo 10'. O desvio deste fluxo passa por um compressor que eleva sua pressão para injetá-lo no misturador, o fluxo 11.

Foi considerada a hipótese de o gás de purga ser direcionado total ou parcialmente para recirculação. Neste caso o restante continua a ser queimado na câmara de combustão. Esta possibilidade de divisão dá um grau de liberdade no processo para que uma otimização possa ser feita.

Os parâmetros de entrada material e temperatura e pressão no reformador foram mantidos como no caso base. Porém, o aumento da quantidade de gás que circula no reformador aumentou a capacidade calorífica do gás que troca calor no trocador HR2. Foi necessário colocar um dissipador de calor na saída do trocador HR2 para que a temperatura dos gases ao entrar no HTSR não fosse superior a 230 °C garantindo a eficiência das reações de *Shift*. Manter esta temperatura mais alta é exergéticamente mais eficiente do que resfriar até a temperatura de 65 °C como no caso base.

O reciclo de todo o gás de purga significou quase duplicar (93%) a quantidade em massa dos fluxos na região do reciclo. Com estas hipóteses foram recalculados os novos parâmetros do processo.

A Tabela 5.11 traz a composição dos fluxos principais ao longo do processo. Comparando-se os resultados da tabela 5.11 com os da tabela 5.2, observa-se que o teor de H₂ variou pouco, em relação ao caso base, em todas as correntes após o reformador. O equilíbrio químico no reformador não favoreceu a formação de mais H₂ por causa da diminuição do teor de CH₄, enquanto que a fração de água permaneceu próxima à original. As reações de *Shift* também foram menos eficientes.

Tabela 5.11 – Composição molar dos fluxos principais do processo SMR

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O
1	0,259	0,04295	0,01614	0,1902	0,4917
3	0,0296	0,1609	0,03147	0,6062	0,1718
5	0,0296	0,03097	0,1614	0,7362	0,04188
7	0,0296	0,02997	0,1624	0,7372	0,04089
9	0,03487	0,03531	0,01327	0,8684	0,04817
10	0,1211	0,1226	0,04608	0,5429	0,1673

É possível notar o aumento do teor de CO, e CH₄ no gás de purga. Em relação ao caso base, o teor de CO₂ ficou ligeiramente menor após o reformador, mantendo a mesma tendência após os reatores de *Shift*. Apesar do teor de CO ser um pouco maior, o teor de H₂O foi menor.

As frações de CH₄ aumentaram no reciclo devido ao novo equilíbrio químico no reformador. Esta diferença está refletida no resto do ciclo. Como o CH₄ exige temperaturas altas para reagir ele não participa da reação de *Shift*.

Como efeito global pode-se afirmar que a qualidade do gás de purga piorou ligeiramente, pois os teores de H₂, CH₄, e CO caíram e isto pode ser verificado pelo seu PCI que caiu de 25400 kJ/kg para 22855 kJ/kg

As vazões em cada ponto do processo e os novos valores de exergia podem ser observados na Tabela 5.12. Como resultado geral observa-se um aumento de vazão das correntes que se situam no trecho de recirculação. Como consequência dos novos valores de exergia os

equipamentos passam a ter suas contribuições recalculadas para a irreversibilidade total do processo. Isto pode ser visto na Tabela 5.13.

Tabela 5.12 – Vazão dos diversos fluxos do processo

Fluxo	Vazão (kmol/s)	Ex _{ph} (kW)	Ex _{ch} (kW)	Ex (kW)
1 _{H₂O}	0,02	0	18	18
2 _{H₂O}	0,02	1,155	18	19,16
3 _{H₂O}	0,02	721,1	18	739,1
0 _{CH₄}	0,01727	14423	14364	59,35
1 _{CH₄}	0,01	100,6	8317	8417
2 _{CH₄}	0,01	104,2	8317	8421
1F	0,001727	27,26	6598	6625
1ar	0,07618	0	0	0
2ar	0,07618	89,44	0	89,44
1bg	0,08345	1730	176	1906
2bg	0,08345	1116	176	1292
3bg	0,08345	319,3	176	495,2
1	0,04617	871,2	11926	12797
2	0,04617	1455	11926	13382
3	0,06617	1645	13469	15114
4	0,06617	518,3	13469	13987
5	0,06617	622,8	13264	13887
6	0,06617	613,8	13264	13878
7	0,06617	609,7	13263	13873
8	0,06617	489	13263	13752
9	0,05617	407,9	13128	13536
10	0,01617	0,1857	3712	3712
11	0,01617	258,7	3712	3970
CO ₂	0,01	4,954	198,7	203,6
H ₂	0,04	277,7	9444	9721

Comparando a tabela 5.12 com a tabela 5.1 nota-se que a exceção dos fluxos de entrada todos os demais forma aumentados. O reciclo representa 35% em massa do fluxo que entra na unidade de absorção. No caso base esta relação foi de 22%.

O suprimento de calor passou a ser exercida exclusivamente pelo metano direcionado à câmara de combustão. A vazão aumentou de 0,001 kmol/s para 0,001715 kmol/s, obrigando o processo a consumir 72% a mais de metano do que seria consumido originalmente, incluindo o metano que participa da reação. Maior consumo de metano implica também maior admissão de ar para a queima do combustível do que seria necessário com o gás de purga.

A quantidade de ar requerido para a combustão foi de quase duas vezes (95% a mais) o caso base. Este fato é explicado pela combustão do metano em relação à combustão do gás de purga. O gás de purga é rico em CO e H₂ que requerem menor quantidade de O₂ para reagir do que o CH₄.

As quantidades de H₂ e de CO₂ aumentaram, porém não foi suficiente para compensar o aumento do consumo de combustível. Este desequilíbrio tornou o processo menos eficiente.

A tabela 5.13 mostra o desempenho dos equipamentos do ciclo tanto com relação a geração de irreversibilidade quanto à eficiência exérgica.

Tabela 5.13 – Geração de irreversibilidade ao longo do processo e eficiência de cada equipamento

Volume de Controle	Irreversibilidade (kW)	Irreversibilidade (%)	ε	ζ
HR1	29,8	0,544	0,952	0,998
HR2	406,9	7,420	0,639	0,973
HR3	5,3	0,097	0,407	0,999
HR4	31,2	0,569	0,741	0,985
CH ₄ (Comp)	7,0	0,128	0,904	
Gás de Purga (Comp)	16,0	0,292	0,942	
Bomba	0,2	0,004	0,850	
Misturador	333,0	6,073	–	0,975
Reformador	3077,0	56,110	0,360	0,700
HTSR	100,0	1,823	0,511	0,993
LTSR	5,0	0,092	–	1,000
Unidade de Absorção	874,6	15,950	0,067	0,942
Unidade de Adsorção	102,1	1,861	0,215	0,993
Chaminé	495,2	9,032		
TOTAL	5483,0	100		0,644

Comparando a tabela 5.13 com os valores das tabelas 5.4 e 5.5, nota-se que a irreversibilidade absoluta dos equipamentos aumentou significativamente. O reformador tornou-se proporcionalmente maior destruidor de exergia. A irreversibilidade aumentou 158%. Este fato pode ser atribuído a dois fatores principais. O primeiro fator é a necessidade de comprimir e aquecer o gás de purga e o outro fator é o aumento do fluxo que percorre o processo com o reciclo demandando mais insumos.

À medida que aumenta o reciclo do gás de purga aumenta também a irreversibilidade do processo. Este efeito pode ser visto na figura 5.4.

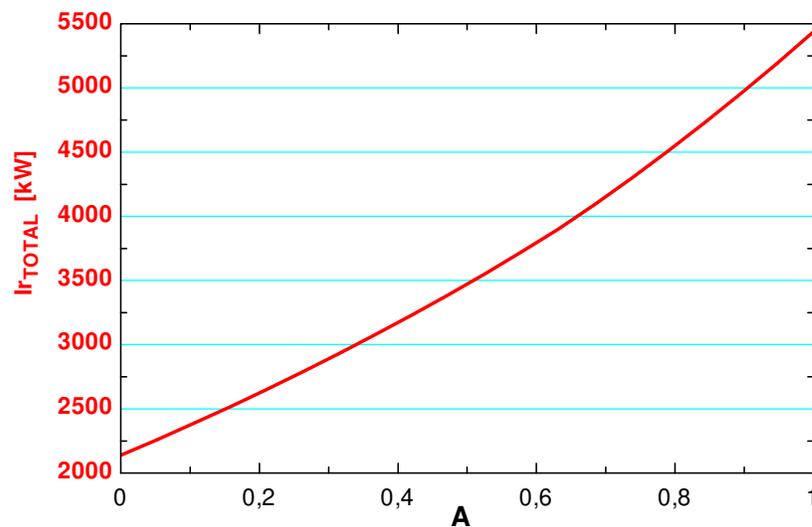


Figura 5.4 – Variação da Irreversibilidade do processo em função do reciclo do gás de purga

Recalculando os custos exergéticos chega-se aos valores da Tabela 5.14.

Nota-se claramente uma tendência de elevação dos custos exergéticos quando se faz a recirculação do gás de purga. Este resultado é notório visto que do ponto de vista exergético e exergoeconômico é mais vantajoso produzir o H₂ e queimar o gás de purga, que ainda contem considerável quantidade de H₂, do que recircular o gás de purga para aumentar a quantidade de H₂ produzido em relação à admissão de metano no reformador.

O que poderia ser uma vantagem passa a ser desvantagem, pois a quantidade de metano admitida no processo aumenta. Mantendo a quantidade de metano direcionada ao reformador e a relação H₂O : CH₄ em 2 : 1 maior quantidade de metano precisa ser queimada na câmara de

combustão tanto para promover a reforma do metano com o vapor que entram no processo quanto para aquecer o gás de purga. Outro fator de irreversibilidade introduzido no processo é a necessidade de acrescentar um compressor para elevar a pressão do gás de purga.

Tabela 5.14 – Cálculo dos custos exergéticos dos fluxos quando recircula o gás de purga

Fluxo	Ex (kW)	Ex*	k
1_{H_2O}	18	18	1
2_{H_2O}	19,16	19,36	1,011
3_{H_2O}	739,1	1625	2,199
0_{CH_4}	59,35	14976	1
1_{CH_4}	8417	8424	1,001
2_{CH_4}	8421	8437	1,002
1F	6625	6625	1
1ar	0	0	1
2ar	89,44	173,2	1,937
1bg	1906	1930	1,013
2bg	1292	1308	1,013
3bg	495,2	0	0
1	12797	16048	1,254
2	13382	16670	1,246
3	15114	21540	1,425
4	13987	19934	1,425
5	13887	19934	1,435
6	13878	19921	1,435
7	13873	19921	1,436
8	13752	19748	1,436
9	13536	20828	1,539
10	3712	5712	1,539
11	3970	5986	1,508
CO ₂	203,6	292,4	1,436
H ₂	9721	15116	1,555

Se for possível dividir o gás de purga em dois fluxos, um recirculando e outro queimando na câmara de combustão, uma otimização da relação entre estes fluxos apontará para nenhum gás

recirculando. Isto quer dizer que esta configuração somente deve ser utilizada para fins comerciais se a eficiência exergética da planta for menos relevante, embora uma cuidadosa análise de custos de produção é que terá a palavra final.

5.6 Conclusões

Este capítulo analisou o processo de produção de hidrogênio baseado na reforma a vapor do metano, por ser este o principal processo de produção de hidrogênio utilizado hoje tendo como matéria-prima o gás natural.

Para o funcionamento do processo foram assumidas hipóteses importantes para a simulação como: temperatura do reformador, 950°C; fator de recuperação na adsorção do hidrogênio produzido, 82% e mistura ideal de gases. Para a análise exergética foi adotado o ambiente de referência reportado por Szargut et al. (1988) bem como sua metodologia de cálculo das exergias químicas.

Foi feita a análise exergética do processo e foi verificado que a maior fonte de irreversibilidade é a câmara de combustão do reformador. O reformador foi responsável por cerca de 48% de toda irreversibilidade da planta. Isto já era esperado tendo em vista que a reforma é o processo principal na produção do hidrogênio. É na reforma que é gerado cerca de 80% do hidrogênio final, ficando os outros 20% gerados na reação de *Shift*.

A segunda maior fonte de irreversibilidade foi a unidade de absorção, responsável por cerca 23% da irreversibilidade total. Este resultado pode ser atribuído às trocas de calor ocorridas nesta unidade aliadas às potências de acionamento tanto da bomba de vácuo quando da bomba da solução de absorvente.

As demais etapas da produção não tiveram participação marcante na produção de irreversibilidade. Importante notar que a unidade de adsorção, onde o hidrogênio é purificado, foi responsável por apenas 3% da irreversibilidade total. Em parte esta pequena geração de irreversibilidade deve-se ao fato de as correntes saírem à mesma temperatura da entrada. Também contribui o fato de que a maior queda de pressão dá-se na corrente de menor exergia, que é enviada à câmara de combustão, enquanto que a queda de pressão da corrente de hidrogênio foi menor e responsável por quase toda irreversibilidade.

A hipótese de aumento da exergia física, usada como produto exergético dos reatores de *Shift* conduziria a um produto negativo portanto, o LTSR foi analisado como um equipamento puramente dissipativo que consome exergia física e química.

O rendimento geral do processo foi de 77% considerando a exergia do CO₂ e do H₂ no estado em que saem da planta. Caso o CO₂ não possa ser aproveitado e sua exergia seja descartada o rendimento da planta cai para 75,22%.

A TEC apontou a corrente 2_{Ar} como de maior custo exergético unitário. O alto custo unitário desta corrente foi devido à pequena quantidade de exergia da mesma, que é uma das mais baixas do processo, aliada ao fato do custo unitário da corrente 7 ser igual ao da 8. Sendo assim, uma pequena quantidade de irreversibilidade provoca uma grande variação no custo exergético unitário. O segundo maior custo exergético foi da corrente 3_{H₂O}. Esta corrente teve este alto custo por causa da alta irreversibilidade do trocador de calor HR2. Este trocador de calor acumulou a função de dois equipamentos simultaneamente: um evaporador e um superaquecedor. A alta irreversibilidade do HR2 deveu-se à grande diferença de temperatura entre as correntes do lado frio e do lado quente do trocador, e como o fluxo de exergia contido na corrente 3_{H₂O} não era muito grande isto provocou um grande aumento do seu custo exergético unitário.

A análise exergoeconômica tratou o hidrogênio como produto principal e o dióxido de carbono como subproduto. De acordo com esta análise, o custo exergético do H₂ seria o maior custo exergético total do processo caso 18% do hidrogênio produzido não fosse utilizado para regenerar o leito de adsorção.

Este tratamento resultou num custo exergético unitário para o H₂ de 1,301. O CO₂, tratado como um subproduto do processo teve 1,213 de custo exergético unitário.

Variantes possíveis desta análise exergoeconômica são:

1 - considerar o CO₂ como produto do processo, a planta teria por finalidade produzir hidrogênio e CO₂. Porém esta análise só faz sentido caso a produção de CO₂ fizesse parte integrante do objetivo principal da planta, o que parece improvável dada a nobreza do hidrogênio frente ao CO₂;

2 - Considerar o CO₂ como um fluxo de gás sem aproveitamento comercial. Neste caso o seu custo exergético deveria ser nulo, o que encareceria o hidrogênio. Esta análise também não parece fazer sentido, já que o CO₂ tem valor comercial e, portanto, é potencialmente comercializável.

3 – Valorizar o CO₂ considerando seu possível armazenamento, considerando créditos para o impacto ambiental evitado.

A Análise Funcional tratou o CO₂ como um produto do processo, portanto seu custo exergético unitário teve um relevante aumento. Como a exergia do H₂ é muito mais alta do que a do CO₂, o impacto sobre o custo exergético unitário do H₂ foi pequeno, mantendo-se praticamente estável.

A decomposição da exergia em física e química propiciou mapear e avaliar em que partes do processo cada uma destas componentes da exergia foi mais importante, sendo tratadas como fluxos distintos.

Os custos exergéticos dos fluxos de exergia química que servem de insumos das unidades físicas tiveram custo exergéticos unitários inferiores do que os insumos físicos.

A hipótese de recircular o gás de purga mostrou-se exergéticamente desvantajosa em relação ao processo base, introduzindo alta irreversibilidade no processo. Portanto, é melhor que o gás de purga seja queimado na câmara de combustão para que o processo seja exergéticamente mais eficiente.

6. REFORMA AUTOTÉRMICA

Nesta seção será descrita a simulação do processo de produção de hidrogênio a partir da reforma autotérmica do metano, AtR. 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.

A principal diferença entre a reforma a vapor e a reforma autotérmica é que a reforma autotérmica provoca 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.

6.1 Descrição do Processo

Uma unidade auxiliar de separação de oxigênio, que funciona em ciclo Skarstrom de adsorção por variação de pressão, fornece o oxigênio que será consumido no reformador durante a reforma. A figura 6.1 traz uma representação esquemática deste processo.

Semelhante a reforma a vapor, a AtR compreende basicamente três etapas sucessivas: a reforma, a reação de “*Shift*”, e a purificação do hidrogênio. As hipóteses usadas para as reações de *Shift*, absorção e adsorção foram mantidas e foram modeladas da mesma forma.

Todo o gás de purga, oriundo da adsorção, foi direcionado para a câmara de combustão, não existe reciclo deste gás.

As condições de admissão do metano, da água e do ar são idênticas às do capítulo anterior: 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.

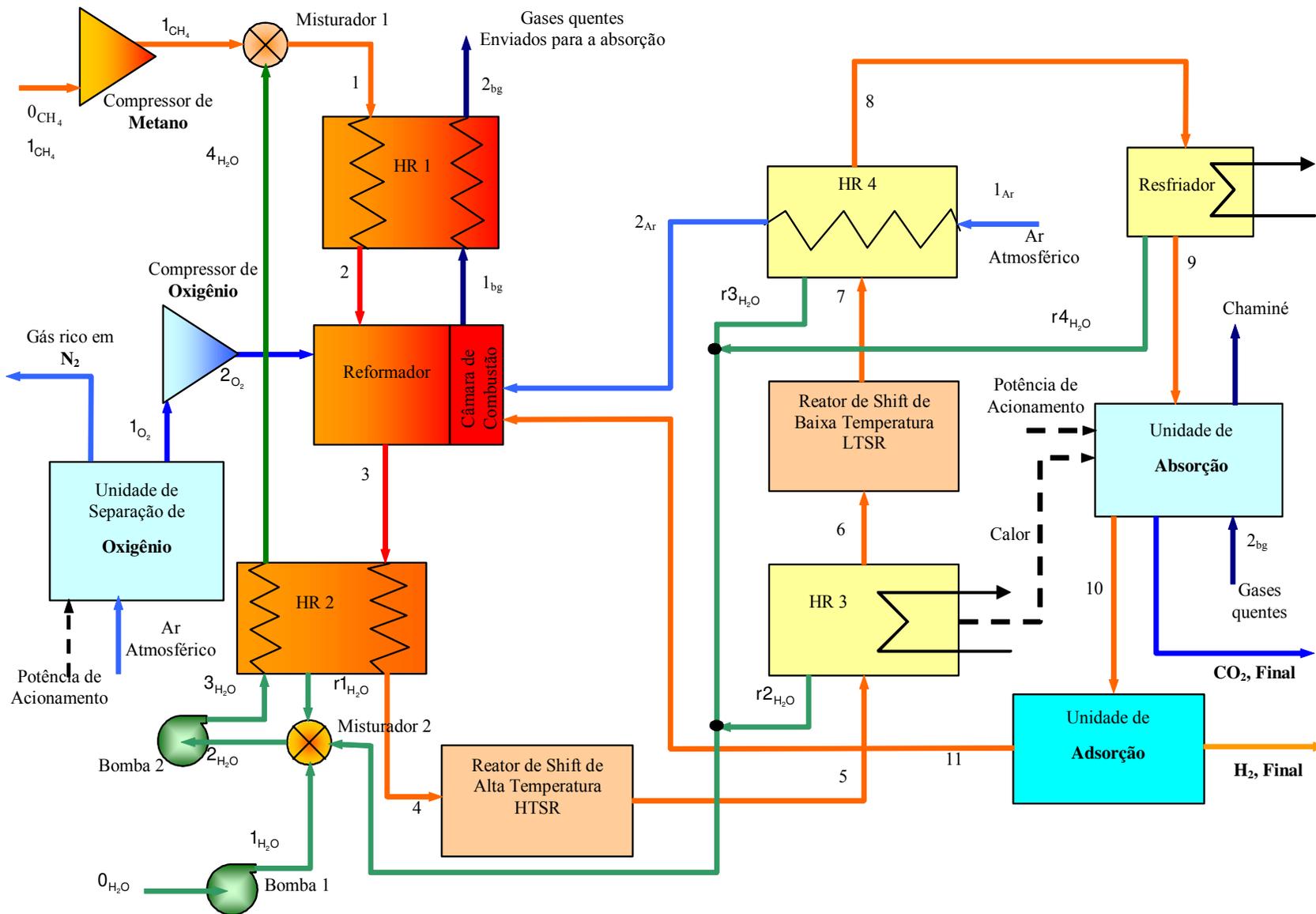


Figura 6.1 - Representação esquemática do processo de reforma autotérmica do metano.

A proporção molar entre metano e água no reformador foi admitida como 1 : 4, a fim de favorecer maior formação de H₂ durante a reforma, esta proporção será objeto de otimização posterior, no Capítulo 7. Isto provoca condensação em alguns pontos do processo. Esta proporção está fora da faixa de explosividade do metano (Kondratiev, V. N., 1972). A água condensada ao longo do processo é coletada por um sistema de recirculação que a faz retornar ao bombeamento e percorrer novamente o processo. Este artifício diminui a captação de água e a quantidade de água injetada na câmara de combustão (compondo o gás de purga).

6.1.1 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 (6.1) 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. Neste capítulo a reforma foi adotada endotérmica. A razão é que ao final da etapa de purificação do hidrogênio existe um fluxo de gás de purga que não é mais aproveitado na produção de hidrogênio. Este gás de purga contém uma capacidade calorífica que pode ser aproveitada para fornecer o restante do calor necessário para promover a reforma. Desta forma aproveita-se o gás de purga, mas não é necessário queimar metano na câmara de combustão.

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.

Como a reação estequiométrica da reforma não é equimolar, há mais mols de produto do que de reagente, o aumento da pressão faz com que a reação se desloque no sentido dos reagentes, comportamento oposto daquele observado quando do aumento da temperatura. Portanto, para compensar a alta pressão na saída do reformador é necessário manter alta temperatura.



Em conjunto com o reformador atuam dois trocadores de calor, HR1 e HR2, conforme pode ser visto na figura 6.1. Estes trocadores têm a função de preaquecer 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.

A corrente gasosa, metano e água, entra com a temperatura de 712 °C no HR1 e é aquecida até 794 °C recebendo calor da corrente de gases queimados na câmara de combustão. O gás de síntese que deixa o reformador troca calor no HR2 com a água a ser evaporada. A água entra no trocador de calor a 97°C e sai a 930°C.

6.1.2 Produção de Oxigênio

A unidade de produção de oxigênio é uma unidade de adsorção que separa o O₂ 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).

6.1.3 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. Dentro do primeiro reator a temperatura varia de 144°C a 265°C e no segundo varia de 97°C a 121°C. Estes valores são decorrentes do *Pinch-Point* aplicado nos trocadores de calor posicionados antes e depois dos reatores de *Shift*.

Na reforma autotérmica a quantidade de CO presente no gás de síntese é menor devido à quantidade de água na entrada, por outro lado a quantidade de CO₂ é maior porque a queima do metano ocorre dentro do reformador, diferentemente da reforma a vapor, onde ocorre na câmara de combustão.

6.1.4 Unidade de Absorção

Na unidade de absorção, o CO₂ é retirado da corrente gasosa, aumentando a concentração de H₂ e gerando CO₂ como um subproduto importante que pode ser vendido. Nesta unidade a fração volumétrica do CO₂ passa de cerca de 22,25% para 0,69%, o que corresponde em massa às frações de 82,42% para 10,24%, respectivamente. Como produto, saem desta unidade duas correntes de gás, uma de CO₂, e outra rica em H₂, 95,4% em volume.

A quantidade de gases que saem da câmara de combustão do reformador é significativamente menor do que no 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 6.2.

Para esta temperatura de dessorção foi usada a pressão de 40 kPa na coluna. Esta pressão pode ser diminuída desde que a temperatura de dessorção também seja. Foram usados valores conservadores.

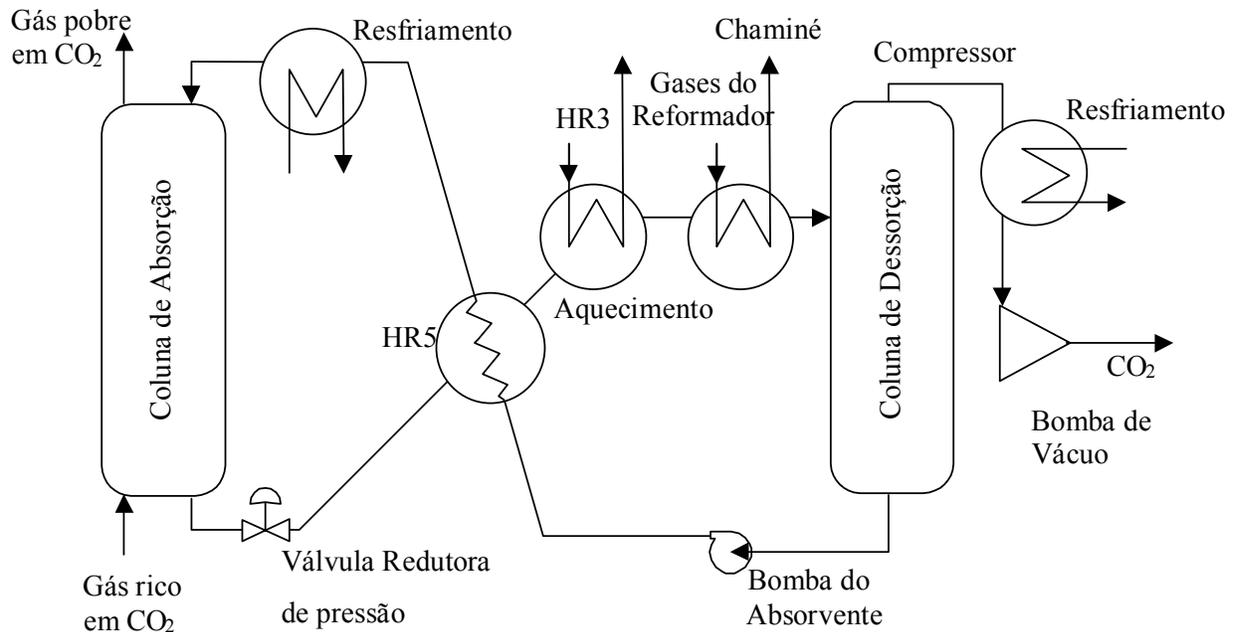


Figura 6.2 - Representação esquemática da unidade de absorção com Dietanolamina

6.1.5 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_2 sai com pureza de 99,999% a $40^\circ C$ e 1200 kPa, o gás de purga sai a 101 kPa e $40^\circ C$ 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_2 , possui um PCI calculado em 32382 kJ/kg. Este gás é então enviado para a câmara de combustão para auxiliar o processo de reforma.

6.2 Análise Exergética

Aplicando as considerações apresentadas no capítulo 3 para cada equipamento do processo, pode-se escrever as seguintes equações:

Compressor de Metano:

$$F = \dot{W}_{\text{CH}_4, \text{Comp}} \quad (6.5)$$

$$P = \text{EX}_{1, \text{CH}_4} - \text{EX}_{0, \text{CH}_4} \quad (6.6)$$

Sendo $\dot{W}_{\text{CH}_4, \text{Comp}}$ a potência de acionamento do compressor de metano.

Bomba 1 de água:

$$F = \dot{W}_{\text{bomba},1} \quad (6.7)$$

$$P = \text{EX}_{1, \text{H}_2\text{O}} - \text{EX}_{0, \text{H}_2\text{O}} \quad (6.8)$$

Bomba 2 de água:

$$F = \dot{W}_{\text{bomba},2} \quad (6.9)$$

$$P = \text{EX}_{3, \text{H}_2\text{O}} - \text{EX}_{2, \text{H}_2\text{O}} \quad (6.10)$$

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

Trocador de calor 1 (HR1):

$$F = \text{EX}_{1, \text{bg}} - \text{EX}_{2, \text{bg}} \quad (6.11)$$

$$P = \text{EX}_2 - \text{EX}_1 \quad (6.12)$$

Trocador de calor 2 (HR2):

$$F = EX_3 - EX_4 - EX_{r1,H_2O} \quad (6.13)$$

$$P = EX_{4,H_2O} - EX_{3,H_2O} \quad (6.14)$$

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:

$$F_{Ph} = EX_{Ph3} - EX_{Ph4} - EX_{Phr1,H_2O} \quad (6.15)$$

$$F_{Ch} = EX_{Ch3} - EX_{Ch4} - EX_{Chr1,H_2O} \quad (6.16)$$

Trocador de calor 4 (HR4):

$$F = EX_7 - EX_8 - EX_{r3,H_2O} \quad (6.17)$$

$$P = EX_{2,Ar} - EX_{1,Ar} \quad (6.18)$$

Reformador:

$$F = (EX_{11} + EX_{2,Ar}) - EX_{1,bg} \quad (6.19)$$

$$P = EX_3 - EX_2 - EX_{2,O_2} \quad (6.20)$$

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:

$$F_{Ch} = (EX_{Ch,11} + EX_{Ch1,Ar}) - EX_{Ch1,bg} \quad (6.21)$$

$$P_{Ch} = Ex_{Ch3} - Ex_{Ch2} - Ex_{Ch2,O_2} \quad (6.22)$$

$$P_{Ph} = Ex_{Ph3} - Ex_{Ph2} - Ex_{Ph2,O_2} + Ex_{Ph1,bg} - Ex_{Ph2,Ar} - Ex_{Ph11} \quad (6.23)$$

Unidade de Separação de O₂:

$$F_{O_2, Sep} = \dot{W}_{O_2, Sep} \quad (6.24)$$

$$P_{O_2, Sep} = Ex_{1,O_2} \quad (6.25)$$

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 N₂ possa ter, sendo, portanto, uma descarga para a atmosfera sem qualquer uso. Aqui também é possível decompor o produto em exergia física e química:

$$P_{Ch,O_2, Sep} = Ex_{Ch1,O_2} \quad (6.26)$$

$$P_{Ph,O_2, Sep} = Ex_{Ph1,O_2} \quad (6.27)$$

Compressor de Oxigênio:

$$F_{O_2, Sep} = \dot{W}_{O_2, Comp} \quad (6.28)$$

$$P_{O_2, Sep} = Ex_{Ph2,O_2} - Ex_{Ph1,O_2} \quad (6.29)$$

Sendo $\dot{W}_{O_2, Comp}$ a potência requerida pelo compressor de O₂.

