



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

MAURÍLIO DE OLIVEIRA SILVÉRIO

ANÁLISE TÉCNICA ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

Guaratinguetá

2016

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

MAURÍLIO DE OLIVEIRA SILVÉRIO

**ANÁLISE TÉCNICA ECONÔMICA DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR DO GLICEROL**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Mecânica na área
de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna
Coorientador: Prof. Dr. José Luz Silveira

Guaratinguetá

2016

S587a	<p>Silvério, Maurílio de Oliveira</p> <p>Análise técnica econômica do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol / Maurílio de Oliveira Silvério –Guaratinguetá, 2016.</p> <p>70 f : il.</p> <p>Bibliografia: f. 65 - 68</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2016.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Celso Eduardo Tuna</p> <p>Co-orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira</p> <p>1. Hidrogênio. 2. Combustíveis. 3. Glicerina. I. Título</p> <p>CDU 546.11(043)</p>
-------	--

MAURÍLIO DE OLIVEIRA SILVÉRIO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. José Antonio Perrella Balestieri
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA
Orientador / UNESP


Profa. Dra. ELIANA VIEIRA CANETTIERI
UNESP/FEG


Profa. Dra. LÚCIA BOLLINI BRAGA
EEAER

Setembro de 2016

DADOS CURRICULARES

MAURÍLIO DE OLIVEIRA SILVÉRIO

- NASCIMENTO:** 25 de março de 1990 – SÃO JOSÉ DOS CAMPOS / SP
- FILIAÇÃO:** Rosélia Maria de Oliveira
Amauri Silvério
- 2005 – 2007:** Ensino médio
Colégio Poliedro, São José dos Campos
- 2008 – 2013:** Graduação em Engenharia Mecânica
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá/SP
- 2014 – 2016:** Bolsista Capes
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, nível de mestrado
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá/SP

“Mas os que esperam no SENHOR, renovarão as suas forças,
subirão com asas como águias, correrão e não se cansarão, caminharão e não se
fatigarão.”

Isaías 40:31

SILVÉRIO, M. O. Análise técnica econômica do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor do glicerol. 69p. Guaratinguetá, 2016. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, UNESP.

RESUMO

O presente estudo refere-se à análise técnica e econômica da reforma a vapor do glicerol, gerado como subproduto no processo de produção de biodiesel, para a produção de hidrogênio como alternativa de combustível renovável para os diversos problemas energéticos que o mundo vem enfrentando. A análise técnica da reforma a vapor de glicerol para a produção de hidrogênio consiste em estudos físico-químicos do processo, com informações sobre a temperatura, os valores para pressão de vapor da reforma, o grau de avanço da reação, o volume de reagentes utilizados (glicerol e água) e os produtos obtidos nas reações (de hidrogênio e dióxido de carbono). A análise econômica tem o objetivo de determinar o custo de produção de hidrogênio em função do capital investido, da operação e da manutenção do reformador. Estes estudos indicam que a reforma a vapor de glicerol é tecnicamente viável para a produção de hidrogênio como alternativa de combustível renovável. A importância desse processo de reforma a vapor também é enfatizada por ser uma utilização alternativa para o glicerol gerado como um subproduto da produção de biodiesel.

Palavras chaves: Análise Técnica; Análise Econômica; Biodiesel; Glicerol; Hidrogênio; Reforma a Vapor.

SILVÉRIO, M. O. Economic, technical analysis of hydrogen production process by glycerol steam reforming. 69p. Guaratinguetá, 2016. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, UNESP.

ABSTRACT

Faced with serious energy production problems, the world is becoming more concerned with researching and implementing energy renewable sources. Biodiesel is an example, but the biodiesel production process generates glycerol as a byproduct, this residue can become an obstacle for biodiesel production. However, the steam reforming of glycerol could be used to produce hydrogen. In this work, the technical and economic analysis of this process is made. The technical analysis consists in physical and chemical studies. These analyses provided information as temperature, pressure ranges for steam reforming, the volume of reactants used (in this case, glycerol and water) and the products obtained in the reactions (hydrogen and carbon dioxide), and the advancement degree of the reforming reaction.. The economic analysis was performed in order to determine the cost of hydrogen production as a function of the capital invested, operation and maintenance of the reformer. These studies indicates that the glycerol steam reforming is technically feasible to produce hydrogen as an alternative renewable fuel. The importance of this process is emphasized because it is an alternative use of glycerol generated as a byproduct of biodiesel production.

KEY WORDS: Technical Analysis; Economic Analysis; Biodiesel; Glycerol; Hydrogen; Steam Reform.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma do processo de produção de biodiesel	27
Figura 2: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal.....	28
Figura 3: (a) n° mols de hidrogênio x temperatura em diferentes WGFRs, (b) fração molar de hidrogênio x temperatura em diferentes WGFRs	33
Figura 4:(a) Hidrogênio e (b) metano versus temperatura em diferentes pressões com WGFR =9:1	33
Figura 5: (a) mols de metano versus temperatura em diferentes WGFRs na pressão de 1atm, (b) fração molar de metano versus temperatura em diferentes WGFRs na pressão de 1 atm	34
Figura 6: (a) mols de CO versus temperatura em diferentes WGFRs em 1 atm, (b) mols de CO ₂ versus temperatura em diferentes WGFRs em 1 atm.....	35
Figura 7: (a) mols de formação de carbono versus WGFR em diferentes temperaturas em 1 atm, (b) mols de formação de carbono versus temperatura em diferentes WGFR em 1 atm	35
Figura 8: Energia de Gibbs em função da temperatura de reforma de glicerol.....	45
Figura 9: Comportamento grau de avanço em diferentes pressões e temperaturas.....	47
Figura 10: Número de mols de hidrogênio em função da temperatura da reforma.....	52
Figura 11: Gráfico para determinação do custo de equipamento	56
Figura 12: Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de amortização do investimento	61
Figura 13:Custo de produção de hidrogênio em função do período de utilização	62
Figura 14: Custo de produção de hidrogênio para amortização em 8 anos.....	62
Figura 15: Polinômios de Burcat	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Poder calorífico superior e inferior de combustíveis.....	18
Tabela 2: Propriedades do hidrogênio	18
Tabela 3: Propriedades físicas do gás natural.....	20
Tabela 4: Propriedades físicas da gasolina	21
Tabela 5: Propriedades físicas do óleo diesel.....	21
Tabela 6: Propriedades físicas do querosene para aviação.....	21
Tabela 7: Propriedades físicas do gás liquefeito de petróleo.....	22
Tabela 8: Propriedades físicas do etanol	23
Tabela 9: Propriedades físicas do metanol	23
Tabela 10: Propriedades físicas da água.....	24
Tabela 11: Propriedades físico-químicas do glicerol	30
Tabela 12: Catalisadores e materiais ativos utilizados na reforma de glicerina.....	38
Tabela 13: Propriedades termoquímicas dos reagentes e produtos a 298 K e 1 atm.....	41
Tabela 14(a,b): Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor.....	43
Tabela 15: Frações dos componentes no equilíbrio.....	44
Tabela 16: Constante de equilíbrio e grau de avanço	44
Tabela 17: Comportamento do grau de avanço em diferentes condições de operação ..	46
Tabela 18: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (γ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 1 atm)	48
Tabela 19: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (γ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 3 atm).....	48
Tabela 20: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (γ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 5 atm)	49
Tabela 21: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (γ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 7 atm).	49
Tabela 22: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (1 atm)	50
Tabela 23: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (3 atm)	50
Tabela 24: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (5 atm)	51

Tabela 25: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (7 atm)	51
Tabela 26: Consumo de combustível e custo de operação da reforma.....	58
Tabela 27: Análise econômica da reforma consumindo gás natural	59
Tabela 28: Entalpias (kJ/kmol) e entropias (kJ/kmol.K) de formação dos reagentes e dos produtos da reforma.....	69
Tabela 29: Variações das entalpias, energia de Gibbs e entropias da reforma.....	70

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{li} - número de átomos do elemento l em mol da espécie i

b_l - número total de átomos do elemento l na mistura

G - energia livre de Gibbs

k - número total das espécies químicas na mistura

M - número total de elementos atômicos

n_i - número de mol da espécie i

P - pressão

R - constante dos gases

T - temperatura

y_i - fração molar da espécie i

ΔG_i^0 - energia livre de Gibbs de formação da espécie i

WGFR – “*water to glycerol feed ratio*”

μ_i - potencial químico da espécie i

f - fator de anuidade

H – período equivalente

k – período de amortização ou “pay - back”

r – taxa anual de juros

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SÍMBOLOS	11
SUMÁRIO.....	12
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	14
1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	14
1.2. CONTEÚDO DO TRABALHO	15
CAPÍTULO 2. CONCEITOS TEÓRICOS.....	17
2.1. O HIDROGÊNIO	17
2.2. PRINCIPAIS FONTES DE HIDROGÊNIO	19
2.2.1. Combustíveis fósseis.....	19
2.2.1.1. Gás natural.....	19
2.2.1.2. Gasolina, diesel e querosene para aviação	20
2.2.1.3. Gás liquefeito de Petróleo	21
2.2.2. Biomassa	22
2.2.2.1. Etanol	22
2.2.2.2. Metanol.....	23
2.2.2.3. Biogás.....	23
2.2.3. Água.....	24
2.2.4. Outros materiais	25
2.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO	25
2.3.1. Reforma a vapor.....	25
2.3.2. Eletrólise da água.....	26
2.3.3. Oxidação parcial	26
2.3.4. Gaseificação de combustíveis fósseis e de biomassa.....	26
2.4. BIODIESEL	26
2.5. GLICEROL	29
CAPÍTULO 3. A REFORMA A VAPOR DE GLICERINA.....	32
3.1. REAÇÕES QUÍMICAS DA REFORMA A VAPOR DE GLICERINA.....	36
3.2. CATALISADORES PARA A REFORMA A VAPOR DE GLICERINA	37
CAPÍTULO 4. ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA.....	40

4.1.	VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS.....	45
4.2.	VARIAÇÃO DO GRAU DE AVANÇO	46
4.3.	OS PRODUTOS DA REFORMA.....	47
CAPÍTULO 5. ANÁLISE ECONÔMICA		54
5.1.	FATORES PARA A ANÁLISE ECONÔMICA	54
5.1.1.	Custo de produção de Hidrogênio.....	54
5.1.2.	Custo de operação	56
5.1.3.	Custo de manutenção	57
5.1.4.	Fator de anuidade.....	57
5.2.	RESULTADOS DA ANÁLISE ECONÔMICA	57
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES		63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		65
ANEXO A – VALORES E RESULTADOS DA ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA		69

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

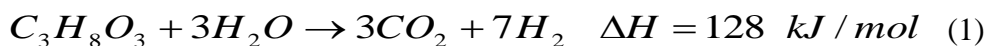
Diante da situação energética que o mundo vem enfrentando em decorrência dos preços crescentes do petróleo bruto e, por conseguinte, aumento dos combustíveis derivados de petróleo, da limitação das reservas de combustíveis fósseis, do aumento da população e cada vez mais da poluição por parte desses combustíveis, pesquisas em prol de combustíveis alternativos, eficientes e menos poluentes têm sido mais frequentes. As pesquisas e o desenvolvimento de novas matrizes energéticas menos agressivas ao meio ambiente vêm se destacando com a utilização de tecnologias que requerem matérias primas renováveis (AVASTHI et al., 2013).

