

BALANCES TERMODINAMICOS EN EL PROCESO DE REFORMADO DE GAS NATURAL PARA LA OBTENCION DE HIDROGENO PARA UNA CELDA DE COMBUSTIBLE

María Isabel Sosa

UNLP - Universidad Nacional de La Plata - Facultad de Ingeniería - Departamento de Mecánica - Area Térmica
Avda. 1 y 47 , 1900, La Plata, BA, Argentina
misosa@volta.ing.unlp.edu.ar

José Luz Silveira

UNESP - Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia - Campus Guaratinguetá - Departamento de Energia
Cx. Postal 205, 12500-000, Guaratinguetá, SP
joseluz@feg.unesp.br

Alberto Fushimi

UNLP - Universidad Nacional de La Plata - Facultad de Ingeniería - Departamento de Mecánica - Area Térmica
Avda. 1 y 47 , 1900, La Plata, BA, Argentina
afushimi@volta.ing.unlp.edu.ar

Resumen. El presente trabajo se inicia con comentarios sobre la aplicabilidad de las celdas de combustible en el contexto de la microgeneración energética, el uso racional de recursos primarios y afectación del medio ambiente. Se plantea el problema de la obtención de hidrógeno para alimentar a las mismas, proceso al cual generalmente se presta poca atención y se describe el método de reformado del combustible para la obtención de hidrógeno para una celda de cogeneración del tipo carbonato fundido con reformado interno, utilizando como combustible gas natural con alto contenido de metano y etano. Se plantea una revisión de los técnicas usuales y se discute la ventaja del reformado a vapor frente a la descomposición catalítica. Dado que la cinética del proceso de reformado a vapor es rápida, el factor termodinámico es el determinante en el proceso en el reactor. Se plantean los balances másico, entálpico, entrópico y exergético para la obtención de hidrógeno a partir de gas natural. Utilizando un modelo computacional desarrollado a tal efecto, se analiza el equilibrio termodinámico en el reformado a vapor, optimizándolo a través de la energía libre de Gibbs. Se correlaciona el rendimiento de conversión con las condiciones operativas y el calor de reacción.

Palabras claves. reformado de gas natural,, hidrógeno, balance termodinámico, celda de combustible.

1. Introducción

Los avances tecnológicos si bien han contribuido al progreso de la civilización, mejorando el nivel de vida de la sociedad actual, han conducido a consumos energéticos en alarmante crecimiento. En la ultima década, la potencia instalada a nivel mundial ha aumentado un 65%, representando un incremento de casi el 100% en el consumo de carbón mineral y del 300% de gas natural, como se indica en Tab. (1). Es imprescindible tomar conciencia de la necesidad de utilizar en forma racional los recursos primarios en los procesos de conversión energética, con la mínima reducción de recursos y la mínima afectación del medio ambiente. Para ello se torna indispensable desarrollar nuevas tecnologías sustitutas de conversión energética para mantener no solo el nivel actual de confort, sino también proyectándose en el consumo que requerirán las generaciones futuras.

Tabla 1. Potencia instalada mundial en generación eléctrica por fuentes en los años 1980 y 1998 (World Bank, 1999).

| Fuente del recurso energético primario | Potencia instalada | | | |
|---|--------------------|------|------|------|
| | 1980 | | 1998 | |
| | (GW) | (%) | (GW) | (%) |
| Carbón mineral | 635 | 32,7 | 1260 | 40,2 |
| Gas natural | 169 | 8,7 | 495 | 15,8 |
| Derivados del petróleo | 540 | 27,8 | 311 | 9,9 |
| Recurso hidráulico | 459 | 23,7 | 678 | 21,6 |
| Centrales nucleares | 134 | 6,9 | 359 | 11,5 |
| Fuentes renovables | 4 | 0,2 | 30 | 1 |
| Totales | 1941 | 100 | 3133 | 100 |

Las consecuencias provocadas ante la necesidad de satisfacer la demanda energética de una sociedad cada vez mas industrializada son innumerables, pudiendo mencionarse entre otras, la reducción o agotamiento de las reservas de recursos no renovables, contaminación del medio ambiente, reducción de la capa de ozono, así como también alteraciones de ecosistemas, siendo el nivel alcanzado por estos factores negativos altamente preocupante.

En la ultima década del siglo XX las tecnologías alternativas de generación energética tomaron vigor, si bien contribuyeron con tan solo el 1% a la cifras de potencia instalada a nivel mundial. En la medida que el mercado energético vislumbra la utilidad y las ventajas de la microgeneración, “micropower” (Dunn, 2000), el uso de las celdas de combustible, la generación eólica y la solar ampliarán su actual campo de acción. Las celdas por su lado, se vislumbran como una de las tecnologías de conversión energética más promisorias para el siglo XXI, por cuanto proponen la mínima afectación del medio ambiente y mínima utilización de recursos primarios.

Una celda de combustible es un elemento electroquímico que convierte energía química directamente en energía eléctrica y/o térmica, funciona en forma similar a una batería, utilizando hidrógeno y oxígeno para abastecer a los electrodos. La energía química de la reacción es convertida directamente en corriente continua y por medio de un convertor a la salida en corriente alterna. Frente a los sistemas convencionales de generación de monopropósito, algunos tipos de celdas utilizan en forma integral el recurso primario generando calor y electricidad, conformando así un sistema de cogeneración. Una celda de cogeneración es básicamente un convertidor de la energía química de una reacción no solo en energía eléctrica sino también en calórica, a través de la combinación química de un combustible y un oxidante, como se indica en la Ec. (1).



En el presente trabajo se analiza el proceso de reformado de gas natural con alto contenido de metano y etano para alimentar a una celda de combustible del tipo carbonato fundido MCFC con reformado interno. Planteando los balances másicos y energéticos se intenta maximizar el rendimiento de conversión a hidrógeno. Para ello se ha elaborado un programa que permite calcular el rendimiento de conversión del gas natural en función de las condiciones operativas, del calor de reacción involucrado y de la formación de subproductos no-deseados, como ser carbono, que disminuyen el contenido de hidrógeno.

Si bien existen en el mercado programas comerciales que permiten el análisis del balance másico, es interés de los autores desarrollar una herramienta que pueda ser adaptada a las condiciones de operación a adoptar y a la celda de combustible a seleccionar, dado que los programas comerciales generalmente son cerrados, “enlatados” y no permiten una amplia modificación de variables. Por otro lado, este desarrollo permitiría realizar posteriormente el análisis exergético, de vital importancia para un análisis termoeconómico.

El estudio está actualmente en una primera etapa de elaboración, habiéndose desarrollado solamente el análisis termodinámico del reformador, el cual es tratado en el presente trabajo. En una segunda etapa se integrará la celda de combustible a los balances del reformador.