Reator de *Shift* de alta temperatura (HTSR):

$$F = Ex_{ch,4} - Ex_{ch,5} \quad (6.30)$$

$$P = EX_{ph,5} - EX_{ph,4} \quad (6.31)$$

Reator de *Shift* de baixa temperatura (LTSR):

$$F = EX_{ch,6} - EX_{ch,7} \quad (6.32)$$

$$P = EX_{ph,7} - EX_{ph,6} \quad (6.33)$$

Misturador 1:

Os misturadores são equipamentos destinados a homogeneizar a mistura de gases. O fato de misturar substâncias associado ao decréscimo de pressão destrói tanto a exergia física quanto a química. 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.

$$EX_e = EX_{4,H_2O} + EX_{1,CH_4} \quad (6.34)$$

$$EX_s = EX_1 \quad (6.35)$$

$$F_{Ph} = EX_{Ph4,H_2O} + EX_{Ph1,CH_4} - EX_{Ph1} \quad (6.36)$$

$$F_{Ch} = EX_{Ch4,H_2O} + EX_{Ch1,CH_4} - EX_{Ch1} \quad (6.37)$$

Misturador 2:

$$EX_e = EX_{r1,H_2O} + EX_{r2,H_2O} + EX_{r3,H_2O} + EX_{r4,H_2O} + EX_{1,H_2O} \quad (6.38)$$

$$EX_s = EX_{2,H_2O} \quad (6.39)$$

$$F_{Ph} = EX_{Phr1,H_2O} + EX_{Phr2,H_2O} + EX_{Phr3,H_2O} + EX_{Phr4,H_2O} + EX_{Ph1,H_2O} - EX_{Ph2,H_2O} \quad (6.40)$$

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:

$$EX_{e,Abs} = (EX_5 - EX_6) + EX_8 + EX_{2,bg} + \dot{W}_{Bomba,ABS} + \dot{W}_{Comp,CO_2} \quad (6.41)$$

$$EX_{s,Abs} = EX_{10} + EX_{CO_2,Sold} + EX_{r2,H_2O} + EX_{r4,H_2O} + EX_{3,bg} \quad (6.42)$$

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:

$$F_{\dot{W}} = \dot{W}_{ABS,Pump} + \dot{W}_{CO_2,Comp} \quad (6.43)$$

$$F_{Ph} = (EX_{ph5} - EX_{ph6}) + (EX_{ph2,bg} - EX_{ph3,bg}) + EX_{ph8} - \\ (EX_{ph10} + EX_{CO_2} + EX_{phr2,H_2O} + EX_{phr4,H_2O}) \quad (6.44)$$

$$F_{Ch} = (EX_{Ch5} - EX_{Ch6}) \quad (6.45)$$

$$P_{Ch} = EX_{Ch10} + EX_{CO_2} - EX_{Ch8} + (EX_{Chr2,H_2O} + EX_{Chr4,H_2O}) \quad (6.46)$$

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:

$$Ex_e = Ex_{10} \quad (6.47)$$

$$Ex_s = Ex_{11} + Ex_{H_2} \quad (6.48)$$

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:

$$F = Ex_{Ph10} - (Ex_{Ph,H2} + Ex_{Ph,11}) \quad (6.49)$$

$$P = (Ex_{Ch,H2} + Ex_{Ch,11}) - Ex_{Ch,10} \quad (6.50)$$

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 :

$$Ex_{e,\dot{W}} = \dot{W}_{CH_4,Comp} + \dot{W}_{Pump,1} + \dot{W}_{Pump,2} + \dot{W}_{O_2,Sep} + \dot{W}_{O_2,Comp} + \dot{W}_{Pump,ABS} + \dot{W}_{CO_2,Comp} \quad (6.51)$$

$$Ex_{e,m} = Ex_{0,H_2O} + Ex_{0,Ar} + Ex_{1,CH_4} \quad (6.52)$$

$$Ex_s = Ex_{CO_2} + Ex_{H_2} \quad (6.53)$$

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 6.1.

Na seqüência, a Tabela 6.2 traz a composição molar dos principais fluxos compreendidos entre a entrada do reformador até a saída da unidade de adsorção. As eficiências exergeticas dos volumes de controle são mostradas na Tabela 6.3, as na exergias, total, física e química calculadas para estes fluxos na Tabela 6.4.

Tabela 6.1 - Parâmetros operacionais da AtR, (0,01 kmol/s de CH₄ entrando no reformador)

Fluxo	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Vazão (kmol/s)
0 _{H₂O}	298,2	101,3	0,0134
1 _{H₂O}	298,3	1926	0,0134
2 _{H₂O}	373,2	1887	0,0400
3 _{H₂O}	373,4	3150	0,0400
4 _{H₂O}	1203	3000	0,0400
r1 _{H₂O}	418,4	2109	0,0233
r2 _{H₂O}	370	1984	0,0023
r3 _{H₂O}	366,8	1867	0,0000
r4 _{H₂O}	313,2	1830	0,0009
0 _{CH₄}	298,2	405,3	0,0100
1 _{CH₄}	480,2	3000	0,0100
1 _{bg}	1273	101,3	0,0207
2 _{bg}	1085	101,3	0,0207
3 _{bg}	412,2	101,3	0,0207
0 _{ar (cc)}	298,2	101,3	0,0171
1 _{ar}	3734,8	101,3	0,0171
0 _{ar (O₂ Sep)}	298,2	101,3	0,0152
1 _{O₂}	298,2	101,3	0,0032
2 _{O₂}	802,1	2856	0,0032
1	1045	2885	0,0500
2	1104	2596	0,0500
3	1223	2337	0,0698
4	417,3	2220	0,0465
5	538,3	2153	0,0465
6	370	2089	0,0441
7	394,8	2026	0,0441
8	367,3	1965	0,0441
9	303	1926	0,0432
10	303	1733	0,0337
11	303	101,3	0,0066
CO ₂	458,7	101,3	0,0095
H ₂	303,2	1416	0,0271

Tabela 6.2 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
1	0,2000	–	–	–	0,8000	–	–
3	0,0016	0,0788	0,0630	0,3970	0,4597	–	–
4	0,0023	0,1183	0,0946	0,5962	0,1886	–	–
5	0,0023	0,0209	0,1919	0,6935	0,0913	–	–
6	0,0025	0,0220	0,2020	0,7301	0,0434	–	–
7	0,0025	0,0035	0,2206	0,7486	0,0248	–	–
8	0,0025	0,0035	0,2206	0,7486	0,0248	–	–
9	0,0025	0,0036	0,2253	0,7648	0,0038	–	–
10	0,0032	0,0046	0,0080	0,9800	0,0042	–	–
11	0,0164	0,0232	0,0406	0,8982	0,0216	–	–
Bg	–	–	0,0180	–	0,3049	0,6536	0,0158

Com base nos dados contidos nas Tabelas 6.1 e 6.2 calculam-se as exergias de cada um dos fluxos do processo. A tabela 6.3 mostra as exergias dos fluxos decompostos em suas componentes química, Ex_{ch} , e física, Ex_{ph} .

Com base nos valores da tabela 6.3 pode-se fazer o balanço de exergia nos volumes de controles identificando as irreversibilidades e eficiências exergéticas em cada um. Estes valores são mostrados na tabela 6.4.

O consumo de potência de acionamento nas unidades do processo é mostrado na tabela 6.5.

É possível observar que a maior fonte de irreversibilidade ocorreu no 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).

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

Tabela 6.3 – Exergia dos fluxos, com referência a 1 kmol/s de metano que entra no reformador.

Fluxo	Ex _{ph} (kW)	Ex _{ch} (kW)	Ex (kW)
⁰ H ₂ O	0,0	12,1	12,1
¹ H ₂ O	0,4	12,1	12,5
² H ₂ O	25,7	36,0	61,7
³ H ₂ O	26,8	36,0	62,8
⁴ H ₂ O	1442,0	36,0	1478,0
r ¹ H ₂ O	35,0	21,0	56,0
r ² H ₂ O	1,4	2,1	3,5
r ³ H ₂ O	0,0	0,0	0,0
r ⁴ H ₂ O	0,1	0,8	0,9
⁰ CH ₄	34,4	8317,0	8351,0
¹ CH ₄	100,6	8317,0	8417,0
¹ _{bg}	391,0	40,5	431,5
² _{bg}	267,2	40,4	307,6
³ _{bg}	4,0	40,4	44,4
⁰ _{ar} (cc)	0,0	0,0	0,0
¹ _{ar}	4,1	0,0	4,1
¹ O ₂	0,0	12,6	12,6
² O ₂	47,7	12,6	60,3
1	1472,0	8290,0	9763,0
2	1578,0	8290,0	9869,0
3	1805,0	8344,0	10149,0
4	383,3	8186,0	8569,0
5	448,9	8083,0	8532,0
6	341,3	8076,0	8418,0
7	345,3	8065,0	8410,0
8	333,8	8065,0	8399,0
9	315,7	8066,0	8382,0
10	237,6	7931,0	8169,0
11	0,1	1536,0	1536,0
CO ₂	14,1	188,1	202,2
H ₂	167,0	6398,0	6565,0

Tabela 6.4 – Eficiência exergetica dos volumes de controle

Volume de Controle	Ir (kW)	Ir (% Total)	ϵ	ζ
HR1	17,9	0,96	0,86	
HR2	108,2	5,82	0,93	
HR4	7,4	0,40	0,36	
HTSR	37,5	2,02	0,64	
LTSR	7,2	0,39	0,36	
Misturador 1	132,6	7,13		0,99
Misturador 2	11,1	0,60		0,85
Compressor de O ₂	3,0	0,16	0,94	
Produção de O ₂	44,4	2,38	0,22	
Compressor de CH ₄	7,0	0,38	0,90	
Bomba 1 de Água	0,1	0,01	0,80	
Bomba 2 de Água	0,2	0,01	0,84	
Reformador	889	47,78	0,20	
Unidade de Absorção	482,9	25,95	0,11	0,97
Unidade de Adsorção	67,8	3,64	0,04	0,99
Chaminé	44,4	2,39		
Global	1861	100		0,778

Esta irreversibilidade da corrente 3_{bg} está contabilizada na chaminé e portanto conta como irreversibilidade do ciclo, não penalizando a unidade de absorção.

A definição de produto exergetico usada nas unidades de absorção e adsorção resultou em eficiências exergeticas 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 exergetica.

O rendimento global do processo ficou em 77,8%, superior ao rendimento do processo SMR, 77%.

Tabela 6.5 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades

Volume de Controle	\dot{W} (kW)	\dot{W} (%)
Compressor de CH ₄	73,2	27,6
Compressor de O ₂	50,61	19,1
Produção de O ₂	56,98	21,5
Bomba 1 de Água	0,5231	0,2
Bomba 2 de Água	1,277	0,5
Bomba 2 de Absorvente	22,03	8,3
Compressor de CO ₂	60,42	22,8
Total	265,0	100

Nota-se que os compressores foram os maiores consumidores de potência do processo, mesmo na unidade de produção de O₂. O maior consumidor é o compressor de metano respondendo por 27,6% de consumo total, seguido pelo compressor de CO₂ com 22,8%.

6.3 Teoria do Custo Exergético

A aplicação da Teoria do Custo Exergético ao processo de Reforma Autotérmica, AtR, foi feito de forma semelhante ao processo SMR usando os conceitos e considerações descritas no capítulo 3.

Para aplicar a teoria do custo exergético à planta é necessário fazer algumas considerações:

1. Fluxos de entrada têm custo exergético unitário igual a um:

$$k_{0,\text{CH}_4}=1 \quad (6.54)$$

$$k_{0,\text{H}_2\text{O}}=1 \quad (6.55)$$

$$k_{0,\text{Ar}}=1 \quad (6.56)$$

$$k_W = 1 \quad (6.57)$$

Onde k_W é o custo exergético unitário da potência de acionamento. Valem aqui as mesmas considerações feitas no capítulo anterior que levam ao valor $k_W = 1$.

2. Correntes que servem de insumo energético têm o mesmo custo exergético unitário

$$k_3 = k_4 \quad (6.58)$$

$$k_3 = k_{r1,H_2O} \quad (6.59)$$

$$k_{1b} = k_{2b} \quad (6.60)$$

$$k_5 = k_6 \quad (6.61)$$

$$k_5 = k_{r2,H_2O} \quad (6.62)$$

$$k_7 = k_8 \quad (6.63)$$

$$k_7 = k_{r3,H_2O} \quad (6.64)$$

Onde k_{1bg} é o custo exergético unitário dos gases que saem da câmara de combustão, por sua vez ele é calculado como uma ponderação dos custos exergéticos das correntes que entram na câmara de combustão e é dado por:

$$k_{1bg} = \frac{EX_{11}^* + EX_{1ar}^*}{EX_{11} + EX_{1ar}} \quad (6.65)$$

Utilidade principal do volume de controle, considera-se como “produto” da unidade de absorção o gás de processo, fluxo No.10:

$$k_{CO_2} = k_8 \quad (6.66)$$

Apesar da figura 6.1 trazer o resfriador de gás separado da unidade de Absorção, funcionalmente este equipamento pertence a esta unidade e por este motivo a corrente 9 foi considerada como interna ao processo de absorção.

Foi admitido que a função principal da unidade de absorção é concentrar o gás, portanto o CO₂ é um subproduto da unidade.

$$k_{10} = k_{11} \quad (6.67)$$

$$k_{10} = k_{r4,H_2O} \quad (6.68)$$

Fazendo consideração análoga na unidade de adsorção a corrente de gás de purga mantém o custo exergético unitário da corrente que entra neste volume de controle:

Com base nestas considerações pode-se escrever para os volumes de controle as equações de balanço de custos exergéticos:

Separação de O₂:
$$Ex_{1,O_2}^* = Ex_{O_2,Sep}^* \quad (6.69)$$

Sendo
$$Ex_{O_2,Sep}^* = k_W \dot{W}_{O_2,Sep} \quad (6.70)$$

Onde $\dot{W}_{O_2,Sep}$ é o consumo de potência da unidade de produção de O₂.

Compressor de O₂:
$$Ex_{2,O_2}^* = Ex_{1,O_2}^* + Ex_{O_2,Comp}^* \quad (6.71)$$

Sendo
$$Ex_{O_2,Comp}^* = k_W \dot{W}_{O_2,Comp} \quad (6.72)$$

Sendo $\dot{W}_{O_2,Comp}$ o consumo de potência do compressor de O₂.

Bomba de água 1:
$$Ex_{1,H_2O}^* = Ex_{Pump1}^* + Ex_{0,H_2O} \quad (6.73)$$

$$\text{Bomba de \u00e1gua 2:} \quad \text{Ex}_{3,\text{H}_2\text{O}}^* = \text{Ex}_{\text{Pump2}}^* + \text{Ex}_{2,\text{H}_2\text{O}}^* \quad (6.74)$$

$$\text{Sendo} \quad \text{Ex}_{\text{Pump1}}^* = k_W \dot{W}_{\text{Pump1}} \quad (6.75)$$

$$\text{e} \quad \text{Ex}_{\text{Pump2}}^* = k_W \dot{W}_{\text{Pump2}} \quad (6.76)$$

Sendo \dot{W}_{Pump1} e \dot{W}_{Pump2} os consumos de pot\u00eancia das bombas 1 e 2, respectivamente.

$$\text{HTSR:} \quad \text{Ex}_5^* = \text{Ex}_4^* \quad (6.77)$$

$$\text{LTSR:} \quad \text{Ex}_7^* = \text{Ex}_6^* \quad (6.78)$$

$$\text{HR2:} \quad \text{Ex}_{4,\text{H}_2\text{O}}^* - \text{Ex}_{3,\text{H}_2\text{O}}^* = \text{Ex}_3^* - \text{Ex}_4^* - \text{Ex}_{r1,\text{H}_2\text{O}} \quad (6.79)$$

$$\text{Misturador 1:} \quad \text{Ex}_1^* = \text{Ex}_{1,\text{CH}_4}^* + \text{Ex}_{4,\text{H}_2\text{O}}^* \quad (6.80)$$

Misturador 2:

$$\text{Ex}_{2,\text{H}_2\text{O}}^* = \text{Ex}_{1,\text{H}_2\text{O}}^* + \text{Ex}_{r1,\text{H}_2\text{O}} + \text{Ex}_{r2,\text{H}_2\text{O}} + \text{Ex}_{r3,\text{H}_2\text{O}} + \text{Ex}_{r4,\text{H}_2\text{O}} \quad (6.81)$$

$$\text{HR1:} \quad \text{Ex}_2^* - \text{Ex}_1^* = \text{Ex}_{1,\text{bg}} - \text{Ex}_{2,\text{bg}} \quad (6.82)$$

$$\text{Reformador:} \quad \text{Ex}_3^* - \text{Ex}_2^* - \text{Ex}_{2,\text{O}_2}^* = \text{Ex}_{1,\text{Ar}}^* + \text{Ex}_{12}^* - \text{Ex}_{1,\text{bg}}^* \quad (6.83)$$

$$\text{HR4:} \quad \text{Ex}_{1,\text{Ar}}^* - \text{Ex}_{0,\text{Ar}}^* = \text{Ex}_7^* - \text{Ex}_8^* - \text{Ex}_{r3,\text{H}_2\text{O}}^* \quad (6.84)$$

Unidade de Absor\u00e7\u00e3o:

$$Ex_{CO_2}^* + Ex_{10}^* + Ex_{r4,H_2O}^* = Ex_8^* + (Ex_5^* - Ex_6^* - Ex_{r2,H_2O}^*) + Ex_{ABS,Pump}^* + Ex_{CO_2,Comp}^* \quad (6.85)$$

Sendo $Ex_{ABS,Pump}^* = k_W \dot{W}_{ABS,Pump}$ (6.86)

e $Ex_{CO_2,Comp}^* = k_W \dot{W}_{CO_2,Comp}$ (6.87)

Onde $\dot{W}_{ABS,Pump}$ e $\dot{W}_{CO_2,Comp}$ são os consumos de potência da bomba de absorvente e do compressor de CO₂.

Unidade de Adsorção: $Ex_{H_2}^* = Ex_{10} + Ex_{12}$ (6.88)

O custo exergético unitário do H₂ ficou em 1,278 e o do CO₂ 1,187 refletindo a boa eficiência do processo.

O custo dos insumos exergéticos da unidade de absorção podem ser mensurados por:

$$Ex_{in}^* = Ex_8^* + (Ex_5^* - Ex_6^*) + Ex_{ABS,Pump}^* + Ex_{CO_2,Comp}^* \quad (6.89)$$

Estas correntes produziram a corrente de maior custo exergético total, que foi a corrente 10 com valor 10331 kW. Esta corrente contem o principal produto da unidade de absorção, o gás rico em H₂.

A seguir a tabela 6.6 mostra os valores dos custos das correntes do processo.

De acordo com os resultados, pode-se observar que o maior custo exergético unitário foi o do oxigênio produzido, $k_{1O_2} = 4,51$. Este valor deveu-se a pouca exergia do O₂ e ao descarte do gás rico em N₂. Já na seqüência quando o O₂ é comprimido com seu custo exergético resultou em 1,785.

Tabela 6.6 – Custos exergeticos dos fluxos

Fluxo	Ex (kW)	k	Ex* (kW)
0_{H_2O}	12,09	1	12,09
1_{H_2O}	12,51	1,008	12,61
2_{H_2O}	61,73	1,359	83,91
3_{H_2O}	62,81	1,356	85,19
4_{H_2O}	1478	1,274	1884
$r1_{H_2O}$	55,94	1,181	66,04
$r2_{H_2O}$	3,488	1,186	4,136
$r3_{H_2O}$	0	1,187	0
$r4_{H_2O}$	0,8922	1,265	1,128
0_{CH_4}	8351	1	8351
1_{CH_4}	8417	1,001	8424
1_{bg}	431,5	1,27	548
2_{bg}	307,6	1,27	390,7
3_{bg}	44,4	0	0
$0_{ar} (cc)$	0	1	0
1_{ar}	4,124	3,312	13,66
1_{O_2}	12,63	4,51	56,98
2_{O_2}	60,28	1,785	107,6
1	9763	1,056	10308
2	9869	1,06	10465
3	10149	1,181	11981
4	8569	1,181	10116
5	8532	1,186	10116
6	8418	1,186	9981
7	8410	1,187	9981
8	8399	1,187	9967
9	8382	1,189	9967
10	8169	1,265	10331
11	1536	1,265	1943
CO_2	202,2	1,187	240
H_2	6565	1,278	8388

O segundo maior custo exergético unitário foi do ar aquecido, 3,312. Este elevado custo também é consequência da pouca exergia do ar aquecido, que é o produto deste trocador de calor.

Os custos exergéticos de acionamento coincidem com a potência dos equipamentos, já que o custo exergético da energia elétrica foi igual a 1.

6.4 Análise Funcional

Para implementar a análise funcional do processo foram definidos 26 volumes de controle que contemplam as diversas funções identificadas. Deste total, 15 representam unidades físicas que constam da figura 6.1, sendo que foram agrupados o trocador de calor HR3 e o resfriador na unidade de absorção. Há também mais uma unidade que é a chaminé, para onde vão os gases a serem lançados na atmosfera.

Foram definidos nove volumes de controle virtuais, conforme pode ser visto na figura 6.3. Consta ainda um volume de controle, 12, que representa uma turbina a gás a ser colocada no processo (ver Capítulo 7), mas que para a análise desta seção não terá qualquer influência, já que não é considerada em operação.

Os volumes de controle virtuais são a junção e o distribuidor de exergia física (volumes 18 e 19); o distribuidor de energia elétrica (volume 20), a energia elétrica vem da rede elétrica, pois a turbina a gás está inativa; os distribuidores de exergia do metano e de água (volumes 21 e 22), estes distribuidores têm a função de decompor a exergia que entra no ciclo em exergia física e química; a junção e o distribuidor de exergia química (volumes 23 e 24); e por fim duas junções de produto (volumes 25 e 26), estes volumes têm a função de compor a exergia dos produtos, hidrogênio, H_2 , e dióxido de carbono, CO_2 .

Seguindo a mesma notação do capítulo anterior, a entrada de água foi representada por “S” e a de metano por “F”. A numeração das correntes também segue a mesma notação do capítulo anterior.

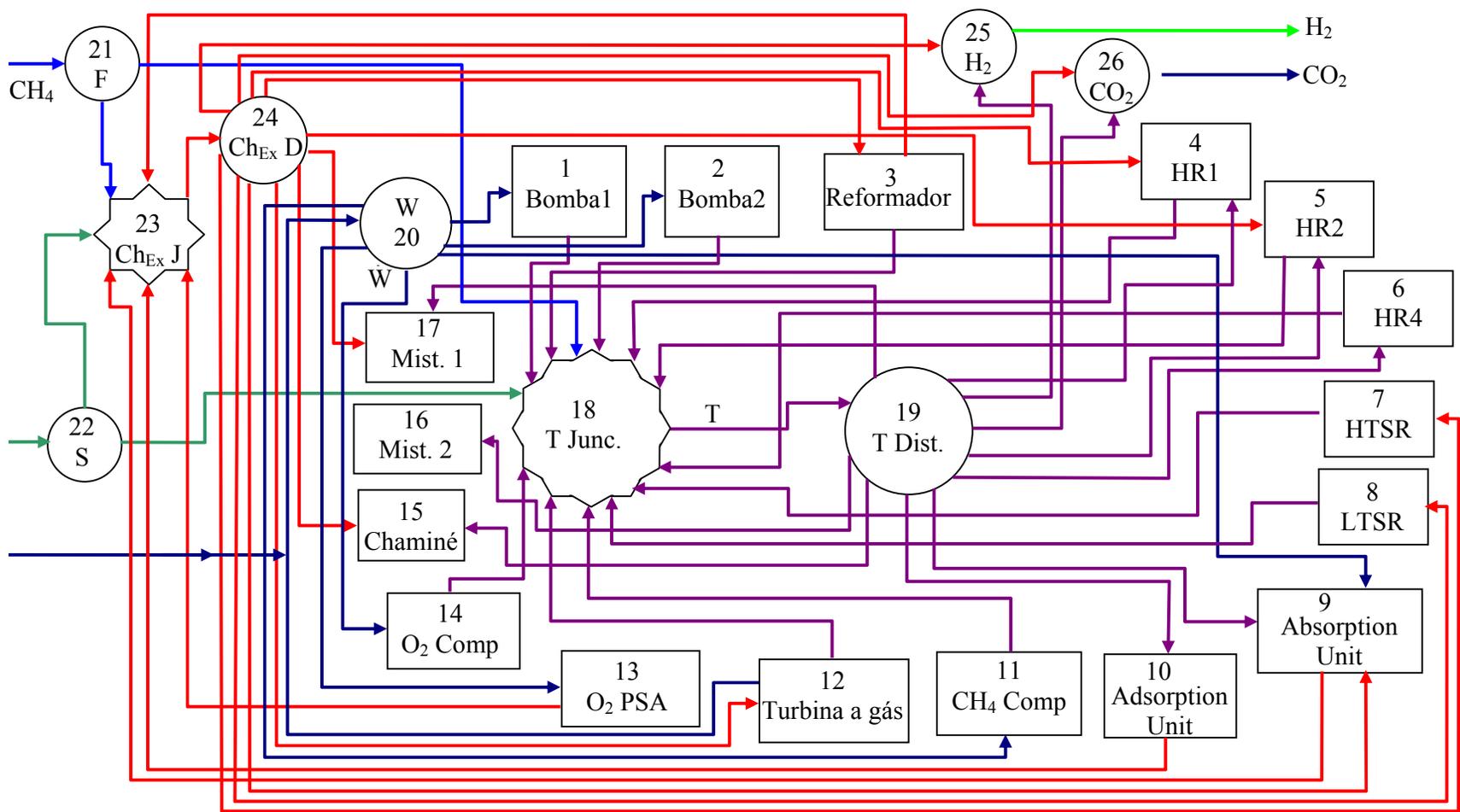


Figura 6.3 – Diagrama Funcional do processo de Reforma Autotérmica do Metano

Os fluxos no Diagrama Funcional são identificados por:

$$S = Ex_{0,H_2O} \quad (6.90)$$

$$SC = Ex_{Ch0,H_2O} \quad (6.91)$$

$$ST = Ex_{Ph0,H_2O} \quad (6.92)$$

$$F = Ex_{0,CH_4} \quad (6.93)$$

$$FC = Ex_{Ch0,CH_4} \quad (6.94)$$

$$FT = Ex_{Ph0,CH_4} \quad (6.95)$$

$$W1 = F_{Bomba,1} \quad (6.96)$$

$$IT = P_{Bomba1} \quad (6.97)$$

$$W2 = F_{Bomba,2} \quad (6.98)$$

$$IIT = P_{Bomba2} \quad (6.99)$$

$$C3 = F_{Ch,Ref} \quad (6.100)$$

$$IIIC = P_{Ch,Ref} \quad (6.101)$$

$$IIIT = P_{Ph,Ref} \quad (6.102)$$

$$T4 = F_{HR1} \quad (6.103)$$

$$IVT = P_{HR1} \quad (6.104)$$

$$T5 = F_{Ph,HR2} \quad (6.105)$$

$$C5 = F_{Ch,HR2} \quad (6.106)$$

$$VT = P_{HR2} \quad (6.107)$$

$$T6 = F_{HR4} \quad (6.108)$$

$$VIT = P_{HR4} \quad (6.109)$$

$$T7 = F_{HTSR} \quad (6.110)$$

$$VIIT = P_{HTSR} \quad (6.111)$$

$$T8 = F_{LTSR} \quad (6.112)$$

$$VIIT = P_{LTSR} \quad (6.113)$$

$$W9 = F_{\dot{W},Abs} \quad (6.114)$$

$$T9 = F_{Ph,Abs} \quad (6.115)$$

$$C9 = F_{Ch,Abs} \quad (6.116)$$

$$IXC = P_{Ch,Abs} \quad (6.117)$$

$$T10 = F_{Ads} \quad (6.118)$$

$$XC = P_{\text{Ads}} \quad (6.119)$$

$$T11 = F_{\text{CH}_4, \text{Comp}} \quad (6.120)$$

$$XIT = P_{\text{CH}_4, \text{Comp}} \quad (6.121)$$

$$W13 = F_{\text{O}_2, \text{Sep}} \quad (6.122)$$

$$\text{XIIC} = P_{\text{O}_2, \text{Sep}} \quad (6.123)$$

$$W14 = F_{\text{O}_2, \text{Comp}} \quad (6.124)$$

$$\text{XIVT} = P_{\text{O}_2, \text{Comp}} \quad (6.125)$$

$$T15 = \text{Ex}_{\text{Ph3, bg}} \quad (6.126)$$

$$C15 = \text{Ex}_{\text{Ch3, bg}} \quad (6.127)$$

$$T16 = F_{\text{Ph, Mix2}} \quad (6.128)$$

$$T17 = F_{\text{Ph, Mix1}} \quad (6.129)$$

$$C17 = F_{\text{Ch, Mix1}} \quad (6.130)$$

$$T = ST + FT + IT + IIT + IIIT + IVT + VT + VIT + VIIT + VIIIT + XIT + XIVT \quad (6.131)$$

$$\text{Ch} = \text{SC} + \text{FC} + \text{IIC} + \text{IXC} + \text{XC} + \text{XIIC} \quad (6.132)$$

Estabelecendo as hipóteses iniciais:

1) Fluxos de entrada têm o custo exerético unitário igual a unidade:

$$k_S = 1 \quad (6.133)$$

$$k_F = 1 \quad (6.134)$$

$$k_W = 1 \quad (6.135)$$

2) Correntes sem utilidade têm custo exerético unitário nulo:

$$k_{C15} = 0 \quad (6.136)$$

$$k_{C17} = 0 \quad (6.137)$$

$$k_{T15} = 0 \quad (6.138)$$

$$k_{T16} = 0 \quad (6.139)$$

$$k_{T17} = 0 \quad (6.140)$$

3) Correntes de divisão ou produto têm o mesmo custo exerético unitário

$$k_{SC} = k_{ST} \quad (6.141)$$

$$k_{FC} = k_{FT} \quad (6.142)$$

$$k_{W1} = k_{W2} = k_{W9} = k_{W11} = k_{W13} = k_{W14} \quad (6.143)$$

$$k_{T4} = k_{T5} = k_{T6} = k_{T9} = k_{T10} = k_{T25} = k_{T26} \quad (6.144)$$

$$k_{C3} = k_{C7} = k_{C8} = k_{C9} = k_{C25} = k_{C26} \quad (6.145)$$

$$k_{IIC} = k_{IIT} \quad (6.146)$$

Fazendo o balanço nos volumes de controle:

$$\text{Bomba 1} \quad E^*_{W1} = E^*_{IT} \quad (6.147)$$

$$\text{Bomba2} \quad E^*_{W2} = E^*_{IIT} \quad (6.148)$$

$$\text{Reformador} \quad E^*_{C3} = E^*_{IIIC} + E^*_{IIIT} \quad (6.149)$$

$$\text{HR1} \quad E^*_{T4} = E^*_{IVT} \quad (6.150)$$

$$\text{HR2} \quad E^*_{T5} = E^*_{VIT} \quad (6.151)$$

$$\text{HR4} \quad E^*_{T6} = E^*_{VIT} \quad (6.152)$$

$$\text{HTSR} \quad E^*_{C7} = E^*_{VIIT} \quad (6.153)$$

$$\text{LTSR} \quad E^*_{C8} = E^*_{VIIIIT} \quad (6.154)$$

$$\text{Unidade de Absorção} \quad E^*_{W9} + E^*_{T9} + E^*_{C9} = E^*_{IXC} \quad (6.155)$$

$$\text{Unidade de Adsorção} \quad E^*_{T10} = E^*_{XC} \quad (6.156)$$

$$\text{Compressor de CH}_4 \quad E^*_{W11} = E^*_{XIT} \quad (6.157)$$

$$\text{Produção de O}_2: \quad E^*_{W13} = E^*_{XIIC} \quad (6.158)$$

$$\text{Compressor de O}_2: \quad E^*_{W14} = E^*_{XIVT} \quad (6.159)$$

Com base nas definições, hipóteses iniciais e balanços feitos nos volumes de controle, podem ser calculados os custos exergeticos envolvidos na Análise Funcional, os resultados são mostrados nas tabelas 6.7, fluxos de entrada e saída; tabela 6.8, fluxos de exergia química e; tabela 6.9, fluxos de exergia física.