Com essas pesquisas, uma das opções mais comentadas e que merece destaque é o hidrogênio, considerado uma fonte de energia “limpa” já que sua queima resulta apenas em água e liberação de energia. Atualmente, a busca por hidrogênio têm aumentado devido ao avanço das tecnologias de célula combustível. Com mais de 90% do hidrogênio sendo gerado a partir de combustíveis fósseis, a pesquisa sobre hidrogênio através de fontes renováveis tem causado grande interesse pelo fato de diminuir os efeitos ambientais negativos (CHEN; ZHAO, 2012). A escolha do hidrogênio como combustível do futuro deve-se ao fato de ser o elemento mais abundante da tabela periódica e ter valores energéticos elevados. Além disso, outros fatores que o tornam tão atrativo são: a alta reatividade e a não toxicidade desse elemento. Em contrapartida, não é uma energia primária, ou seja, não é encontrado na natureza livre, está sempre associado a outros elementos (HORIZON FUEL CELL, 2014).

Nesse contexto, assim como o hidrogênio os biocombustíveis são vistos como uma alternativa viável para solucionar esse impasse energético, uma vez que são renováveis e seus níveis de poluição são menores. Sendo assim, pesquisas têm sido realizadas sobre biocombustíveis, sendo o biodiesel um deles. O biodiesel é gerado através da reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos, entre os quais óleos vegetais e gorduras animais, que, ao reagir com um álcool na presença de um catalisador, produzem o biodiesel. Porém, nesse processo é gerado glicerol como um subproduto que representa 10% da produção de biodiesel, gerando, desse modo, um grande excesso de glicerol no mercado (KIM; LEE, 2013). Enquanto o glicerol é um produto proveniente

diretamente desse processo, a glicerina já é um produto mais purificado, podendo conter até 95% de pureza. Esse excesso de glicerol pode ser um ponto negativo na produção de biodiesel à medida que o seu crescimento cada vez maior aumenta ainda mais a oferta de glicerol no mercado comum já saturado, é necessário uma estratégia de utilização desse glicerol excedente.

Alguns processos termoquímicos e seus detalhes técnicos como catalisadores e condições termodinâmicas (pressão e temperatura) têm sido pesquisados para produção de hidrogênio através de glicerina. Processos como oxidação parcial, reforma em fase aquosa, craqueamento, reforma autotérmica e reforma a vapor foram analisados e verificou-se que, dentre esses, o processo de reforma a vapor foi o que apresentou maiores eficiências na produção de hidrogênio, sendo então esse processo aqui analisado (SOUZA et al., 2009). A reforma a vapor de glicerol envolve uma série de reações intermediárias gerando compostos que podem afetar a pureza final do hidrogênio. A equação global da reforma, reação na qual se obtém a máxima produção de hidrogênio, se torna atrativa porque a proporção de hidrogênio por molécula de glicerina é 7:1 como representado na equação 1:



No cenário energético atual, a reforma a vapor de glicerina tem grande destaque do ponto de vista ambiental e econômico, apresentando-se como alternativa promissora de produção de hidrogênio, contribuindo para menores emissões de CO₂, sendo uma proposta de otimização do processo de produção de biodiesel, entre outros (ALMEIDA, 2011).

1.2. CONTEÚDO DO TRABALHO

Esta dissertação é dividida em seis capítulos, como descritos a seguir:

O capítulo 1, “INTRODUÇÃO”, descreve o tema abordado e as considerações iniciais, onde se apresenta o contexto do problema analisado, objetivos, delimitação do assunto e estrutura da dissertação.

O capítulo 2, “CONCEITOS TEÓRICOS”, apresenta conceitos importantes, fazendo-se uma revisão da literatura existente para compreensão dos temas abordados neste trabalho, tais como: hidrogênio, fontes de hidrogênio, processos de produção de hidrogênio (destacando a reforma a vapor), conceitos sobre biodiesel e glicerol.

O capítulo 3, “A REFORMA A VAPOR DO GLICEROL”, descreve este processo, abordando conceitos e princípios necessários para entendimento do funcionamento do reformador.

O capítulo 4, “ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA”, aborda a análise física e química do reformador de glicerina para produção de hidrogênio.

O capítulo 5, “ANÁLISE ECONÔMICA”, apresenta a análise econômica realizada sobre o reformador a vapor de glicerina estudado nesta dissertação.

No capítulo 6, “CONCLUSÕES”, são apresentadas as principais conclusões obtidas nesta dissertação, assim como sugestões para estudos a serem realizados futuramente.

CAPÍTULO 2. CONCEITOS TEÓRICOS

Este capítulo apresenta alguns conceitos básicos relevantes e importantes para a compreensão do estudo realizado neste trabalho. Dentre esses conceitos estão incluídos conceitos sobre hidrogênio, suas fontes e processos de produção, a reforma a vapor e conceitos referentes ao biodiesel e glicerol.

2.1. O HIDROGÊNIO

O hidrogênio tem sido apontado por especialistas como o centro da economia mundial em décadas futuras (2030 a 2040). Em 2020 ele já deverá movimentar aproximadamente 1,7 trilhão de dólares. Há projetos sendo realizados mundialmente com o objetivo de desenvolver a criação de uma nova era de energia baseada no hidrogênio, nas energias renováveis e em células a combustível. Os EUA, Canadá, Alemanha e Japão, países líderes no desenvolvimento de células a combustíveis e tecnologias de hidrogênio, acreditam que em 2020 os veículos a hidrogênio estejam sendo vendidos em grandes quantidades (HORIZON FUEL CELL, 2014). Dentre as perspectivas futuras de uso do hidrogênio a mais promissora está relacionada à sua utilização em células a combustível. O desenvolvimento dessa tecnologia associada à sua viabilização econômica possibilitaria sua utilização em automóveis, ônibus, barcos, geradores e outros equipamentos sem a emissão de gases de efeito estufa (GEE). É a chamada economia do hidrogênio (CRUZ, 2010).

Sendo o mais comum elemento do universo, o hidrogênio como combustível é o que apresenta a maior quantidade de energia por unidade de massa entre os combustíveis conhecidos atualmente. Seu armazenamento é facilitado quando resfriado ao estado líquido, passando a ocupar um espaço equivalente a 1/700 do que ocuparia no estado gasoso. Em seu estado natural e sob condições normais, o hidrogênio é um gás incolor, inodoro e insípido. Por ser quimicamente muito ativo, encontra-se raramente como um único elemento. Em forma de substância, o hidrogênio se encontra como moléculas diatômicas (CARLOS; SOUZA, 2005). Comparado com qualquer combustível, o hidrogênio tem a mais alta energia por unidade de peso, no entanto é o elemento mais leve por não conter os pesados átomos de carbono. Assim, o hidrogênio tem sido usado em programas espaciais onde o peso é crucial. Durante a reação do hidrogênio é liberada

cerca de 2,5 vezes a quantidade de energia do poder de combustão de um hidrocarboneto como gasolina, metano, propano entre outros, sendo então as explosões do hidrogênio mais destrutivas e rápidas. Por isso, a massa necessária de hidrogênio para satisfazer um consumo energético é aproximadamente a terça parte da massa de um hidrocarboneto, como pode ser visto na tabela 1. Essa tabela apresenta alguns combustíveis comparando os valores do poder calorífico superior e inferior desses combustíveis a 25°C e 1 atm. Essa propriedade do hidrogênio explica o porquê da maior liberação de energia do hidrogênio em relação aos hidrocarbonetos normais (SANTOS; SANTOS, 2005).

Tabela 1: Poder calorífico superior e inferior de combustíveis

Combustível	PCS (kJ/kg)	PCI (kJ/kg)
Hidrogênio	141,86	119,03
Metano	55,53	50,02
Propano	50,36	45,6
Gasolina	47,5	44,5
Gasóleo	44,8	42,5
Metanol	19,96	18,05

(Fonte: Silva; Silva, 2005)

Através da tabela 2 pode-se observar as principais propriedades físicas do hidrogênio.

Tabela 2: Propriedades do hidrogênio

Propriedade	Valor
Peso atômico	1,00797
Ponto de fusão	-259,14° C (14,01 K)
Ponto de vaporização (a 1 atm)	-251, 87 °C (20,28 K)
Massa específica (a 1 atm e 0°C)	0,08987 g/l
Calor específico do gás a 25°C (pressão constante)	3,42 cal/g°C
Coefficiente de expansão (líquido para gás a 20°C)	1 para 851

(Fonte: Carlos; Souza, 2005)

O hidrogênio para ser utilizado deve estar isolado e isso requer um gasto de energia. Após produzido contém grande parte da energia química, térmica e/ou elétrica

utilizada em sua geração, que é recuperada a partir do uso de processos adequados. O hidrogênio torna-se importante na substituição dos derivados de petróleo pela ausência de emissão de gases poluentes, uma vez que a sua queima produz apenas água (NICODEMOS et al., 2010).

2.2. PRINCIPAIS FONTES DE HIDROGÊNIO

Não existe hidrogênio livre, ou seja, ele sempre está associado a outros elementos, e para tê-lo “puro” é necessário fornecer energia na dissociação de uma fonte primária. Por isso o hidrogênio não é considerado como uma fonte primária de energia, mas sim uma fonte intermediária, portanto não deve ser relacionado como uma fonte energética, pois é apenas um vetor energético (SANTOS; SANTOS, 2005).

Para que ele seja utilizado é preciso que esteja isolado. Há algumas fontes das quais o hidrogênio pode ser retirado e diversas tecnologias de produção de hidrogênio, as quais serão descritas a seguir.

2.2.1. Combustíveis fósseis

Os combustíveis fósseis têm sua origem na matéria viva, surgiram há milhões de anos, através de matéria orgânica deteriorada que foi comprimida no subsolo sofrendo um conjunto de alterações físico-químicas. Atualmente, mais de três quartos do total do consumo mundial de energia primária é de combustíveis fósseis: gás natural, petróleo e carvão (BRAGA, 2007).