2. Celda de combustible de cogeneración

Frente a otros sistemas convencionales de generación energética con combustión, las celdas de combustible presentan varias ventajas, como ser: conversión directa de la energía, operación remota, sin requerir de supervisión directa, bajo nivel de emisiones sonoras, además de no agotarse ni requerir recarga (Sosa y Fushimi, 2001).

De acuerdo con la Tab. (2), la principal ventaja de una celda de este tipo es que el producto principal de la reacción involucrada es la formación de agua, sin afectación pues del medio ambiente, siendo su desventaja principal su elevado costo actual.

Tabla 2. Principales ventajas y desventajas de una celda de combustible

| Ventajas | Desventajas |
|---|--|
| Conversión directa de la energía (sin combustión) Duración y confiabilidad comprobadas en unidades de baja temperatura Operación remota, sin supervisión directa Bajo nivel de emisiones sonoras Operación ininterrumpidamente Bajo impacto ambiental (subproducto agua e hidrógeno) Con crecimiento modular Sin requerimiento de paradas por mantenimiento y/o reparación de sus componentes | Elevado costo inicial de inversión Duración y confiabilidad no comprobadas en unidades de alta temperatura Infraestructura mínima en lo referente a su fabricación y mantenimiento Tecnología no familiar en el ámbito de la industria energética |

Un electrolito iónico, una matriz ión-conductora, inerte al pasaje de electrones y gases, separa al ánodo del cátodo. El combustible ingresa al cátodo, se oxida isotérmicamente y como resultado de la reacción de celda se libera calor residual y se genera una diferencia de potencial. Si bien una celda unitaria de pocos milímetros de espesor produce sólo una tensión teórica de 1 volt, estando en la práctica reducida a 0,7 volts, conectando celdas unitarias en serie se consiguen tensiones y potencias mayores, que varían desde unos pocos kW pudiendo alcanzar hasta decenas de MW.

Considerando la celda de combustible como un convertidor de energía o máquina electroquímica y comparando su eficiencia con otros convertidores energéticos, ésta presenta un valor mayor al correspondiente a los motores de combustión interna, limitados por Carnot al requerir de la conversión de energía térmica en mecánica. Hasta la fecha han sido desarrolladas diversos tipos de celdas, siendo las mas conocidas:

- Alcalinas (Alkaline Fuel Cell) AFC
- Membrana de Intercambio Protónico (Protonic Exchange Membrane Fuel Cell) PEMFC o PEM
- Oxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell) SOFC
- Carbonato Fundido (Molten Carbonate Fuel Cell) MCFC
- Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell) PAFC

Entre estos cinco tipos de celda, las de carbonato fundido MCFC, la de ácido fosfórico PAFC y la de oxido sólido SOFC permiten la utilización del concepto de cogeneración, al ser factible producir calor útil a partir del calor residual de la reacción dado que su temperatura de operación supera los 200°C (Costa y Oliveira, 2000).

3. Combustible de alimentacion de la celda de combustible

Si bien el electrolito de la celda es el determinante para especificar el tipo de celda, otra forma de diferenciarlos es el método por el cual se produce hidrógeno para alimentar la reacción de celda (Tab. (3)).

Tabla 3. Combustible, temperatura de operación, electrolito y oxidante según el tipo de celda.

| Combustible requerido | | Tipo de celda | Temperatura (°C) | Electrolito | Oxidante |
|---------------------------|---------|---------------|------------------|--|---------------|
| Hidrógeno puro | | AFC | 80 | KOH | Oxígeno/ Aire |
| | | PEM | 80 | Polímero Sólido | Oxígeno /Aire |
| Gas natural con reformado | externo | PAFC | 200 | H ₃ PO ₄ | Aire |
| | | MCFC | 650 | Li ₂ CO ₃ + K ₂ CO ₃ | Aire |
| | interno | SOFC | 1000 | ZrO ₂ | Aire |

Las celdas del combustible del tipo AFC y PEM no requieren de tecnologías de procesamiento del combustible, ya que dada su baja temperatura de operación deben ser alimentadas directamente con hidrógeno, en la mayoría de los casos a partir de otros combustibles a través de un método ad hoc.

En las celdas del tipo PAFC, MCFC y SOFC con temperaturas de operación superiores, es factible utilizar gas natural como combustible. La temperatura de operación para provocar la reacción en forma interna debe ser superior a los 600°C, razón por la cual en las celdas tipo PAFC, el proceso es por *reformado externo*, mientras que las del tipo MCFC y SOFC operan a temperaturas suficientemente elevadas para que esta reacción ocurra por *reformado interno*.

4. Funcionamiento de una celda del tipo carbonato fundido MCFC

Dada su elevada temperatura de operación, su bajo nivel de emisión de agentes contaminantes y su alta eficiencia, la celda de combustible del tipo carbonato fundido MCFC posee un gran flexibilidad de aplicación en sistemas de conversión energética a gran escala, en particular en sistemas de cogeneración. Su electrolito, una mezcla de carbonatos alcalinos fundidos, se encuentra fijo sobre una matriz de aluminato de litio, jugando el ion carbonato un rol importante.

La reacción anódica indicada en la Ec. (2) es la de oxidación del hidrógeno H₂ por el ion carbonato CO₃⁼ con formación de agua H₂O, dióxido de carbono CO₂ y liberación de dos electrones e⁻.



El agua producida puede ser consumida en la reacción de reformado a vapor y en la reacción de intercambio agua-gas, produciendo más hidrógeno para ser consumido en la reacción anódica principal. La reacción requiere del hidrógeno, el cual puede ser producido en el reformador a partir de combustibles orgánicos con alto contenido de hidrógeno, como ser metano CH₄.

En la reacción catódica, Ec. (3), el dióxido de carbono CO₂ formado en el ánodo es recirculado al cátodo, en el cual ocurre la reformación del ion carbonato CO₃⁼ por reducción del dióxido de carbono CO₂ con oxígeno O₂.



La reacción electroquímica global de celda indicada en la Ec. (4) es exotérmica ($\Delta H < 0$), ocurriendo la oxidación del hidrógeno con formación de agua H_2O y transferencia de dos electrones del ánodo al cátodo.



La energía calórica o calor de reacción ΔH liberado en la formación de agua es elevada cuando la misma ocurre a altas temperaturas, como es el caso de las celdas de tipo MCFC. Esto permite su utilización para suplir la demanda calórica en el proceso de reformado interno de gas combustible, de naturaleza endotérmico y limitado a operar a presión atmosférica, el cual se realiza a temperaturas entre 750°C y 900°C, a bajas temperaturas se requiere una gran actividad del catalizador.