Tabela 6.7 – Custos exergeticos dos fluxos de entrada e saída

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
S	12,09	12,09	1	H ₂	8336	6565	1,27
F	8351	8351	1	CO ₂	291,5	202,2	1,442
W	265	265	1				

Tabela 6.8 – Custos exergeticos dos fluxos de exergia química

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
SC	12,09	12,09	1	C3	1752	1495,5	1,171
FC	8317	8317	1	C5	1624		1,171
IIIC	116,7	40,43	2,887	C7	120,8	103,2	1,171
IXC	2372	57,48	41,25	C8	13,18	11,25	1,171
XC	356,5	2,79	127,7	C9	7,534	6,43	1,171
XIIIC	56,98	12,63	4,51	C15	0	40,44	0
Ch	11230	8442	1,33	C17	0	62,02	0
				C25	7493	6398	1,171
				C26	220,3	188,1	1,171

Tabela 6.9 – Custos exergeticos dos fluxos de exergia física

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
ST	0	0,00	1	T	11245	2311,00	4,866
FT	34,37	34,37	1	T4	625,9	123,90	5,053
IT	0,5231	0,42	1,25	T5	7008	1524,00	5,053
IIT	1,277	1,07	1,19	T6	58,16	11,51	5,053
IIIT	1635	566,10	2,887	T9	2282	451,60	5,053
IVT	625,9	105,90	5,907	T10	356,5	70,54	5,053
VT	8632	1415,00	6,099	T15	0	3,96	0
VIT	58,16	4,124	14,1	T16	0	11,09	0
VIIIT	120,8	65,63	1,841	T17	0	70,61	0
VIIIT	13,18	4,02	3,273	T25	843,6	166,96	5,053
XIT	73,2	66,18	1,106	T26	71,18	14,09	5,053
XIVT	50,61	47,66	1,062				

Em relação à análise TEC o custo exergetico unitário do H₂ sofreu pequena variação para baixo, passando de 1,278 para 1,27. Enquanto que o custo exergetico unitário do CO₂ sofreu um aumento mais pronunciado, passando de 1,187 para 1,442.

Analisando os custos exergeticos unitarios das correntes de exergia quimica vê-se que houve valores significativamente altos, notadamente dos fluxos IXC, 41,25, e XC, 127,7. Da unidade de absorção saem duas correntes, uma de CO₂ e outra que é rica em H₂, 98%.

Separar o CO₂ trouxe um produto exergetico quimico de 57,48 kW, muito pequeno em comparação com os insumos desta unidade, que totalizaram 540,4 kW, com um custo exergetico de 1387 kW. O resfriador, que foi incluído na unidade de absorção também contribuiu para elevar o custo do produto, que é apenas quimico.

A exergia da corrente de CO₂, 202,2 kW, é pequena se comparada com a exergia da corrente 8, 8399 kW, que entra no volume de controle e também é pequena se comparada com a corrente 10, 8169 kW, que sai da unidade.

Na unidade de adsorção o acrescimo de exergia quimica, ao separar o H₂ foi pequena, visto que a corrente que entra já tem alta concentração de H₂, separar o H₂ significou um produto exergetico quimico de apenas 2,79 kW, frente a um insumo de 70,55 kW.

O pequeno produto exergetico das unidades de absorção e de adsorção confere a estas unidades uma característica tipicamente dissipativa, pois seus produtos exergeticos são pequenos.

Os fluxos de exergia fisica foram mais comportados. Salienta-se o fluxo VIT, que sai do trocador HR4 que tem alto custo exergetico unitario, $k = 14,1$, resultado de um custo exergetico pequeno, 58,16 kW, e um produto também pequeno, 4,124 kW.

6.5 Conclusões

Este capítulo estudou a Reforma Autotérmica do Metano tendo como base de simulação a Reforma a Vapor. A AtR mostrou-se exergeticamente mais eficiente do que a SMR por diminuir a irreversibilidade na câmara de combustão.

O consumo de energia elétrica aumentou significativamente do processo SMR para o AtR passando de 142,5 kW para 265 kW. Este aumento é devido principalmente à produção e compressão do O₂ que juntas consomem 107,6 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 absorvente 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 77,8%, ligeiramente superior ao SMR, 77%.

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.

A TEC apontou custos exergéticos unitários bem distribuídos ao longo das diversas correntes do processo, somente tendo valores mais altos no trocador de calor HR4, que troca calor com o ar que entra na câmara de combustão, e na unidade de produção de O₂.

A decomposição da exergia em Física e Química propiciou que a Análise Funcional pudesse tratar os fluxos de exergia química separados dos fluxos de exergia física. Este tratamento é capaz de identificar uma função exergética tipicamente química ou tipicamente física em cada volume de controle.

Este tratamento dado através da Análise Funcional fez com que dois fluxos de exergia química tivessem custos exergéticos unitários muito elevados, os fluxos produto das unidades de absorção, $k = 41,25$, e adsorção, $k = 127,7$. Estes valores atípicos foram atingidos porque o produto exergético foi muito pequeno em comparação ao insumo. Dada a função destas duas unidades é possível afirmar que existirá, necessariamente, um produto exergético químico, mas não é possível afirmar de antemão a magnitude deste produto, que dependerá da composição química das correntes que entram e saem das unidades.

Comparando os custos exergéticos da Análise Funcional com os da TEC nota-se que o custo exergético unitário do H₂ praticamente ficou estável, sofrendo uma discreta variação para baixo, ao passo que o custo exergético unitário do CO₂ teve aumento pronunciado. Este comportamento já era esperado por dois motivos. Primeiro é que sendo a exergia do H₂ muito superior à do CO₂ seu custo tende a ter menor variação. Segundo porque a Análise Funcional

trata o H_2 e CO_2 como produtos do processo. Seus custos exergéticos são definidos como uma média ponderada dos custos exergéticos químicos e físicos dos distribuidores de exergia física e química.

O desmembramento da exergia em física e química se justifica para avaliar equipamentos com funções distintas. Avaliando quantitativamente as parcelas física e química, vê-se que a química é muito superior. Mesmo assim, a avaliação dos equipamentos deve ser feita com base em sua função principal e, portanto, é necessário tratar detalhadamente cada um deles. Alguns equipamentos têm função física pronunciada, como é o caso dos trocadores de calor. Outros equipamentos têm função química preponderante, como o reformador.

7. COGERAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS

Esta seção introduz cogeração nos processos através da inserção de uma turbina a gás. Além de fazer a introdução da cogeração, também foram dados graus de liberdade para alguns parâmetros operacionais da planta e seu efeito sobre o processo foi avaliado, tanto com vistas à melhoria do desempenho exergetico e exergoeconômico, quanto com relação a maior produção de hidrogênio pela planta.

Dois sistemas de cogeração foram propostos para cada processo. O primeiro usa gás de síntese produzido pelo reformador, e o outro usa gás natural (metano), o mesmo que alimenta o processo. Os resultados são comparados com o caso base. Em ambos o gás exausto da turbina, que está em alta temperatura e contém grande quantidade de O_2 , é direcionado para a câmara de combustão do reformador. São ao todo quatro estudos: caso 1, SMR com turbina movida a gás natural (metano); caso 2, SMR com turbina movida a gás de síntese; caso 3, AtR com turbina movida a gás natural (metano) e; caso 4, AtR com turbina movida a gás de síntese.

Os parâmetros de processo apontados por estas simulações são válidos dentro dos limites teóricos aqui descritos. Como não foram feitos testes experimentais destes parâmetros sua aplicação necessita ser enquadrada nos limites operacionais dos equipamentos envolvidos, que podem diferir do que está aqui exposto.

A introdução do sistema de cogeração torna o processo capaz de produzir a energia elétrica de que necessita, resultando em maior confiabilidade na estabilidade do processo e do fornecimento de energia elétrica. Existe também a possibilidade de produzir mais energia do que a necessária e vender este excedente. Foi investigado o efeito que a geração de excedente de energia elétrica tem sobre o processo.

Foram feitas otimizações dos processos com dois objetivos básicos: máxima produção de hidrogênio; e a mínima geração de irreversibilidade, ambos os casos são analisados.

Os processos foram otimizados partindo-se do funcionamento descrito nas seções anteriores, sendo que algumas variáveis tiveram um grau de liberdade para variar dentro de uma faixa que engloba os valores anteriormente usados. As unidade de absorção e de adsorção foram mantidas funcionando como antes.

7.1 Processo SMR com Turbina Movida a Gás Natural

Inicialmente será proposta a cogeração no processo SMR através de uma turbina a gás operando com metano. A figura 7.1 ilustra o processo com a turbina acoplada.

As modificações no processo se dão nas entradas de ar e gás natural (metano), que passam a ser direcionados também para a turbina. Outra modificação é que os gases que saem da turbina são direcionados para a câmara de combustão do reformador.

A razão de compressão no compressor da turbina foi fixada em 15 vezes com eficiência isentrópica igual a 0,85. Os gases atingem 1400 K na câmara de combustão e se expandem na turbina até a pressão ambiente. A eficiência isentrópica da turbina é 0,9 e os gases saem da mesma a 524°C. A eficiência da turbina a gás funcionando em ciclo simples, sem aproveitamentos dos gases de exaustão, é de 36,4%.

7.1.1 Análise Exergética

Existem três entradas de metano: reformador, câmara de combustão do reformador e da turbina a gás. O balanço de exergia feito precisa contemplar a influência da turbina sobre o ciclo, portanto é necessário incluir algumas equações e modificar outras existentes:

Balanço no compressor de metano: a equação (5.2) é substituída por:

$$P = EX_{1,CH_4} - (EX_{0,CH_4} - EX_{1,F} - EX_{F,GT}) \quad (7.1)$$

O balanço de exergia no reformador também é modificado. A equação (5.15) passa a ser substituída por:

$$F = (EX_{1,F} + EX_{10} + EX_{E,GT} + EX_{2,Ar}) - EX_{1,bg} \quad (7.2)$$

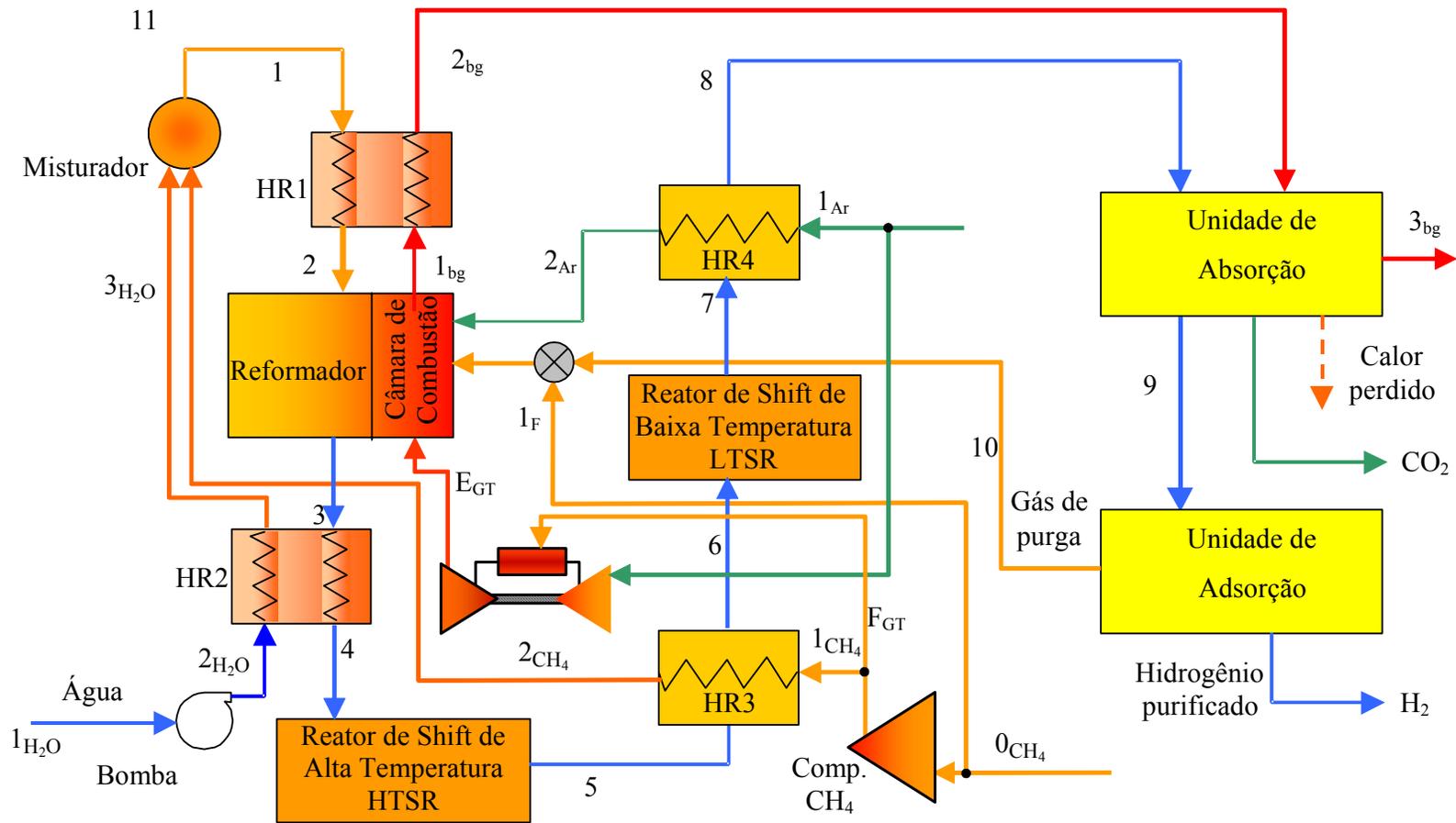


Figura 7.1 – Cogeração com turbina a gás no processo SMR.

Decompondo a exergia em física e química é necessário substituir as equações (5.17) e (5.18) pelas equações (7.3) e (7.4), respectivamente.

$$F_{Ch} = EX_{ch1,F} + EX_{ch2,Ar} + EX_{ch10} + EX_{chE,GT} - EX_{ch1,bg} \quad (7.3)$$

$$P_{Ph} = (EX_{ph3} - EX_{ph2}) + (EX_{ph1,bg} - (EX_{ph1,F} + EX_{ph2,Ar} + EX_{ph10} + EX_{phE,GT})) \quad (7.4)$$

Fazendo a análise da turbina a gás:

$$F = EX_{F,GT} - EX_{E,GT} \quad (7.5)$$

$$P_W = \dot{W}_{Prod} \quad (7.6)$$

$$F_{chGT} = EX_{chF,GT} - EX_{chE,GT} \quad (7.7)$$

$$P_{phGT} = EX_{phE,GT} - EX_{phF,GT} \quad (7.8)$$

É necessário refazer os cálculos da composição e das exergias dos fluxos a fim de determinar a nova distribuição de irreversibilidades no processo.

A seguir, a tabela 7.1 traz a composição molar dos fluxos após a introdução da cogeração.

Tabela 7.1 - Composição molar dos fluxos envolvidos na reforma e na reação de *Shift*

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
1	0,3333	–	–	–	0,6667	–	–
3	0,0230	0,1514	0,0348	0,5934	0,1974	–	–
5	0,0230	0,0170	0,1692	0,7277	0,0631	–	–
7	0,0230	0,0165	0,1697	0,7283	0,0625	–	–
9	0,0275	0,0198	0,0070	0,8710	0,0748	–	–
10	0,0963	0,0691	0,0245	0,5485	0,2617	–	–
bg	–	–	0,0673	–	0,2749	0,6476	0,0102

Comparando estes valores com os da tabela 5.2, percebe-se que houve pouca variação na composição molar dos fluxos. O fluxo que teve maior variação foi o fluxo de gases que saem da câmara de combustão do reformador. Este resultado já era esperado, já que os gases que saem da

turbina têm influência direta sobre a composição dos gases da câmara de combustão. Os fluxos posteriores à unidade de absorção também variaram suas composições.

A seguir a tabela 7.2 mostra as exergias dos novos fluxos e dos fluxos que sofreram alguma alteração após a introdução da turbina.

Tabela 7.2 – Novos valores de exergia a serem considerados no processo

Fluxo	Ex_{ph} (kW)	Ex_{ch} (kW)	Ex (kW)
1F	2,7	641,3	644,0
2,Ar	33,7	0,0	33,7
1bg	974,2	117,3	1091,0
2bg	462,9	117,3	580,2
3bg	10,0	117,3	127,3
8	376,3	9438,0	9815,0
9	288,5	9333,0	9621,0
10	0,1	2612,0	2612,0
CO ₂	10,4	155,6	166,0
F _{GT}	4,8	395,9	400,6
E _{GT}	5,6	6,6	12,2

Nota-se que a corrente de CO₂ teve um pequeno acréscimo de exergia, a de H₂ não. Este pequeno acréscimo de exergia deve-se ao aumento do fluxo de gases quentes que vai para a unidade de absorção, elevando a temperatura da solução absorvente para 70°C, seu limite.

Com base nos valores das exergias da tabela 7.2 e da tabela 5.3, para as correntes que não constam da tabela 7.2, podem ser calculadas as eficiências e as irreversibilidades dos volumes de controle, cujos valores estão na tabela 7.3.

Conforme esperado, o processo fica mais ineficiente com a introdução da turbina movida à gás natural. No caso base a eletricidade usada no processo foi admitida como um insumo, e não foram avaliados os custos de sua geração. Neste estudo, caso 1, a geração de irreversibilidade para produzir a eletricidade ficou a cargo do processo.

Analisando de um ponto de vista macro, a eletricidade da rede deveria ter um custo exergético unitário diferente de um. Porém, isto elevaria enormemente a complexidade da análise

pois o gás também deveria receber o mesmo tratamento. Uma alternativa seria analisar monetariamente.

A injeção de ar quente no reformador foi importante para reduzir a irreversibilidade deste equipamento, que passou de 1017 kW, no caso base, para 874 kW, causando impacto benéfico ao processo. A contribuição do reformador na geração total de irreversibilidade caiu significativamente, passando de 47,96% para 37,91%.

Caso os gases de exaustão da turbina fossem perdidos para a atmosfera, não tendo mais proveito para o processo, este resultado se reverteria numa piora geral da eficiência e aumento da geração de irreversibilidade. O processo teria sua eficiência reduzida de 0,7549 para 0,7493, e a irreversibilidade passaria de 2476kW para 2540kW.

Tabela 7.3 – Irreversibilidades e eficiências exergeticas dos volumes de controle para a cogeração (caso 1)

Volume de Controle	Irreversibilidade (kW)	Irreversibilidade (%)	ϵ	ζ
HR1	18,21	0,7897	0,9644	0,9982
HR2	212,5	9,214	0,739	0,9803
HR3	3,745	0,1624	0,3279	1,021
HR4	21,87	0,9482	0,6066	0,991
Compressor de CH ₄	7,332	0,3179	0,9044	–
Bomba	0,2037	0,008835	0,8501	–
Misturador	93,7	4,063	–	0,9896
Reformador	874,3	37,91	0,6044	0,7487
HTSR	80,83	3,505	0,473	0,9919
LTSR	3,609	0,1565	–	0,9996
Unidade de Absorção	548,8	23,79	0,08326	0,9476
Unidade de Adsorção	71,19	3,087	0,2072	0,9926
Chaminé	127,3	5,521	–	–
Turbina a Gás	242,6	10,52	0,3754	–
Processo	2306	100	–	0,7549

Vê-se também que a turbina tem importancia significativa no cômputo geral da irreversibilidade do processo, sendo responsável por 10,5% da irreversibilidade total.

A cogeração causou impacto negativo, com relação às eficiências, em alguns volumes de controle. Comparando a tabela 7.3 com a tabela 5.4 vê-se que o trocador HR1 piorou seu desempenho com a nova composição do gás que sai da câmara de combustão do reformador,

passou de 0,9693 para 0,9644, enquanto o HR4 passou de 0,6891 para 0,6066 devido ao menor fluxo de ar que passa através dele.

7.1.2 Teoria do Custo Exergético

Analisando a TEC para o processo SMR, a maioria das equações descritas no capítulo 5 é mantida. Porém as equações que interagem diretamente com o funcionamento da turbina a gás precisam ser alteradas ou introduzidas no conjunto.

Mantendo as mesmas hipóteses a nova formulação deve contemplar as seguintes equações:

A equação (5.38) deixa de existir, já que a energia elétrica passa a ser fornecida pela turbina que faz parte do processo.

O fluxo de entrada do metano é dividido em três correntes que têm o mesmo custo exergético unitário. Portanto semelhante à equação (5.45) é necessário escrever:

$$k_{0,CH_4} = k_{F,GT} \quad (7.9)$$

No volume de controle que representa a turbina a gás, entram ar e metano e saem gases de exaustão e energia elétrica. Como a corrente que entra não é a mesma que sai, o custo exergético unitário da corrente que sai foi igualado ao da energia elétrica:

$$k_W = k_{E,GT} \quad (7.10)$$

Os gases de exaustão da turbina são direcionados para a câmara de combustão do reformador. Portanto a equação (5.44) passa a ter a seguinte formulação:

$$k_{CC,In} = \frac{EX_{1F}^* + EX_{10}^* + EX_{2,Ar}^* + EX_{E,GT}^*}{EX_{1F} + EX_{10} + EX_{2,Ar} + EX_{E,GT}} \quad (7.11)$$

Fazendo o balanço de custos exergéticos para a turbina:

$$E_{F,GT}^* = E_{E,GT}^* + E_{W,Prod}^* \quad (7.12)$$

Como os gases da turbina são direcionados para o reformador, este é o único volume de controle que precisa ter o balanço de custos exergéticos alterado. Portanto a equação (5.57) precisa ser substituída por:

$$EX_3^* - EX_2^* = EX_F^* + EX_{10}^* + EX_{E,GT}^* + EX_{2,Ar}^* - EX_{1,bg}^* \quad (7.13)$$

O balanço global de custos exergéticos do processo passa a ser então:

$$E_{In}^* = E_{1,Ar}^* + E_{1,H_2O}^* + E_{0,CH_4}^* \quad (7.14)$$

$$E_{Out}^* = E_{CO_2}^* + E_{H_2}^* + E_{W,Exc}^* \quad (7.15)$$

Sendo

$$E_{W,Exc}^* = k_W \dot{W}_{Exc} \quad (7.16)$$

Onde \dot{W}_{Exc} é o excedente de energia elétrica produzido pela turbina.

Refazendo os cálculos de acordo com as novas considerações iniciais e novos balanços de custos, chega-se aos resultados da tabela 7.4.

Comparando com o ciclo sem cogeração, o custo exergético unitário do H_2 aumentou, passando de 1,301 para 1,327. O custo exergético unitário do CO_2 também aumentou, passando de 1,213 para 1,216. O aumento dos custos exergéticos unitários do H_2 e do CO_2 decorrem da menor eficiência do processo, que repercutiu em ambos.

O custo exergético unitário da energia elétrica ficou em 2,569, menor do que o custo que a turbina teria produzindo eletricidade em ciclo simples aberto. Caso os gases de exaustão não tivessem uso posterior, seu custo exergético unitário seria 2,79.

O custo exergético unitário da corrente de ar que sai do trocador de calor HR4 aumentou de 1,76 para 2,005 refletindo a diminuição da eficiência exergética deste volume de controle.

Tabela 7.4 – Custos exergeticos dos fluxos

Fluxo	Ex	k	E*
1_{H_2O}	18	1	18
2_{H_2O}	19,16	1,122	21,49
3_{H_2O}	620,7	1,616	1003
0_{CH_4}	9392	1	9392
1_{CH_4}	8818	1,013	8937
2_{CH_4}	8419	1,014	8537
1_F	644	1,013	652,7
F_{GT}	400,6	1,013	406,1
E_{GT}	12,23	2,569	31,41
1_{Ar}	0	1	0
2_{Ar}	33,72	2,005	67,59
1_{bg}	1091	1,262	1378
2_{bg}	580,2	1,262	732,2
3_{bg}	127,3	0	0
1	8946	1,066	9540
2	9439	1,079	10186
3	10775	1,206	12991
4	9961	1,206	12010
5	9880	1,216	12010
6	9874	1,216	12003
7	9871	1,216	12003
8	9815	1,216	11935
9	9621	1,314	12640
10	2612	1,314	3431
CO_2	166	1,216	201,9
H_2	6938	1,327	9208
\dot{W}	145,8	2,569	374,6

7.1.3 Análise Funcional

A Análise Funcional foi feita com base na análise da seção 5.4. O Diagrama Funcional do processo é o mesmo que foi descrito na Figura 5.3, lembrando que o fornecimento elétrico é

suprido totalmente pela turbina a gás (volume 12). Algumas adaptações no equacionamento são necessárias e estão descritas a seguir.

Os fluxos relacionados à turbina a gás vêm das equações (7.6), (7.7) e (7.8):

$$C12 = Ex_{chF,GT} - Ex_{chE,GT} \quad (7.17)$$

$$XIIT = Ex_{phE,GT} - Ex_{phF,GT} \quad (7.18)$$

$$XIIW = \dot{W}_{Process} + \dot{W}_{Exc} \quad (7.19)$$

A equação (5.108) deixa de existir, já que o custo da energia elétrica é determinado pelo balanço de custos na turbina.

Os fluxos insumo e produtos relacionados ao reformador passam a ser determinados pelas equações (7.3), (7.4) e (5.19):

As tabelas 7.5, 7.6 e 7.7 e 7.8 mostram os novos custos exergéticos do processo.

Os custos exergéticos unitários do H₂ e do CO₂ aumentaram com relação ao processo sem cogeração. O custo exergético unitário do H₂ passou de 1,297 para 1,324 e o do CO₂ passou de 1,341 para 1,371.

Verificou-se aqui a mesma tendência de mudança de custos em relação à TEC. O custo do H₂ diminuiu levemente, havendo um correspondente aumento do custo do CO₂. O custo exergético unitário do H₂ diminuiu de 1,327 para 1,324 e o custo exergético unitário do CO₂ aumentou de 1,216 para 1,371.

O custo exergético unitário da energia elétrica ficou maior. Este resultado deve-se ao fato do insumo da turbina, C12, sair do distribuidor de exergia química, portanto já tem custo exergético unitário igual a 1,284.

Tabela 7.5 – Fluxos de exergia entrando e saindo no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
S	18	18	1	H ₂	9183	6938	1,324
F	9392	9392	1	CO ₂	227,5	166	1,371

Tabela 7.6 – Fluxos de exergia química no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	K
SC	18	18	1	C2	4034	3142	1,284
FC	9354	9354	1	C7	196,9	153,4	1,284
IIC	2321	1305	1,779	C8	0	0,427	0
IXC	1650	49,84	33,1	C12	499,7	389,3	1,284
XC	240	18,6	12,9	C13	0	117,3	0
Ch	13583	10745	1,264	C14	0	47,34	0
				C22	8652	6740	1,284
				C23	199,8	155,6	1,284

Tabela 7.7 – Fluxos de exergia física no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
ST	0	0	1	T	5923	2273	2,606
FT	38,65	38,65	1	T3	1367	511,3	2,673
IT	4,63	1,155	4,008	T4	2176	814	2,673
IIT	1713	963	1,779	T5	14,89	5,571	2,673
IIIT	1367	493,1	2,771	T6	148,6	55,59	2,673
IVT	2176	601,5	3,617	T8	0	3,182	0
VT	14,89	1,827	0	T9	1419	530,8	2,673
VIT	148,6	33,72	4,406	T10	240	89,79	2,673
VIIIT	196,9	72,53	2,714	T13	0	10,07	0
XIT	261,3	69,35	3,767	T14	0	46,37	0
XIIIT	2,9	0,8512	3,407	T22	530,8	198,6	2,673
				T23	27,73	10,38	2,673

Tabela 7.8 – Fluxos de energia elétrica

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
W	496,8	145,8	3,407	W9	230,9	67,78	3,407
W1	4,63	1,359	3,407	W11	261,3	76,69	3,407

7.1.4 Geração de excedente de eletricidade para venda

A geração de eletricidade excedente para venda quando o sistema de cogeração é com turbina a gás movida a gás natural (metano) não compromete o desempenho do processo, já que o combustível da turbina vem de fora do ciclo. Os gases de exaustão da turbina, que são direcionados para dentro da câmara de combustão do reformador, têm impacto direto sobre o processo. Porém seu fluxo pode ser limitado tanto no reformador, para propiciar a queima adequada, quanto na unidade de absorção, para respeitar o limite de aquecimento da solução absorvente.

O custo exergético unitário da energia elétrica (TEC) é aproximadamente constante, 2,569. Ele independe da quantidade gerada pois seu insumo tem custo exergético unitário igual a 1, vem de fora do processo.

Definindo o excedente de eletricidade como:

$$\text{Exced} = \frac{(\dot{W}_{\text{Exc}})}{\dot{W}_{\text{Prod}}} \quad (7.20)$$

O valor de Exced foi limitado a 2, situação em que o processo produz 458,8 kW de potência.

A geração de excedente elétrico para venda traz aumento da irreversibilidade total do processo e diminuição da eficiência geral, ζ , conforme ilustra a figura 7.2. Este resultado já era esperado, pois a eficiência da turbina é inferior à do processo e aumentar a geração elétrica faz aumentar a participação da turbina na geração de irreversibilidade e eficiência.

Os custos exergéticos foram avaliados de acordo com a TEC e com a Análise Funcional. Estes custos unitário decresceram com o aumento do excedente de eletricidade. Este decréscimo está relacionado ao fato da energia elétrica ter alto custo exergético unitário, acima da média dos produtos. Portanto ao aumentar sua participação os custos do H₂ e do CO₂ diminuem.

As variações dos custos exergéticos unitários do H₂ e do CO₂ com o excesso são mostradas nas figuras 7.3 para a TEC e 7.4 para a Análise Funcional.

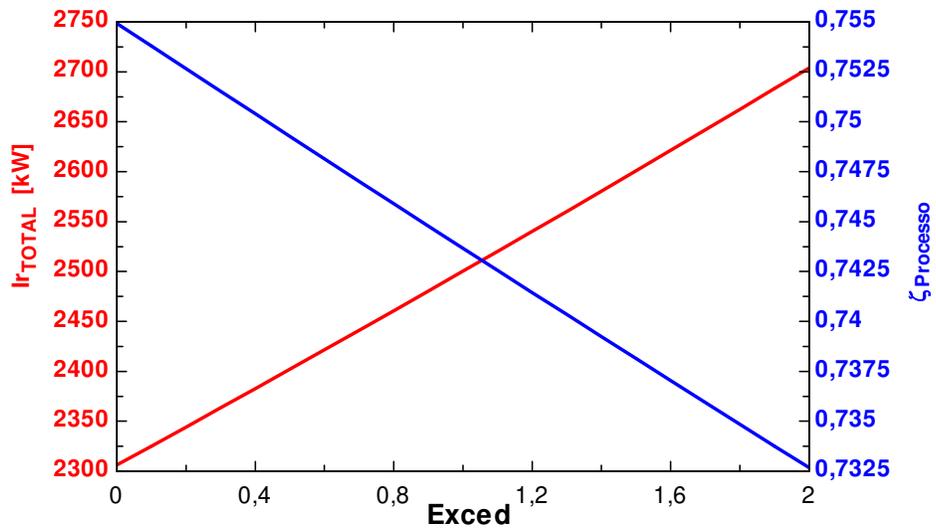


Figura 7.2 – Variação da irreversibilidade total do processo e da eficiência de acordo com o excesso de eletricidad gerada.