2.2.1.1. Gás natural

O gás natural é um insumo energético frequentemente encontrado em combustíveis fósseis. Seu uso se diferencia do petróleo por não necessitar de refino. Sua composição é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, sendo a maioria (89%) do seu volume de metano (CH_4), possuindo ainda quantidades de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), água, entre outros produtos incluindo hidrocarbonetos (BRAGA, 2007). Na tabela 3 são apresentadas as propriedades do gás natural:

Tabela 3: Propriedades físicas do gás natural

Propriedade	Valor
Peso molecular médio	17,367 g/mol
Massa específica	0,766 kg/m ³
Calor específico	2,20 kJ/kg. K
Poder calorífico inferior	9400 kcal/m ³

(Fonte: Gasmig, 2015)

Através do processo de reforma a vapor do gás natural tem-se metade da produção de hidrogênio em escala industrial no mundo. Sendo assim, o gás natural tem contribuído significativamente para a produção de células a combustível.

2.2.1.2. Gasolina, diesel e querosene para aviação

Estes combustíveis não são substâncias simples, pois são constituídos em sua maioria de vários hidrocarbonetos. Segundo Brown (2001), a fórmula geral dessas substâncias é C_nH_{2n} , então a gasolina tem a fórmula C_8H_{18} , o óleo diesel $C_{12}H_{26}$ e o querosene para aviação $C_{15}H_{30}$. Esses combustíveis são obtidos por meio da destilação fracionada do petróleo. Nas tabelas 4, 5 e 6 a seguir pode-se observar as propriedades relevantes desses combustíveis:

Tabela 4: Propriedades físicas da gasolina

Propriedade	Valor
Peso molecular médio	100 g/mol
Massa específica	738 g/l
Poder calorífico inferior	42.700 kJ/kg
Calor específico	2,08 kJ/kg.K

(Fonte: Brown, 2001)

Tabela 5: Propriedades físicas do óleo diesel

Propriedade	Valor
Peso molecular médio	190 g/mol
Massa específica	839 g/l
Poder calorífico inferior	80.800 kJ/kg
Calor específico	1,9 kJ/kg.K

(Fonte: Brown, 2001)

Tabela 6: Propriedades físicas do querosene para aviação

Propriedade	Valor
Peso molecular médio	210 g/mol
Massa específica	771 a 837 g/l
Poder calorífico inferior	90.300 kJ/kg
Calor específico	2,1 kJ/kg.K

(Fonte: Brown, 2001)

2.2.1.3. Gás liquefeito de Petróleo

O gás liquefeito de petróleo (GLP) é uma substância que é a combinação de aproximadamente metade propano e metade butano. Esse gás tem sido uma das grandes alternativas para a produção de hidrogênio, uma vez que existem muitos estudos sobre sua reforma a vapor. Suas propriedades físicas estão relacionadas na tabela 7:

Tabela 7: Propriedades físicas do gás liquefeito de petróleo

Propriedade	Valor
Peso molecular médio	53,8 g/mol
Massa específica	554 g/l
Calor específico	1,7053 kJ/ kg.K
Poder calorífico inferior	49.148,7 kJ/kg

(Fonte: Brown, 2001)

2.2.2. Biomassa

Biomassa é considerada toda matéria orgânica não fóssil, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de calor, seja para uso térmico industrial, para geração de eletricidade e/ou para ser transformada em outras formas de energias sólidas (carvão vegetal e briquetes), líquidas (etanol e biodiesel) e gasosas (biogás e gás de síntese) (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA). A biomassa se destaca entre as fontes de energias renováveis, uma vez que oferece melhores perspectivas como fonte de hidrogênio, seja na produção de álcool (etanol), metanol ou metano (CH_4).

2.2.2.1. Etanol

O etanol, cuja fórmula química é C_2H_5OH , é uma fonte de energia renovável, pouco poluente e não libera fuligem com sua queima. Como possível substituto do petróleo, esse álcool emite menos CO_2 , além de contribuir para o ciclo do carbono na natureza, não é nocivo ao meio ambiente no caso de haver derramamento ou vazamento. O etanol pode ser obtido através da fermentação de biomassa, sendo combustível líquido, se caracteriza por ser um composto orgânico, volátil, inflamável, solúvel em água, tendo odor e sabor característicos nas condições normais de temperatura e pressão. O etanol, quando aplicado em células combustíveis, possibilita uma eficiência energética maior que a dos motores de combustão interna (SILVA, 2010). Na tabela 8 apresenta-se algumas propriedades do etanol:

Tabela 8: Propriedades físicas do etanol

Propriedade	Valor
Peso molecular	46 g/mol
Massa específica (a 20 °C)	789,1 g / l
Calor específico (a 20°C)	2,849 kJ/kg.K
Poder calorífico inferior	30238 kJ /kg

(Fonte: Sugarsoft, 2004)

2.2.2.2. Metanol

O metanol (CH_3OH) se apresenta líquido incolor, com odor suave na temperatura ambiente. Este combustível é produzido em grandes volumes consumindo principalmente gás natural, sendo atualmente uma das matérias primas mais utilizadas na indústria química (BROWN, 2001). Ele já foi conhecido como álcool da madeira e por muito tempo a única forma de sua obtenção era por meio da destilação da madeira. Mas o metanol também pode ser produzido por outros combustíveis fósseis, além de ser mais fácil de reformar que a gasolina. Uma maior utilização do metanol atualmente está na produção de formaldeído, metil-tert-butil-éter (MTBE), um aditivo para gasolina que está sendo banido aos poucos nos EUA, e como combustível puro ou em mistura com gasolina para automóveis leves (SOUZA et al., 2004). Na tabela 9 estão apresentadas as principais propriedades físicas do metanol:

Tabela 9: Propriedades físicas do metanol

Propriedade	Valor
Peso molecular	32,04 g/mol
Massa específica (a 20°C)	0,7932 g/l
Calor específico (a 20°C)	2,51 kJ/ kg.K
Poder calorífico inferior	19900 kJ/kg

(Fonte: Brasil H2 Fuel Cell Energy)

2.2.2.3. Biogás

O biogás é produzido através da decomposição da matéria orgânica, oriunda de diversas fontes (resíduos agrícolas, resíduos de poda de árvores, lixo doméstico, resíduos

industriais, esgoto, entre outras), podendo ser utilizado em diversos setores, em especial no setor doméstico (cocção, aquecimento de água e de ambientes internos). O principal componente do biogás é o metano, produzido por bactérias anaeróbias metanogênicas, encontradas em grande quantidade no meio ambiente. A proporção de cada gás na mistura depende de vários parâmetros, como o tipo de digestor e o substrato a digerir. De qualquer forma, esta mistura é essencialmente constituída por metano (CH_4), com valores médios na ordem de 55 a 65%, e por dióxido de carbono (CO_2), com aproximadamente 35 a 45% de sua composição. Por ser abundante em hidrogênio, a produção de biogás é uma ótima alternativa para a produção de energia, em especial para os países em desenvolvimento.

2.2.3. Água

A água futuramente deverá ser uma das principais fontes de hidrogênio, conforme as análises de viabilidade econômica para produção de hidrogênio em reservatórios das grandes usinas hidrelétricas brasileiras. A produção via eletrólise seria num período em que a demanda por energia é baixa e de menor custo, ou seja, de madrugada. A eletrólise, um dos métodos mais conhecidos, permite romper a molécula de água em átomos de hidrogênio e oxigênio através da passagem de corrente elétrica, criando-se com isto partículas carregadas (cátions e ânions). O hidrogênio se concentra no cátodo e o oxigênio, no anodo. A tensão necessária varia com a pressão e a temperatura de operação. Algumas propriedades físicas da água são apresentadas na tabela 10:

Tabela 10: Propriedades físicas da água

Propriedade	Valor
Peso molecular	18 g/mol
Massa específica (a 20°C)	1 g/l
Calor específico (a 20°C)	4,19 kJ/ kg.K

2.2.4. Outros materiais

Existem algumas outras fontes de hidrogênio que estão sendo pesquisadas com a utilização de insumos como o dimetil éter, amônia, n-heptano, nafta. Outros estudos foram realizados também com isooctano, hexeno, tolueno (SOUZA, 2005).

2.3. PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

O melhor método de produção de hidrogênio depende da quantidade que se deseja produzir e do seu grau de pureza. É necessário que haja energia sobre alguma forma como calor, luz ou eletricidade para que as tecnologias de produção de hidrogênio sejam praticadas (SANTOS; SANTOS, 2005). Dentre as mais diversificadas, destacam-se as seguintes:

2.3.1. Reforma a vapor

A reforma de hidrocarbonetos é o processo mais utilizado na produção de hidrogênio em larga escala. Neste processo, uma mistura de vapor d'água e hidrocarbonetos reage a altas temperaturas na presença de um catalisador, formando uma mistura de dióxido de carbono e hidrogênio. O hidrocarboneto mais utilizado no processo de reforma é o gás natural, formado essencialmente de gás metano (cerca de 90% em volume). Esta característica é muito positiva diante da amplitude da rede de distribuição desse gás, facilitando a implantação de fábricas com esse processo e reduzindo o risco de falta de matéria prima. Uma tecnologia que permite uma grande variação na escala de produção, sendo utilizada em pequenas centrais ou em grandes plantas de produção. As grandes plantas estão localizadas nas proximidades dos grandes consumidores de hidrogênio, como refinarias, plantas de produção de amônia ou metanol, normalmente instaladas fisicamente no mesmo complexo industrial com o objetivo principal de reduzir os custos de armazenamento e transporte do gás. Além da energia requerida para gerar o vapor utilizado no processo, existe a necessidade de aquecimento da mistura uma vez que esta reação é extremamente endotérmica. Sendo assim, o processo consome um segundo combustível, uma fração do hidrocarboneto utilizado na alimentação ou resíduos energéticos provenientes do sistema de purga (CRUZ, 2010).

2.3.2. Eletrólise da água

O processo de eletrólise utiliza energia elétrica para dividir moléculas de água em seus componentes básicos (hidrogênio e oxigênio). Este método de produção é o mais limpo ambientalmente (não contabilizando as emissões causadas na geração elétrica), no entanto só é recomendado no uso industrial, quando se tem a necessidade de obter hidrogênio com 100% de pureza, pois seu custo de operação é consideravelmente mais alto que dos demais processos

2.3.3. Oxidação parcial

Oxidação parcial de um fluxo rico em hidrogênio, como o gás natural, carvão, coque de petróleo ou biomassa, é outra forma possível de produção de hidrogênio. O processo é similar ao processo de reforma, no entanto utiliza oxigênio no lugar do vapor.