5. Procesado del combustible

El método utilizado para procesar el combustible depende tanto de las características del mismo como de la celda de combustible a utilizar. Su tecnología determina la pureza del hidrógeno y el contenido máximo de monóxido de carbono permitido para su correcto funcionamiento. Las celdas tipo PEM requieren hidrógeno puro, como lo indica la Tab. (3), mientras que en las PAFC el nivel de CO debe ser inferior al 5% (Hirschenhofer et al., 1998).

Considerando al gas natural como el combustible potencial de alimentación de la celda, la conversión a hidrógeno puede ser realizada por diferentes técnicas, siendo las más utilizadas (Freni et al., 2000):

- Reformado a vapor (steam reforming, SR)
- Reformado por oxidación parcial (partial oxidation reforming, POR)
- Reformado autotérmico (autothermal reforming, ATR)

En el gas natural, la componente primaria es metano y en segundo lugar etano, con una composición que depende del lugar de extracción. Consideraremos para el desarrollo del presente trabajo la composición másica y volumétrica y el poder calorífico inferior PCI correspondiente al gas natural indicados en Tab. (4), según datos en Campos Basin informados por COMGAS (Silveira et al., 1999).

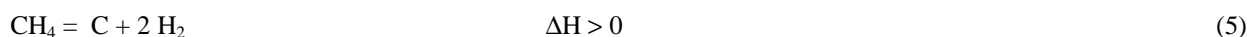
Tabla 4. Poder calorífico inferior PCI, composición volumétrica y másica del gas natural considerado.

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

5.1 Obtención de hidrógeno por descomposición catalítica

Además de las técnicas mencionadas anteriormente, otro método interesante para el procesado de gas natural es su descomposición catalítica con formación de hidrógeno y carbono, una técnica antiguamente muy utilizada. Poirier y Sapundzhiev (1997) proponen este método por la sencillez y bajo costo frente al SR para celdas de bajas temperaturas con requerimiento de hidrógeno puro.

El proceso de descomposición del metano CH₄ presente en el gas natural está regido por la reacción endotérmica ($\Delta H > 0$), indicada en la Ec. (5), con la formación de carbono C e hidrógeno H₂



donde ΔH es la variación entálpica de la reacción involucrada. Por cada mol de metano se formaran dos moles de hidrogeno, siendo entonces la relación de conversión de 1:2.

Durante el proceso el carbono se acumula en el catalizador y el hidrógeno gaseoso, libre de impurezas abandona el reactor. Mediante el pasaje de una corriente de aire se regenera el catalizador, librándolo del depósito de carbono al reaccionar con el oxígeno del aire. Si bien el proceso involucra la formación de óxidos de carbono, esto ocurre en una etapa posterior, separada de la reacción primaria. La conversión del metano es termodinámicamente factible a temperaturas superiores a 580°C y fuertemente dependiente de la temperatura, como se indica en Fig. (1). Este método es de interés práctico a temperaturas mayores a los 750°C o superiores, dado que el rendimiento de conversión a hidrógeno es significativo y rentable en esta zona de temperaturas. Además del bajo costo de instalación frente a los

otros métodos, su ventaja principal es la obtención de hidrógeno libre de óxidos de carbono, siendo su principal desventaja frente al reformado a vapor SR, la menor razón de conversión de metano a hidrógeno de 1:2 frente al de reformado a vapor, cuya relación como veremos mas adelante es de 1:3.

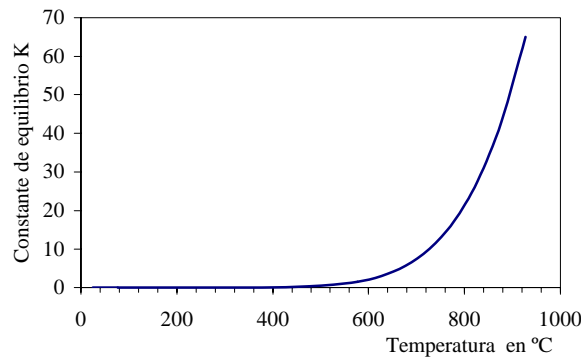
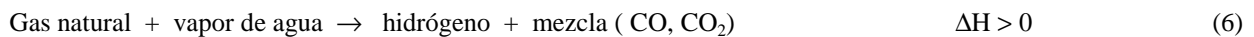


Figura 1. Constante de equilibrio K para la descomposición del metano como función de la temperatura en grados °C.

5.2 Obtención del hidrógeno por reformado a vapor

El reformado a vapor es uno de los más usados actualmente en la industria de procesos para la obtención de hidrógeno a partir de gas natural. En presencia de un catalizador, como se indica en la Ec. (6), el gas natural o combustible reacciona endotérmicamente con vapor de agua, obteniéndose como productos de la reacción hidrógeno y una mezcla de óxidos de carbono, monóxido de carbono CO y dióxido de carbono CO₂, estando éste último en alta concentración.



El proceso de reformado de combustibles ocurre generalmente a temperaturas elevadas en el rango entre los 760°C y 980°C. Básicamente los hidrocarburos contenidos en el combustible son convertidos en primera instancia a hidrógeno H₂ y a monóxido de carbono CO.

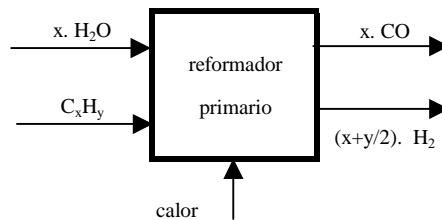


Figura 2. Esquema del sector primario del reformador a vapor considerado.

La reacción genérica esquematizada en Fig. (2) es la indicada por la Ec. (7),



donde C_xH_y representa un hidrocarburo genérico con “x” átomos de carbono e “y” átomos de hidrógeno.

La eficiencia de conversión del hidrocarburo C_xH_y a hidrógeno depende en primera instancia de su relación C-H, dada por 1: (1+y/2x). Teniendo en cuenta la composición del gas natural dada en Tab. (4), las componentes principales son metano y etano. El metano es el hidrocarburo con mayor contenido de hidrógeno con una relación C-H de 1:4 y una relación de conversión de 1:3, mientras que para el etano C₂H₆ su relación C-H es 1:3 y su relación de conversión de 1:2,5. El propano C₃H₈ con valores de 1:2,66 para C-H y 1:2,33 para su eficiencia de conversión, no contribuye a la ruptura del hidrógeno dada su baja concentración en el gas natural. Lo mismo sucede con los hidrocarburos de orden superior. La reacción primaria es fuertemente endotérmica, dependiendo el diseño del reactor de la transferencia térmica y siendo el factor cinético despreciable si se trabaja a altas temperaturas.