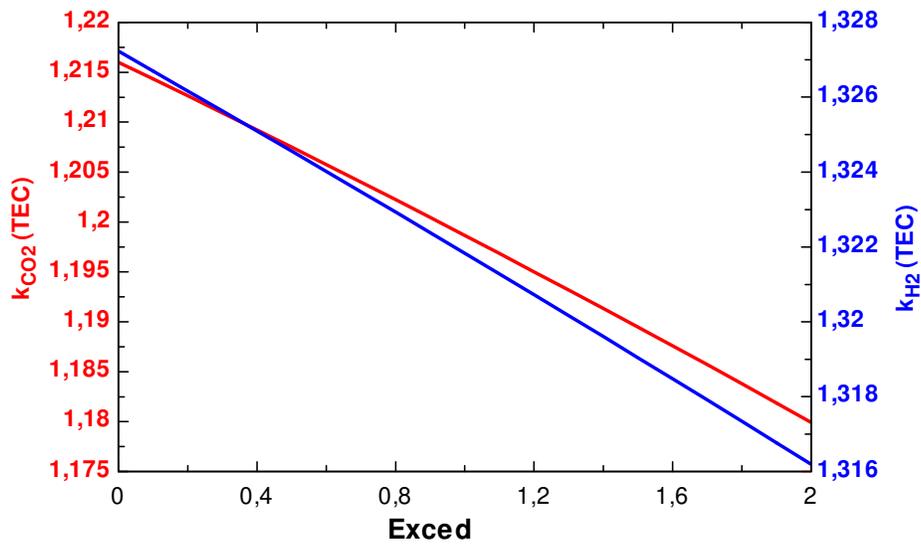


Figura 7.3 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO_2 e do H_2 de acordo com a TEC

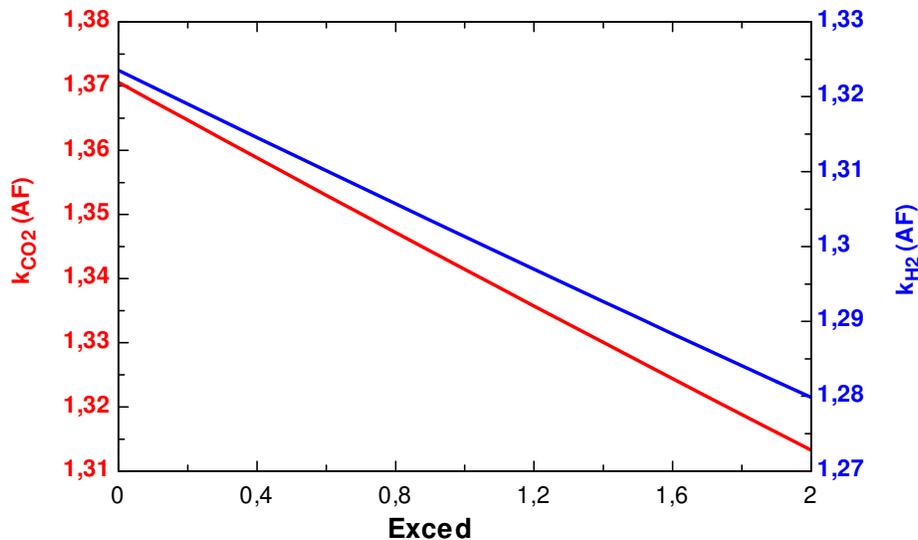


Figura 7.4 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO₂ e do H₂ de acordo com a Análise Funcional

7.1.5 Otimização do Processo

Foram feitas otimizações do processo com dois objetivos: mínima geração de irreversibilidade e máxima produção de hidrogênio. A geração de energia elétrica fixada na quantidade demandada pelo processo, não havendo excedentes. Foram empregadas as rotinas de otimização internas do EES^(R).

Três variáveis foram investigadas em busca do ótimo:

- Temperatura da reforma, podendo variar entre 900 °C e 1000 °C.
- Quantidade de vapor que entra no reformador, N_{1,H_2O} , podendo variar entre 0,02kmol/s e 0,03kmol/s, com estas proporções a relação H₂O : CH₄ variam de 2 a 3..
- Temperatura do gás de síntese na entrada do reator de *Shift* de alta. Foi dada a liberdade de variar entre 338 K, limite Pinch no Evaporador, e 500 K.

A reforma é a etapa principal do processo e a temperatura da reforma relaciona-se diretamente com a formação de H₂ no gás de síntese através do equilíbrio químico. O aumento desta temperatura favorece a formação de H₂, no entanto requer maior aporte de energia no reformador. A seguir a figura 7.5 mostra a variação da irreversibilidade total do processo e da

produção de H_2 com o aumento da temperatura da reforma (todos os demais parâmetros foram mantidos constantes).

A geração de irreversibilidade tem um mínimo em torno de $932^\circ C$. A razão deste mínimo é que o gás de purga, queimado no reformador, desempenha papel importante no fornecimento de calor para a reforma. Para temperaturas abaixo de $931,05^\circ C$ o reformador passa a funcionar queimando apenas o gás de purga, não necessitando de combustível suplementar, e a temperatura passa a ser controlada pelo excesso de ar. Este excesso de ar aumenta a geração de irreversibilidade do processo.

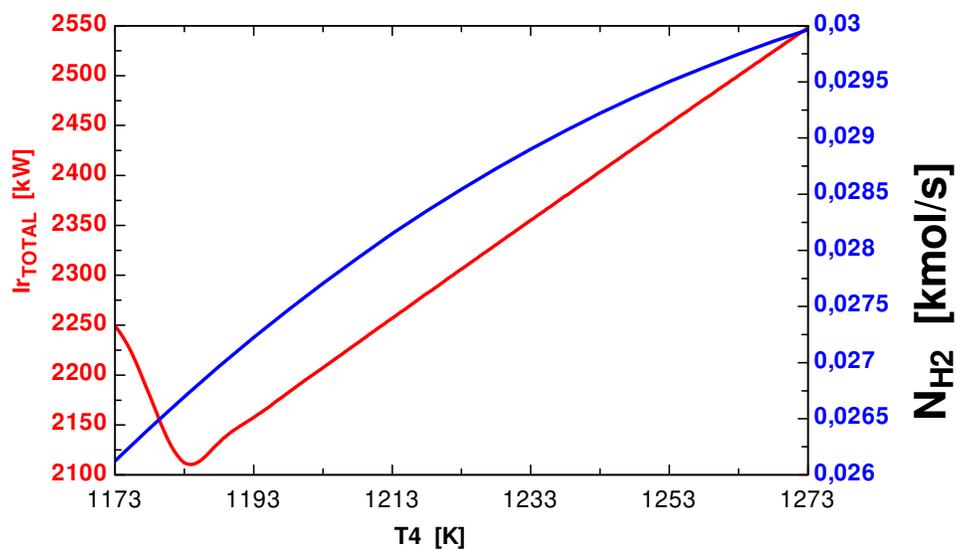


Figura 7.5 – Impacto da temperatura da reforma na geração de irreversibilidade e produção de H_2

O processo base estabeleceu a razão entre vapor e água em 2 : 1. Foi dada a liberdade de variar a quantidade de água de 2 : 1 até 3 : 1. A figura 7.6 mostra que a quantidade de H_2 produzida aumenta com a introdução de vapor neste intervalo, porém a irreversibilidade aumenta também fazendo aumentar os custos.

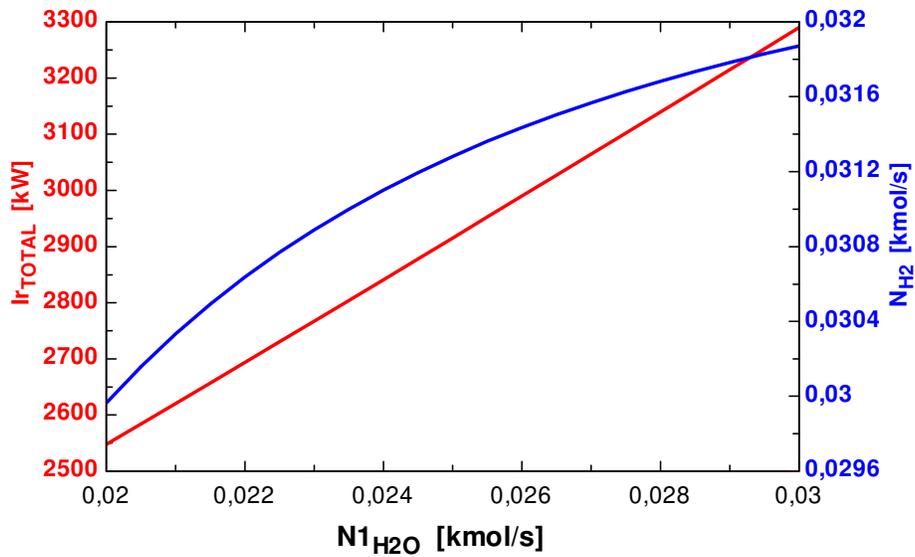


Figura 7.6 – Impacto da quantidade de vapor na geração de irreversibilidade e produção de H_2

A seguir a figura 7.7 ilustra o comportamento da irreversibilidade e da produção de H_2 quando esta temperatura varia.

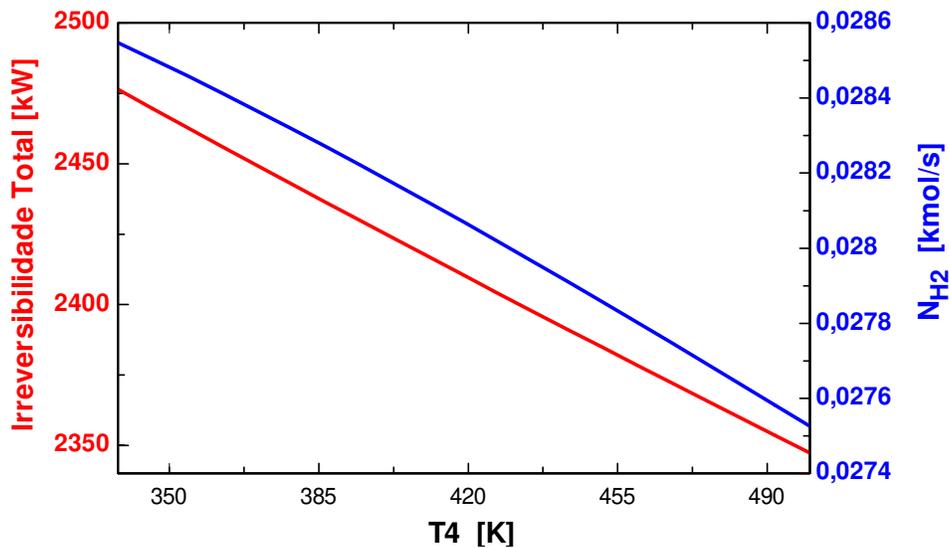


Figura 7.7 – Impacto da temperatura na entrada do reator de *Shift* na geração de irreversibilidade e produção de H_2

A temperatura do gás de síntese ao sair do trocador de calor HR2 é importante na produção de H₂, pois ela se relaciona diretamente com a temperatura de entrada no reator de *Shift*. Quanto mais baixa for a temperatura na entrada deste reator, mais hidrogênio é formado, porém maior será a irreversibilidade gerada.

O resultado da otimização destes parâmetros operacionais em busca do objetivo de maior produção de H₂ foi mínima temperatura na entrada dos reatores de *Shift*, T₄ = 65°C; máxima quantidade de vapor entrando no Reformador, relação H₂O : CH₄ igual a 3 : 1 e; máxima temperatura de Reforma; T₃ = 1000°C.

Com estes parâmetros operacionais o processo foi capaz de produzir 0,03187 kmol/s de H₂ gerando uma irreversibilidade total de 3290 kW. A eficiência do processo ficou em 70,7%.

A seguir, a tabela 7.9 traz a composição dos custos exergéticos unitários do processo tanto para a TEC quanto para a Análise Funcional.

Tabela 7.9 – Custos Exergéticos unitários para a máxima produção de H₂

Teoria do Custo Exergético		Análise Funcional	
H ₂	1,468	H ₂	1,413
CO ₂	1,267	CO ₂	1,468
\dot{W}	2,564	\dot{W}	3,625

O resultado da otimização em busca do objetivo de menor geração de irreversibilidade foi máxima temperatura na entrada dos reatores de *Shift*, T₄ = 500 K; mínima quantidade de vapor entrando no Reformador, relação H₂O : CH₄ igual a 2 : 1 e; temperatura de Reforma, T₃ = 932 °C.

Com estes parâmetros operacionais, o processo foi capaz de produzir 0,02682 kmol/s de H₂ gerando uma irreversibilidade total de 2096 kW. A eficiência do processo ficou em 76,07 %.

A seguir, a tabela 7.10 traz a composição dos custos exergéticos unitários do processo tanto para a TEC quanto para a Análise Funcional.

Tabela 7.10 – Custos Exergéticos unitários para a mínima geração de irreversibilidade

Teoria do Custo Exergético		Análise Funcional	
H ₂	1,342	H ₂	1,338
CO ₂	1,246	CO ₂	1,401
\dot{W}	2,53	\dot{W}	3,359

Nota-se que o custo exergético unitário do H₂ caiu ligeiramente na Análise Funcional em relação à TEC, o custo exergético unitário do CO₂ sofreu um aumento um pouco maior. Já o custo exergético da energia elétrica aumentou mais significativamente.

O sentido da otimização fez a eficiência do processo variar entre 70,7 e 76,07, enquanto a quantidade de H₂ produzido variou entre 0,03187 kmol/s e 0,02682 kmol/s. A quantidade de H₂ produzido é mais sensível às mudanças dos parâmetros da otimização do que a eficiência do processo.

7.2 Processo SMR com Turbina movida a Gás de Síntese

O processo funcionando com a turbina a gás de síntese fica ligeiramente diferente do caso anterior. Em relação ao caso base, a entrada de gás natural no processo é mantida, enquanto no caso anterior foi aumentada para alimentar a turbina a gás. Portanto a geração total de irreversibilidade não serve como forma adequada de comparar as duas possibilidades de cogeração, já que as entradas materiais são diferentes. A comparação deve ser feita através dos custos exergéticos e da eficiência do processo. A seguir a figura 7.8 ilustra esquematicamente o processo com a turbina.

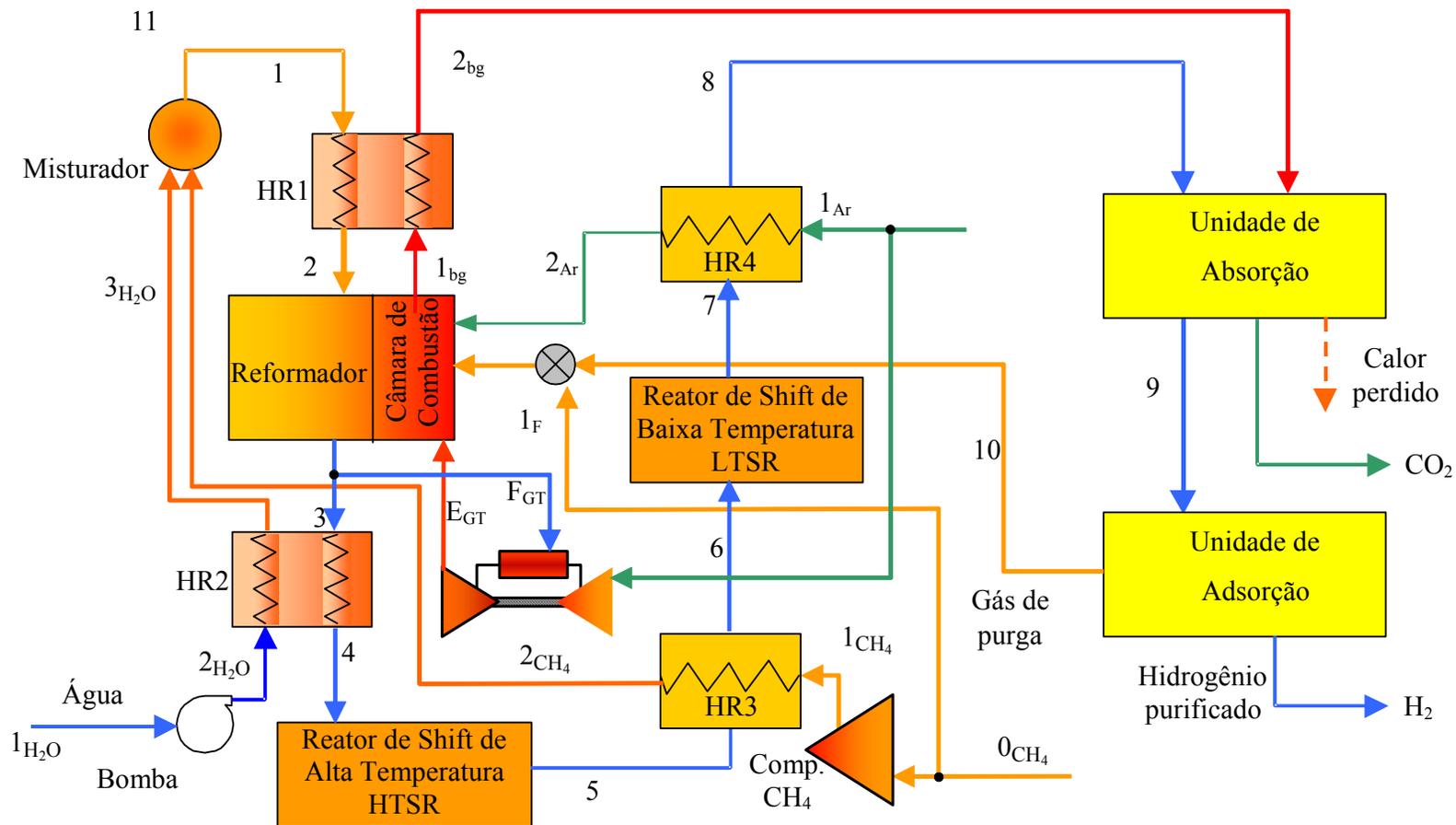


Figura 7.8 – Processo SMR com cogeração usando turbina movida a gás de síntese.

A turbina usada é semelhante à do caso anterior, tendo as mesmas características de razão de compressão e eficiências isentrópicas do compressor e da turbina. A única diferença entre elas é a possibilidade que esta tem de funcionar com o gás de síntese.

7.2.1 Análise Exergética

Como no caso base, há duas entradas de metano no processo: reforma e câmara de combustão. É necessário fazer algumas adaptações no equacionamento da análise exergética, sobretudo nos equipamentos diretamente influenciados pela presença da turbina.

O balanço de exergia no Reformador muda. A equação (5.15) passa a ser escrita como a (7.2), as equações (7.3) e (7.4) também são aplicadas a este caso e substituem as equações (5.17) e (5.18), respectivamente, quando a exergia é decomposta em física e química.

Analisando a turbina, o insumo e o produto passam a ser contabilizados de acordo com as equações (7.5) e (7.6). Decompondo a exergia em física e química a turbina passa a ter um insumo físico e outro químico que podem ser escritos como:

$$F_{ph} = EX_{phF,GT} - EX_{phE,GT} \quad (7.21)$$

$$F_{ch} = EX_{chF,GT} - EX_{chE,GT} \quad (7.22)$$

O gás de síntese que alimenta a turbina tem as exergias física e química maiores do que as exergias do gás de exaustão, portanto não há produto físico, como no caso anterior, nem químico, pois o fluxo líquido de exergia física e química é no sentido da turbina. O único produto da turbina é a energia elétrica.

Refazendo os cálculos de composição química ao longo do processo pode-se escrever a tabela 7.11.

Comparando estes resultados com os do caso anterior, chega-se à conclusão que as composições molares do gás de síntese praticamente não variam. Houve variação apenas na composição do gás que sai da câmara de combustão.

Tabela 7.11 - Composição molar dos fluxos envolvidos na reforma e na reação de *Shift*

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂	O ₂
1	0,3333	–	–	–	0,6667	–	–
3	0,0231	0,1513	0,0348	0,5932	0,1976	–	–
5	0,0231	0,0170	0,1691	0,7275	0,0632	–	–
7	0,0231	0,0164	0,1697	0,7281	0,0627	–	–
9	0,0276	0,0196	0,0080	0,8699	0,0749	–	–
10	0,0963	0,0685	0,0278	0,5462	0,2612	–	–
bg	–	–	0,0668	–	0,2846	0,6383	0,0103

Com base na composição molar são recalculados os valores das exergias em cada um dos fluxos do processo. O desvio de parte do gás de síntese que sai do reformador para alimentar a turbina provoca mudança nas trocas de calor ocorridas, portanto as temperaturas variam. Recalculando os valores de exergia em cada um dos fluxos pode-se escrever a tabela 7.12 que traz os valores de exergia dos fluxos.

Percebe-se com base nestes valores que o desvio de parte do gás de síntese traz impacto sobre todo o ciclo, modificando os valores de exergia dos fluxos que são posteriores ao reformador.

Chama atenção a temperatura da corrente de vapor que é misturada ao metano. Esta corrente tem a temperatura diminuída porque a capacidade de aquecimento do HR2 diminuiu.

Os valores de exergia da corrente de gases que saem da câmara de combustão do reformador também foram modificados. Aumentou em relação ao caso base, porém foi inferior ao caso 1.

O fluxo de metano que entra para ser queimado na câmara de combustão do reformador diminuiu ligeiramente, passando de $8,539 \times 10^{-4}$ kmol/s para $8,457 \times 10^{-4}$ kmol/s.

Tabela 7.12 – Novos valores de exergia, temperatura e vazão a serem considerados no processo

Fluxo	T (K)	Vazão (kmol/s)	Ex _{ph} (kW)	Ex _{ch} (kW)	Ex (kW)
1 _{H₂O}	298,2	0,0	0,0	18,0	18,0
2 _{H₂O}	298,3	0,0	1,2	18,0	19,2
3 _{H₂O}	961,2	0,0	570,8	18,0	588,8
0 _{CH₄}	298,2	0,0	37,3	9020,0	9057,0
1 _{CH₄}	480,2	0,0	100,6	8317,0	8417,0
2 _{CH₄}	490,5	0,0	102,4	8317,0	8419,0
1F	298,2	0,0	2,9	703,3	706,2
F _{GT}	1223,0	0,0	39,3	310,7	349,1
E _{GT}	798,3	0,0	2,1	6,0	8,1
1ar	298,2	0,0	0,0	0,0	0,0
2ar	488,1	0,0	33,8	0,0	33,8
1bg	1273,0	0,0	952,4	117,1	1070,0
2bg	863,4	0,0	411,9	117,1	529,0
3bg	364,2	0,0	9,8	117,1	127,0
1	771,6	0,0	630,6	8287,0	8918,0
2		0,0	1152,0	8287,0	9439,0
3		0,0	1183,0	9592,0	10774,0
4	338,3	0,0	357,0	9281,0	9638,0
5	510,5	0,0	427,2	9132,0	9560,0
6	507,4	0,0	421,7	9132,0	9554,0
7	508,1	0,0	418,7	9132,0	9551,0
8	408,1	0,0	363,5	9132,0	9496,0
9	313,0	0,0	283,2	9030,0	9313,0
10	313,0	0,0	0,1	2530,0	2530,0
CO ₂	458,7	0,0	10,0	149,8	159,8
H ₂	313,0	0,0	194,8	6518,0	6713,0

Com base nos valores da tabela 7.12 podem ser calculadas as eficiências e as irreversibilidades dos volumes de controle, cujos valores estão na tabela 7.13.

De acordo com os valores expostos na tabela 7.13, nota-se que houve pequena flutuação na irreversibilidade relativa dos trocadores de calor. Suas eficiências também tiveram pequenas variações em relação ao caso 1.

Tabela 7.13 – Irreversibilidades e eficiências exergeticas dos volumes de controle para a cogeração (caso 1)

Volume de Controle	Irreversibilidade (kW)	Irreversibilidade (%)	ε	ζ
HR1	19,08	0,8664	0,9647	0,9981
HR2	217,9	9,897	0,7233	0,9475
HR3	3,626	0,1647	0,3342	0,9996
HR4	21,38	0,9708	0,6122	0,9907
Compressor de CH ₄	6,998	0,3178	0,9044	–
Bomba	0,2037	0,009252	0,8501	–
Misturador	89,95	4,085	–	0,99
Reformador	873,2	39,65	0,6046	0,7483
HTSR	78,19	3,551	0,4729	0,9919
LTSR	3,492	0,1586	–	0,9996
Unidade de Absorção	491,7	22,33	0,08852	0,9513
Unidade de Adsorção	70,15	3,186	0,2055	0,9925
Chaminé	127	5,766	–	–
Turbina a Gás	199,3	9,051	0,4154	–
Processo	2202	100	–	0,7573

A irreversibilidade relativa do Reformador diminuiu sua participação relativa no processo, passando de 47,96% para 39,65%, suas eficiências de primeira e segunda leis aumentaram em relação aos valores anteriores, a eficiência de primeira lei passou de 0,7393 para 0,7483 e a de segunda lei passou de 0,5678 para 0,6046. Se os gases que saem da turbina forem desviados da câmara de combustão do reformador, a geração de irreversibilidade do mesmo passaria dos atuais 873 kW para 1029 kW.

A exergia dissipada pela chaminé aumentou, passando de 110,7 kW para 127 kW. Também aumentou, levemente, sua participação porcentual.

Importante observar o aumento de eficiência da turbina a gás que passou de 37,54%, no caso 1, para 41,54%. Sua irreversibilidade diminuiu de 236,8 kW para 197 kW, sendo responsável por 8,3% da irreversibilidade do processo.

7.2.2 Teoria do Custo Exergético

A aplicação da TEC para o caso 2 conserva a maioria das equações empregadas no caso 1. Contudo, como a posição e a alimentação da turbina foram mudadas, algumas equações precisam ser modificadas. Estas mudanças estão comentadas sempre em relação ao caso base.

Conforme hipóteses adotadas no Capítulo 5, a equação (5.38) desaparece pois a energia elétrica passa a ser fornecida pelo próprio processo.

Em relação à câmara de combustão do reformador, o custo exergético unitário global que entra será dado pela equação (7.11).

Adotou-se a mesma hipótese de caixa preta, para a turbina, que foi adotada no caso anterior. Portanto a equação (7.10), válida para o caso 1 também é válida para este. A fim de comparar com o caso anterior, adotou-se, para a turbina, as mesmas relações de compressão e eficiências isentrópicas.

A turbina recebe parte do gás de síntese como insumo, portanto o custo exergético unitário deste gás é igual ao custo exergético do fluxo 3, que também é o mesmo do fluxo

$$k_{F,GT} = k_3 \quad (7.23)$$

O balanço de custos na turbina obedece a equação (7.12).

O balanço de custos da turbina segue a equação (7.13) válida para o caso 1, que também vale para este caso.

Muda também o balanço de custos do trocador de calor HR2. Como parte do fluxo de gás de síntese é desviado para a turbina o custo deste fluxo deve ser abatido da entrada deste volume de controle:

$$\left(E_3^* - E_{F,GT}^* \right) - E_4^* = E_{3,H_2O}^* - E_{2,H_2O}^* \quad (7.24)$$

O balanço global de custos exergéticos segue as equações (7.14) a (7.16), conforme caso 1.

Refazendo os cálculos de custos de acordo com as hipóteses expostas chega-se aos novos valores expostos na tabela 7.14.

Tabela 7.14 – Valores de custos exergeticos para o processo SMR funcionando com cogeraçao movida a gás de síntese.

Fluxo	Ex	k	E*
1_{H_2O}	0,0	1,0	18,0
2_{H_2O}	1,2	1,1	21,8
3_{H_2O}	570,8	1,6	970,6
0_{CH_4}	37,3	1,0	9057,0
1_{CH_4}	100,6	1,0	8556,0
2_{CH_4}	102,4	1,0	8563,0
1_F	2,9	1,0	706,2
F_{GT}	349,1	1,2	420,5
E_{GT}	8,1	2,8	22,8
1_{Ar}	0,0	1,0	0,0
2_{Ar}	33,8	2,0	67,0
1_{bg}	952,4	1,3	1340,0
2_{bg}	411,9	1,3	663,0
3_{bg}	9,8	0,0	0,0
1	630,6	1,1	9534,0
2	1152,0	1,1	10211,0
3	1183,0	1,2	12979,0
4	357,0	1,2	11610,0
5	427,2	1,2	11610,0
6	421,7	1,2	11603,0
7	418,7	1,2	11603,0
8	363,5	1,2	11536,0
9	283,2	1,3	12193,0
10	0,1	1,3	3312,0
CO_2	10,0	1,2	194,1
H_2	194,8	1,3	8881,0
\dot{W}	141,6	2,8	397,7

A tabela 7.14 mostra que o custo exergetico unitario do H_2 , 1,323, ficou praticamente igual ao caso 1, 1,327. O mesmo se verificando com o custo exergetico do CO_2 , 1,215, caso 2, contra 1,216, caso 1.

Tanto o custo exergético do H₂ quanto do CO₂ aumentaram em relação ao caso base, refletindo o custo da geração de eletricidade que foi internalizado no processo. No caso base este custo não foi internalizado e o custo exergético da eletricidade, vindo de fora, foi adotado igual a 1.

O custo exergético da potência foi de 2,808, aumentou em relação ao caso 1, 2,569, refletindo o aumento do custo exergético unitário da alimentação da turbina. Este é um custo interno ao processo, já que não há a geração de excedentes.

Os demais fluxos tiveram seus custos exergéticos unitários variando um pouco para mais do que o caso base.

7.2.3 Análise Funcional

A aplicação da Análise Funcional do caso 2 foi feita com base na da seção 5.4. Houve necessidade de mudar algumas equações.

A maior mudança na análise funcional para o caso 2 se dá por causa da turbina movida a gás de síntese. No caso 1 esta turbina consome exergia química líquida e produz eletricidade e exergia física líquida. Neste caso, a turbina consome gás de síntese em alta pressão e temperatura de tal forma que a turbina a gás é um consumidor líquido de exergia física. No Diagrama Funcional o fluxo XIIT, partindo da turbina a gás, deixa de existir e outro fluxo T12, partindo do distribuidor de exergia física e com destino à turbina a gás, aparece.

Os fluxos relacionados à turbina a gás estão representados pelas equações (7.17), (7.19) e:

$$T12 = EX_{phF,GT} - EX_{phE,GT} \quad (7.25)$$

A equação (5.108) deixa de existir também neste caso,

O Diagrama Funcional com esta mudança relacionada à turbina está representado na figura 7.9.

Refazendo os cálculos dos custos exergético chega-se às tabelas 7.15 a 7.18.