2.3.4. Gaseificação de combustíveis fósseis e de biomassa

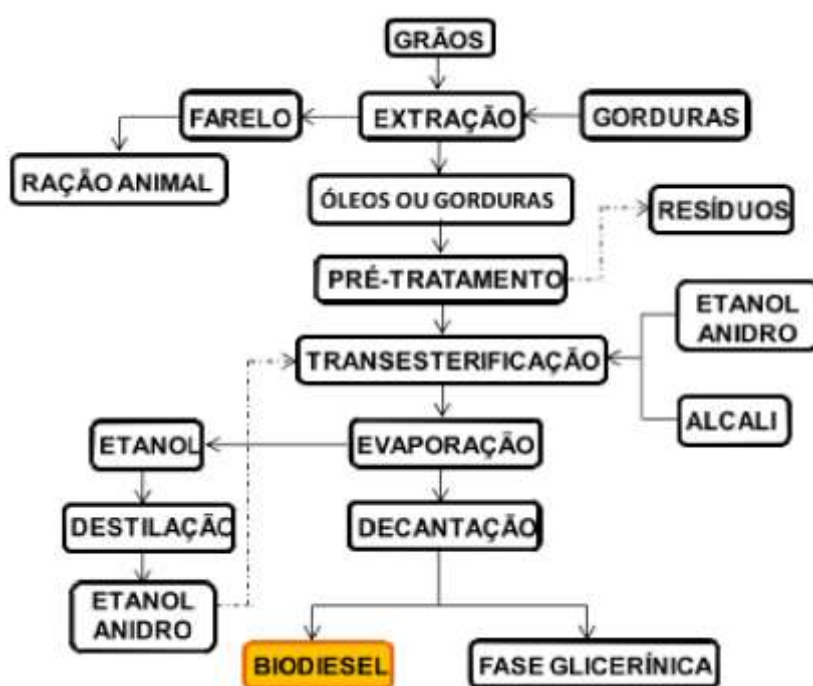
Neste processo se produz um gás sintético (syngas) que pode ser utilizado diretamente na obtenção do hidrogênio. O produto da gaseificação é o gás de síntese (syngas), que é basicamente formado por monóxido de carbono e hidrogênio. Os produtos efluentes do gaseificador são resfriados até a temperatura de 400 °C, sendo este calor utilizado para produzir vapor saturado em caldeiras e economizadores. O hidrogênio é obtido com o processamento do gás de síntese na unidade de shift, onde o monóxido de carbono é combinado com o vapor produzido formando dióxido de carbono e hidrogênio, aumentando a quantidade de hidrogênio presente no fluxo (CRUZ, 2010).

2.4. BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como um combustível biodegradável proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais, representando numa dimensão expressiva uma evolução na tentativa de substituição do óleo diesel (GONÇALVES et al., 2009). O biodiesel é um éster proveniente da reação de transesterificação de diferentes tipos de óleos, entre os quais óleos vegetais e gorduras

animais, que reagem quimicamente com um álcool, geralmente metanol ou etanol, estimulados por um catalisador, gerando ésteres (biodiesel) e glicerol ($C_3H_8O_3$) (BUENO; MOURA DE OLIVEIRA, 2013). A figura 1 ilustra um processo genérico de produção de biodiesel, onde pode-se observar as etapas intermediárias entre a matéria prima até o biodiesel, e também a coprodução de glicerol.

Figura 1: Fluxograma do processo de produção de biodiesel

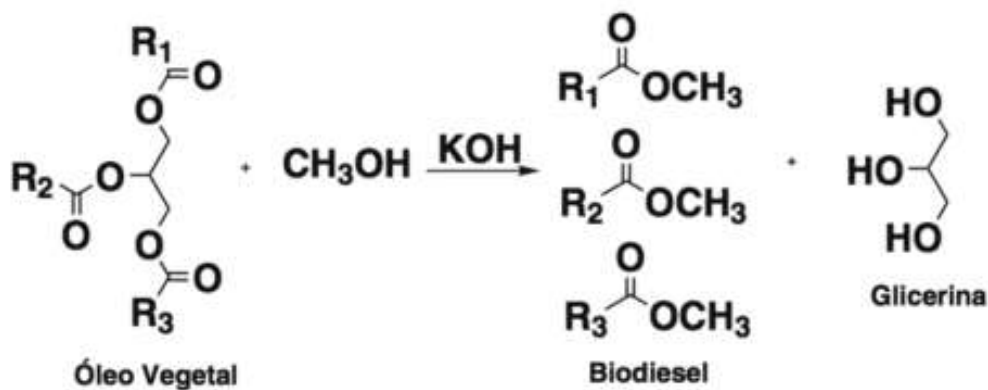


(Fonte: GONÇALVES et al., 2009)

Em suma, o biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis como óleos vegetais e gorduras animais que reagem quimicamente com um álcool como o metanol na presença de um catalisador. Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil das quais se pode produzir o biodiesel, entre elas mamona, dendê, girassol, babaçu, soja e algodão (MNE, 2007). O óleo vegetal é um triglicerídeo, ou seja, é um tri éster derivado do glicerol que, sob ação de um catalisador básico, ou mesmo ácido, e na presença de metanol ou etanol, sofre transesterificação formando três

moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos liberando o glicerol, como apresentado na figura 2:

Figura 2: Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo vegetal



(Fonte: GONÇALVES et al., 2009)

Na reação de transesterificação, onde há conversão da matéria graxa em ésteres (biodiesel), o produto final é constituído de duas fases, que são separáveis por decantação e/ou por centrifugação. A fase mais pesada é composta de glicerol bruto, impregnado de excessos utilizados de álcool, de água e de impurezas inerentes à matéria-prima. A fase menos densa é formada de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, conforme a natureza do álcool originalmente adotado, que também está impregnado de excessos reacionais de álcool e de impurezas (SBRT, 2007). O glicerol bruto proveniente do processo, mesmo com suas impurezas convencionais, já se constitui em um subproduto comercialável. Porém, o mercado é muito mais favorável à comercialização do glicerol purificado (glicerina), quando o seu valor é realçado. A purificação do glicerol bruto é feita através de destilação a vácuo, produzindo um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerol ou glicerina destilada.

A União Europeia (UE) produz cerca de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, por volta de 40 unidades de produção, o que já corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, com objetivo de melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado. No mercado internacional, o biodiesel

produzido tem sido usado em veículos de passeio, transporte de estrada e off-road, frotas cativas, transporte público e geração de eletricidade. O maior produtor de biodiesel é a Alemanha, responsável por cerca de 42 % da produção mundial. Sua produção é feita a partir da colza, produto que é utilizado principalmente para nitrogenização do solo. A extração do óleo gera farelo proteico à ração animal. O óleo é distribuído de forma pura, isento de mistura ou aditivos, para a rede de abastecimento de combustíveis composta por cerca de 1700 postos (BIODIESEL.BR, 2010).

No Brasil, o Programa Nacional de Uso e Produção de Biodiesel (PNPB) foi criado em janeiro de 2005. Com objetivos de caráter social, econômico e ambiental, o PNPB faz parte dos grandes programas e metas do governo. Segundo o boletim mensal de biodiesel de outubro de 2011, existem 65 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela (ANP), correspondendo a uma capacidade autorizada de 17.862,95 m³ /dia (ANP, 2011). As matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no Brasil compreendem principalmente o óleo de algodão (4,95 %), a gordura bovina (13 %) e o óleo de soja com mais de 78 % da produção (ANP, 2011). De acordo com a resolução nº 6, de 16 de setembro de 2009 (ANP, 2009), já está em uso desde janeiro de 2010 a adição de cinco por cento, em volume, de biodiesel ao óleo diesel, conhecido como B5. Também, de acordo com a resolução da ANP de 12 de janeiro de 2011 (ANP, 2011), já está estabelecido o uso do B6 a B20 para uso experimental em frotas cativas ou em equipamento industrial específico. Este cenário indica que a viabilização comercial do biodiesel passa pelo consumo deste volume extra de glicerol que está sendo gerado, buscando aplicações de larga escala e agregando valor à cadeia produtiva.

2.5. GLICEROL

O glicerol é um triol conhecido como 1,2,3-propanotriol. Diversos níveis e designações de glicerol são disponíveis comercialmente. Eles se diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características tais como cor, odor e impurezas. O chamado glicerol bruto ou glicerina loira é normalmente utilizado para designar o glicerol oriundo dos processos de produção do biodiesel, onde a fase glicerínica sofreu um tratamento ácido para neutralização do catalisador e remoção de ácidos graxos eventualmente formados no processo. Em geral, esta glicerina contém cerca de 80% de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos (MOTA; SILVA; GONÇALVES,

2009). Na produção de biodiesel gera-se 10% de glicerol, ou seja, a cada tonelada de biodiesel 100 kg se refere ao glicerol, sendo assim, como já mencionado acima, com o aumento de produção de biodiesel, um excesso de glicerol é esperado no mercado (GONÇALVES et al., 2009). A tabela 11 apresenta as características físico-químicas do glicerol.

O glicerol é usado na preparação de diversos produtos tais como remédios, produtos de uso pessoal, comida, bebida, tabaco, resinas alquídicas, poliálcool-poliéster, celofane e explosivos. As características físicas, químicas e nutricionais do glicerol dependem do tipo de ácido graxo (gordura animal ou óleo vegetal) e do tipo de catálise empregada na produção do biodiesel. Entretanto, o seu uso é condicionado ao seu grau de pureza, que deve estar usualmente acima de 95% (MOTA et al., 2009).

Tabela 11: Propriedades físico-químicas do glicerol

Propriedade	Valor
Massa molar	92,09 g/mol
Densidade (glicerol 100%) 25°C	1,262 Kg/m ³
Viscosidade 20°C	939 cps
Ponto de ebulição (101.3 KPa)	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial 20°C	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99.94%) 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação 55°C	55°C 88,12 J/mol
Calor de dissolução	5,8 KJ/mol
Calor de formação	667,8 KJ/mol
Condutividade térmica	0,28 W/(m.K)

(Fonte: GONÇALVES et al., 2009)

Na indústria de alimentos, o glicerol é utilizado como aditivo alimentar pelas funções de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, sequestrantes, emulsificantes e umectantes. Ele também é considerado como um agente crioprotetor em microrganismos, pois não permite a formação de cristais de gelo na célula, mantendo a estabilidade da parede celular e sua vitalidade durante o processo de congelamento para sua conservação (ARRUDA; RODRIGUES; FELIPE, 2007).

O uso do glicerol nos processos microbianos é de grande importância, sendo um composto considerado fundamental dentro do sistema metabólico de microrganismos, atua como precursor de numerosos compostos e como regulador de vários mecanismos bioquímicos intracelulares. Entretanto, o principal problema para a utilização do glicerol residual em processos fermentativos é a presença de grande quantidade de sais de cloreto oriundos da produção do biodiesel via catálise básica, que podem atrapalhar o crescimento microbiano e diminuir a formação de produtos (ITO et al., 2005). Por outro lado, o glicerol contém elementos nutricionais como fósforo, magnésio, cálcio, enxofre, nitrogênio e sódio, que são possíveis de serem utilizados pelos microrganismos para o seu crescimento durante processos fermentativos.