La celda de combustible seleccionada impone el valor máximo de contenido de monóxido de carbono viable para su funcionamiento. El método de reformado a vapor trae pues la necesidad de remoción de este monóxido del gas de reformado, para lo cual es factible utilizar diferentes técnicas conocidas, a saber, reacción “shift”, metanización, absorción del dióxido, etc. Si bien los hidrocarburos más pesados producen un mayor contenido de CO en el gas de reformado por mol de ingresante, dado por el número de átomos de carbono x presentes en el mismo, el metano es el que principalmente aporta debido a su alta composición en el gas natural frente a los restantes.

Una de las mas usadas es la reacción de “intercambio agua a gas” o reacción “shift”, esquematizada en la Fig. (3), por la cual el monóxido de carbono CO en presencia de vapor de agua H₂O genera dióxido de carbono CO₂.

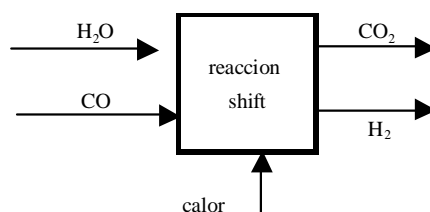


Figura 3. Esquema del sector de reacción secundaria “intercambio agua-gas”.

La generación de hidrógeno es un proceso endotérmico ($\Delta H > 0$), Ec. (8),



Tanto la reacción primaria como la secundaria son de cinética rápida, tomando lugar en condiciones de equilibrio. La conversión de los hidrocarburos a hidrógeno estará pues regida principalmente por el factor termodinámico. Acoplando ambas reacciones del proceso, se obtiene el esquema simple del reformador integrado indicado en Fig. (4), para el cual se ha elaborado el modelo computacional.

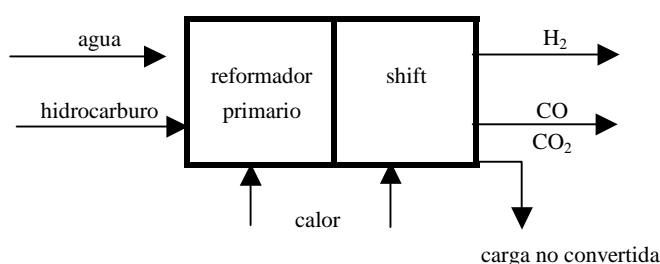
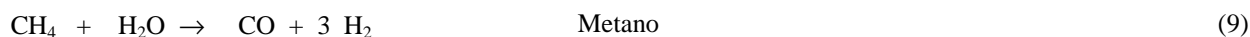


Figura 4. Esquema simplificado del reformador a vapor integrado.

A la salida del sector secundario los productos serán hidrógeno y una mezcla de óxidos de carbono, cuyo contenido de dióxido de carbono dependerá del rendimiento de esta reacción. Solo si el rendimiento de la reacción tanto primaria como secundaria fuese del 100% se obtendría a la salida como producto hidrógeno y dióxido de carbono. Dependiendo de la temperatura y presión de operación la conversión estará regida por el grado de avance de la reacción. La composición de equilibrio involucrará pues la masa de los reactantes de ambas reacciones. En la “carga no convertida” se incluirá pues la masa de hidrocarburo ingresante y de agua sin reaccionar, o sea sus composiciones de equilibrio en las condiciones de operación.

6. Proceso de reformado a vapor del gas natural

Considerando un gas natural de la composición dada en la Tab. (4), el proceso de reformado del gas natural a vapor involucra reacciones de ruptura de los enlaces de los hidrocarburos de mayor contenido por su reacción con agua según las ecuaciones indicadas en Ec. (9) y Ec. (10).



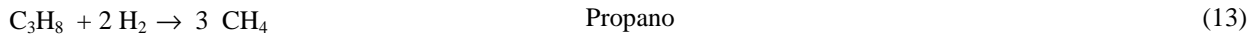
La cantidad de monóxido de carbono CO en la corriente de hidrógeno producida es la clave de la tecnología de procesado de combustible. El nivel de monóxido de carbono puede ser reducido, como ya se ha comentado anteriormente por la reacción de intercambio agua-gas, (Ec. (8)).

Otra forma de reducir el nivel de CO en el gas reformado es la utilización del llamado “reactor de metanización”, Ec. (11). En el caso de celdas MCFC no es factible su empleo, debido a que la presencia de dióxido de carbono favorecerá la Ec. (12) con un aumento en el contenido de metano y una reducción del hidrogeno.



Si bien las otras componentes orgánicas presentes con baja concentración en el gas natural poseen más de dos carbonos (propano C_3H_8 , n-butano C_4H_{10} , n-pentano C_5H_{12}), tienen poca participación en la reacción de reformado,

contribuyen no obstante con la formación de metano a través de las reacciones de cracking con hidrógeno (hydrocracking) indicadas en las Ec. (13), Ec. (14) y Ec. (15) (Leal, 2000).



7. Equilibrios en el proceso de reformado a vapor

En el presente trabajo se ha estudiado el proceso de reformado de gas natural utilizando planilla de calculo. Se ha confeccionado un modelo computacional que incluye tanto la reacción primaria de reformado de metano y etano, así como la secundaria o de intercambio agua-gas. Se plantea el balance termodinámico, que involucra el másico, entálpico, entrópico y exergético, considerando como variables la masa entrante de combustible y la temperatura y presión de operación. Introduciendo como condicionante el grado de avance teórico de las reacciones involucradas en condiciones de equilibrio, el programa calcula las funciones termodinámicas para cada estado termodinámico, así como la masa de cada componente involucrada.

En una primera instancia, el programa considera solo al metano y al etano como componentes del combustible, si bien se prevé incorporar en una etapa posterior reacciones secundarias, como ser la de metanización y de hydrocracking. En la Figura (5) se indica el diagrama del sistema considerado.