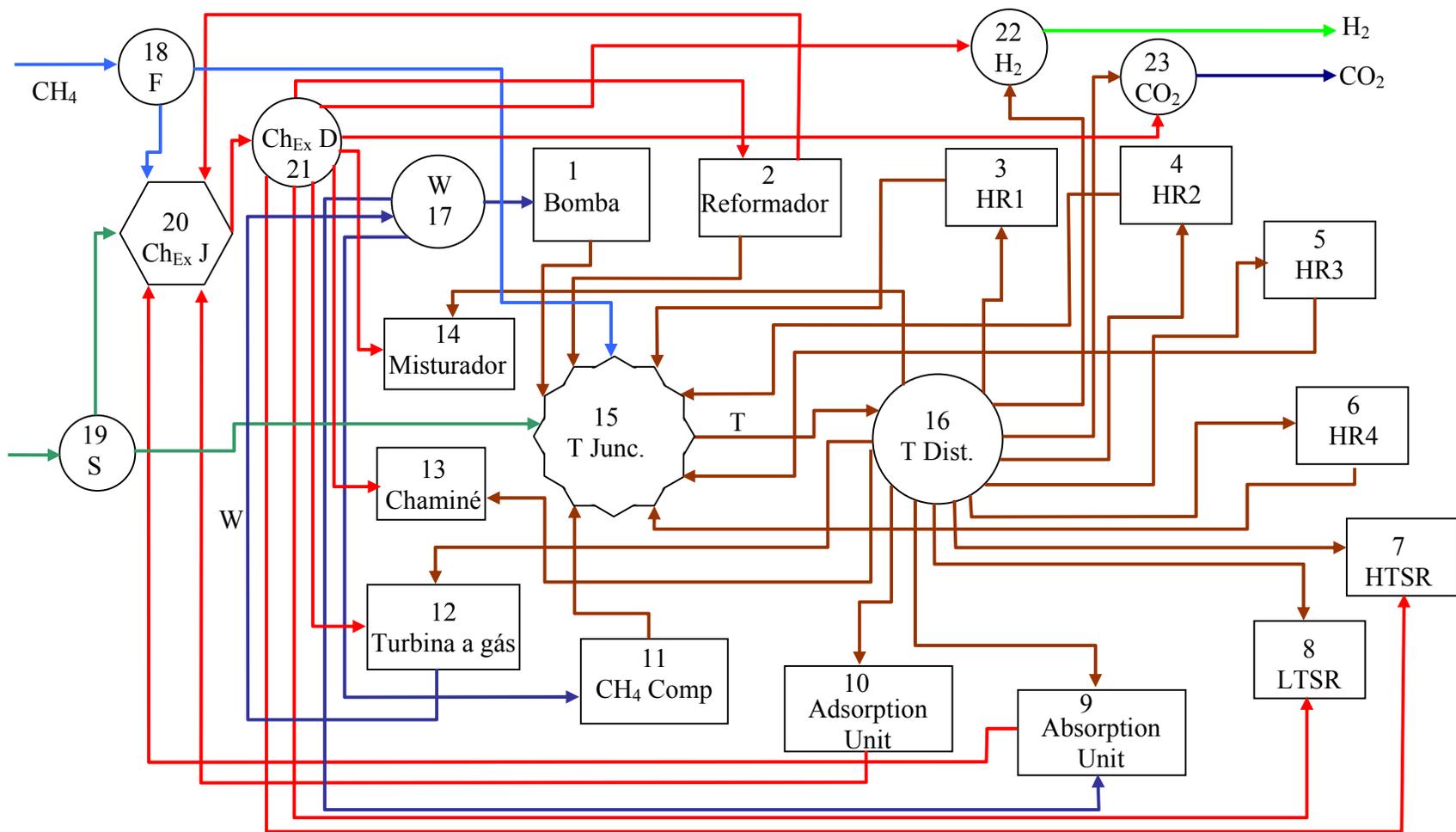


Figura 7.9 – Diagrama Funcional do processo SMR com a turbina movida a gás de síntese

Tabela 7.15 – Fluxos de exergia entrando e saindo no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
S	18	18	1	H ₂	8857	6713	1,319
F	9057	9057	1	CO ₂	218,4	159,8	1,367

Tabela 7.16 – Fluxos de exergia química no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
SC	18	18	1	C2	3991	3122	1,278
FC	9020	9020	1	C7	189,6	148,3	1,278
IIC	2315	1304	1,775	C8	0	0,4247	0
IXC	1503	47,75	31,48	C12	389,5	304,7	1,278
XC	237,8	18,14	13,11	C13	0	117,1	0
Ch	13093	10408	1,258	C14	0	47,34	0
				C22	8332	6518	1,278
				C23	191,5	149,8	1,278

Tabela 7.17 – Fluxos de exergia física no Diagrama Funcional

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
ST	0	0	1	T3	1456	540,6	2,693
FT	37,27	37,27	1	T4	2121	787,6	2,693
IT	4,673	1,155	4,045	T5	14,67	5,446	2,693
IIT	1676	944,4	1,775	T6	148,5	55,13	2,693
IIIT	1456	521,5	2,792	T8	0	3,067	0
IVT	2121	569,7	3,724	T9	1272	472,3	2,693
VT	14,67	1,82	8,06	T10	237,8	88,3	2,693
VIT	148,5	33,75	4,4	T12	97,58	313	2,693
VIIT	189,6	70,15	2,703	T13	0	9,838	0
XIT	251,7	66,2	3,802	T14	0	40,79	0
T	5900	2243	2,63	T22	524,8	194,8	2,693
				T23	26,9	9,987	2,693

Tabela 7.18 – Fluxos de energia elétrica

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
W	487,1	141,6	3,439	W9	230,7	67,08	3,439
W1	4,673	1,359	3,439	W11	251,7	73,2	3,439

Comparando os resultados com os do caso 1, nota-se que o custo exergético do H₂ praticamente não variou, passando de 1,323 para 1,319. A mudança foi mais pronunciada no do CO₂ que passou de 1,215 para 1,367. Sendo a exergia do H₂ muito maior do que a do CO₂ ela é mandatória na distribuição dos custos e, por isto, varia menos.

Nota-se que persistem os elevados custos exergéticos unitários dos produtos da absorção, 31,48, e da adsorção, 13,11, pelos motivos já comentados.

Chama atenção o custo exergético unitário do produto do trocador HR3, 8,06. Neste trocador ocorre pouca transferência de calor, portanto embora tenha um custo exergético unitário elevado seu custo total é pequeno, 14,67. Efeito semelhante ocorre com o trocador HR4, cujo custo exergético unitário de seu produto é 4,4.

O elevado custo exergético unitário da bomba, 4,045, deve-se ao custo eletricidade. Sua contribuição no custo exergético total também é pequena, 4,673 kW.

7.2.4 Geração de Excedente para venda

A geração excedente de energia elétrica pelo processo requer necessariamente que parte do gás de purga seja destinado para mover a turbina. A turbina tem o funcionamento menos eficiente do que o processo. Portanto, a introdução de uma turbina gerando energia elétrica excedente provoca aumento do custo total e da irreversibilidade gerada no processo.

Foi admitido um sistema de cogeração em que a capacidade de geração fosse até três vezes a necessidade do processo.

A irreversibilidade do processo aumenta enquanto a eficiência cai. Este efeito é devido ao aumento da influência da turbina no desempenho do processo. A figura 7.10 ilustra a variação da irreversibilidade e da eficiência do processo à medida que o excedente de energia elétrica aumenta.

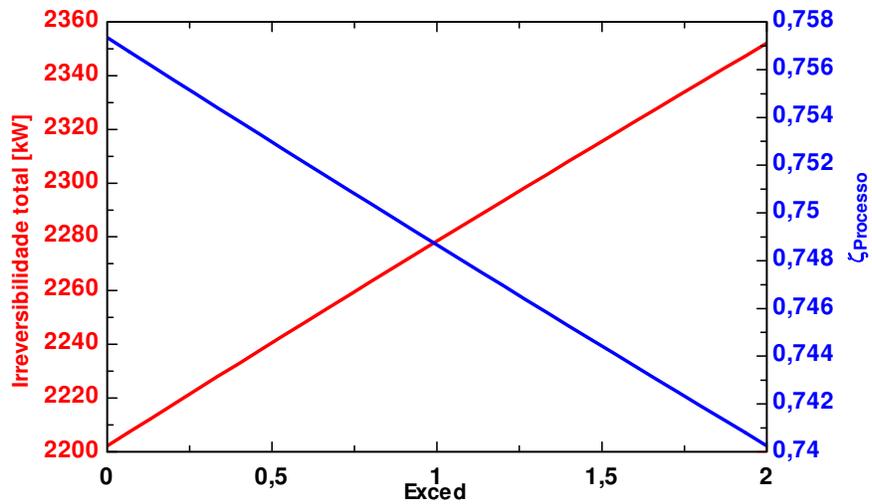


Figura 7.10 – Variação da irreversibilidade total do processo e da eficiência de acordo com o excesso de eletricidade gerada.

O aumento de excedente elétrico provoca a diminuição dos custos exergéticos unitários do H₂ e do CO₂ tanto avaliados com a TEC quanto com a Análise Funcional. Este efeito pode ser visto nas figuras 7.11 e 7.12.

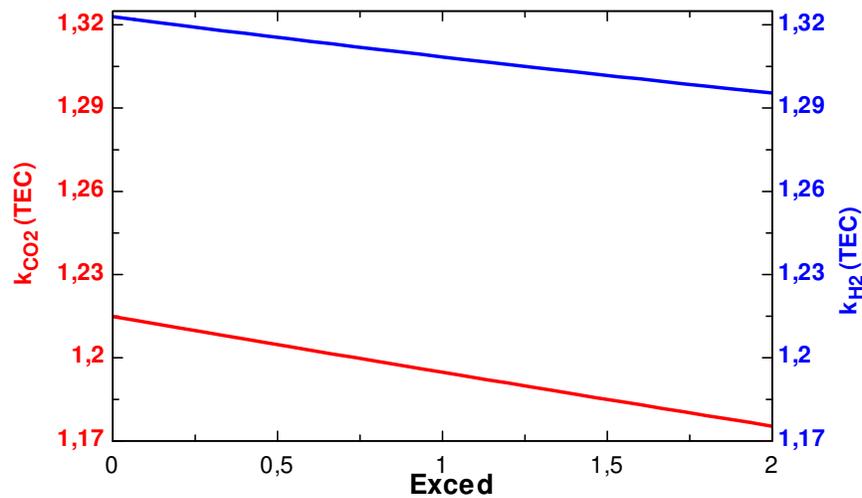


Figura 7.11 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO₂ e do H₂ de acordo com a TEC

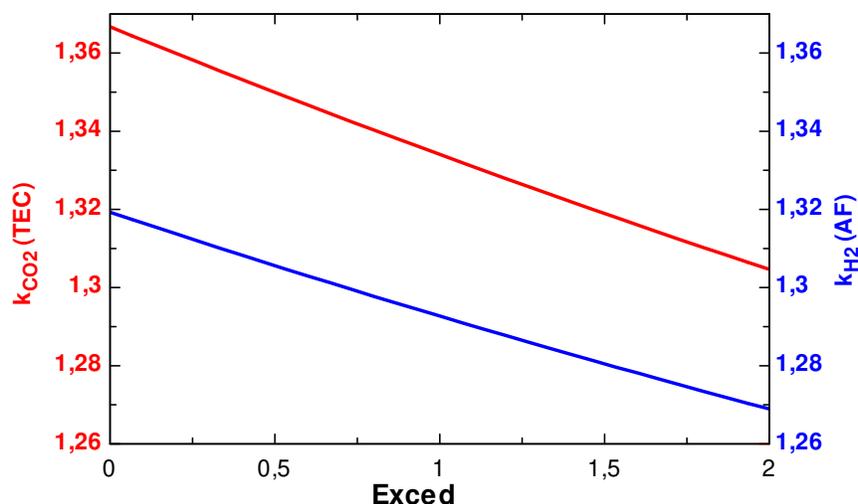


Figura 7.12 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO₂ e do H₂ de acordo com a Análise Funcional

O custo exergético unitário da potência gerada também decresce com o aumento do excedente de energia elétrica. Este decréscimo não é proporcional ao aumento da geração excedente. A seguir a figura 7.13 ilustra a variação do custo exergético unitário da potência avaliado tanto com a TEC quanto com a Análise Funcional.

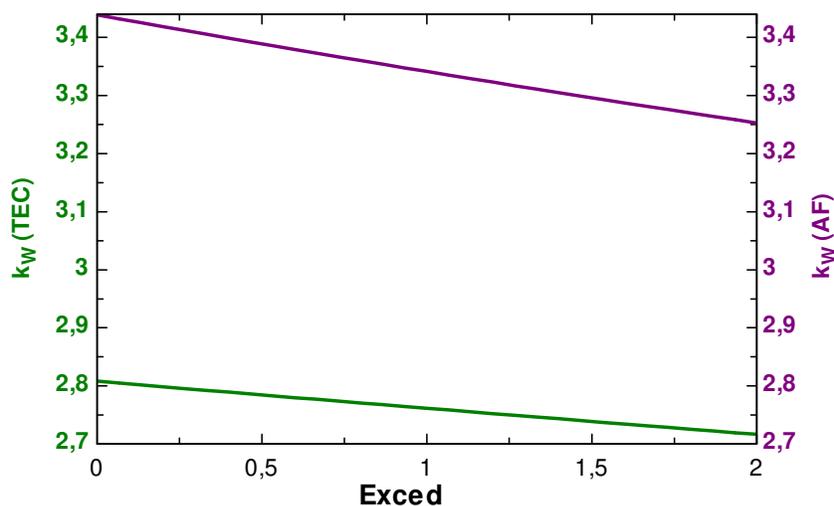


Figura 7.13 – Variação dos custos exergéticos unitários da potência gerada quando varia o excedente de energia elétrica produzida

7.2.5 Otimização do Processo

A otimização do processo foi feita com os mesmos objetivos da seção 7.1.5: mínima geração de irreversibilidade e; máxima produção de hidrogênio. Em busca do ótimo, foram mantidas as mesmas variáveis investigadas e também as mesmas faixas de variação:

- Temperatura da reforma, podendo variar entre 900 °C e 1000 °C.
- Quantidade de vapor que entra no reformador, N_{1,H_2O} , variando entre 0,02 e 0,03, com estas proporções a relação $H_2O : CH_4$ variam de 2 a 3..
- Temperatura do gás de síntese na entrada do reator de *Shift* de alta. Foi dada a liberdade de variar entre 338 K, limite Pinch no Evaporador, e 500 K.

O equilíbrio químico mantém a tendência de aumentar a quantidade de H_2 produzido quando se eleva a temperatura da reforma. A seguir, a figura 7.14 mostra a variação da irreversibilidade total do processo e da produção de H_2 com o aumento da temperatura da reforma (todos os demais parâmetros da otimização foram mantidos constantes).

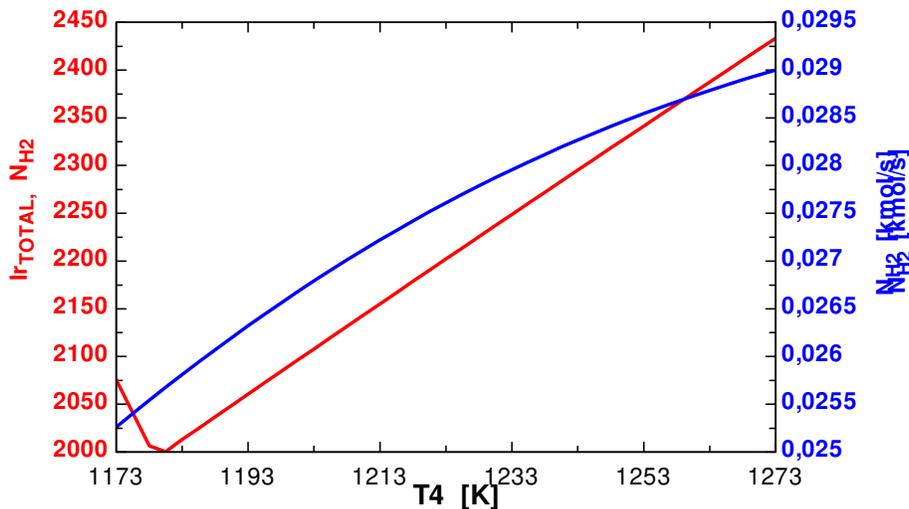


Figura 7.14 – Impacto da temperatura da reforma na geração de irreversibilidade e produção de H_2

A geração de irreversibilidade tem um mínimo em torno de 908°C. A razão deste mínimo é que o gás de purga, queimado no reformador, desempenha papel importante no fornecimento de calor para a reforma. Para temperaturas abaixo de 908 °C o reformador passa a funcionar

queimando apenas o gás de purga e a temperatura passa a ser controlada pelo excesso de ar. Este excesso de ar aumenta a geração de irreversibilidade do processo causando a inflexão da curva de irreversibilidade, conforme se observa na figura 7.14.

O impacto sobre a irreversibilidade e sobre a eficiência geral do processo teve a mesma tendência que no caso 1: tanto a irreversibilidade quanto a produção de H_2 aumentaram com o aumento da quantidade de água injetada no reformado para os limites estabelecidos. Indicando claramente que seu aumento provoca aumento tanto da formação de H_2 quanto na geração de irreversibilidade. Esta tendência pode ser vista na figura 7.15.

Conforme esperado, o impacto que a temperatura do gás de síntese na entrada no reator de *Shift* seguiu a mesma tendência do caso 1: dentro dos limites estipulados seu aumento é benéfico para minimizar a geração de irreversibilidade porém prejudica a formação de H_2 . Este efeito pode ser observado na figura 7.16.

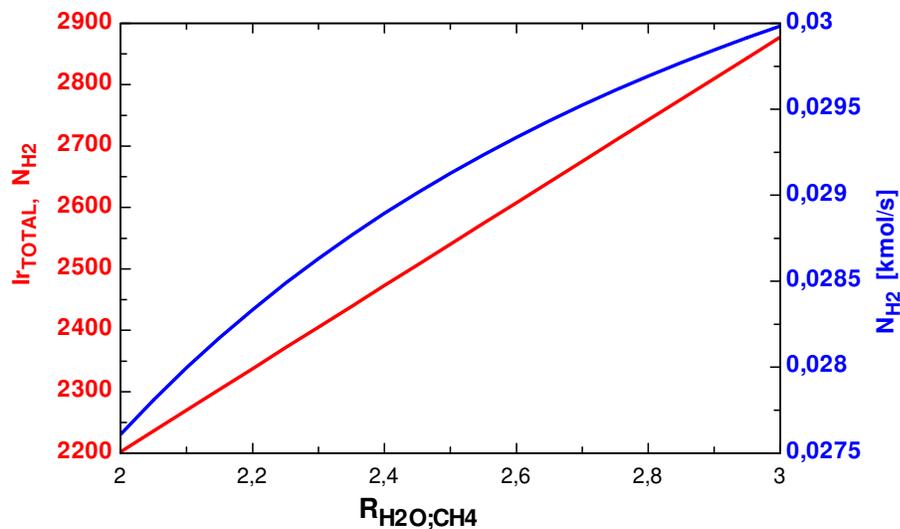


Figura 7.15 – Impacto da variação da relação $H_2O : CH_4$ sobre a irreversibilidade total do processo e a produção de H_2

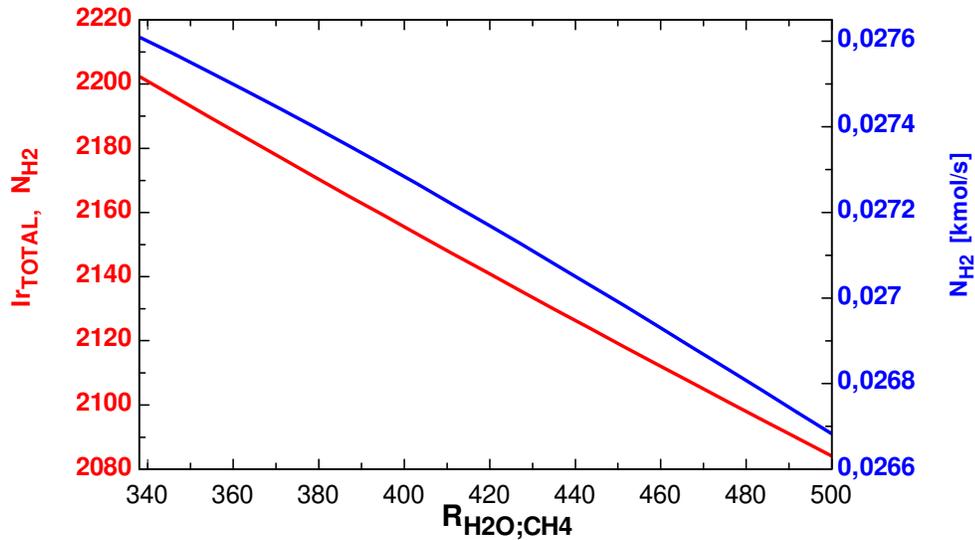


Figura 7.16 – Impacto da variação da temperatura na entrada do reator de *Shift* sobre a irreversibilidade e a formação de H_2

O resultado da otimização destes parâmetros operacionais em busca do objetivo de maior produção de H_2 foi mínima temperatura na entrada dos reatores de *Shift*, $T_4 = 65^\circ C$; máxima quantidade de vapor entrando no Reformador, relação $H_2O : CH_4$ igual a 3 : 1 e; máxima temperatura de Reforma; $T_3 = 1000^\circ C$

Com estes parâmetros operacionais o processo foi capaz de produzir 0,03083 kmol/s de H_2 gerando uma irreversibilidade total de 3154 kW. A eficiência do processo ficou em 70,9%.

A seguir, a tabela 7.19 traz a composição dos custos exergéticos unitários do processo tanto para a TEC quanto para a Análise Funcional.

Tabela 7.19 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H_2

Teoria do Custo Exergético		Análise Funcional	
H_2	1,414	H_2	1,409
CO_2	1,266	CO_2	1,467
\dot{W}	2,823	\dot{W}	3,721

Os resultados mostram que o custo exerгético unitário do H₂ ficou praticamente igual nas análises pela TEC e pela Análise Funcional, o mesmo não se verificando em relação aos custos exerгéticos unitários do CO₂ e da potência produzida.

O resultado da otimização em busca do objetivo de menor geração de irreversibilidade foi máxima temperatura na entrada dos reatores de *Shift*, T₄ = 500°C; mínima quantidade de vapor entrando no Reformador, relação H₂O : CH₄ igual a 2 : 1 e; temperatura de Reforma, T₃ = 925,8 °C

Com estes parâmetros operacionais o processo foi capaz de produzir 0,02573 kmol/s de H₂ gerando uma irreversibilidade total de 1977 kW. A eficiência do processo ficou em 74,9%.

A seguir, a tabela 7.20 traz os custos exerгéticos unitários do processo tanto para a TEC quanto para a Análise Funcional.

Tabela 7.20 – Custos Exerгéticos unitários para a mínima geração de irreversibilidade

Teoria do Custo Exerгético		Análise Funcional	
H ₂	1,311	H ₂	1,308
CO ₂	1,22	CO ₂	1,364
\dot{W}	2,827	\dot{W}	3,448

Comparando os dois casos, chega-se a conclusão que entre a maior eficiência do processo e a maior produção de hidrogênio, a quantidade de H₂ aumentou em 20%, enquanto a irreversibilidade total do processo aumentou 59%.

7.3 Processo de Reforma Autotérmica com turbina movida a Gás Natural

A análise da cogeração no processo AtR tem os mesmos parâmetros de cogeração usados no processo SMR.

A turbina funciona movida a gás natural da mesma fonte que alimenta o processo. Os gases quentes que saem da turbina são injetados na câmara de combustão do reformador para auxiliar na queima do gás de purga que continua a ser queimado. A figura 7.17 traz uma representação esquemática do processo com a turbina a gás acoplada.

7.3.1 Análise Exergética

Existem duas entradas de metano no processo: reforma e turbina a gás. Estas modificações na entrada de gás no processo provocam alterações no balanço de exergia.

Desprezando a exergia do ar e fazendo o balanço de exergia na turbina a gás:

$$F = EX_{F,GT} - EX_{E,GT} \quad (7.26)$$

$$P_W = \dot{W}_{Prod} \quad (7.27)$$

Refazendo os balanços de exergia no reformador, as equações (6.19), (6.21) e (6.23) passam a ser substituídas, respectivamente, por:

$$F = (EX_{11} + EX_{2,Ar} + EX_{E,GT}) - EX_{1,bg} \quad (7.28)$$

$$F_{Ch} = (EX_{Ch,11} + EX_{Ch2,Ar} + EX_{chE,GT}) - EX_{Ch1,bg} \quad (7.29)$$

$$P_{Ph} = EX_{Ph3} - EX_{Ph2} - EX_{Ph2,O_2} + EX_{Ph1,bg} - EX_{Ph2,Ar} - EX_{Ph12} - EX_{phE,GT} \quad (7.30)$$

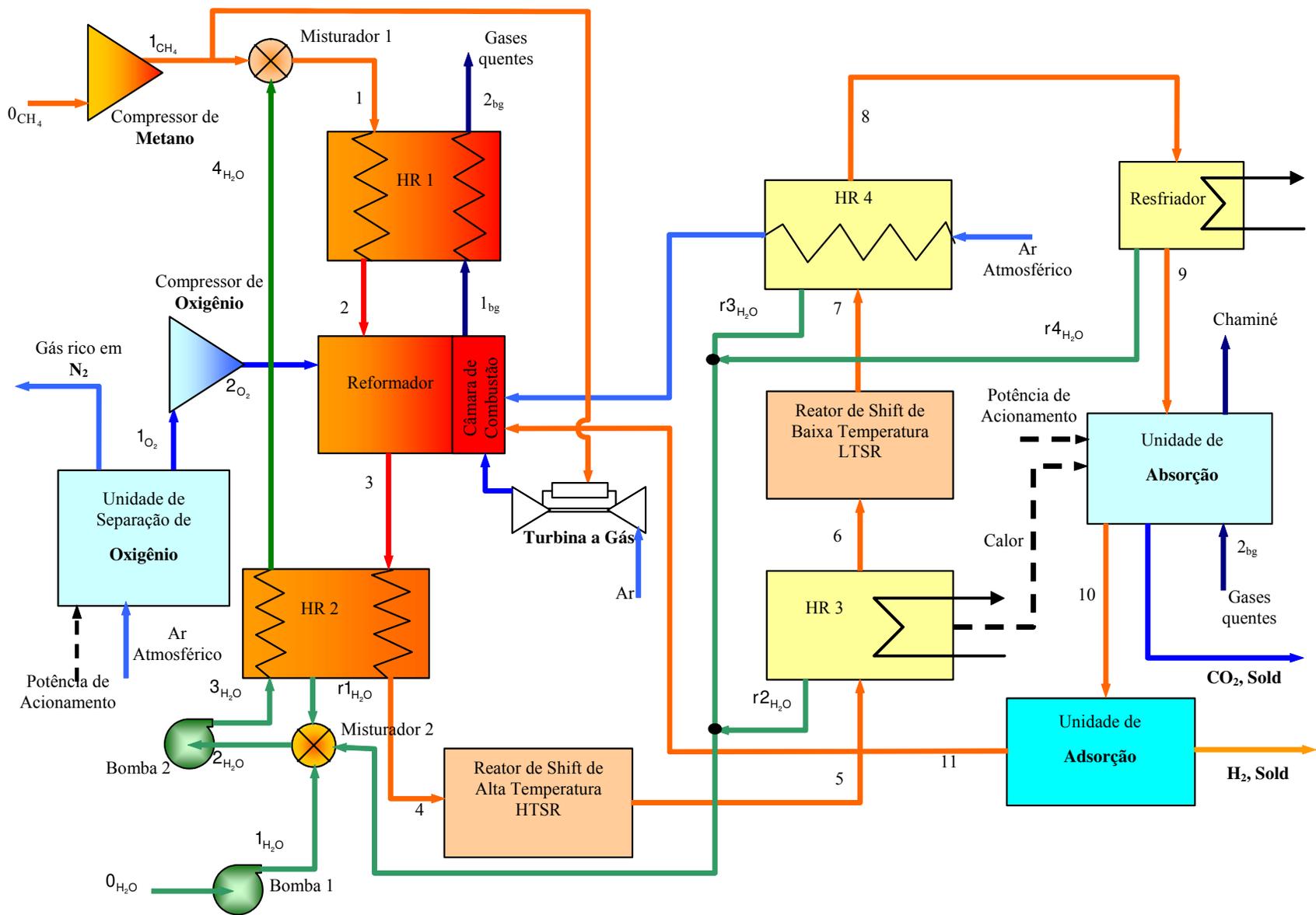


Figura 7.17 - Representação esquemática do processo de reforma autotérmica do metano com cogeração.

O balanço do misturador 1 precisa considerar a extração de gás que vai para a turbina, as equações (6.32), (6.34) e (6.35) são modificadas, respectivamente, para:

$$EX_e = EX_{4,H_2O} + (EX_{1,CH_4} - EX_{F,GT}) \quad (7.31)$$

$$F_{Ph} = EX_{Ph4,H_2O} + (EX_{Ph1,CH_4} - EX_{phF,GT}) - EX_{Ph1} \quad (7.32)$$

$$F_{Ch} = EX_{Ch4,H_2O} + (EX_{Ch1,CH_4} - EX_{chF,GT}) - EX_{Ch1} \quad (7.33)$$

Estas mudanças de fluxo levam a mudanças de composição ao longo do processo. A tabela 7.21 traz as novas composições molares dos fluxos.

Tabela 7.21 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
10	0,00321	0,004556	0,008918	0,9791	0,004266	–	–
11	0,01628	0,02310	0,04523	0,8938	0,02163	–	–
Bg	–	–	0,02718	–	0,3045	0,6526	0,01577

Não houve variação significativa na composição molar dos fluxos. Os fluxos que foram modificados pela injeção dos gases exaustos da turbina foram os fluxos resultantes da unidade de absorção. Como variou a composição do gás que sai do reformador, isto afetou sua capacidade de transferir calor modificando a composição do fluxo 10 e, consequentemente, do fluxo 11.

Com base na composição molar, e nas hipóteses previamente expostas, foram calculadas as exergias total, física e química dos fluxos. A tabela 7.22 traz os novos valores de exergia dos fluxos que sofreram alguma variação.

Estes valores de exergia servem para calcular as irreversibilidades geradas em cada volume de controle e também sua eficiência. Os valores de irreversibilidade e de eficiência estão expostos na tabela 7.23.

Tabela 7.22 – 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)
r ₂ H ₂ O	1,4	2,1	3,5
r ₄ H ₂ O	0,1	0,8	0,9
0 _{CH₄}	37,4	9043,0	9080,0
1 _{CH₄}	109,3	9043,0	9152,0
1 _{bg}	391,9	40,8	432,7
2 _{bg}	267,7	40,8	308,5
3 _{bg}	4,0	40,8	44,8
0 _{ar} (cc)	0,0	0,0	0,0
1 _{ar}	4,1	0,0	4,1
1 _{O₂}	0,0	12,6	12,6
2 _{O₂}	47,7	12,6	60,3
1	1471,0	8290,0	9761,0
2	1577,0	8290,0	9867,0
3	1805,0	8342,0	10147,0
4	383,3	8185,0	8568,0
5	448,9	8081,0	8530,0
6	341,2	8075,0	8416,0
7	345,3	8064,0	8409,0
8	333,8	8064,0	8397,0
9	315,7	8065,0	8381,0
10	237,8	7930,0	8168,0
11	0,1	1536,0	1536,0
CO ₂	12,5	187,5	200,0
H ₂	166,9	6397,0	6564,0

Foram mantidas as definições de eficiência aplicadas no capítulo 6.