CAPÍTULO 3. A REFORMA A VAPOR DE GLICERINA

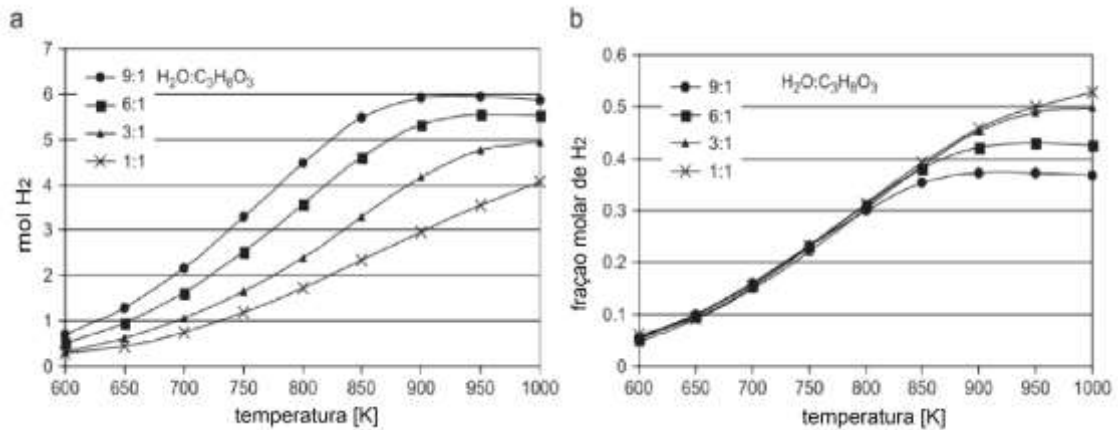
Na reforma a vapor de glicerina uma série de reações ocorrem no reformador. É considerada como reação global da reforma a vapor aquela em que um maior volume de hidrogênio é previsto, na equação a seguir podemos identificar essa reação (SOUZA et al., 2009):



Considerando as várias equações que ocorrem na reforma pode-se ter a produção de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 e C juntamente com água que não reagiu. A produção dessas substâncias tem sido estudadas, assim como os efeitos de variáveis do processo (temperatura, pressão e WGFR), verificando quais as melhores condições para que a produção de hidrogênio seja maximizada (WANG et al., 2008). A composição das substâncias envolvidas na reforma é fortemente influenciada pelas variáveis envolvidas no processo (GANZAROLI; HORI; ROMANIELO, 2009).

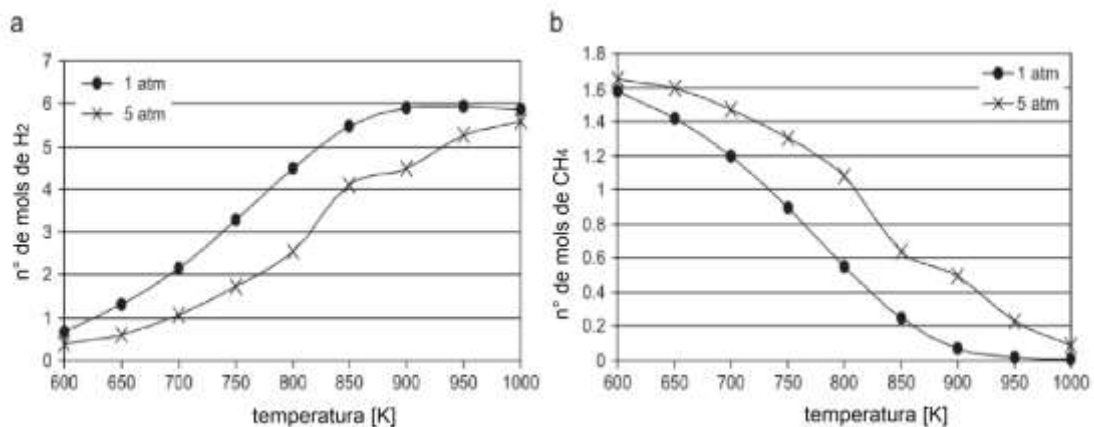
Os gráficos a seguir ilustram o comportamento das variáveis do processo da reforma. Segundo Adhikari et al. (2007), na figura 2 pode-se observar a produção de hidrogênio e sua fração molar em função da temperatura em diferentes WGFR. Através da figura 2(a) verifica-se que há um aumento da produção de hidrogênio com aumento da temperatura e com aumento da WGFR, além do aumento da produção de hidrogênio com a diminuição da pressão, como indica figura 3 (a). Esse efeito da pressão e da temperatura no sistema de reforma a vapor de glicerol é semelhante na reforma a vapor de etanol (SOUZA et al., 2006). Em baixas WGFR encontra-se fração molar de hidrogênio mais alta, figura 2(b), devido à quantidade de água presente em altas WGFR ser muito grande, o que diminui a fração molar, mas não a quantidade de hidrogênio. A produção de hidrogênio é maior em excesso de água como ilustrado na figura 2(a). A produção de hidrogênio aumenta com a temperatura, porém há um limite superior de mols de hidrogênio produzido em WGFR = 9:1, P= 1 atm e 960 K, sendo que após essa temperatura com WGFR de 9:1 e 6:1 há a tendência de diminuir a quantidade de mols de hidrogênio produzida. Resultados muito similares a esses apresentados por Adhikari et al. (2007) foram também encontrados por Wang et al. (2008).

Figura 3: (a) n° mols de hidrogênio x temperatura em diferentes WGFRs, (b) fração molar de hidrogênio x temperatura em diferentes WGFRs



(Fonte: Adhikari et al., 2007)

Figura 4:(a) Hidrogênio e (b) metano versus temperatura em diferentes pressões com WGFR =9:1

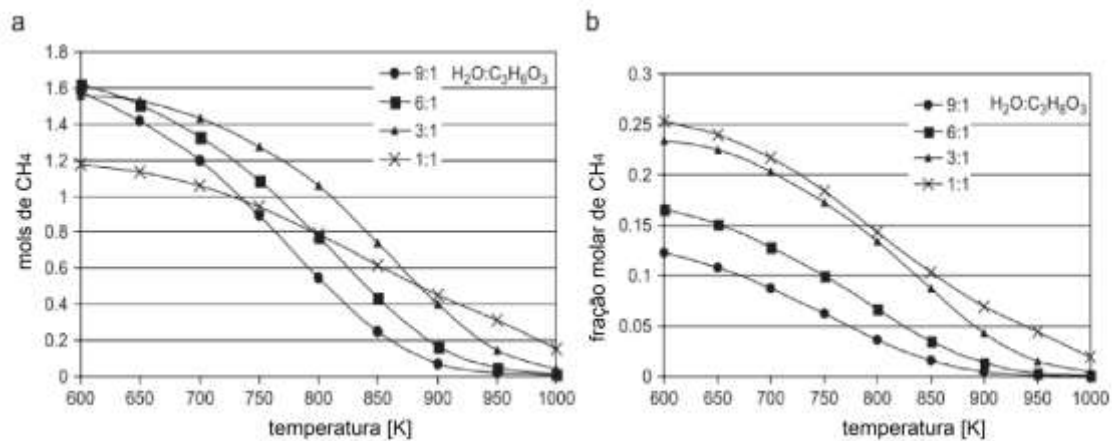


(Fonte: Adhikari et al., 2007)

Na ilustração da figura 4 pode-se analisar a produção de metano e sua fração molar em função da temperatura da reforma. Metano é um dos produtos indesejáveis e que deve ser minimizado no processo. Observa-se que a produção de metano diminui com aumento da temperatura e aumento da WGFR, assim como sua fração molar. Uma pressão maior favorece a formação de metano como visto na figura 3 (b). Um fato positivo em termos

de eficiência da reforma é que em altas WGFR e temperaturas a produção de metano é quase inibida. Ressalta-se também que aumentando a temperatura mols de água e CH_4 diminuem e tem-se um aumento de CO , CO_2 e H_2 . Por outro lado, vale ressaltar que em WGFR=1:1 a formação de metano é menor em comparação com outras WGFR. Pela figura 5 (a) pode-se ver uma explicação para esse fato onde tem-se uma significativa quantidade de formação de carbono. Nessa proporção de alimentação há uma maior fração molar analisada, em que o aumento da temperatura diminui a fração molar, figura 4(b).

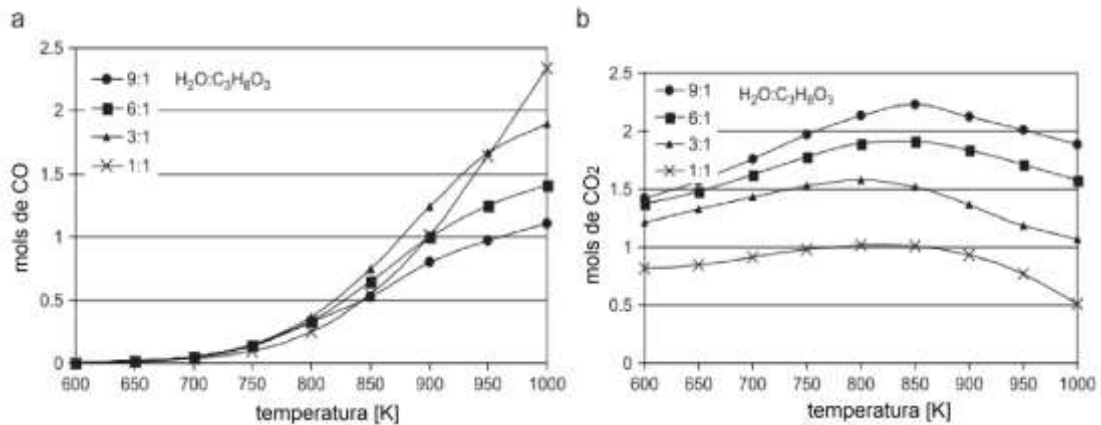
Figura 5: (a) mols de metano versus temperatura em diferentes WGFRs na pressão de 1 atm, (b) fração molar de metano versus temperatura em diferentes WGFRs na pressão de 1 atm



(Fonte: Adhikari et al., 2007)

A figura 6 ilustra a quantidade de CO e CO_2 produzida na reforma em relação à temperatura e em alguns WGFR. Com aumento da temperatura a quantidade de monóxido de carbono também cresce e diminui com o aumento da WGFR. O dióxido de carbono aumenta com a temperatura e também com maiores WGFR, chegando a ter um pico por volta de 850 K e logo depois decresce com maiores temperaturas.