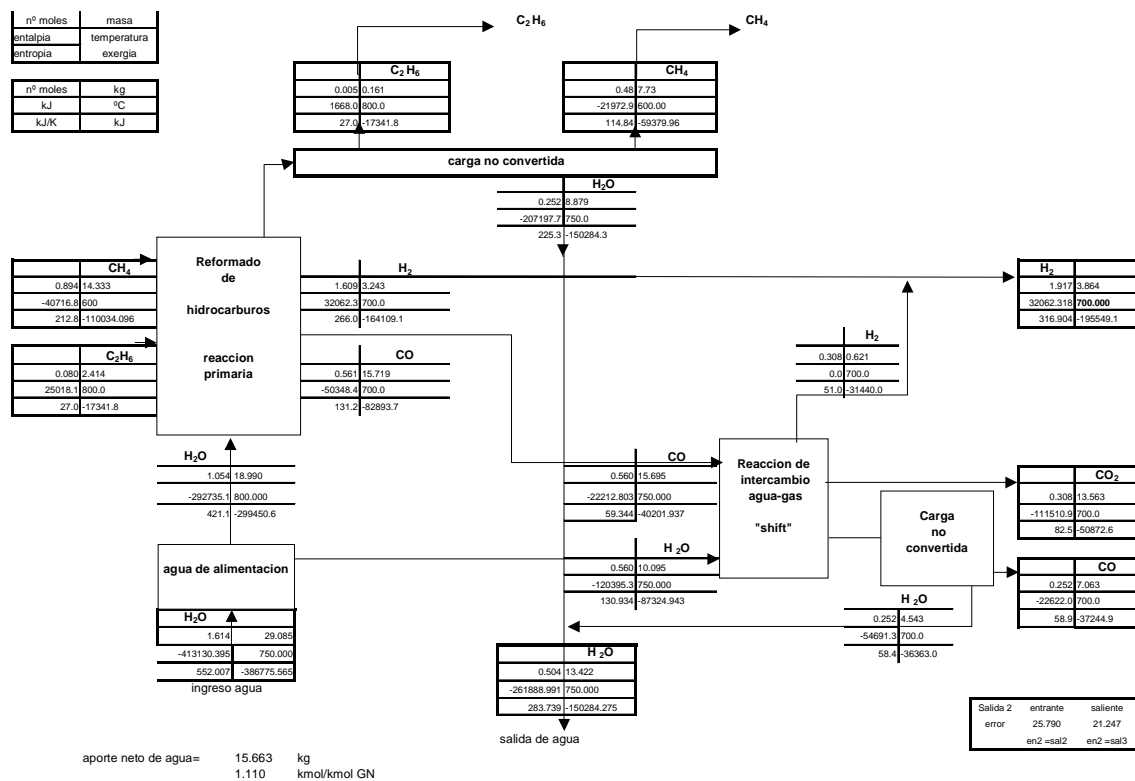


Figura 5. Esquema del reformador a vapor de gas natural.

El programa está compuesto por diferentes hojas de cálculo que permiten determinar el estado termodinámico de cada una de las componentes involucradas en los equilibrios químicos mencionados anteriormente: metano, etano, agua, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno. Se calculan los valores específicos de la entalpía h , entropía s y exergía termomecánica $e_{x, TM}$, así como también los valores totales a partir de la masa m de cada componente en cada estado indicado en el esquema propuesto.

7.1 Balance másico en el proceso de reformado a vapor

En el planteo másico se introduce como condicionante el grado de conversión o grado de avance de la reacción. La masa de hidrógeno formado por la reacción primaria dependerá del grado de avance de las reacciones de reformado primaria del metano y del etano, la cual se verá incrementada por la conversión del monóxido de carbono a dióxido de

carbono en la reacción secundaria. El grado de avance de estas reacciones han sido calculadas como función de la temperaturas en planilla de calculo como módulos separados, los cuales contienen vínculos con el programa básico.

La variación de energía libre de Gibbs ΔG° para las reacciones de reformado primario y secundario ha sido calculada con las correlaciones informadas por Kubaschewski y Alcock (1979). Tanto la reacción de reformado del metano como la del etano son fuertemente dependientes de la temperatura.

La Figura (6) indica que la formación de hidrógeno a partir de metano se hace termodinámicamente factible a la temperatura de 622°C, si ocurre a la presión de 101 kPa, indicando el valor negativo de pendiente una reacción endotérmica. La constante de equilibrio K_{met} calculada a partir de ΔG° indica asimismo una fuerte dependencia térmica, aumentando de 0,49 a 600°C a 11,81 a 700°C.

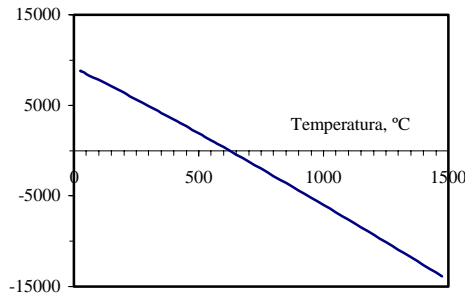


Figura 6. ΔG° como función de la temperatura T para la reacción de reformado de metano

A partir de la expresión de la constante de equilibrio como función de la temperatura se calculó el grado de avance de reacción a diferentes temperaturas mediante la expresión siguiente, Ec. (16),

$$\alpha_{met} = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{3}{2} \cdot P \cdot \sqrt{\frac{3}{K_{met}}}}} \tag{16}$$

donde α_{met} es el grado de avance, K_{met} la constante de equilibrio y P la presión de operación.

Alcanzado el equilibrio químico, la composición tanto de los reactivos (metano, agua) como de los productos (hidrógeno, monóxido de carbono) permanecen invariables, si no se modifican la temperatura y presión de operación. Para el metano, la dependencia con la temperatura del rendimiento de conversión o grado de avance de la reacción está dada en la Fig. (7). El abrupto crecimiento de la constante de equilibrio con la temperatura indica la factibilidad de la reacción a temperaturas superiores a 622°C para el metano, una elevación de la temperatura favorece pues la conversión de metano a hidrógeno y por ende la producción de hidrógeno H_2 , alcanzando teóricamente el 100% de conversión cuando la temperatura alcanza los 1000°C.

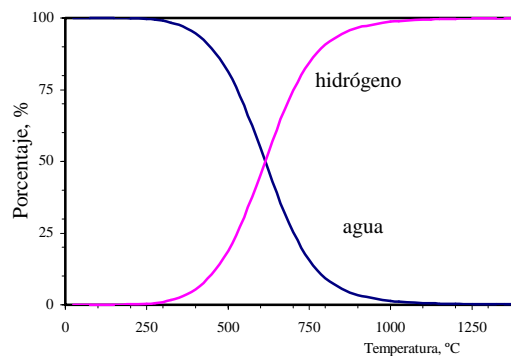


Figura 7. Porcentaje de hidrógeno producido y de agua requerida en función de la temperatura T en grados °C para la reacción de reformado de metano.

Análogamente se encuentra que la reacción de reformado del etano se hace termodinámicamente factible a 480°C, aumentando la constante de equilibrio de 0,80 a 475°C a 190 a 550°C. El grado de avance para la conversión de etano a hidrógeno ha sido calculada mediante la Ec. (17).

$$\alpha_{et} = 1 - \sqrt[3]{\frac{1,30154 \cdot P^4}{K_{et}}} \tag{17}$$

donde P es la presión de operación, α_{et} el grado de avance, K_{et} la constante de equilibrio de la reacción para el etano.