De acordo com os resultados da tabela 7.23 vê-se que não houve variação significativa no funcionamento dos equipamentos. O consumo de potência pelas unidades é mostrado na tabela 7.24.

Tabela 7.23 – Eficiência exergética dos volumes de controle

Volume de Controle	Ir (kW)	Ir (% Total)	ϵ	ζ
HR1	17,92	0,7696	0,8557	
HR2	108,2	4,65	0,929	
HR4	7,383	0,3171	0,3583	
HTSR	37,53	1,612	0,6363	
LTSR	7,225	0,3103	0,3576	
Misturador 1	134,1	5,761		0,9864
Misturador 2	11,05	0,4748		0,8483
Compressor de O ₂	2,959	0,1271	0,9416	
Produção de O ₂	44,39	1,907	0,2217	
Compressor de CH ₄	7,609	0,3269	0,9044	
Bomba 1 de Água	0,1104	0,004741	0,8001	
Bomba 2 de Água	0,1898	0,008152	0,8403	
Reformador	910,4	39,11	0,1944	
Unidade de Absorção	481,3	20,67	0,1061	0,9722
Unidade de Adsorção	67,85	2,914	0,04131	0,9917
Turbina a Gás	445	19,192	0,3754	
Chaminé	44,76	1,923		
Global	2328	100		0,744

Nota-se que a maior variação ocorreu no reformador, que teve aumentada sua geração de irreversibilidade. Mesmo assim sua eficiência variou muito pouco.

A turbina a gás foi responsável por quase 20% da irreversibilidade do ciclo. Isto indica a importância que a geração de energia elétrica tem no mesmo.

A geração de irreversibilidade aumentou em torno de 25%. Este aumento se concentrou no reformador e na turbina a gás e foi o responsável pela queda na eficiência do processo, que passou de 77,8% para 74,4%.

Tabela 7.24 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades

Volume de Controle	\dot{W} (kW)	\dot{W} (%)
Compressor de CH ₄	79,59	29,8
Compressor de O ₂	50,65	18,9
Produção de O ₂	57,03	21,3
Bomba 1 de Água	0,552	0,2
Bomba 2 de Água	1,188	0,4
Bomba 2 de Absorvente	22,55	8,4
Compressor de CO ₂	55,91	20,9
Total	267,47	100

De acordo com a tabela 7.24, vê-se que a tendência de distribuição de consumo de potência permaneceu semelhante ao caso base.

7.3.2 Teoria do Custo Exergético

Analisar o processo com a TEC exige adaptações em algumas das equações usadas no caso base.

Inicialmente a equação (6.55) deixa de existir, pois a energia elétrica é gerada no próprio processo.

A corrente de gás que alimenta a turbina tem o custo exergético unitário igual ao da corrente de metano que é comprimida no compressor de gás:

$$k_{E,GT} = k_{1,CH_4} \quad (7.34)$$

Semelhante à hipótese adotada nos casos 1 e 2, o custo exergético unitário da corrente dos gases de exaustão da turbina é igual ao da energia elétrica gerada.

$$k_{E,GT} = k_w \quad (7.35)$$

O custo exergético unitário da corrente de gases quentes que saem da câmara de combustão do reformador é determinado pelo custo exergético médio das correntes que entram na câmara.

$$k_{1bg} = \frac{Ex_{11}^* + Ex_{1ar}^* + Ex_{E,GT}^*}{Ex_{11} + Ex_{1ar} + Ex_{E,GT}} \quad (7.36)$$

Da corrente 1 sai a alimentação para a turbina. O custo desta derivação que ocorre antes do trocador HR2 deve ser abatido do custo que entra no HR2.

$$Ex_2^* = (Ex_1^* - Ex_{F,GT}^*) + Ex_{E,H_2O}^* \quad (7.37)$$

O balanço no reformador passa a contabilizar o custo do fluxo de gás que vem da turbina:

$$Ex_3^* - Ex_2^* - Ex_{2,O_2}^* = Ex_{1,Ar}^* + Ex_{11}^* + Ex_{E,GT}^* - Ex_{1,bg}^* \quad (7.38)$$

Os custos exergéticos são calculados de acordo com estas equações e as demais da seção **6.3**. A seguir a tabela 7.25 traz os custos exergéticos do processo AtR com cogeração, caso 3.

Comparando os resultados da tabela 7.25 com os da tabela 6.6 nota-se que o custo exergético unitário do H₂ aumentou de 1,278 para 1,345. O custo exergético do CO₂ praticamente permaneceu estável, efeito da injeção dos gases de exaustão da turbina na câmara de combustão do reformador.

A produção de O₂ é totalmente dependente da energia elétrica. Tendo o custo exergético da energia sido aumentado 157%. Este efeito se propagou diretamente sobre os custos exergéticos unitários do O₂, tanto da separação quanto da compressão.

Nota-se também o aumento do custo exergético unitário dos gases que saem do reformador, passaram de 1,27 para 1,354. Este aumento reflete o maior custo dos gases que entram no reformador.

Tabela 7.25 – Custos exergéticos dos fluxos

Fluxo	Ex (kW)	k	Ex* (kW)
0_{H_2O}	12,08	1	12,08
1_{H_2O}	12,52	1,078	13,5
2_{H_2O}	61,81	1,419	87,73
3_{H_2O}	62,81	1,445	90,79
4_{H_2O}	1478	1,329	1964
$r1_{H_2O}$	55,95	1,23	68,81
$r2_{H_2O}$	3,496	1,235	4,318
$r3_{H_2O}$	0,00E+00	1,236	7,89E-19
$r4_{H_2O}$	0,8932	1,236	1,104
0_{CH_4}	9080	1	9080
1_{CH_4}	9152	1,015	9285
1bg	432,7	1,354	585,9
2bg	308,5	1,354	417,8
3bg	44,76	0	0
0ar (cc)	0	1	0
1ar	4,122	3,451	14,22
1_{O_2}	12,64	11,6	146,7
2_{O_2}	60,34	4,59	276,9
1	9761	1,076	10504
2	9867	1,082	10672
3	10147	1,23	12479
4	8568	1,23	10537
5	8530	1,235	10537
6	8416	1,235	10396
7	8409	1,236	10396
8	8397	1,236	10381
9	8381	1,239	10381
10	8168	1,331	10870
11	1536	1,331	2044
CO ₂	200	1,331	266,2
H ₂	6564	1,345	8826
\dot{W}_{Prod}	267,5	2,572	687,9

7.3.3 Análise Funcional

As hipóteses para implementar a Análise Funcional são as mesmas da seção 6.3, com a diferença que o volume de controle 12 opera normalmente fornecendo a energia elétrica de que o processo todo necessita com a possibilidade de fornecer excedente.

As modificações necessárias começam pelos insumos e produtos referentes à turbina a gás. A turbina recebe um insumo químico e fornece como produto a energia elétrica e gases aquecidos:

$$C_{12} = F_{chGT} \quad (7.39)$$

Onde $F_{chGT} = EX_{chF,GT} - EX_{chE,GT}$ (7.40)

$$XIIT = P_{phGT} \quad (7.41)$$

Onde $F_{chGT} = EX_{phE,GT} - EX_{phF,GT}$ (7.42)

$$XIIW = P_{GT} \quad (7.43)$$

As equações (6.131) e (6.132) passam a ser escritas como:

$$T = ST + FT + IT + IIT + IIIT + IVT + VT + VIT + VIIT + VIIIT + XIT + XIIT + XIVT \quad (7.44)$$

$$Ch = SC + FC + IIIC + IXC + XC + XIIIC \quad (7.45)$$

A equação (6.132) deixa de existir pois o custo exergético unitário da energia elétrica passa a ser determinado pelo funcionamento da turbina.

A equação (6.142) incorpora o custo exergético unitário do insumo da turbina (k_{C12}) e dos trocadores de calor HR4 (k_{C5}) e HR5 (k_{C6}):

$$k_{C3} = k_{C5} = k_{C6} = k_{C7} = k_{C8} = k_{C9} = k_{C12} = k_{C25} = k_{C26} \quad (7.46)$$

As tabelas 7.26, 7.27 e 7.28 trazem os resultados dos cálculos com estas novas hipóteses.

Tabela 7.26 – Custos exergéticos dos fluxos de entrada e saída

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
S	12,08	12,08	1	H ₂	8807	6564	1,342
F	9080	9080	1	CO ₂	284,7	200	1,423
				\dot{W}_{Prod}	908,4	266,2	3,413

Tabela 7.27 – Custos exergéticos dos fluxos de exergia química

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
SC	12,08	12,08	1	C3	1929	1507	1,28
FC	9043	9043	1	C5	174,9	136,7	1,28
IIIC	126,3	39,08	3,231	C6	0	0	1,28
IXC	1960	57,11	34,31	C7	132	103,2	1,28
XC	263	2,923	89,95	C8	14,39	11,24	1,28
XIIIC	193,7	12,64	15,32	C9	8,254	6,451	1,28
Ch	11597	9166	1,265	C12	913,7	714,1	1,28
				C15	0	40,79	0
				C17	0	62,02	0
				C25	8185	6397	1,28
				C26	239,9	187,5	1,28

Na tabela 7.26 vê-se que o custo exergético unitário do H₂ ficou em 1,342, e do CO₂ em 1,423. Comparando com os do caso base nota-se que aumentaram, refletindo a diminuição da eficiência exergética do processo.

O custo exergético unitário do produto químico da unidade de absorção diminuiu de 41,25 para 34,31 e da unidade de adsorção permaneceu estável. A diminuição do custo exergético unitário da corrente IXC foi influenciada principalmente pela diminuição dos custos exergéticos térmicos.

De acordo com os resultados mostrados na tabela 7.28 vê-se que os custos exergéticos das correntes térmicas diminuíram em relação ao caso base. Esta diminuição resulta de uma composição complexa de fatores. Dentre os fatores importantes pode-se citar a diminuição dos

custos que compõem o fluxo VT, que é o maior fornecedor de exergia física. O custo exerético unitário da exergia química também teve influência importante nesta composição de custos.

Tabela 7.28 – Custos exeréticos dos fluxos de exergia física

Fluxo	Ex (kW)	Custo (kW)	k	Fluxo	Ex (kW)	Custo (kW)	k
ST	0	0	1	T	8272	2313	3,576
FT	37,37	37,37	1	T4	461,2	124,1	3,716
IT	1,875	0,4417	4,245	T5	5153	1387	3,716
IIT	4,036	0,9986	4,041	T6	42,75	11,5	3,716
IIIT	1802	557,9	3,231	T9	1685	453,4	3,716
IVT	461,2	106,2	4,343	T10	263	70,77	3,716
VT	5328	1415	3,765	T15	0	3,965	0
VIT	42,75	4,121	10,37	T16	0	11,05	0
VIIT	132	65,64	2,011	T17	0	72,09	0
VIIIT	14,39	4,02	3,579	T25	620,3	166,9	3,716
XIT	270,3	71,98	3,755	T26	46,46	12,5	3,716
XIIT	5,302	1,561	3,396				
XIVT	172	47,69	3,607				

7.3.4 Geração de Excedente Elétrico para venda

A geração de excedentes de energia elétrica no caso 3 foi feita de acordo com os demais casos. A energia elétrica gerada variou desde a auto-suficiência até três vezes o consumo do processo, podendo exportar o dobro do que consome.

O impacto sobre o comportamento da irreversibilidade, eficiência e custos exeréticos unitários seguiu a mesma tendência verificada para os casos 1 e 2.

Como a turbina a gás tem menor eficiência do que o processo AtR, o aumento da energia gerada traz como impacto aumento da irreversibilidade do processo e diminuição da eficiência exerética.

A figura 7.18 ilustra a variação da irreversibilidade e da eficiência com o aumento do excedente de eletricidade gerado.

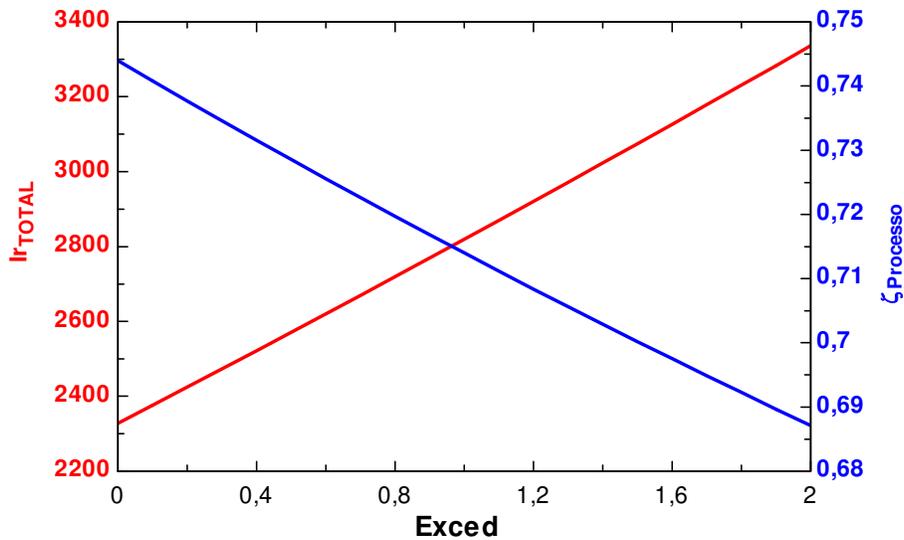


Figura 7.18 – Variação da irreversibilidade total do processo e da eficiência de acordo com o excesso de eletricidade gerada.

Os custos exergéticos unitários do CO₂ e do H₂ tiveram um pequeno aumento (menos de 1%) com o aumento da quantidade de eletricidade gerada. Enquanto a geração de eletricidade aumentou 215%, passando de 267,5 kW (Exced = 0) para 843,8 kW (Exced = 2). A figura 7.19 traz a variação dos custos exergéticos do CO₂ e do H₂ pela TEC.

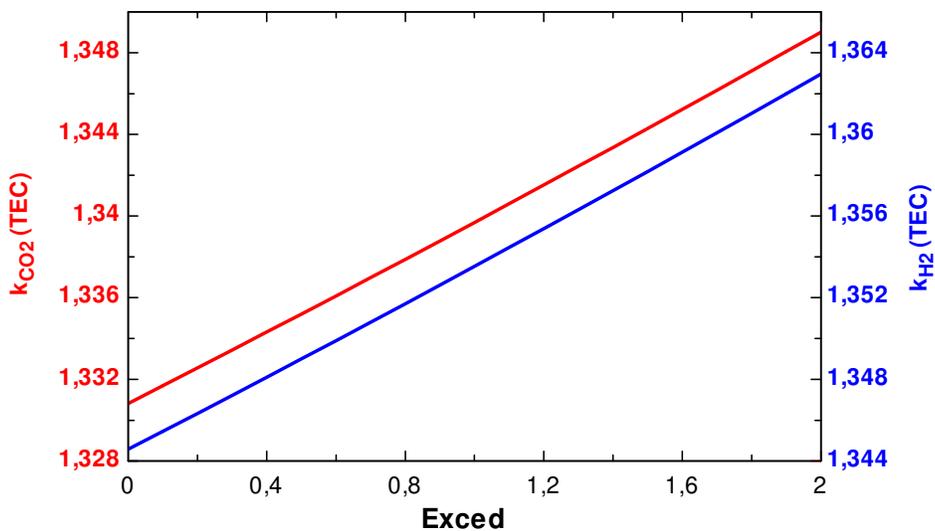


Figura 7.19 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO₂ e do H₂ de acordo com a TEC, caso 3

Os custos exergéticos unitários calculados pela Análise Funcional seguiram a mesma tendência verificada nos casos 1 e 2 e diminuíram com o aumento do excedente de energia gerada. Esta tendência pode ser vista na figura 7.20.

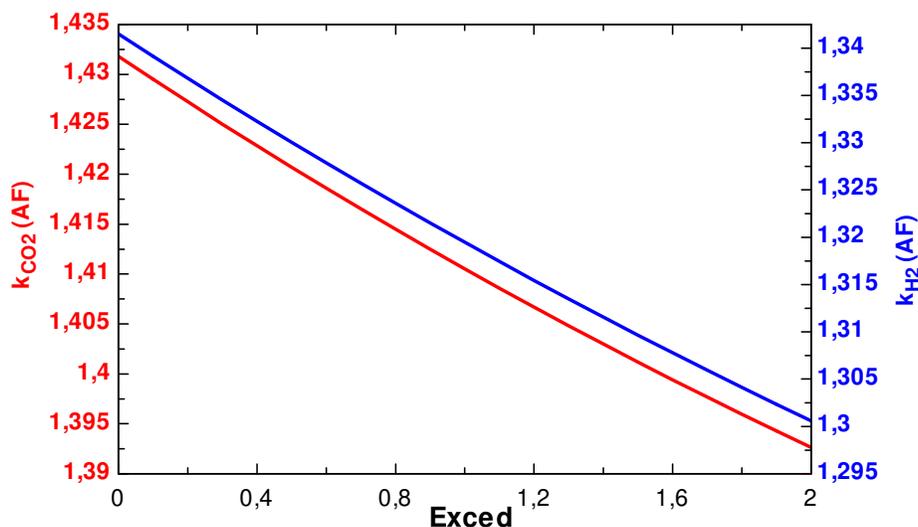


Figura 7.20 – Variação dos custos exergéticos unitários do CO_2 e do H_2 de acordo com a Análise Funcional

O custo exergético unitário da potência gerada é fixo quando analisado pela TEC e vale 2,572, não tendo alteração significativa com o aumento de “Exced”. Se analisado pela Análise Funcional, apresenta tendência de queda dentro da variação analisada. Esta tendência pode ser vista na figura 7.21.

Embora o custo exergético unitário da potência gerada diminua com o aumento do excedente de energia elétrica, este aumento não compensa em termos quantitativos o aumento da energia. Por este motivo as tendências da irreversibilidade e da eficiência do processo não se alteram.

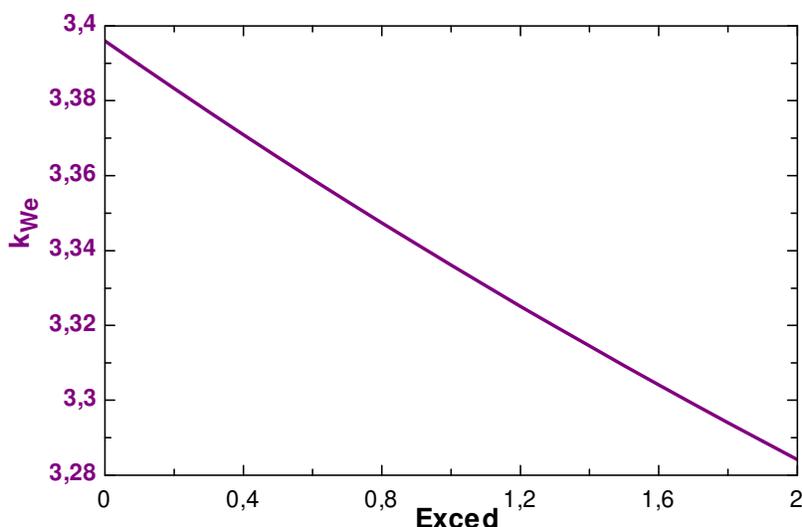


Figura 7.21 – Variação do custo exergético unitário da potência gerada quando varia o excedente de energia elétrica produzida

7.3.5 Otimização do Processo

Para a otimização foram investigadas as influências de 4 parâmetros do processo:

- Temperatura da reforma, que pode oscilar entre 900°C e 1000°C
- Quantidade de vapor que entra no reformador, variando entre 0,035 e 0,055, com estas proporções a relação $H_2O : CH_4$ varia de 3,5 a 5,5.
- Temperatura do gás de síntese na entrada do HTSR. Foi dada a liberdade de variar entre o limite Pinch (que para as atuais condições é 418 K, mas pode ser alterado) e 460 K, acima deste valor o trocador HR2 não supre o calor necessário para evaporar o fluxo de vapor.
- Temperatura do gás de síntese antes do LTSR, foi dada a liberdade de variar entre a temperatura do Pinch do HR3, troca com a corrente de absorvente, e a temperatura de saída do HTSR.

A influência de cada uma destas variáveis é mostrada nas figuras 7.22 a 7.25 variando-se uma de cada vez enquanto as demais permanecem com os valores usados na seção 7.3.1.

O aumento da temperatura de reforma traz como consequência o aumento da irreversibilidade, que está ligado ao efeito da combustão dentro do reformador. A formação de H_2 é prejudicada com este aumento. Este resultado difere do processo SMR, caso base e casos 1 e 2.

A figura 7.22 ilustra a influência da temperatura da reforma sobre a formação de H₂ e geração de irreversibilidade.

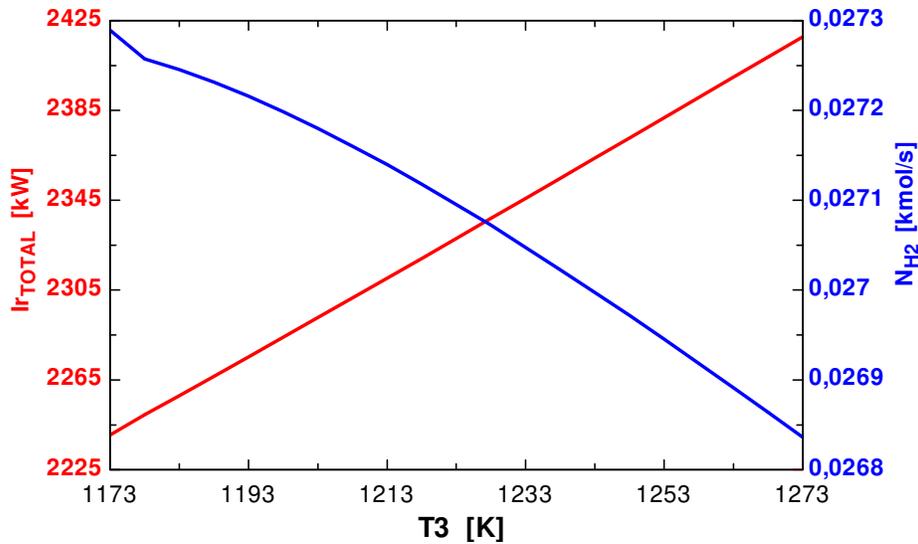


Figura 7.22 – Impacto da temperatura da reforma na geração de irreversibilidade e produção de H₂

A quantidade de água injetada no reformador tem papel importante na formação de H₂, porém sua importância é inferior à da temperatura de reforma. Aumentar a relação entre vapor e metano, dentro dos limites propostos, provoca aumento da irreversibilidade numa função monotônica. Com relação à formação de H₂ nota-se pela figura 7.23 que há um ponto de máxima formação de H₂ quando a proporção H₂O : CH₄ está por volta de 4 : 1.

O aumento da temperatura na entrada do HTSR provocou impacto negativo tanto na formação de H₂ quanto na geração de irreversibilidade. Dentro dos limites propostos a função de geração de irreversibilidade foi crescente monotônica, e a de formação de H₂ foi decrescente monotônica. Esta influência pode ser vista na figura 7.24.

O impacto da temperatura na entrada do LTSR foi de diminuir a geração de irreversibilidade com seu aumento. A formação de H₂ apresentou um máximo quando a temperatura se situou por volta de 510 K. A figura 7.24 ilustra este comportamento.

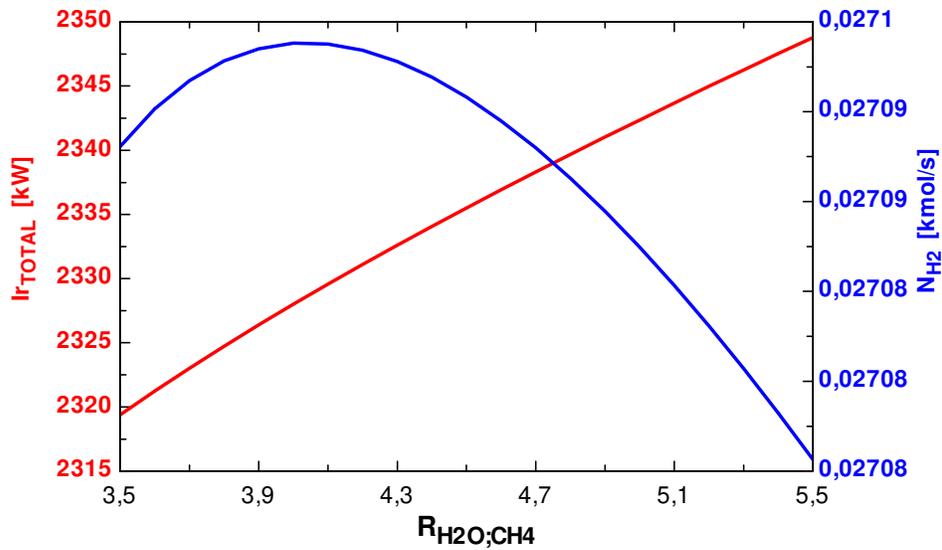


Figura 7.23 – Impacto da relação $H_2O : CH_4$ na geração de irreversibilidade e produção de H_2

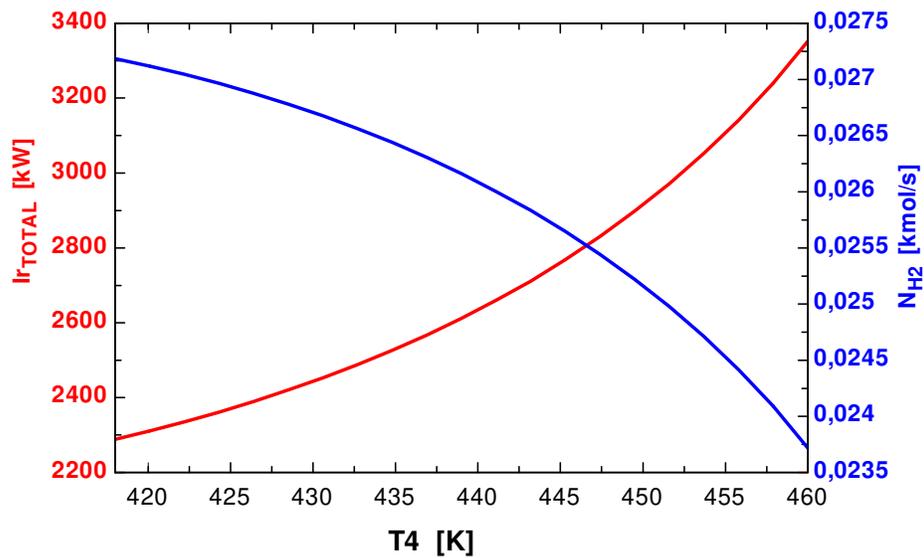


Figura 7.24 – Impacto da temperatura na entrada do HTSR para a geração de irreversibilidade e produção de H_2

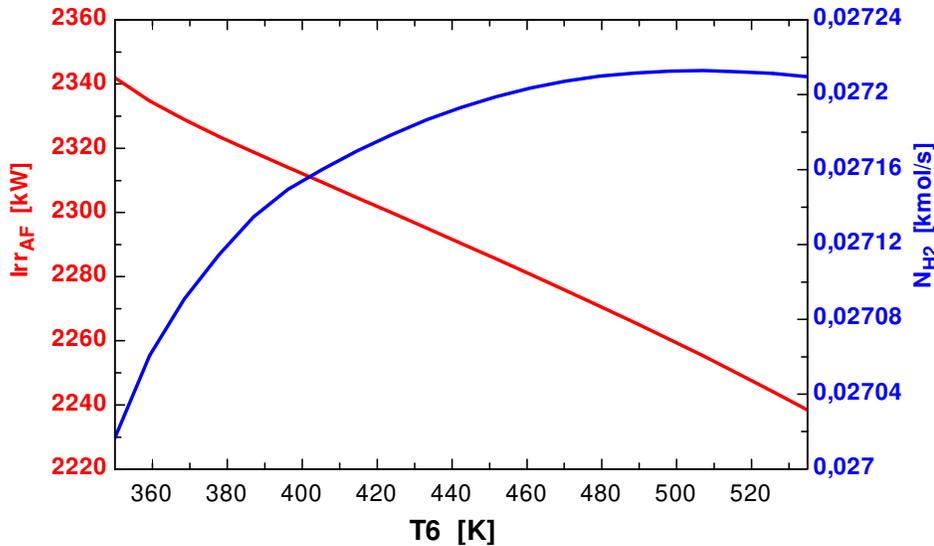


Figura 7.25 – Impacto da temperatura na entrada do LTSR para a geração de irreversibilidade e produção de H₂

Fazendo a otimização em busca da maior produção de H₂ a simulação convergiu para os seguintes valores: T₃ = 1173,15 K (900 °C); relação H₂O : CH₄ igual a 5,5; T₄ = 396,7 K (123,6 °C) e; T₆ = 488 K (214,8 °C).

Com estes parâmetros operacionais o processo foi capaz de produzir 0,0275 kmol/s de H₂ gerando uma irreversibilidade total de 2147 kW. A eficiência do processo ficou em 76,1%.

A seguir, a tabela 7.29 traz a composição dos custos exergéticos unitários do processo tanto para a TEC quanto para a Análise Funcional.

Tabela 7.29 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H₂

Teoria do Custo Exergético		Análise Funcional	
H ₂	1,314	H ₂	1,313
CO ₂	1,13	CO ₂	1,365
\dot{W}	2,572	\dot{W}	3,398

A busca da mínima geração de irreversibilidade ocorreu com as variáveis encostando nos limites impostos: a temperatura de reforma ficou em 1173,15 (900°C); a relação H₂O : CH₄ ficou no mínimo estipulado; a temperatura na entrada do HTSR ficou em 397,9 K (124,8°C), limitada

pelo Pinch do HR2 e; a temperatura na entrada do LTSR ficou em 503,9 K (230,8 °C) eliminando o uso do HR3 (que troca calor com a unidade de absorção) e do próprio LTSR.

Com estes valores para as variáveis chegou-se à geração de irreversibilidade de 2136 kW e produção de H₂ 0,02716 kmol/s. A eficiência do processo ficou em 75,91%.

A seguir, a tabela 7.30 traz a composição dos custos exergéticos unitários do processo tanto para a TEC quanto para a Análise Funcional.

Tabela 7.30 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H₂

Teoria do Custo Exergético		Análise Funcional	
H ₂	1,318	H ₂	1,317
CO ₂	1,303	CO ₂	1,37
\dot{W}	2,572	\dot{W}	3,398

Conforme pode-se observar, pela comparação entre as tabelas 7.29 e 7.30, a diferença entre os custos exergéticos unitários foi pequena. A produção de H₂ variou cerca de 1% e a irreversibilidade 0,5%. Este fato indica que a produção de H₂ e a irreversibilidade são pouco sensíveis a esta variação dos parâmetros otimizados.

7.4 Processo de Reforma Autotérmica com turbina movida a Gás de Síntese

A implementação deste cálculo baseia-se na simulação da seção 7.3 com a variante que a turbina é movida a gás de síntese que é extraído na saída do reformador.