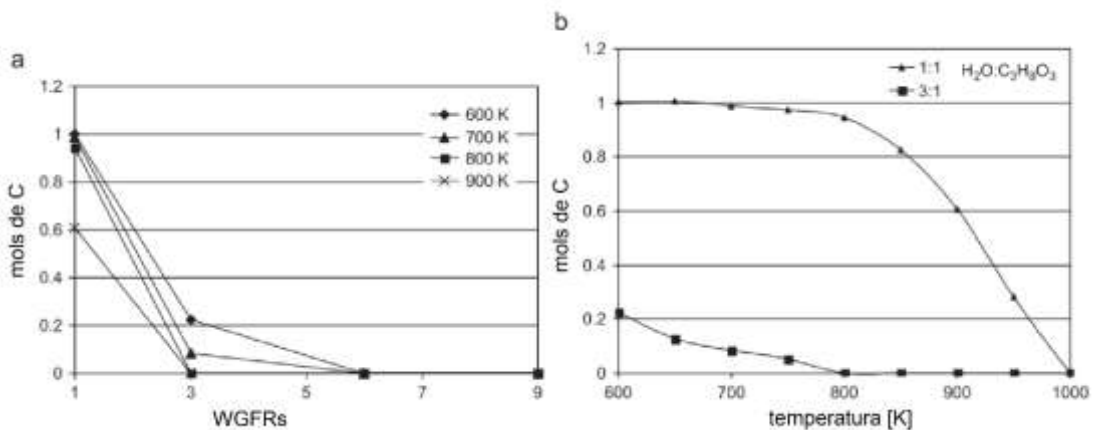
Figura 6: (a) mols de CO versus temperatura em diferentes WGFRs em 1 atm, (b) mols de CO₂ versus temperatura em diferentes WGFRs em 1 atm



(Fonte: Adhikari et al., 2007)

A formação de carbono não é desejada nesse processo. É preciso encontrar então condições nas quais a formação de carbono seja a menor ou até mesmo nula. A figura 6 ilustra a formação de carbono onde variam temperatura e WGFR. Observa-se que em 1000K a formação de carbono é nula, em WGFR de 6:1 ou 9:1 a formação de carbono é nula para qualquer temperatura analisada, e quando há aumento de WGFR de 1:1 para 3:1 a formação de carbono decresce radicalmente.

Figura 7: (a) mols de formação de carbono versus WGFR em diferentes temperaturas em 1 atm, (b) mols de formação de carbono versus temperatura em diferentes WGFR em 1 atm



(Fonte: Adhikari et al., 2007)

Os resultados sobre as composições de equilíbrio dos diferentes compostos foram calculados pelo método de minimização da energia livre de Gibbs. O estudo revelou que as melhores condições para a produção de hidrogênio são uma temperatura superior a 900

K, uma pressão atmosférica e uma proporção molar de água para glicerol de 9:1. Sob essas condições, a produção de metano é minimizada, e a formação de carbono é termodinamicamente inibida (FIGUEIRA, 2010).

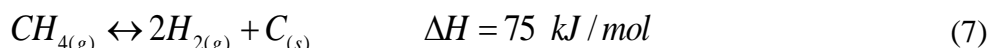
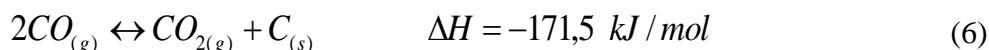
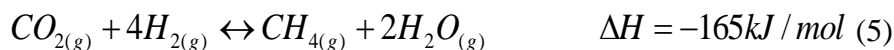
3.1. REAÇÕES QUÍMICAS DA REFORMA A VAPOR DE GLICERINA

A reforma a vapor global considera, dentre as várias reações que ocorrem dentro do reformador, a reação global como aquela reação onde um maior volume de hidrogênio é previsto (SOUZA et al., 2009):

- Reação global da reforma a vapor do glicerol:



Nesta equação pode-se observar que a proporção é de 7:1 de hidrogênio e glicerina. Outras reações que ocorrem no reformador, consideradas reações paralelas, são descritas a seguir (WANG et al. 2008):



Através do processo de troca água – gás (WGSR) um volume adicional de hidrogênio é produzido utilizando-se o monóxido de carbono existente no gás de síntese. Esta reação ocorre em temperaturas inferiores a do próprio processo de reforma a vapor, porém limitado devido ao equilíbrio químico.

- Reação de deslocamento de monóxido de carbono com vapor d'água (WGSR, *water gas shift reaction*):



No processo de reforma, o carbono formado se deposita sobre o catalisador, levando à obstrução dos sítios ativos e, conseqüentemente, à sua desativação (MARTINELLI, 2007). Dentre as reações que ocorrem na reforma, algumas devem ser evitadas, como as que produzem carbono ou metano, e outras que produzem hidrogênio devem ser analisadas detalhadamente para se ter uma melhor eficiência nessas reações.

3.2. CATALISADORES PARA A REFORMA A VAPOR DE GLICERINA

Os catalisadores para reforma a vapor de glicerina têm sido estudados por alguns pesquisadores conforme literatura. Algumas informações sobre o processo de catálise provenientes de experimentações foram divulgadas, podendo assim obter algumas conclusões preliminares. Seguem alguns resultados encontrados na literatura.

Segundo Adhikari et al. (2007), catalisadores como o Ni/Al_2O_3 , $NiCe/CeO_2/Al_2O_3$ e $Rh/CeO_2/Al_2O_3$ são os que mais apresentaram eficiência na produção de hidrogênio e conversão de glicerina, sendo então os mais indicados para a reforma. O Ni/Al_2O_3 apresenta condições favoráveis com maiores taxas de produção de CO_2 e H_2 , baixa taxa de produção de CH_4 e alta conversão de glicerina a altas temperaturas quando comparadas com catalisadores de platina suportados em Al_2O_3 , mas conta também com condições desfavoráveis, pois perde integridade estrutural em baixas temperaturas. Embora Al_2O_3 seja utilizado como um suporte favorável para a reforma a vapor de hidrocarbonetos, Ru/Al_2O_3 apresentou as maiores taxas de conversão de reforma a vapor de glicerina. Maiores taxas de produção de CH_4 e menores taxas de produção de CO_2 são razões para as baixas taxas de produção de H_2 (SALGE, 2006). Como citado por Adhikari et al. (2007), Pt/Al_2O_3 e Pd/Al_2O_3 também apresentaram alta taxa de produção de CH_4 . Segundo Huber et al. (2003), estanho (Sn) em níquel (Ni) diminuiria a taxa de produção de metano por meio da quebra das ligações $C-O$. Na tabela 12 pode-se observar um resumo dos catalisadores, suportados em diferentes óxidos na reforma a vapor de glicerol para produção de hidrogênio.

Verificou-se que atividade catalítica do Y_2O_3 e ZrO_2 como suportes diminui nesta ordem: $Ru = Rh, Ni, Ir, Co, Pt, Pd$ e Fe . Foram encontradas altas taxas de conversão de glicerina e de produção de H_2 com catalisadores contendo rutênio (Ru)

com suporte em Y_2O_3 e ZrO_2 (SALGE, 2006). Porém, em relação ao Ru em MgO foi encontrada baixa conversão de glicerina.

Tabela 12: Catalisadores e materiais ativos utilizados na reforma de glicerina

Catalisador	Suporte	Temperatura (K)	Pressão (atm)
Pt	Al_2O_3	498, 538	29, 56
		523	1
$Sn-Ni$	-	498, 538	26, 51
Ru, Rh, Ni, Ir Co, Pt, Pd, Fe	Y_2O_3, ZrO_2, La_2O_3 SiO_2, MgO, CeO_2	773 – 873	1
Ni, Ru, Rh, Ir Pd, Pt	-	973, 1073, 1173	1
	CeO		
Rh, Ce	$\gamma-Al_2O_3$	1098, 1135, 1328	1
$Pd/Ni/Cu/K$		773-1123	
Ni	MgO, TiO_2, C, CeO_2	823, 873, 923	1
	$\gamma-Al_2O_3, MgO, ZrO_2,$ CeO_2, La_2O_3	773, 873	1
Rh, Ce, W	-	825, 862, 1055	1
$Pt-Re$	C	498	1
$Pt-Ru$		573	
		548,623,673	
Pt	-	623	1
	CeO_2, MgO, ZrO_2		
HZSM-5, HY	$Si-Al_2O_3, Al_2O_3$	723 - 773	1

(Fonte: Souza et al. 2009)

Segundo Hirai et al. (2005), embora as vantagens da menor desativação dos catalisadores sejam evidentes com a glicerina em forma aquosa, a reação neste caso deve ser realizada a alta pressão. Em contrapartida, a reforma da glicerina no estado gasoso pode ser realizada a pressão atmosférica. Huber et al. (2003) sugere que, em temperaturas de reforma da glicerina em fase aquosa, H_2 e CO_2 são termodinamicamente instáveis

com respeito à formação de alcanos, e também afirmou que os suportes MgO e CeO_2 foram utilizados para diminuir ao máximo a produção de carbono sólido, enquanto TiO_2 reage com metais acarretando atividade catalítica. Uma alta conversão e alta taxa de produção de hidrogênio foi encontrada pelo Ni/MgO (depois pelo Ni/TiO_2 e Ni/CeO_2) e então sua produção aumentou com o aumento da temperatura de reação (HUBER et al., 2003).

Resultados de Cortright et al. (2002) mostram que $Pt-Re/C$ auxiliam numa alta produção de H_2 , e $Pt-Ru/C$ permitindo maior conversão e maior taxa de produção de CO . Catalisadores com Ni e Pt possuem alta atividade catalítica com suportes em Al_2O_3 . Alta produção de H_2 foi encontrada com os catalisadores que contêm Ni e Re .

Para que o processo de reforma a vapor seja maximizado, os autores dizem que é necessário preparar catalisadores e suportes apropriados. O uso de suportes adequados se torna muito importante à medida que ajuda na diminuição de decomposição de carbono no catalisador, evitando assim sua desativação. Com o objetivo de se alcançar alta produção de hidrogênio o ideal seria o desenvolvimento de novos materiais mais eficientes para os catalisadores (SILVA, 2010).

CAPÍTULO 4. ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA

Na análise físico-química o objetivo é determinar os volumes necessários de reagentes para a produção de hidrogênio e também as condições termodinâmicas onde os maiores rendimentos da produção de hidrogênio são encontrados (FISHTIK, 2000). Condições de equilíbrio químico podem ser determinadas através da técnica de minimização da energia livre de Gibbs, a qual é empregada para análise de vários sistemas (SOUZA; JUNIOR; COSTA, 2013). Segundo Silveira et al. (2003), um processo em regime permanente, com reação química em que os reagentes e os produtos permanecem em equilíbrio térmico com o meio, a função de Gibbs se torna uma variável significativa e importante no estudo da reação. A função de Gibbs pode ser calculada da seguinte maneira (VAN WYLEN, 1995):

$$g = h - Ts \quad (11)$$

Em ausência de variações de energia térmica e potencial, o trabalho reversível pode ser determinado pelas equações seguintes (VAN WYLEN, 1995):

$$\Delta G = \sum_{\text{reagentes}} n_e \bar{g}_e - \sum_{\text{produtos}} n_s \bar{g}_s \quad (12)$$

$$\Delta H = \sum_{\text{reagentes}} n_e \bar{h}_e - \sum_{\text{produtos}} n_s \bar{h}_s \quad (13)$$

$$\Delta S = \sum_{\text{reagentes}} n_e \bar{s}_e - \sum_{\text{produtos}} n_s \bar{s}_s \quad (14)$$

Onde n_e é o número de moles dos reagentes (1 mol de glicerina e 3 mols de água) e n_s é o número de moles dos produtos (3 mols de gás carbônico e 7 mols de hidrogênio). A tabela 13 apresenta as entalpias de formação, energias de formação de

Gibbs e as entropias absolutas dos reagentes e dos produtos da reação e também suas fórmulas e massas molares.