A partir del monóxido de carbono formado en las reacciones de reformado, el programa calcula la masa de hidrógeno producido por la reacción secundaria (Ec. (8)), considerando el grado de avance indicado en la Ec. (18)

$$\alpha_{sh} = \frac{\sqrt{K_{sh}}}{1 + \sqrt{K_{sh}}} \quad (18)$$

donde α_{sh} es el grado de avance y K_{sh} es la constante de equilibrio de la reacción shift y lo integra a la masa de hidrógeno de la reacción primaria.

A partir de los equilibrios químicos planteados anteriormente, el programa calcula tanto la masa de hidrógeno producido como la de los demás productos así como también la masa de agua a la entrada requerida por unidad de masa de gas natural ingresante, considerando el balance dado por la Ec. (19),

$$m_{CH_4} + m_{C_2H_6} + m_{H_2O} = m_{H_2} + m_{CO} + m_{CO_2} \quad (19)$$

donde m_{CH_4} , $m_{C_2H_6}$, m_{H_2O} , m_{H_2} , m_{CO} , m_{CO_2} indican las masas de cada una de las componentes, metano, etano, agua, hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono respectivamente en cada punto del sistema.

7.2 Balance entálpico y balance entrópico en el proceso de reformado a vapor

Para cada una de las componentes el programa calcula los valores específicos y totales de la entalpía, entropía y exergía en cada punto del sistema. Utilizando la expresión indicada en la Ec. (20) para la dependencia térmica de la capacidad calorífica específica $c_p(T)$ calculada a partir de la capacidad calorífica molar informada por Kubaschewski y Alcock (1979), donde T es la temperatura en grados Kelvin y a , b , c , d son constantes numéricas para cada una de las sustancias consideradas,

$$c_p(T) = a + b.T + c.T^2 + d.T^{-2} \quad (20)$$

se calcularon las funciones termodinámicas de formación, entalpía específica $h(T)$ y entropía específica $s(T)$,

$$h(T) = h_{298K} + \int_{298K}^T c_p(T) .dT \quad (21)$$

$$s(T) = s_{298K} + \int_{298K}^T \frac{c_p(T)}{T} .dT \quad (22)$$

donde T es la temperatura de operación, h_{298K} y s_{298K} los valores específicos de formación en el estado de referencia standard a 298 K y 1 atm de presión. Estos valores han sido calculados a partir de los valores molares informados por Kubaschewski y Alcock (1979).

Conociendo la masa en cada estado del sistema, el programa calcula los valores totales para la entalpía y la entropía de formación para cada condición operativa planteada. El programa calcula el calor desarrollado en el proceso, Q considerando el balance entálpico dado por la Ec. (23) donde m_z indica la masa y h_z la entalpía específica de cada componente z involucrada, a saber metano, etano, agua, hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono.

$$m_{CH_4}^e h_{CH_4}^e + m_{C_2H_6}^e h_{C_2H_6}^e + m_{H_2O}^e h_{H_2O}^e + Q = m_{H_2} h_{H_2} + m_{CO} h_{CO} + m_{CO_2} h_{CO_2} + m_{CH_4}^s h_{CH_4}^s + m_{C_2H_6}^s h_{C_2H_6}^s + m_{H_2O}^s h_{H_2O}^s \quad (23)$$

En la expresión anterior se ha considerado que las masas entrantes de metano, etano y agua indicadas con el superíndice e tienen entalpías específicas a la temperatura de entrada. La carga no convertida a la salida indicada con el superíndice s podrían tener una entalpía específica diferente dado que la temperatura de salida no coincide con la de la entrada. El proceso global es endotérmico y se ve favorecido por la temperatura, aumentando el calor de reacción con el rendimiento de conversión de hidrógeno.

Análogamente se han determinado el balance entrópico global del proceso dado por las ecuaciones siguientes, donde m_z indica la masa, s_z la entropía específica de cada componente z involucrada y S_e la entropía total a la entrada, S_s a la salida y ΔS_{sis} la entropía generada en el sistema.

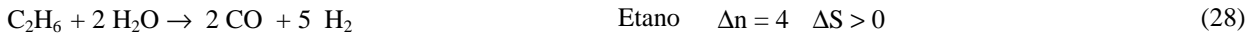
$$S_e = m_{CH_4}^e s_{CH_4}^e + m_{C_2H_6}^e s_{C_2H_6}^e + m_{H_2O}^e s_{H_2O}^e \quad (24)$$

$$S_s = m_{H_2}^s s_{H_2}^s + m_{CO}^s s_{CO}^s + m_{CO_2}^s s_{CO_2}^s + m_{CH_4}^s s_{CH_4}^s + m_{C_2H_6}^s s_{C_2H_6}^s + m_{H_2O}^s s_{H_2O}^s \quad (25)$$

$$\Delta S_{sis} = S_s - S_e \quad (26)$$

En la expresión anterior se han considerado que las masas entrantes indicadas con el superíndice e tienen entropías específicas a la temperatura de entrada diferentes de la salida, cuyos valores se indican con el superíndice s .

El proceso global involucra básicamente los tres equilibrios químicos mencionados anteriormente e indicados en las Ec. (8), Ec. (9) y Ec. (10). Las dos reacciones de reformado provocan un aumento del número de moles Δn de la reacción y por ende del volumen gaseoso, por lo cual la variación entrópica ΔS de las mismas es positiva, Ec. (27), Ec. (28). La reacción shift en cambio ocurre sin variación del volumen, siendo la entropía de los reactivos aproximadamente igual a la de los productos, como se indica en Ec.(29). En el proceso global la entropía a la entrada será menor que a la salida, indicando un aumento del desorden y estando la entropía generada en el sistema indicada por ΔS_{sis} .