A figura 7.25 traz a representação esquemática do processo com a turbina acoplada ao mesmo, recebendo parte do fluxo de gás de síntese e com os gases de exaustão direcionados para a câmara de combustão do reformador.

A extração do gás de síntese na saída do reformador provocou maior impacto do que no processo SMR (caso 2).

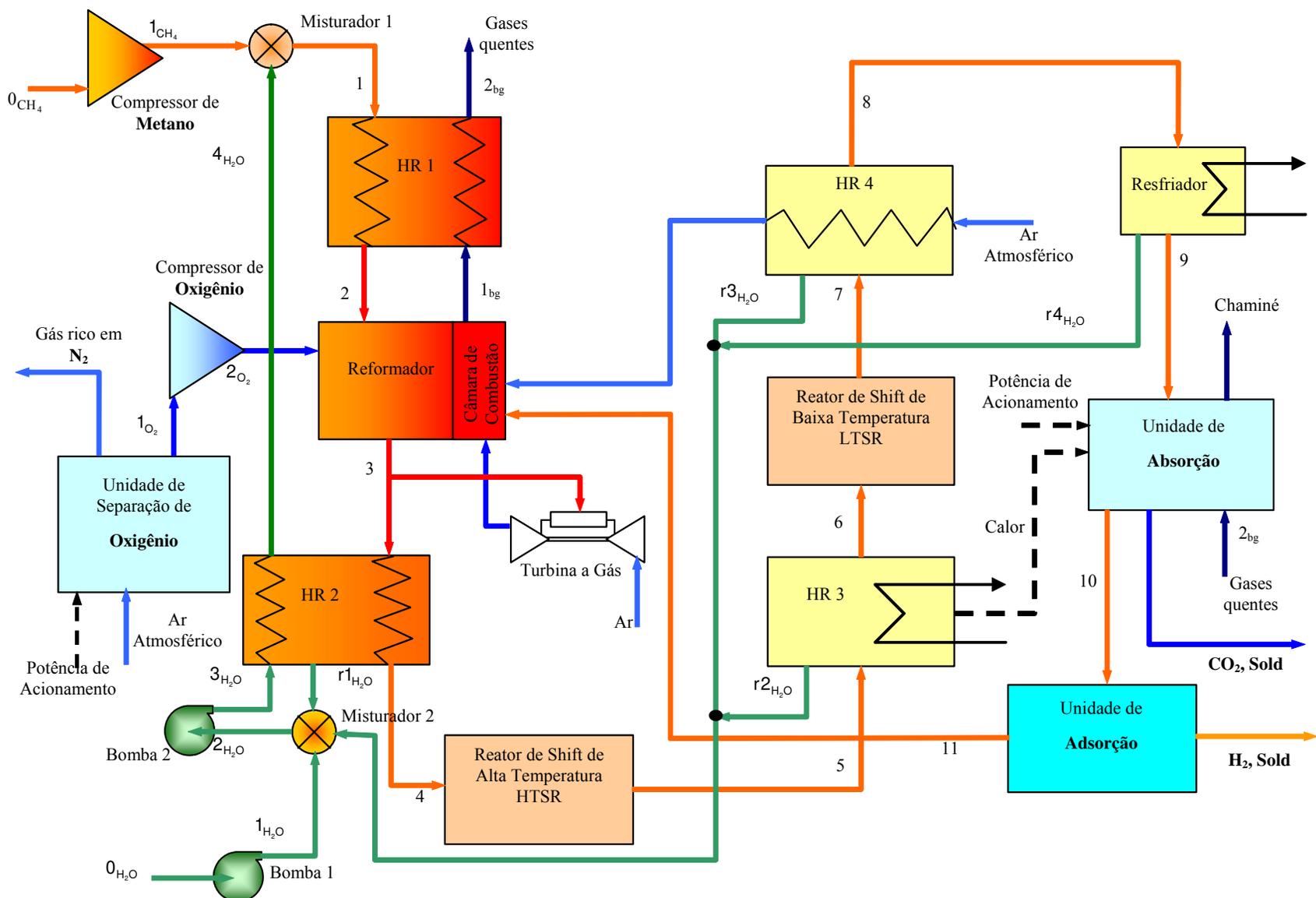


Figura 7.26 - Representação esquemática do processo de reforma autotérmica do metano com cogeração movida a gás de síntese.

7.4.1 – Análise Exergética

De acordo com a figura 7.26, pode-se perceber que há somente uma entrada de gás natural no processo que é para alimentar o reformador. O gás que sai do reformador é parcialmente desviado para a turbina a gás.

A seguir são listadas as equações descritas no capítulo 6 que precisam ser modificadas para a reforma autotérmica com cogeração via gás de síntese.

Fazendo a análise na turbina vê-se que as equações (7.26) e (7.27) descritas na seção 7.3.1 se repetem:

$$F = EX_{F,GT} - EX_{E,GT} \quad (7.47)$$

$$P_W = \dot{W}_{Prod} \quad (7.48)$$

Ao contrário do caso 3, no caso 4 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. Estes insumos podem ser escritos como:

$$F_{ch} = EX_{chF,GT} - EX_{chE,GT} \quad (7.49)$$

$$F_{ph} = EX_{phF,GT} - EX_{phE,GT} \quad (7.50)$$

O reformador sofreu forte impacto com a instalação da turbina consumindo parte do gás de síntese. A influência da turbina propagou-se por todo o processo e em especial o reformador teve redefinidas suas funções de insumo e produto.

Refazendo os balanços de exergia no reformador, as equações (6.19), a (6.23) deixam de existir e são substituídas por outras. As equações (6.20) e (6.22) resultariam em produtos negativos. Por este motivo as equações insumo e produto de exergia total, (6.19) e (6.20), foram eliminadas. A equação (6.21) passa a ser substituída por:

$$F_{Ch} = (EX_{Ch,11} + EX_{Ch1,Ar}) - EX_{Ch1,bg} + EX_{Ch2} + EX_{Ch2,O_2} - EX_{Ch3} \quad (7.51)$$

$$P_{Ph} = Ex_{Ph3} - Ex_{Ph2} - Ex_{Ph2,O_2} + Ex_{Ph1,bg} - Ex_{Ph2,Ar} - Ex_{Ph11} - Ex_{phE,GT} \quad (7.52)$$

O balanço de exergia no trocador de calor HR2 deve considerar a extração de gás. A equação (6.13) passa a ser substituída por:

$$F = (Ex_3 - Ex_{F,GT}) - Ex_4 - Ex_{r1,H_2O} \quad (7.53)$$

Decompondo a exergia, as equações (6.15) e (6.16) passam a ser escritas como:

$$F_{Ph} = (Ex_{Ph3} - Ex_{PhF,GT}) - Ex_{Ph4} - Ex_{Phr1,H_2O} \quad (7.54)$$

$$F_{Ch} = (Ex_{Ch3} - Ex_{PhF,GT}) - Ex_{Ch4} - Ex_{Chr1,H_2O} \quad (7.55)$$

Refazendo os balanços material e de energia chega-se às novas composições molares dos fluxos que estão mostradas na tabela 7.31.

Tabela 7.31 – Composição molar dos principais fluxos envolvidos na reforma autotérmica

Fluxo	CH ₄	CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
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

Com base nas hipóteses iniciais e nas novas composições molares, a simulação apontou para novos valores de exergia dos fluxos que está descrita na tabela 7.32

Tabela 7.32 – 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)
0 _{H₂O}	0,0	9,0	9,0
1 _{H₂O}	0,3	9,0	9,3
2 _{H₂O}	34,8	36,0	70,8
3 _{H₂O}	35,8	36,0	71,8
4 _{H₂O}	1442,0	36,0	1478,0
r1 _{H₂O}	42,5	22,7	65,3
r2 _{H₂O}	2,3	3,5	5,7
r3 _{H₂O}	0,0	0,0	0,0
r4 _{H₂O}	0,1	0,8	0,9
0 _{CH₄}	34,4	8317,0	8351,0
1 _{CH₄}	100,6	8317,0	8417,0
1 _{bg}	275,3	28,7	304,0
2 _{bg}	188,1	28,7	216,8
3 _{bg}	2,8	28,7	31,5
0 _{ar} (cc)	0,0	0,0	0,0
1 _{ar}	2,4	0,0	2,4
1 _{O₂}	0,0	25,8	25,8
2 _{O₂}	97,1	25,8	122,9
1	1471,0	8290,0	9761,0
2	1541,0	8290,0	9831,0
3	1843,0	6833,0	8676,0
4	316,7	5979,0	6296,0
5	369,7	5897,0	6266,0
6	264,3	5883,0	6148,0
7	265,7	5877,0	6143,0
8	258,1	5877,0	6136,0
9	243,2	5878,0	6121,0
10	173,2	5751,0	5924,0
11	0,1	1080,0	1081,0
CO ₂	11,5	172,3	183,8
H ₂	121,9	4672,0	4794,0

Com base nestes valores de exergia pode-se calcular as irreversibilidades geradas e as eficiências dos volumes de controle, que constam da tabela 7.33.

Tabela 7.33 – Eficiência exergética dos volumes de controle

Volume de Controle	Ir (kW)	Ir / Ir Total	ε	ζ
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 ₂	6,0	0,00178	0,9416	
Produção de O ₂	90,4	0,02673	0,2217	
Compressor de CH ₄	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

A tabela 7.34 traz o consumo de potência pelos volumes de controle do processo.

Comparando o consumo total de energia deste caso com o consumo dos demais, nota-se que houve um aumento significativo. Enquanto os casos SMR, 1 e 2, o consumo não ultrapassou 146 kW e no caso foi 3, 267 kW, o consumo no caso 4 foi de 364 kW.

Tabela 7.34 – Consumo de potência de acionamento pelas unidades

Volume de Controle	\dot{W} (kW)	\dot{W} (%)
Compressor de CH ₄	73,2	20,1
Compressor de O ₂	102,8	28,2
Produção de O ₂	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 ₂	51,23	14,1
Total	364	100

7.4.2 Teoria do Custo Exergético

À semelhança da seção 7.3.2, a equação (6.57) deixa de existir, pois a energia elétrica é gerada no próprio processo. A alimentação da turbina provém da corrente de gás que sai do reformador, portanto a equação (6.58) passa a contar com mais uma igualdade:

$$k_3 = k_4 = k_{F,GT} \quad (7.56)$$

Os fluxos que saem da turbina, potência elétrica e gases exaustos, possuem o mesmo custo exergético unitário:

$$k_{E,GT} = k_W \quad (7.57)$$

O balanço de custos que leva ao cálculo do custo exergético unitário da corrente que entra na câmara de combustão do reformador, que tem o mesmo valor da corrente 1_{bg} , é modificado e a equação (6.65) passa a ser escrita como:

$$k_{1bg} = \frac{EX_{11}^* + EX_{1ar}^* + EX_{E,GT}^*}{EX_{11} + EX_{1ar} + EX_{E,GT}} \quad (7.58)$$

O balanço de custos exergéticos na turbina fica como:

$$Ex_{F,GT}^* = Ex_{E,GT}^* + Ex_{W,GT}^* \quad (7.59)$$

O balanço de custos do reformador passa a ser:

$$Ex_3^* - Ex_2^* - Ex_{2,O_2}^* = Ex_{1,Ar}^* + Ex_{11}^* + Ex_{E,GT}^* - Ex_{1,bg}^* \quad (7.60)$$

O balanço de custos no HR2 passa a contabilizar o desvio de parte do gás de síntese:

$$Ex_{4,H_2O}^* - Ex_{3,H_2O}^* = (Ex_3^* - Ex_{F,GT}^*) - Ex_4^* - Ex_{r1,H_2O} \quad (7.61)$$

Recalculando os valores de custos exergéticos chega-se aos valores da tabela 7.35.

De acordo com os valores da tabela 7.35 o custo exergético unitário do H₂ se situou em 1,68, acima do caso base e do caso 3. O custo exergético unitário do CO₂ ficou em 1,663, também ficando acima do caso base e do caso 3. O custo exergético unitário da eletricidade ficou em 2,847. Este aumento geral nos custos reflete a piora do desempenho exergético do processo em relação aos casos base e caso 3.

Novamente os dois maiores custos exergéticos unitários ficaram com as correntes de O₂, produção e compressão, e o terceiro maior com o ar aquecido. Permaneceram as razões discutidas na seção 6.3 que causam este elevado custo exergético unitário.

Tabela 7.35 – Custos exergéticos dos fluxos

Fluxo	Ex (kW)	k	Ex* (kW)
0_{H_2O}	9,014	1	9,014
1_{H_2O}	9,343	1,09	10,18
2_{H_2O}	70,78	1,692	119,8
3_{H_2O}	71,77	1,716	123,2
4_{H_2O}	1478	1,59	2350
$r1_{H_2O}$	65,26	1,524	99,47
$r2_{H_2O}$	5,746	1,531	8,799
$r3_{H_2O}$	0	0	0
$r4_{H_2O}$	0,8545	1,532	1,309
0_{CH_4}	8351	1	8351
1_{CH_4}	8417	1,017	8559
1bg	304	1,763	535,9
2bg	216,8	1,763	382,2
3bg	31,5	0	0
0ar (cc)	0	1	0
1ar	2,436	4,781	11,65
1_{O_2}	25,75	12,81	329,9
2_{O_2}	122,9	5,069	622,9
1	9761	1,118	10908
2	9831	1,125	11062
3	8676	1,524	13223
4	6296	1,524	9595
5	6266	1,531	9595
6	6148	1,531	9413
7	6143	1,532	9413
8	6136	1,532	9402
9	6121	1,536	9402
10	5924	1,663	9851
11	1081	1,663	1797
CO ₂	183,8	1,663	305,6
H ₂	4794	1,68	8054
\dot{W}_{Prod}	364	2,847	1036

7.4.3 Análise Funcional

A Análise Funcional para esta variante de cogeração é parecida com a do caso 3. Algumas mudanças no equacionamento precisam ser feitas para adaptar à mudança de alimentação da turbina.

Dados os valores de exergia das correntes e a alimentação da turbina, vê-se que a mesma possui dois fluxos insumo, químico e físico, e um fluxo produto, energia elétrica. Podem ser discriminados como:

$$C_{12} = F_{\text{chGT}} \quad (7.62)$$

$$T_{12} = F_{\text{phGT}} \quad (7.63)$$

O balanço de custos no volume de controle 12 passa a ser:

$$Ex_{12,W}^* = Ex_{C12}^* + Ex_{T12}^* \quad (7.64)$$

Com a extração do gás de síntese para alimentar a turbina a gás o reformador passou a requerer maior quantidade de O_2 . Esta maior quantidade de O_2 consumiu tanto metano que a exergia química dos gases que saem ficou menor do que a dos gases que entram. Portanto, o reformador não tem mais um produto exergético químico, portanto:

$$IIC = 0 \quad (7.65)$$

Fazendo os cálculos com as adaptações descritas acima, é possível escrever os novos valores de exergia e de custos dos fluxos da Análise Funcional, que constam das tabelas 7.36 a 7.39.

De acordo com os resultados da tabela 7.36, pode-se ver que o custo exergético unitário do H_2 ficou maior do que o caso 3, passando de 1,342 para 1,671. O mesmo efeito ocorreu com o custo exergético unitário do CO_2 , que passou de 1,423 para 1,905. O custo exergético da energia elétrica gerada também foi maior, tanto a quantidade gerada aumento quanto seu custo unitário passou de 3,413, no caso 3, para 5,202.

Tabela 7.36 – Custos exergéticos dos fluxos de entrada e saída

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	K
S	9,014	9,014	1	H ₂	8010	4794	1,671
F	8351	8351	1	CO ₂	350,1	183,8	1,905
				\dot{W}_{Prod}	1908	364	5,202

O efeito combinado dos custos exergéticos químico e físico dos insumos da turbina elevaram o custo exergético da eletricidade acima do patamar exibido pelos demais casos.

Tabela 7.37 – Custos exergéticos dos fluxos de exergia química

Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k	Fluxo	Custo (kW)	Ex (kW)	k
SC	9,014	9,014	1	C3	3875	2566	1,51
FC	8317	8317	1	C5	248	164,9	1,51
IIIC	0	0	9,333	C6	0	0	1,51
IXC	3221	49,93	64,47	C7	124,5	82,45	1,51
XC	401	1,867	215,2	C8	9,026	5,978	1,51
XIIIC	604,6	25,75	23,46	C9	20,13	13,33	1,51
Ch	12552	8403	1,494	C12	969,2	641,8	1,51
				C15	0	28,71	0
				C17	0	62,02	0
				C25	7055	4672	1,51
				C26	260,2	172,3	1,51

Os custos exergéticos unitários dos produtos químicos das unidades de absorção e de adsorção foram de 64,47 e 215,2, respectivamente. Este aumento em relação ao caso 3 reflete principalmente o aumento global dos custos exergéticos provocado pela queda de eficiência do processo.

Em relação ao caso 3, nota-se que os custos exergéticos unitários térmicos tiveram, em média, aumento da ordem de 77%. Em especial chama a atenção o aumento dos custos unitários referentes ao reformador, IIIT, e aos trocadores de calor, IVT, VT e VIT.

A perda de eficiência do reformador foi fator preponderante para a queda de eficiência do processo como um todo. Esta perda de eficiência foi grande o bastante para anular o produto exergético IIIC e se refletiu no aumento do custo exergético unitário IIIT.

Tabela 7.38 – Custos exergeticos dos fluxos de exergia fisica

Fluxo	Ex (kW)	Custo (kW)	k	Fluxo	Ex (kW)	Custo (kW)	k
ST	0	0	1	T	16147	2148	7,506
FT	34,37	34,37	1	T4	682,8	87,22	7,817
IT	2,144	0,3295	6,503	T5	10196	1302	7,817
IIT	6,253	0,9966	6,265	T6	59,51	7,602	7,817
IIIT	3875	415,4	9,333	T9	2832	361,8	7,817
IVT	682,8	70,26	9,705	T10	401	51,22	7,817
VT	10436	1406	7,403	T12	118,2	924	7,817
VIT	59,51	2,436	24,47	T15	0	2,787	0
VIIIT	124,5	52,96	2,352	T16	0	10,43	0
VIIIT	9,026	1,467	6,327	T17	0	72,09	0
XIT	381,1	66,2	5,752	T25	954,5	121,9	7,817
XIVT	537	97,13	5,525	T26	89,92	11,49	7,817

O aumento do custo exergetico unitario do trocador HR1, IVT, esta diretamente ligado a perda de capacidade de troca de calor dos gases que saem da camara de combustao do reformador. E o aumento dos custos unitario das correntes VT e VIT esta ligado ao desvio de porcao significativa do fluxo de gas de sintese.

7.4.4 Gerao de Excedente Elctrico para venda

A simulao do processo AtR com cogerao revelou que, nas condies da simulao, ele e incapaz de operar em situaoes onde o excesso de eletricidade, medido pela variavel "Exced", seja maior do que 0,2591. A razao disto e que nestas condies 23,7% do gas de sintese, fluxo "3", e desviado para a turbina, o que compromete severamente o desempenho do processo. Alm do efeito de "queimar" o gas de sintese na turbina, o processo requer uma quantidade de potencia de acionamento significativamente maior. Entre no haver excedentes e atingir o patamar de Exced = 0,2591 a potencia consumida passa de 364 kW para 529 kW, aumentando 45%.

A seguir a figura 7.27 ilustra o efeito do aumento da gerao de excedente sobre a gerao de irreversibilidade e sobre a eficiencia exergetica do processo.

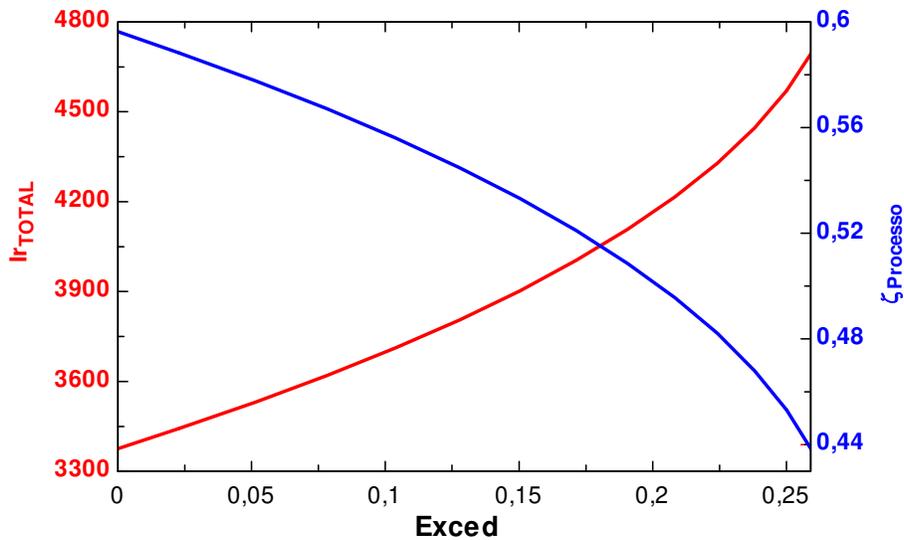


Figura 7.27 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre a geração de irreversibilidade e eficiência do processo

Pode-se ver pela figura 7.27, tanto pela curva de irreversibilidade quanto pela curva de eficiência, que à medida que a geração excedente aumenta o desempenho exergético do processo diminui. Próximo do limite de $\text{Exced} = 0,259$ as curvas apresentam maior inclinação, indicando a severidade da região do gráfico.

O efeito sobre os custos exergéticos unitários é ilustrado nas figuras a seguir. A figura 7.28 traz o impacto sobre os custos exergéticos unitários do H_2 e do CO_2 analisados pela TEC, a figura 7.29 traz os mesmos custos analisados pela análise funcional (AF), e a figura 7.30 traz os custos exergéticos unitários da potência gerada.

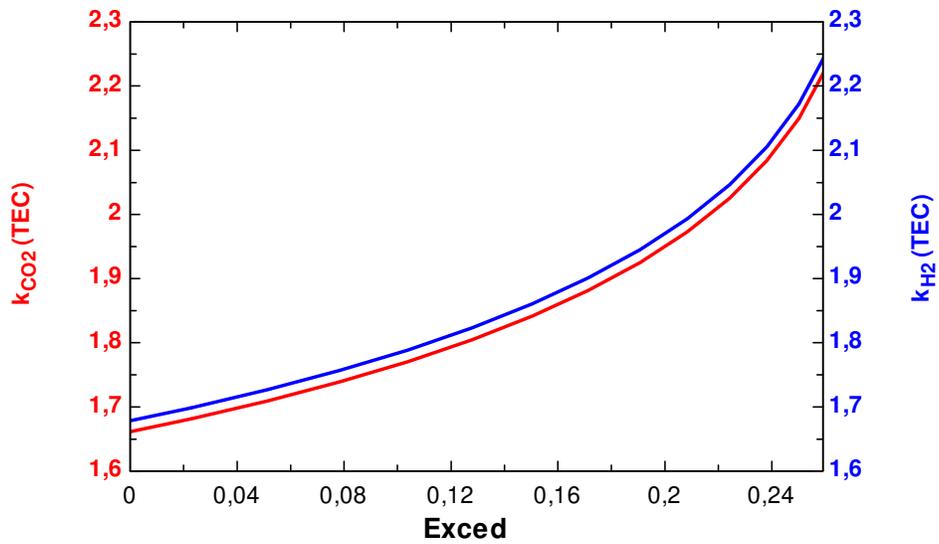


Figura 7.28 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre os custos exergéticos unitários do H₂ e do CO₂ (TEC)

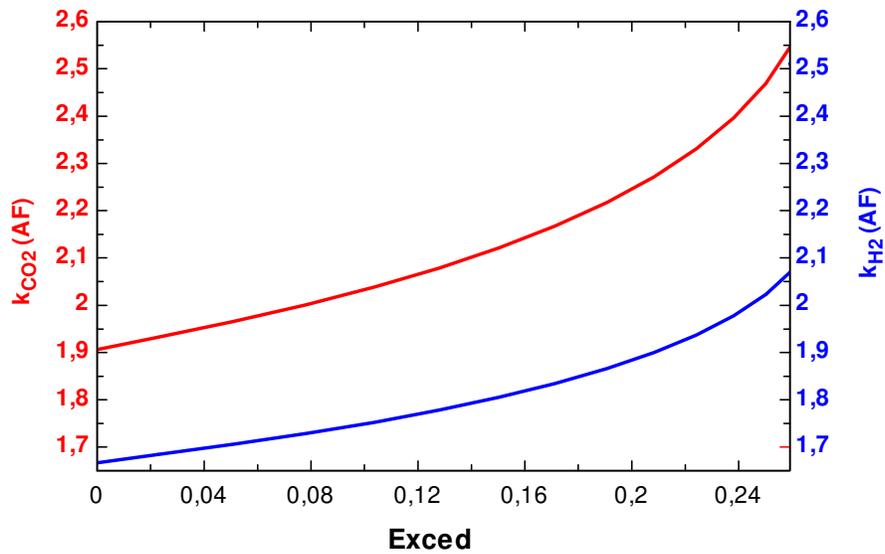


Figura 7.29 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre os custos exergéticos unitários do H₂ e do CO₂ (AF)

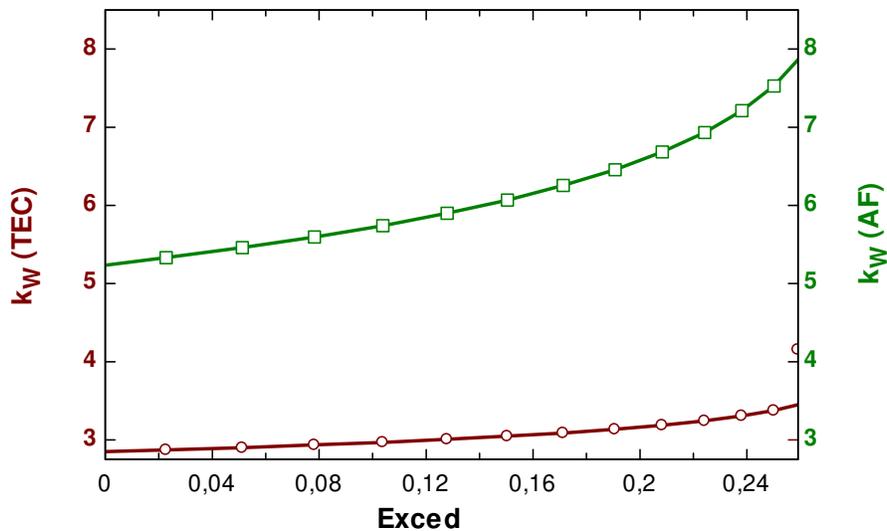


Figura 7.30 – Impacto da geração de excedente de eletricidade sobre os custos exergéticos unitários da potência gerada, (TEC) e (AF)

As figuras 7.28 a 7.30 mostram a mesma tendência de elevação dos custos exergético unitários do H₂, do CO₂ e da potência gerada. Todos os gráficos têm o lado direito com inclinação positiva ascendente, refletindo a piora do seu desempenho exergético.

É possível observar que os custos exergéticos unitários do H₂ e da potência gerada calculados pela (AF) foram inferiores ao calculado pela TEC, invertendo-se em relação ao custo do CO₂.

7.4.5 Otimização do Processo

Para a otimização foram investigadas as influência de 3 parâmetros:

- Temperatura da reforma, que pode oscilar entre 900°C e 1000°C
- Quantidade de vapor que entra no reformador, variando entre 0,035 e 0,055, com estas proporções a relação H₂O : CH₄ variam de 3,5 a 5,5.
- Temperatura do gás de síntese antes do LTSR, foi dada a liberdade de variar entre a temperatura do Pinch do HR3, troca com a corrente de absorvente, e a temperatura de saída do HTSR.

Para este caso, a temperatura de entrada do HTSR não será parâmetro de otimização do processo como foi para os casos anteriores. A razão disto é que existe muito pouca flexibilidade

para variar esta temperatura, pois dadas as características do fluxo que atravessa o HR2 mudar sua temperatura compromete a troca de calor com o vapor que é formado fazendo com que este saia saturado do trocador, o que é indesejável.

A figura 7.31 traz a variação da irreversibilidade do processo e a formação de H_2 pelo processo quando a temperatura da reforma varia. Pode-se observar que o aumento da temperatura de reforma, tendo os demais parâmetros constantes, é tanto com relação à irreversibilidade gerada quanto com relação à formação de H_2 .

A figura 7.32 mostra o impacto que a quantidade de vapor injetado no reformador exerce sobre a irreversibilidade do processo e a formação de H_2 . Pode-se observar que este aumento diminui a formação de H_2 ao mesmo tempo que aumenta a geração de irreversibilidade. Portanto a otimização tende a diminuir, ao máximo, a quantidade de vapor no reformador.

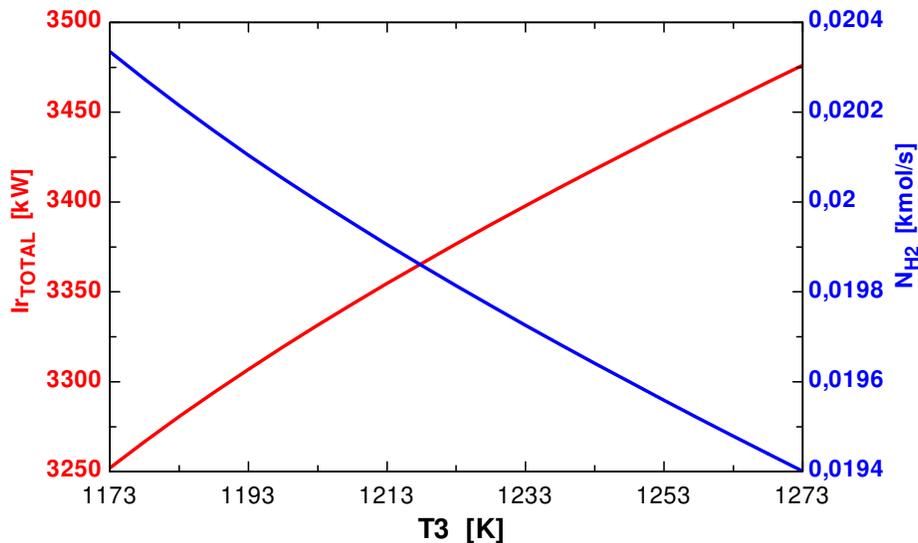


Figura 7.31 – Influência da temperatura de reforma sobre a irreversibilidade e sobre a formação de H_2

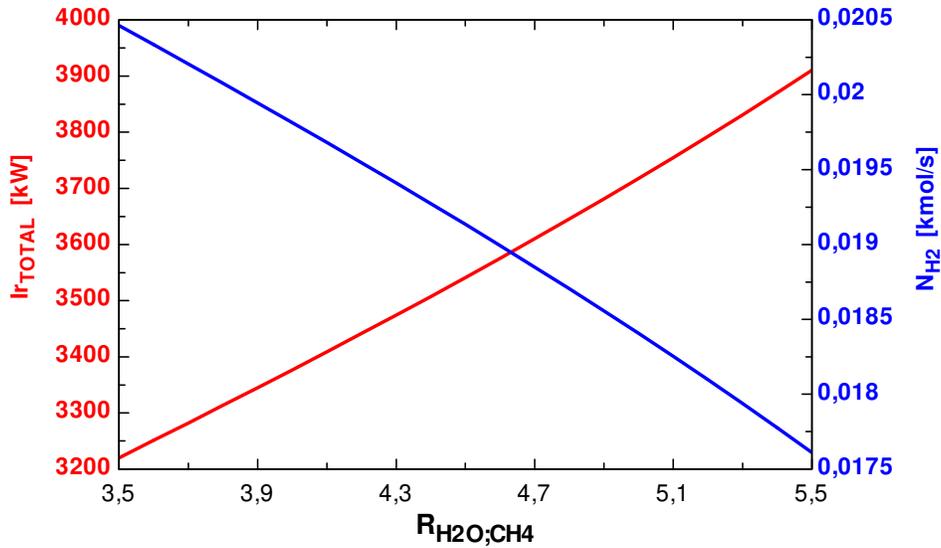


Figura 7.32 – Influência da relação $H_2O : CH_4$ sobre a irreversibilidade e sobre a formação de H_2

A figura 7.33 ilustra o impacto que a temperatura na entrada do LTSR tem sobre a geração de irreversibilidade e formação de H_2 . Nota-se que o aumento desta temperatura beneficia tanto a formação de H_2 quanto diminui a geração de irreversibilidade.