Tabela 13: Propriedades termoquímicas dos reagentes e produtos a 298 K e 1 atm

Substância	Fórmula	Massa Molar (kg/kmol)	\bar{h}_f^o (kJ/kmol)	\bar{g}_f^o (kJ/kmol)	\bar{s}_f^o (kJ/kmol)
Glicerina	$C_3H_8O_3$	92,09382	-577900	-423511	206,3
Água (vapor)	H_2O	18,02	-241820	-228590	188,72
Dióxido de carbono (gasoso)	CO_2	44,01	-393520	-394380	213,69
Hidrogênio (gasoso)	H_2	2	0	0	130,57

(Fonte: (FIGUEIRA, 2010) (SOUZA, 2005))

A energia de Gibbs pode ser expressa em função da temperatura de várias maneiras diferentes. Considerando que temos na reação temperatura constante, segundo Van Wylen (1995), podemos relacioná-la da seguinte maneira:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (15)$$

A metodologia de cálculo da constante de equilíbrio da reação foi descrita conforme as equações seguintes. De acordo com o método de Van Wyle (1995), a constante de equilíbrio pode ser desenvolvida como as equações escritas a seguir:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (16)$$

Considerando uma reação da seguinte forma:



Tem-se para uma solução ideal a equação de equilíbrio que pode ser escrita como:

$$K = \frac{y^{nc} \cdot y^{nd}}{y^{na} \cdot y^{nb}} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{nc+nd-na-nb} \left[\frac{\left(\frac{f}{p} \right)_c^{nc} \left(\frac{f}{p} \right)_d^{nd}}{\left(\frac{f}{p} \right)_a^{na} \left(\frac{f}{p} \right)_b^{nb}} \right] \quad (18)$$

Onde: $y_i = \frac{n_i}{n_{total}}$;

f/p = coeficiente de fugacidade.

Pode-se perceber o quanto influencia a pressão e a temperatura na constante de equilíbrio, pois K é dependente da temperatura e o termo $\frac{y^{nc} \cdot y^{nd}}{y^{na} \cdot y^{nb}} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{nc+nd-na-nb}$ demonstra a dependência da pressão. Considerando ainda um caso especial de solução ideal: o modelo de gás perfeito, pode-se afirmar que se cada componente se comporta como um gás perfeito, então cada coeficiente de fugacidade f/p na equação 17 é igual a 1, podendo escrever:

$$\ln \left[\frac{y^{nc} \cdot y^{nd}}{y^{na} \cdot y^{nb}} \cdot \left(\frac{P}{P^0} \right)^{nc+nd-na-nb} \right] = -\frac{\Delta G^0}{RT} \quad (19)$$

De acordo com o método do pesquisador descrito acima, tem-se para a reação global da reforma a vapor de glicerina a constante de equilíbrio que pode ser calculada como segue:

$$K = \frac{y^{3CO_2} \cdot y^{7H_2}}{y^{C_3H_8O_3} \cdot y^{3H_2O}} P^6 \quad (20)$$

Onde:

- P é a pressão total;
- y_i são as frações molares dos componentes gasosos.

A constante de equilíbrio K será:

$$K_{eq} = K_{eq_p} = \frac{P(H_2)^7 \cdot P(CO_2)^3}{P(C_3H_8O_3) \cdot P(H_2O)^3} \quad (21)$$

Levando em consideração que a constante de equilíbrio (K_{eq}) seja igual à constante de equilíbrio em função da pressão parcial (K_{eqp}), e que P nesse caso é a pressão parcial de cada componente.

Ao aplicar o conceito de constante de equilíbrio para determinar a composição de equilíbrio numa reação química pode-se determinar o grau de avanço dos diversos constituintes da mistura. A constante de equilíbrio da reação pode ser escrita em função do grau de avanço da reação (α), entendido como um número que indica a evolução de uma reação e a atividade da reação. Dependendo de fatores como a temperatura e pressão da reação que influenciam nesse parâmetro, o grau de avanço varia de 0 (quando não há reações químicas) até 1 (quando todos os reagentes foram transformados em produtos). Com os valores do grau de avanço (α) da reação determinados, os valores das frações parciais (χ) dos produtos podem ser calculados (SILVEIRA et al., 2003).

A tabela 14 apresenta a composição de equilíbrio em função do grau de avanço da reação global da reforma a vapor de glicerol.

Tabela 14(a, b): Equilíbrio químico da reação global de reforma a vapor

$C_3H_8O_3$	+	$3H_2O$	↔	$3CO_2$	+	$7H_2$
Início						
	n	3n		0		0
N° de moles		$n^\circ = n + 3n = 4n$				
Equilíbrio						
N° de moles	$n(1 - \alpha)$	$3n(1 - \alpha)$		$3n\alpha$		$7n\alpha$

$$n_{EQ} = n(1 - \alpha) + 3n(1 - \alpha) + 3n\alpha + 7n\alpha = 4n(1 - \alpha) + 10n\alpha = 4n + 6n\alpha$$

N° moles

$$n_{EQ} = 2n(2 + 3\alpha)$$

Fração molar	$\frac{(1 - \alpha)}{2(2 + 3\alpha)}$	$\frac{3(1 - \alpha)}{2(2 + 3\alpha)}$	$\frac{3\alpha}{2(2 + 3\alpha)}$	$\frac{7\alpha}{2(2 + 3\alpha)}$
---------------------	---------------------------------------	--	----------------------------------	----------------------------------

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

A tabela 16 apresenta o método de cálculo da constante de equilíbrio (K_{eq}) e do grau de avanço (α) da reação de reforma a vapor de glicerol utilizando os termos desenvolvidos na tabela 14. A equação para determinar o grau de avanço apresenta alta complexidade, com este elevado a décima potência. Por isso a consideração de duas equações para o cálculo do grau de avanço: primeiro, para altas temperaturas, com o grau de avanço próximo de 1; segundo, para baixas temperaturas, com o grau de avanço próximo de 0 (SOSA, 2012). Determinado o grau de avanço da reação há condições de determinar as respectivas composições no equilíbrio dos constituintes da mesma.

Tabela 15: Frações dos componentes no equilíbrio

Glicerina ($C_3H_8O_3$)	$\chi(\text{glicerina}) = \frac{(1-\alpha)}{2(2+3\alpha)}$	Dióxido de Carbono (CO_2)	$\chi(\text{dióxido}) = \frac{3\alpha}{2(2+3\alpha)}$
Água (H_2O)	$\chi(\text{água}) = \frac{3(1-\alpha)}{2(2+3\alpha)}$	Hidrogênio (H_2)	$\chi(\text{hidrogênio}) = \frac{7\alpha}{2(2+3\alpha)}$

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 16: Constante de equilíbrio e grau de avanço

Constante de equilíbrio	K_{eq}	$K_{eq} = \frac{7^7 \alpha^{10} P^6}{(2+3\alpha)^6 (1-\alpha)^4}$
Grau de avanço (altas temperaturas > 700)	α	$\alpha = 1 - \sqrt[4]{\frac{52,7 \times P^6}{K_{eq}}}$
Grau de avanço (baixas temperaturas < =700)	α	$\alpha = \sqrt[10]{\frac{2^6 \times K_{eq}}{7^7 \times P^6}}$

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

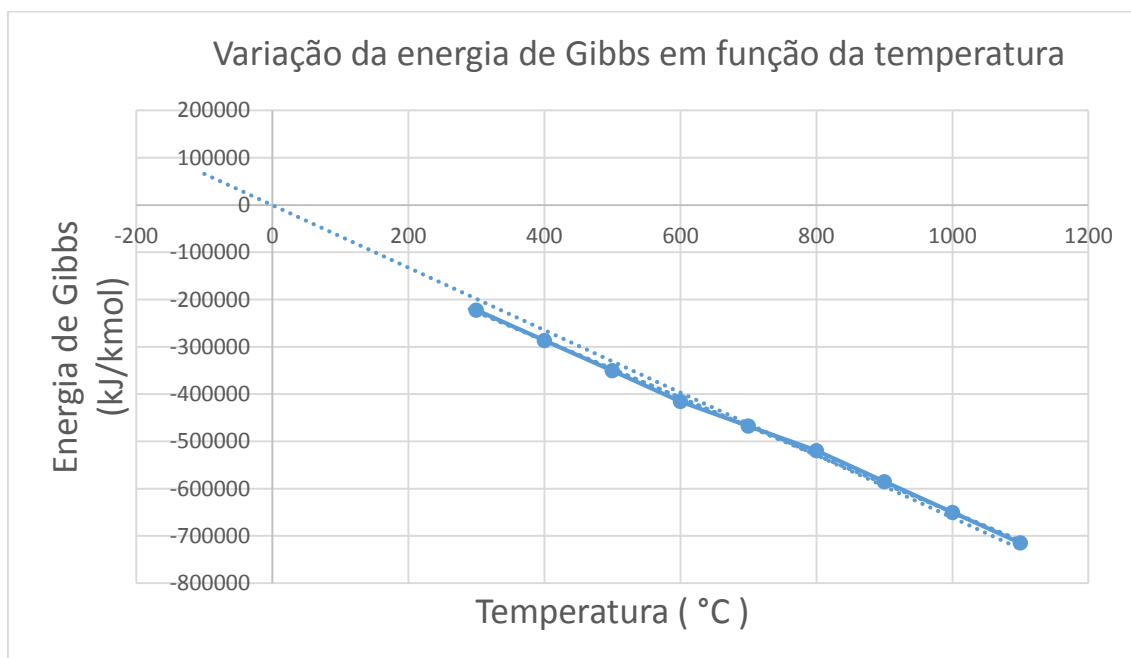
4.1. VARIAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Sendo o processo de reforma a vapor um processo endotérmico, o $\Delta \bar{h}^0$ é positivo e então um aumento na temperatura da reforma acarreta um aumento na constante de equilíbrio da reação. Quando a reação da reforma não tende nem para os produtos nem para os reagentes, ou seja, a reação encontra-se em equilíbrio, a variação da energia de Gibbs ΔG^0 se torna nula (VAN WYLEN, 1995). O cálculo a seguir ilustra esse procedimento:

$$0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (22)$$

Utilizando tabelas 28 e 29 do anexo A, segue na figura 8 o resultado encontrado para o caso de reforma a vapor de glicerol. Com a ilustração na figura 8 da variação da energia de Gibbs conforme temperatura, pode-se verificar que a 0°C a ΔG^0 torna-se nula, indicando que a partir dessa temperatura a reação é possível.