7.3 Balance exergético del proceso de reformado a vapor

Definiendo el estado muerto o estado de indisponibilidad a la temperatura T° y a la presión P° se determina la exergía termomecánica específica $ex_{TM,z}(T, P)$ de la componente z en las condiciones de operación por la Ec. (30)

$$ex_{TM,z}(T, P) = \{h_z(T, P) - T \cdot s_z(T, P)\} - \{h_z^0(T^\circ, P^\circ) - T^\circ \cdot s_z^0(T^\circ, P^\circ)\} \quad (30)$$

donde $h_z^0(T^\circ, P^\circ)$ y $s_z^0(T^\circ, P^\circ)$ es la entalpía específica y la entropía específica respectivamente de la componente z en el estado muerto. Se plantea el balance de exergía termomecánica total del sistema E_{TM}^x por las expresiones

$$E_{TM}^e = m_{CH_4}^e ex_{TM,CH_4}^e + m_{C_2H_6}^e ex_{TM,C_2H_6}^e + m_{H_2O}^e ex_{TM,H_2O}^e \quad (31)$$

$$E_{TM}^s = m_{H_2}^s ex_{TM,H_2}^s + m_{CO}^s ex_{TM,CO}^s + m_{CO_2}^s ex_{TM,CO_2}^s + m_{CH_4}^s ex_{TM,CH_4}^s + m_{C_2H_6}^s ex_{TM,C_2H_6}^s + m_{H_2O}^s ex_{TM,H_2O}^s \quad (32)$$

$$E_{TM}^s - E_{TM}^e = \Delta E_{TM} \quad (33)$$

El cálculo de la irreversibilidad I mediante la expresión Ec. (34)

$$I = \sum m_z^e \cdot ex_z(entrante) - \sum m_z^s \cdot ex_z(saliente) \quad (34)$$

donde $m_z^e \cdot ex_z(entrante)$ es la exergía total de la componente z a la entrada y análogamente $m_z^s \cdot ex_z(saliente)$ el valor a la salida involucra el cálculo de las diferentes contribuciones a la exergía total ex_z de la componente z , según la Ec. (35)

$$ex_z = ex_{TM,z} + ex_{quím,z} + ex_{cin,z} + ex_{pot,z} \quad (35)$$

donde $ex_{cin,z}$ es la contribución cinética, $ex_{pot,z}$ potencial y $ex_{quím,z}$ química.

Si bien el programa calcula la exergía termomecánica en todo punto del sistema, en la actualidad se está trabajando en el cálculo de las exergías químicas asociadas para realizar el cálculo exergético y termoeconómico a posteriori.

8. Discusión de resultados

El uso racional de los recursos primarios imponen nuevos desafíos al mercado de los generadores, surgiendo como requisito indispensable minimizar los efectos negativos sobre el medio ambiente al satisfacer la demanda energética. El abastecimiento descentralizado o microgeneración puede ser solucionado en parte por medio de la instalación de celdas de combustible. La celda del tipo de carbonato fundido MCFC puede ser empleada en sistemas de cogeneración, es decir generando ambos vectores energéticos, calor y electricidad. Teniendo como objetivo final el análisis global de una celda MCFC de uso comercial, se ha comenzado el estudio del sistema térmico, centrandó la atención en el proceso de reformado de combustible. Para ello se plantea el problema de la obtención de hidrógeno para la celda y se hace una revisión de las tres técnicas mayormente utilizadas en la actualidad.

Dado que la celda MCFC opera a temperaturas altas y siendo la reacción electroquímica global exotérmica, el calor liberado es suficientemente elevado para provocar la ruptura del hidrógeno en los hidrocarburos livianos por la combinación de éstos con agua. Tal es el caso del metano y etano, principales componentes presentes en el gas natural. Surge el método de reformado a vapor como uno de los más adecuados para la obtención de hidrógeno. Ahmed y Krumpelt (2001) comparan la concentración de hidrógeno obtenida a partir de metano por reformado a vapor y por reformado autotérmico, obteniendo rendimientos del 80% y del 53,9% respectivamente, lo cual evidencia que el primero de los métodos conduce a mayores concentraciones de hidrógeno.

Los hidrocarburos más pesados (propano, n-butano, n-pentano) en pequeñas proporciones en el gas natural indicados en Tab. (4) tienen poca participación en la ruptura del hidrógeno, pudiendo contribuir a la formación de metano (Ec. (13), Ec. (14), Ec.(15)). No obstante, Dicks (1998) indica que estos hidrocarburos pueden tener mayor tendencia a formar carbono que metano, dependiendo del catalizador empleado. Una forma para reducir el riesgo de formación de carbono es remover los hidrocarburos más pesados utilizando catalizadores de rutenio en lugar de níquel.

Clarke et al. (1997) mencionan que en los años 60 se han hecho varios intentos de realizar el reformado interno por descomposición directa a través de la oxidación del metano a dióxido de carbono y agua, sin reacciones intermedias. Para esta reacción el cambio entrópico es muy pequeño y conduciría a una eficiencia termodinámica del 100%, sin requerir de la reacción de intercambio de agua a gas. Lamentablemente para las celdas MCFC aun no se han logrado resultados satisfactorios, si bien existen buenos resultados de eficiencia con celdas SOFC funcionando con metano seco.

Por otro lado, se ha discutido la viabilidad de implementación del método de descomposición catalítica del metano (Poirier y Sapundzhiev, 1997). Termodinámicamente factible a temperaturas superiores a los 580°C y técnicamente viable a los 750°C, esta técnica conduce a rendimientos de conversión menores al del reformado a vapor, si bien trae la ventaja de obtener un flujo de hidrógeno libre de óxidos de carbono y ser el sistema de menor costo de capital.

Dado que las reacciones en el proceso de reformado a vapor tienen una velocidad de reacción alta, el proceso estará regido por factores netamente termodinámicos y ocurrirá mayormente en condiciones de equilibrio químico.

Se plantean estos equilibrios termodinámicos para las reacciones de obtención de hidrógeno a partir de metano y etano. El contenido de monóxido de carbono en el gas de reformado, que surge como subproducto de la reacción, debe ser reducido a los límites definidos por la celda MCFC. Su remoción se realiza a través de la reacción de intercambio agua a gas (reacción shift), por la cual aumenta la ganancia de hidrógeno y se forma dióxido de carbono.

Mediante balances másicos y entálpicos es factible predecir el flujo másico de gas hidrógeno a la salida del reformador, integrando la reacción de intercambio (Fig. (4)) y así como también la cantidad de agua requerida para el proceso en función de la temperatura y presión de operación del sistema. Se presenta un programa de cálculo desarrollado a tal efecto, que resulta de interés para analizar los equilibrios termodinámicos en el proceso de reformado de combustible utilizando el método de optimización de la función energía libre de Gibbs.

En el presente trabajo se detallan los resultados obtenidos para el proceso de reformado de metano, según la Ec. (5). Se predice una fuerte dependencia del rendimiento de conversión a hidrógeno con la temperatura de operación del proceso, siendo factible a temperaturas superiores a 622°C. No obstante, se torna de interés práctico a temperaturas superiores a los 750°C con un rendimiento de conversión del 80% (Fig. (9)), estando en concordancia con los datos técnicos (Costa y Oliveira, 2000; Ragonha, 2000 y Silveira et al., 2001) que indican que el reformado de metano se realiza a temperaturas que varían entre 750°C y 900°C. El calor de reacción indicado en Fig. (9) varía aproximadamente en forma lineal con el rendimiento de conversión. Cabe señalar que este valor depende del proceso de transferencia térmica, siendo en la práctica levemente mayor debido a pérdidas térmicas en el sistema. El calor generado por el proceso electroquímico en la celda es suficientemente elevado como para satisfacer la demanda calórica de la reacción de reformado para rendimientos entre el 80% y el 90%, indicados en Fig. (9).