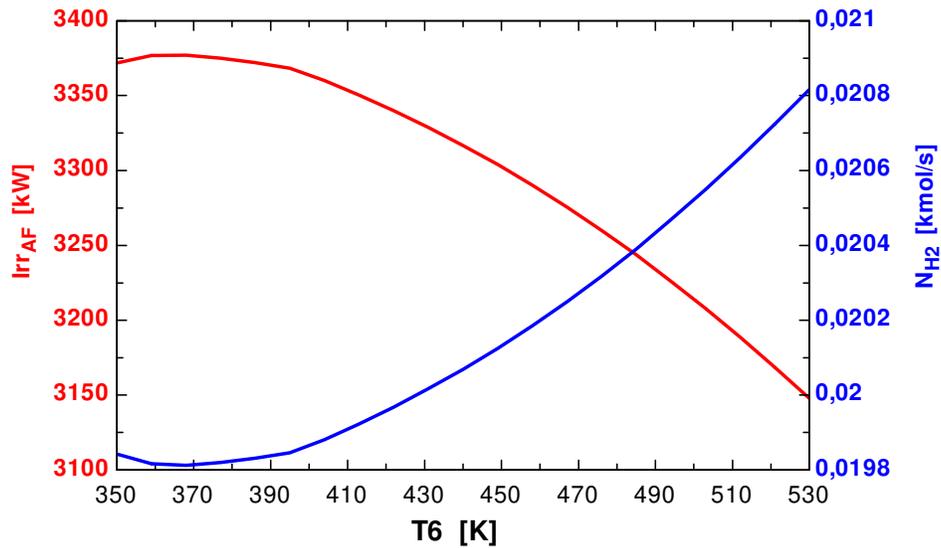


Figura 7.33 – Influência da temperatura na entrada do LTSR sobre a irreversibilidade e sobre a formação de H_2

As otimizações em busca dos dois objetivos convergiram igualmente para os mesmos parâmetros operacionais. A temperatura de reforma situou-se no valor mínimo estabelecido; a relação $H_2O : CH_4$ ficou no valor mínimo e a temperatura na entrada do LTSR no seu valor máximo.

Com estes parâmetros operacionais o processo foi capaz de produzir 0,02231 kmol/s de H_2 gerando 2794 kW de irreversibilidade. A eficiência ficou em 66,58%.

A seguir, a tabela 7.39 traz a composição dos custos exergéticos unitários segundo TEC e a AF.

Tabela 7.39 – Custos exergéticos unitários para a máxima produção de H_2

Teoria do Custo Exergético		Análise Funcional	
H_2	1,502	H_2	1,497
CO_2	1,486	CO_2	1,663
\dot{W}	2,77	\dot{W}	4,297

Importante notar que a temperatura máxima na entrada do LTSR significa eliminar o trocador HR3, e conseqüentemente também eliminar qualquer função que o LTSR possa ter. Estes resultados estão baseados na simulação do processo. Fatores operacionais práticos podem invalidar a hipótese de equilíbrio químico e conduzir a situações diversas desta que aqui está descrita e, talvez, requerer a presença deste reator.

7.5 Conclusões

Este capítulo fez a proposta de introduzir a cogeração nos processos de produção de H_2 visando a investigação do comportamento dos mesmos. A cogeração foi introduzida partindo da simulação do caso base, tanto para o processo SMR quanto para o AtR. Sobre o processo com a cogeração funcionando foram feitas as análises exérgica e exergoeconômica dos quatro casos estudados. Também foi feita uma investigação preliminar sobre o efeito de produzir energia elétrica em excesso, possibilitando sua venda, e também foram feitas otimizações nos quatro casos com vistas à mínima geração de irreversibilidade e à máxima produção de H_2 .

O resultado esperado era que houvesse aumento da irreversibilidade, diminuindo a eficiência do processo visto que o caso base admitia a energia elétrica como um insumo primário.

O custo exerético unitário da energia elétrica, adotado na análise feita no capítulo 6, não leva em consideração o dispêndio de energia em sua produção. Por estes motivos, os resultados obtidos confirmaram a piora do desempenho exerético dos processos com cogeração.

A Reforma Autotérmica, caso base, teve o melhor desempenho exerético com rendimento exerético de 77,8%.

A eficiência exerética do caso 1 foi de 75,49%, do caso 2 foi de 75,73 contra 77,01% no caso base. Houve uma discreta melhora com a turbina funcionando com gás de síntese que se reflete nos custos exeréticos unitários. A geração de irreversibilidade não é um parâmetro importante para a comparação destes dois casos já que as entradas são diferentes.

A eficiência exerética do caso 3 foi de 74,4% e do caso 4 foi 59,6%. Observa-se que não houve melhora do caso 3 em relação ao caso 2. Já o caso 4 teve o pior desempenho, contrariando as expectativas de que teria comportamento parecido com o caso 3.

Em relação aos custos exeréticos unitários, obtidos com a TEC, do H₂ ficou em 1,327 e o do CO₂ 1,216, caso 1. No caso 2, os custos, muito parecidos com os do caso 1, ficaram em 1,323 para o H₂ e 1,215 para o CO₂.

Os custos exeréticos unitários dos casos envolvendo AtR foram de 1,345 para o H₂ e 1,331 para o CO₂, caso 3 e; 1,68 para o H₂ e 1,663 para o CO₂, caso 4.

A introdução da análise funcional provocou resultados atípicos nos custos exeréticos unitários, especialmente nos produtos das unidades de absorção e de adsorção. Estas unidades têm como objetivo concentrar e separar o CO₂ e o H₂. Elas possuem caráter dissipativo forte, apresentando um produto exerético pequeno em comparação com seus insumos. Isto provocou em todos os casos um custo exerético unitário muito elevado das correntes produto das mesmas em comparação com as demais correntes.

A grande diferença entre as exergias do H₂ e o CO₂ fez com que os resultados dos custos exeréticos unitários calculados com a AF fossem próximos aos calculados pela TEC, especialmente na ausência de excedentes de eletricidade.

Os custos exeréticos unitários calculados com a AF para o caso 1 foram 1,346 para o H₂ e 1,398 para o CO₂; para o caso 2 foram 1,344 para o H₂ e 1,399 para o CO₂. Para o caso 3 os valores de custos exeréticos unitário foram 1,342 para o H₂ e 1,423 para o CO₂; para o caso 4 foram 1,671 para o H₂ e 1,905 para o CO₂.

O processo SMR com cogeração movida a gás natural foi o processo que apresentou maior flexibilidade quanto à possibilidade de geração de excedentes elétricos, devido a sua característica de ter a turbina funcionando com o gás que entra no processo. O processo AtR com cogeração movida a gás natural também teve boa flexibilidade por motivos parecidos com os do SMR, caso 1. A extração do gás de síntese foi danosa para o caso 4, pois provocou grande aumento na geração de irreversibilidade com a conseqüente queda da eficiência exergética.

As otimizações dos processos levou-os em busca de dois objetivos: menor geração de irreversibilidade e; maior produção de H_2 pelo processo. Os quatro casos se mostraram capazes de melhorar tanto diminuindo sua geração de irreversibilidade quanto aumentando a produção de H_2 . Nos casos 1, 2 e 3 o ponto ótimo de menor irreversibilidade ocorreu em condições diferentes do ponto ótimo de maior geração de H_2 . No caso 4 estes dois objetivos convergiram para os mesmos parâmetros operacionais.

CONCLUSÕES

Este trabalho aplicou as ferramentas da exergoeconomia a dois processos de produção de hidrogênio, tendo o gás natural como matéria-prima e fonte energética: a Reforma a Vapor do Metano e a Reforma Autotérmica do Metano.

Foram empregadas para análise dos processos a Teoria do Custo Exergético e a Análise Funcional. A Análise Funcional contou com fluxos de exergia desagregados em exergia química e física.

Foram propostas, para cada um dos processos, duas possibilidades de cogeração: uma com turbina movida a gás natural e outra com turbina movida a gás de síntese. O funcionamento da turbina movida a gás de síntese é semelhante ao ciclo de turbina a gás com recuperação química.

Este trabalho faz um levantamento teórico dos fenômenos envolvidos nos processos de purificação do hidrogênio. Esta parte teórica serviu de subsídio para a adoção das hipóteses utilizadas na simulação das unidades de absorção e de adsorção.

No capítulo 3 são descritas as ferramentas que foram usadas na análise dos sistemas dos capítulos 4, 5 e 6.

O ciclo de Turbina a Gás com Recuperação Química foi estudado usando todas as ferramentas empregadas nos processos de produção de hidrogênio, e ainda o tratamento neguentrópico foi proposto.

Os resultados mostraram que a maior fonte de irreversibilidade é a câmara de combustão, cujo desempenho está limitado por um lado pelos efeitos altamente irreversíveis da combustão e, por outro, pelos limites físicos da turbina.

Desagregar a exergia em física e química permitiu visualizar a importância dos fluxos químicos dentro do ciclo. Como o processo é de conversão de um combustível em outro, a exergia química é determinante no processo e acompanhar as suas transformações é útil para a

compreensão correta do processo. A turbina consome somente exergia física, porém a exergia do combustível é basicamente química.

A Análise Funcional e a Teoria do Custo Exergético resultaram em valores próximos, especialmente quando não há excedentes de eletricidade, porque a exergia do H₂ sendo significativamente maior do que a do CO₂ foi mandatória na distribuição dos custos finais dos processos.

O ciclo de Turbina a Gás com Recuperação Química também foi analisado com a adoção da Neguentropia para redistribuir os custos. O resultado mostrou que a redistribuição de custos foi pouco modificada com a introdução da neguentropia, a mudança nos custos exergéticos foi da ordem de 1%. Esta pequena mudança é atribuída à alta eficiência do ciclo.

A análise exergética da Reforma a Vapor do Metano revelou que a maior fonte de irreversibilidade é a câmara de combustão, o que já era esperado.

Não foi possível aplicar a hipótese de produto exergético ao Reator de *Shift* de Baixa Temperatura, pois o aumento de temperatura do gás que o atravessa não foi suficiente para compensar a irreversibilidade gerada pela queda de pressão.

A TEC apontou as correntes de baixa exergia como sendo as de custo exergético unitário maior, no caso a corrente de ar aquecido teve o maior custo exergético unitário. A TEC tratou o H₂ como produto principal do processo e o CO₂ como um subproduto da unidade de absorção. Este tratamento resultou num custo exergético para o H₂ maior do que para o CO₂. Algumas variantes de análise foram propostas.

A AF atribuiu custos exergéticos diferenciados para as correntes de exergia física e química. O custo exergético unitário do H₂ foi muito próximo ao obtido com a TEC.

A hipótese de recircular o gás de purga revelou-se inconveniente por provocar aumento na geração de irreversibilidade e diminuição da eficiência do processo.

O processo de Reforma Autotérmica revelou-se ser mais eficiente do que a Reforma a Vapor do Metano.

O conjunto de reações químicas que ocorrem no reformador pode ser globalmente endotérmico, neutro ou exotérmico, dependendo da proporção entre as substâncias. Como a unidade de adsorção produz um gás com poder calorífico que pode ser aproveitado, a reação no reformador foi ajustada para ser endotérmica.

O processo AtR permitiu a recirculação da água que condensa nos trocadores de calor. Este procedimento resultou em menor captação de água.

A hipótese de produto exergético adotada para as unidades de absorção e de adsorção resultou em eficiências exergética baixas para estes volumes de controle. Este tratamento levou a AF a apontar custos exergéticos unitários elevados para os fluxos produto das unidades de absorção e adsorção.

Os dois processos responderam bem à introdução de turbinas para cogeração.

A análise exergética revelou que o acoplamento da turbina para gerar eletricidade tornou os processos menos eficientes em comparação ao caso original. Esta perda de eficiência está ligada ao custo de produção da eletricidade, que nos estudos de caso ficou a cargo do processo enquanto no caso original foi tratado como um insumo.

Este efeito de menor eficiência se refletiu nos custos exergéticos unitários, tanto analisados com a TEC quanto os analisados com a AF.

Três dos quatro casos de estudo se mostraram capazes de produzir excedentes de eletricidade sem grande comprometimento do seu funcionamento. O caso quatro, a cogeração no processo de Reforma Autotérmica usando turbina movida a gás de síntese, não apresentou bons resultados, o que limitou a exploração da turbina para gerar excedentes de eletricidade.

A otimização dos processos mostrou que os resultados são sensíveis às mudanças nos parâmetros operacionais. Foram adotados critérios conservadores para a otimização, tanto no sentido de maior produção de hidrogênio quanto no sentido de menor geração de irreversibilidade. Os resultados alcançados estão baseados nas hipóteses adotadas no trabalho e, portanto, podem ser modificados em plantas industriais.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros que continuem esta linha de pesquisa podem-se citar:

- Aplicação desta análise em plantas industriais de produção de hidrogênio.
- Exploração de processos de síntese de combustíveis a partir do gás natural como, por exemplo, gasolina, óleo diesel e metanol.
- Análise exergoeconômica da geração de hidrogênio a partir de biomassa, especialmente do etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- Adelman, S. T., Hoffman, M. A., Baughn, J. W., “A Methane-Steam Reformer for a Basic Chemically Recuperated Gas Turbine”, Transactions of the ASME, v. 17, pp. 16-23, jan., 1995.
- Alves, L. G. e Nebra, S. A., “Basic chemically recuperated gas turbine-power plant optimization and thermodynamics second law analysis”, Energy, vol 29, pp. 2385-2395, 2004.
- Alves, L. G. e Nebra, S. A., “Thermoeconomic Evaluation of a Basic Optimized Chemically Recuperated Gas Turbine Cycle”, International Journal of Thermodynamics, Vol.6 (No.1), pp.13-22, March-2003.
- Alves, L. G. e Nebra, S. A., “Trigeração a Partir do Gás Natural: Eletricidade, Vapor para Processo e Produtos Químicos”, Anais do III Encontro Brasileiro dos Profissionais do Mercado do GLP, GN e GNV, disponível no site www.gasbrasil.com.br, São Paulo, 2002.
- Anderson, J.R. e Boudart, M., Catalysis – Science and Technology, V. 1, Edit. Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- ANP – Agência Nacional do Petróleo, “Participações Cruzadas no Setor de Gás Natural”, disponível no endereço eletrônico: http://www.anp.gov.br/petro/dados_estatisticos.asp , consultado em outubro de 2004.
- Armor, J. N., “The Multiple Roles for Catalysis in the Production of H₂”, Applied Catalysis A: General 176, pp. 159-176, 1999.
- Balasubramanian, B.; Lopez Ortiz, A.; Kaytakoglu, S.; Harrison, D. P., “Hydrogen From Methane in a Single-Step Process”, Chemical Engineering Science, v. 54, pp. 3543-3552, 1999.
- Barg ,C.; Ferreira ,J.M.P.; Trierweiler J.O.; e Secchi, A.R.; “Simulation and Optimization of an Industrial Psa Unit”, Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol.17, n.4-7, São Paulo, Dec. 2000.

- Bejan, A.; Tsatsaronis, G.; Moran, M., "Thermal Design and Optimization", Wiley, New York, 1996.
- Briesch, M., S., Banister, R., L., Diakunchak, I., S., Huber, D., Briesch MS, Bannister RL, Diakunchak IS, et al., "A combined cycle designed to achieve greater than 60 percent efficiency", J., Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, v. 117, 1995, pp. 734-741.
- Carcasci, C., Facchini, B., Harvey, S., "Design Issues and Performance of a Chemically Recuperated Aeroderivative Gas Turbine", Proc Instn Mech Engrs, v. 212, part. A, pp. 315-329, 1998.
- Callen, H. B., "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics", John Wiley & Sons, 2^a Ed., 1985.
- Carcasci, C., Facchini, B., Harvey, S., "Design Issues and Performance of a Chemically Recuperated Aeroderivative Gas Turbine", Proc Instn Mech Engrs, v. 212, part. A, pp. 315-329, 1998a.
- Carcasci, C., Facchini, B., Harvey, S., "Modular Approach to Analysis of Chemically Recuperated Gas Turbine Cycle", Energy Conversion Management, v. 39, pp. 1693-1703, 1998b.
- Cerqueira, S. A A G.; "Metodologias de Análise Termoeconômica de Sistemas", Tese de Doutorado, Faculdade de Eng. Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- Cerqueira, S. A. A. G. e Nebra, S. A., "Cost attribution methodologies in cogeneration systems," Energy Conversion and Management, 40, pp. 1587-1597, 1999.
- Chagas; A. P., "Termodinâmica Química: fundamentos métodos e aplicações", Editora da Unicamp, Campinas - SP, 1999.
- Choudhary, T. V. and Goodman D. W., "CO-Free Production of Hydrogen via Stepwise Steam Reforming of Methane", Journal of Catalysis, 192, pp. 316-321, 2000.
- Claridge, J. B., York, A. P. E., Brungs, A. J., Marquez-Alvarez, C., Sloan, J., Tsang, S. C., Green, M. L. H., "New Catalyst for the Conversion of the Methane to Synthesis Gas: Molybdenum and Tungsten Carbide", Journal of Catalysis, v. 180, pp. 88-100, 1998.
- 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

- Dankwerts, P. V., McNeil, K. M., "The absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Amine Solutions and the Effect of Catalysis". Transactions of Institute Chemical Engineer. 45, T32, 1967.
- Deshmukh, R. D., and Mather, A. E., "A Mathematical Model for equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions". Chemical Engineer Science. v. 36, 355, 1981
- EIA - Energy Information Agency, disponível no endereço eletrônico: www.eia.doe.gov, Julho, 2003.
- El-Sayed, Y. M.; and Evans, M.; "Thermoeconomics and the Design of Thermal Systems", Journal of Engineering for Power, January, pp. 27 - 35, 1970.
- El-Sayed, Y.M. and Tribus, M.; "Strategic Use of Thermoeconomics for System Improvement", Efficiency and Costing: Second Law Analysis of Process, Edit. Gaggioli, R.A.; ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington D.C., 1983.
- El-Sayed, Y. M., "The Thermoeconomics of Energy Conversions", Edit. Elsevier, 2003, 264 p.
- Evans, R. B.; von Spakovsky, M. R., "Foundations of Engineering Functional Analysis: Part II", *Proceedings of the 1990 Florence World Energy Symposium*, Florence, Italy, 1990.
- Flick, E. W, "Industrial Solvents Handbook", Noyes Data Corporation, 5ª Edição, Westwood - New Jersey USA, 1998.
- Frangopoulos, C. A., "Thermoeconomic Functional Analysis: A Method for Optimal Design of Complex Thermal Systems," Ph.D. Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga, 1983.
- Frangopoulos, C. A., "Thermo-economic Functional Analysis and Optimization", Energy, v. 12, nº 7, pp. 563-571, 1987.
- Frangopoulos, C. A.; "Application of the Thermoeconomic Functional Approach to the CGAM Problem", Energy, v. 19, pp. 322-342, 1994.
- Frangopoulos, C. A.; Lygeros, A.I.; Markou, C.T. and Kaloritidis, P.; "Thermoeconomic Operation Optimization of the Hellenic Aspropyrgos Refinery Combined - Cycle Cogeneration System", Applied Thermal Engineering, v. 16, No. 12, pp. 949 - 958., 1996.
- Gaggioli, R. A., "Second Law Analysis for Process and Energy Engineering", ACS Symposium Series, No. 235, pp. 3-50, 1983.

- Gaggioli, R. A., El-Sayed, Y. M., "A critical review of second law costing methods-II: Calculus procedures", *Journal of Energy Resources Technology*, v. 111, pp.8-15, Mar 1989.
- Gallo, W. L. R., Milanez, L. F., "Choice of a reference state for exergetic analysis" *Energy*, v. 15, n° 2, pp. 113-121, 1990.
- Guarinello Jr., F.; Cerqueira, S. A da G. , Nebra, S. A; "Thermoeconomic Evaluation of a Gas Turbine Cogeneration System", *Energy Conversion and Management*, 41, pp. 1191-1200, 2000.
- Gundersen, T. and Ness, L.; The Synthesis of Cost Optimal Heat Exchanger Networks – An Industrial Review of the State of Art, *Comput. Chem. Eng.*, V. 12, pp. 503-530, 1988.
- Gyftopoulos, E. P., Beretta, G. P., "Thermodynamics: Foundations and Applications", Macmillan Publishing Company, Nova York - USA, 1991.
- Hairston D., "Chemical Engineering", February p.59, 1996
- Harvey, S., and Kane, N., D., "Analysis of a reheat gas turbine cycle with chemical recuperation using ASPEN", *Energy Conversion*, v. 38, n° 15-17, pp. 1671-1679, 1997.
- Hinderink, A. P., Kerkhof, F. P. J. M., Lie, A. B. K., De Swaan Arons, J., "Exergy Analysis witha Flowdheetin Simulator-II. Applications; Synthesis Gas Production From Natural Gas", *Chemical Engineeerign Science*, v. 51, pp. 4701-4715, 1996.
- Keenan, J. H., "A Steam Chart for Second Law Analysis", *Mechanical Engineering*, v. 54, pp. 195-204, 1932.
- Kent, R. and Eisenberg, B., "Better data for amine treating". *Hydrocarbon Processing*. v. 55, pp. 87-90, fev. 1976.
- Kesser, K. F., Hoffman M. A., Baughn, J. W., "Analysis of a Basic Chemically Recuperated Gas Turbine Power Plant", *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, v. 116, pp. 227-284, april 1994.
- Kondratiev, V. N., "Rate Constants of Gas Phase Reactions", *National Standard Reference Data System*, 1972.
- Kotas, T. J., "Exergy concepts for Thermal Plant", *International Journal of Heat and Fluid Flow*, v.2, n° 3, pp. 105-114, 1980.
- Kotas, T. J., "The exergy Method of Thermal Plant Analysis". Anchor Brandon LTD, Tiptree, Essex. Great Britain, 1985.

- Kothari, R., Buddhi, D. e Sawhney, R. L., “Sources and technology for hydrogen production: a review”, *International Journal of Global Energy*, vol. 21, N° ½, pp. 154-178, 2004
- Lago, R., Bini, G., Peña, M. A., Fierro, J. L. G., “Partial Oxidation of Methane to Sintesis Gas Using LnCoO_3 Perovskites Catalyst as Precursors”, *Journal of Catalysis*, v. 167, pp. 198-209, 1997
- Lazzaretto, A.; Macor, A.; Mirandola, A.; Stoppato, A. and Donatini, F.; “Analysis of Diagnosis of the Operation Performances of a Steam Power Plant”; *Anais do XIV Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica (CD-ROM)*, 8-12 de Dezembro, 1997, UNESP, Baurú, SP, Brasil.
- Levenspiel, Octave, “Engenharia das Reações Químicas - Tradução da 3ª edição americana, Ed. Edgard Blücler Ltda., 2000.
- Linnhoff, B. ; *Pinch Technology for the Syntesis of Optimal Heat and Power Systems*, *J. Energy Res. Tech.*; V. 111, pp. 137-148, 1991.
- Linnhoff, B.; *A User Guide on Process Integration for the Efficient Use of Energy*, Institution of Chemical Engineers, Rugby, Warks, England, 1982.
- Lozano, M.A. and Valero, A.; “Thermoeconomic Analysis of Gas Turbine Cogeneration Systems; AES-v.30, Thermodynamics and the Design, Analysis and Improvement of Energy Systems; Editor: H.J. Richter; Book No. H00874 - 1993; The American Society of Mechanical Engineers (ASME), 1993b
- Lozano, M.A. and Valero, A.; “Theory of the Exergetic Cost”, *Energy*, v. 18, No. 9, pp. 939-960, 1993a.
- Lozano, M.A., Valero, A. and Serra, L.; “Local Optimization of Energy Systems”, Presented at: 1996 ASME International Engineering Congress, ASME WAM’96, November 17-22, Atlanta, Georgia. AES-v.36, Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division, 1996.
- Maloney, D. P. and Burton, J. R., “Using Second Law Analysis for Energy Conservation Studies in the Petrochemical Industry”, *Energy*, v. 5, pp. 925-930, 1980.
- Mason, J. W., Dodge B., F. “Equilibrium Absorption of Carbon Dioxide by Solutions of the Ethanolamines”. *Transactions of AIChE*, 33, 27, 19314.

- Mendes, A. M.M., Costa, C. A.V., Rodrigues, A. E.; “Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results Part I: isothermal operation”, *Separation and Purification Technology*, vol. 24, pp. 173–188, 2001.
- Moran, M. J., “Availability Analysis: A Guide to efficient Energy Use”, Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, 1982.
- Moran, M. J., Sciubba, E., “Exergy analysis: principles and practice”. *Journal of Engineering for Gas Turbine and Power*, v. 116, pp. 285-290, Apr 1994.
- Oertel, M., Schmitz, J., Weirich, W., Jendrysek-Newmann, D and Schulten, R., *Chem. Eng. Technol*, 10, 248, 1987.
- Padró, C.E. G. e Putsche, V., “Survey of the Economics of Hydrogen Technologies”, Technical Report NREL/TP-570-27079, NREL - National Renewable Energy Laboratory, September 1999.
- Park, S. H., Lee, K. B., Hyun, J. C. and Kim, S. H., “Correlation and Prediction of the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine and Mixed Alkanolamine Solutions”. *Industrial Engineer Chemical Research*, v. 41, pp. 1658-1665, 2002.
- Perry, R. H., Grenn, D. W., “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook, Mc Graw Hill Co., 1999.
- Romanielo, L. L., “Modelagem Matemática e Termodinâmica da Adsorção Gasosa”, Tese de doutorado, Faculdade de Engenharia Química - Unicamp, Campinas -SP, 1999
- Rosen, M. A., “Thermodynamic Investigation of Hydrogen Production by Steam-Methane Reforming”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 16, nº3, pp. 207-217, 1991.
- Rosen, M. A.; “The Development and Application of Process Analysis Methodology and Code Based on Exergy, Cost, Energy and Mass. PhD. Diss. Dept. of Mechanical Engineering, Univ. of Toronto, Toronto ,1984.
- Rostrup-Nielsen J. R., “Catalytic Steam Reforming”, in *Catalysis Science and Technology*, v. 5, pp. 1-117, 1984.
- Rostrup-Nielsen J. R., “Production of Synthesis Gas”, *Catalysis Today*, 18, pp. 305-324, 1993.
- Rostrup-Nielsen, J. R., “Syngas in Perspective”, *Catalysis Today*, vol. 71, pp. 243-247, 2002.
- Ruthven, D. M. “Principles of Adsorption and Adsorption Processes” A Wiley-Interscience publication, 1984.

- Sanchez Prieto, M. G., Nebra, S. A., Gallo, W. L. R., “Exergetic Analysis of a Gas Turbine Plant with Chemical Recuperation”, Proc. ENCIT - 8th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, oct. 2000, pp. 1-10.
- Saravanamuttoo, H.H.; Rogers, G.F.C.; Cohen, H.; “Gas Turbine Theory”, 5th ed., Pearson Education – Prentice Hall, 2001
- Sato, Norio, “Chemical Energy and Exergy – An Introduction to Chemical Thermodynamics for Engineers”, Edit. Elsevier, 2004, pgs. 149.
- Sircar S.; Waldron W. E.; Rao M. B. e Anand M., “Hydrogen production by hybrid SMR–PSA–SSF membrane system”, Separation and Purification Technology, vol. 17, pp. 11–20, 1999.
- Spath, P. L. e Mann, M. K., “Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming”, Technical Report NREL/TP-570-27637, NREL - National Renewable Energy Laboratory, February 2001.
- Souza-Santos, Marcio L., “A study of thermochemically recuperative power generation systems using natural gas”, Fuel, Elsevier Science Ltd., v. 76, n° 7, 1997, pp. 593-01.
- Szargut, J., Morris, D., R. and Steward, F., R., “Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes”. Hemisphere Publishing Corporation, 1988.
- Tester, J. W. e Modell, M. “Thermodynamics and its applications”, 3rd Edition, Prentice Hall, Nova Jersey, 1996.
- Tober, E.; “Combined Production of Power, Heat and Base Chemicals”, Research Project Commissioned by the Netherlands Energy Research Foundation ECN, Project Nr. 7.2866, 1999.
- Torres, C. ; Serra, L. ; Valero A. and Lozano, M.A.; “The Productive Structure and Thermo-economic Theories of System Optimization”; Presented at: 1996 ASME International Engineering Congress, ASME WAM’96, November 17-22, 1996, Atlanta, Georgia. AES-v.36, Proceedings of the ASME Advanced Energy Systems Division, pp. 241 - 250 .
- Tsatsaronis, G., “Thermo-economic Analysis and Optimization of Energy Systems”, Progress in Energy and Combustion Science, v. 19, pp. 227-257, 1993.
- Tsatsaronis, G., Valero, A. “Thermodynamics meets economics”. Mechanical Engineering, pp. 84-86, Aug. 1989.

- Tsatsaronis, G., Winhold, M., "Exergoeconomic analysis and evaluation of energy conversion plants-I: a new general methodology", *Energy*, v. 10 n° 1, pp. 69-80, 1985.
- Tsatsaronis, G.; Pisa, J.; "Exergoeconomic Evaluation and Optimization of Energy Systems - Application to the CGAM Problem", *Energy*, v. 19, pp. 287-321, 1994-a.
- Valero, A.; Lozano, M. A.; Serra, L. and Torres, C., "Application of the Exergetic Cost Theory to the CGAM Problem", *Energy*, v. 19, pp. 365-381, 1994.
- Van Ness, H. C., "Adsorption of Gases on Solids", *Industrial Engineering Chemical Fundamentals*, 8, 464, 1969.
- Von Spakovsky, M. R., "Application of the Thermoeconomic Functional Approach to the CGAM Problem", *Energy*, v. 19, pp. 343-364, 1994.
- Wark, Kenneth, "Advanced Thermodynamics for Engineers", Singapura, McGraw Hill, 1995, 564 p.
- Yang, R. T., "Gas Separation by Adsorption Process" Series on chemical processes, Imperial College Press, 1997.
- Zhang T., Amiridis M. D., "Hydrogen Production via Direct Cracking of Methane Over Silica-Supported Nickel Catalysts", *Applied Catalysis A*, 167, pp. 161-172, 1998.