Como ya se ha mencionado anteriormente, el presente trabajo constituye la fase inicial del estudio global del sistema. Actualmente, se está elaborando el planteo del balance exergético de los equilibrios, de forma de evaluar no solo cuanti- sino también cualitativamente la generación de energía en el proceso de celda y optimizar la operación del sistema desde el punto de vista de los costos y del uso racional de los recursos (Silveira, 1998 y Silveira et al., 1999).

9. Conclusiones

Se discute el problema de la obtención de hidrógeno para una celda de combustible de cogeneración del tipo de carbonato fundido, centrando la atención del trabajo en el proceso de reformado del metano contenido en un gas natural con alto porcentaje de metano y etano. Se plantean los balances másico y entálpico para el equilibrio termodinámico de la reacción de reformado de metano. Mediante el empleo de una programa en hoja de cálculo se determina el flujo de hidrógeno a la salida del reformador a vapor y el rendimiento de la conversión de metano a hidrógeno, utilizando la función energía libre de Gibbs para la optimización y determinación de la factibilidad del proceso. Se dan pautas acerca de la integración de cálculos exergéticos al análisis del sistema, con el objetivo de ser empleado en la implementación de una celda de combustible comercialmente disponible como sistema de generación energética descentralizada y satisfacer los requerimientos del uso racional de la energía.

10. Referencias

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

- Clarke S.H., Dicks A.L., Pointon K., Smith T. and Swann A., 1997, "Catalytic Aspects of the Steam Reforming of Hydrocarbons in Internal Reforming Fuel Cells", *Catalysis Today*, Vol. 38, pp. 411 - 423.
- Costa, G.J., Oliveira, E.A., 2000, "Produção de Hidrogênio associado à Co-geração: o Uso de Células de Combustível", Monografia de Graduação em Engenharia Mecânica, UNESP, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá.
- Dicks A.L., 1998, "Advances in Catalysts for Internal Reforming in High Temperature Fuel Cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 71, pp. 111 - 122.
- Dunn, S., 2000, "Micropower: The Next Electrical Era", editado por J.A.Peterson, Worldwatch Institute, USA, Worldwatch Paper No. 151.
- Freni, S., Calogero G. and Cavallaro S., 2000, "Hydrogen Production from Methane through Catalytic Partial Oxidation Reactions", *Journal of Power Sources*, Vol. 87, pp. 28 - 38.
- Hirschenhofer, J.H., Stauffer, D.B., Engeleman, R.E. and Klett, M.G., 1998, "Fuel Cell Handbook, 4th edition", DOE/FETC-99/1076, editado por Parsons Corporation, U.S. Department of Energy, Morgantown, WV, USA.
- Kubaschewski, O. & Alcock, C.B., 1979, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, 5th edition, publicado por Wheaton & Co., Exeter, U.K.
- Leal, E.M., 2000, "Análise Técnico-econômica de Sistemas de Co-geração utilizando Células de Combustível: Estudos de Casos", Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, UNESP, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá.
- Poirier, M.G. and Sapundzhiev, C., 1997, "Catalytic Decomposition of Natural Gas to Hydrogen for Fuel Cell Applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 22, No. 4, pp. 429 - 433.
- Ragonha, Jr. L.F., 2000, "Análise Energética e Econômica de Células de Combustível Comercialmente Disponíveis", Monografia de Graduação em Engenharia Mecânica, UNESP, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá.
- Silveira, J.L., 1998, "Uma Contribuição para a Modelagem Termoecômica: Otimização da Operação e do Projeto de Sistemas Energéticos", Tese de Livre-Docência, UNESP, Faculdade de Engenharia, Guaratinguetá.
- Silveira, J.L., Leal, E.M. e Ragonha, L.F., 1999, "Estudo Termo-econômico da Implantação de um Sistema de Co-geração utilizando Célula de Combustível", *Actas del CIDIM '99, IV Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica*, Vol. 1, pp. 45 - 51.
- Silveira, J.L., Leal, E.M. e Ragonha, L.F., 2001, "Analysis of a Molten Carbonate Fuel Cell: Cogeneration to produce Electricity and Cold Water", *Energy*, Vol. 26, pp. 891 - 904.
- Sosa, M.I. y Fushimi, A., 2000, "La Cogeneración en el Contexto de las Tecnologías de Conversión Energética del Futuro", *AVERMA, Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, Resistencia, Argentina, Vol. 4, No. II, pp. 07 . 01 - 07 . 06.
- World Bank, 1999, "World Development Indicators", Washington DC, USA.

THERMODYNAMIC BALANCE IN FUEL CELL HYDROGEN PRODUCTION FROM NATURAL GAS REFORMING

Maria Isabel Sosa

UNLP - Universidad Nacional de La Plata - Facultad de Ingeniería - Departamento de Mecánica - Area Térmica
 Avda. 1 y 47 , 1900, La Plata, BA, Argentina
misosa@volta.ing.unlp.edu.ar

José Luz Silveira

UNESP - Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Engenharia - Campus Guaratinguetá - Departamento de Energia
 Cx. Postal 205, 12500-000, Guaratinguetá, SP
joseluz@feg.unesp.br

Alberto Fushimi

UNLP - Universidad Nacional de La Plata - Facultad de Ingeniería - Departamento de Mecánica - Area Térmica
 Avda. 1 y 47 , 1900, La Plata, BA, Argentina
afushimi@volta.ing.unlp.edu.ar

Abstract. *This paper starts up with some remarks concerning fuel cell applicability regarding micropower technology, rational use of primary resources and environmentally damaging activities. It reviews some aspects of fuel gas reforming process. Hydrogen production as feedstock for use in fuel cells, as well as the hydrocarbons reforming process for use in an internal reforming molten carbonate cogeneration fuel cell with a methane- and ethane-rich natural gas in the fuel processor is described. The major preferred pathways are described and the benefits of steam reforming are compared to catalytic decomposition. Since steam reforming reaction kinetic is fast, the thermodynamic factor plays the determinant role in the reactor process. Thermodynamic mass- and enthalpy-balance in the steam reforming of methane have been carried out and making use of a calculation program developed for this purpose, the thermodynamic equilibrium involved in the steam reforming is optimized by the method of direct minimization of the Gibbs free energy. Natural gas to hydrogen conversion is correlated with the operative conditions and the reaction heat.*

Keywords. *natural gas reforming, hydrogen, thermodynamic balance, fuel cell.*