Figura 8: Energia de Gibbs em função da temperatura de reforma de glicerol



(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

4.2. VARIAÇÃO DO GRAU DE AVANÇO

Sendo o grau de avanço (α) o índice que avalia o grau de evolução de uma reação, uma análise do comportamento desse parâmetro na reação de reforma a vapor de glicerina foi realizada. Através do grau de avanço podemos verificar como o equilíbrio da reação reage com as mudanças de parâmetros termodinâmicos como pressão e temperatura (VAN WYLEN, 1995).

Segundo Castellan (1986), o valor do grau de avanço aumenta à medida que a reação avança, tendo um valor máximo quando um ou mais reagentes são consumidos. Esse valor máximo do grau de avanço é chamado de avanço da mistura reacional. Na tabela 17 pode-se verificar o comportamento do grau de avanço em diferentes faixas de pressão e temperatura:

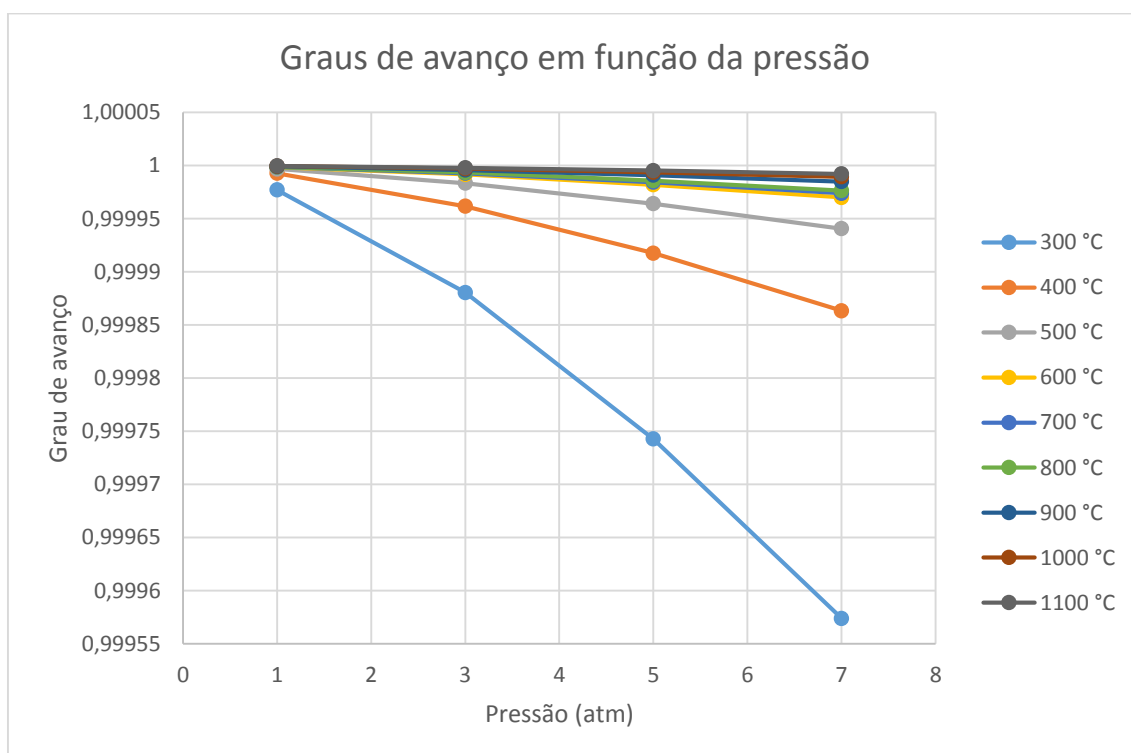
Tabela 17: Comportamento do grau de avanço em diferentes condições de operação

Efeito da pressão					
T (°C):	300	400	500	600	
Keq_p :	1,87926E+20	1,77937E+22	4,97228E+23	7,5901E+24	
Pressão (atm)	Grau de avanço				
1	0,999976987	0,999992623	0,999996791	0,99999838	
3	0,99988042	0,999961666	0,999983327	0,99999156	
5	0,999742705	0,999917518	0,999964125	0,99998185	
7	0,99957379	0,999863368	0,999940573	0,99996994	
Efeito da pressão					
	700	800	900	1000	1100
	1,3191E+25	1,99934E+25	1,1681E+26	4,8243E+26	1,6107E+27
Grau de avanço					
	0,99999859	0,999998726	0,99999918	0,99999943	0,99999957
	0,99999265	0,999993379	0,99999574	0,99999701	0,99999779
	0,99998419	0,999985754	0,99999084	0,99999357	0,99999524
	0,99997382	0,999976401	0,99998482	0,99998935	0,99999212

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Na figura 9 pode-se verificar o comportamento do grau de avanço em relação a pressões e temperaturas. Com esses resultados percebe-se que a partir de 600 °C o grau de avanço aproxima-se muito de 1 e acima dessa temperatura não existe tanta diferença como em temperaturas menores.

Figura 9: Comportamento grau de avanço em diferentes pressões e temperaturas.



(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

4.3. OS PRODUTOS DA REFORMA

As tabelas 18, 19, 20 e 21 apresentam as constantes de equilíbrio, os graus de avanço e as frações parciais dos reagentes e produtos na reforma em diferentes pressões e temperaturas:

Tabela 18: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (χ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 1 atm)

T (°C)	K _{eq}	α	χ H ₂ produzido	χ CO ₂ produzido	χ C ₃ H ₈ O ₃ produzido	χ H ₂ O produzido
300	1,87926E+20	0,999976987	0,699993556	0,29999724	2,3014E-06	6,90405E-06
400	1,77937E+22	0,999992623	0,699997934	0,29999911	7,3775E-07	2,21325E-06
500	4,97228E+23	0,999996791	0,699999102	0,29999961	3,2087E-07	9,62623E-07
600	7,59011E+24	0,999998377	0,699999545	0,29999981	1,6233E-07	4,87004E-07
700	1,31909E+25	0,999998586	0,699999604	0,29999983	1,4139E-07	4,24157E-07
800	1,99934E+25	0,999998726	0,699999643	0,29999985	1,2742E-07	3,82273E-07
900	1,16812E+26	0,99999918	0,699999771	0,2999999	8,196E-08	2,4588E-07
1000	4,82431E+26	0,999999425	0,699999839	0,29999993	5,7493E-08	1,72479E-07
1100	1,6107E+27	0,999999575	0,699999881	0,29999995	4,2532E-08	1,27597E-07

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 19: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (χ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 3 atm)

T (°C)	K _{eq}	A	χ H ₂ produzido	χ CO ₂ produzido	χ C ₃ H ₈ O ₃ produzido	χ H ₂ O produzido
300	1,87926E+20	0,99988042	0,699966515	0,29998565	1,1959E-05	3,58766E-05
400	1,77937E+22	0,999961666	0,699989266	0,2999954	3,8335E-06	1,15006E-05
500	4,97228E+23	0,999983327	0,699995331	0,299998	1,6673E-06	5,00198E-06
600	7,59011E+24	0,999991565	0,699997638	0,29999899	8,4352E-07	2,53056E-06
700	1,31909E+25	0,999992653	0,699997943	0,29999912	7,3466E-07	2,20399E-06
800	1,99934E+25	0,999993379	0,699998146	0,29999921	6,6212E-07	1,98635E-06
900	1,16812E+26	0,999995741	0,699998808	0,29999949	4,2588E-07	1,27763E-06
1000	4,82431E+26	0,999997013	0,699999164	0,29999964	2,9874E-07	8,96228E-07
1100	1,6107E+27	0,99999779	0,699999381	0,29999973	2,2101E-07	6,63015E-07

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 20: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (χ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 5 atm)

T (°C)	K _{eq}	α	χ H ₂ produzido	χ CO ₂ produzido	χ C ₃ H ₈ O ₃ produzido	χ H ₂ O produzido
300	1,87926E+20	0,999742705	0,699927946	0,29996912	2,5733E-05	7,72005E-05
400	1,77937E+22	0,999917518	0,699976904	0,2999901	8,2487E-06	2,4746E-05
500	4,97228E+23	0,999964125	0,699989955	0,29999569	3,5876E-06	1,07627E-05
600	7,59011E+24	0,99998185	0,699994918	0,29999782	1,815E-06	5,44493E-06
700	1,31909E+25	0,999984193	0,699995574	0,2999981	1,5808E-06	4,74226E-06
800	1,99934E+25	0,999985754	0,699996011	0,29999829	1,4247E-06	4,27397E-06
900	1,16812E+26	0,999990837	0,699997434	0,2999989	9,1634E-07	2,74903E-06
1000	4,82431E+26	0,999993572	0,6999982	0,29999923	6,4279E-07	1,92838E-06
1100	1,6107E+27	0,999995245	0,699998669	0,29999943	4,7553E-07	1,42658E-06

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 21: Constante de equilíbrio (K_{eq}), grau de avanço (α) e fração molar (χ) dos produtos da reforma em função da temperatura (pressão = 7 atm).

T (°C)	K _{eq}	α	χ H ₂ produzido	χ CO ₂ produzido	χ C ₃ H ₈ O ₃ produzido	χ H ₂ O produzido
300	1,87926E+20	0,99957379	0,699880631	0,29994884	4,2632E-05	0,000127896
400	1,77937E+22	0,999863368	0,69996174	0,2999836	1,3664E-05	4,09931E-05
500	4,97228E+23	0,999940573	0,69998336	0,29999287	5,9429E-06	1,78286E-05
600	7,59011E+24	0,999969935	0,699991582	0,29999639	3,0065E-06	9,0196E-06
700	1,31909E+25	0,999973815	0,699992668	0,29999686	2,6185E-06	7,85561E-06
800	1,99934E+25	0,999976401	0,699993392	0,29999717	2,36E-06	7,07989E-06
900	1,16812E+26	0,999984821	0,69999575	0,29999818	1,5179E-06	4,55379E-06
1000	4,82431E+26	0,999989352	0,699997019	0,29999872	1,0648E-06	3,19437E-06
1100	1,6107E+27	0,999992123	0,699997794	0,29999905	7,8771E-07	2,36314E-06

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Nessa análise da reforma a vapor de glicerol foi considerado 100 mols a quantidade de mols total na reação e assim encontra-se o resultado nas tabelas 22 a 25.

Nestas tabelas pode-se analisar como se comporta a quantidade de mols de reagentes e produtos na reforma em função da temperatura e pressão.

Tabela 22: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (1 atm)

T (°C)	Keq	n H2 produzido	n CO2 produzido	n C3H8O3 produzido	n H2O produzido
300	1,8793E+20	69,99935562	29,99972384	0,000230135	0,000690405
400	1,7794E+22	69,99979343	29,99991147	7,37749E-05	0,000221325
500	4,9723E+23	69,99991016	29,9999615	3,20874E-05	9,62623E-05
600	7,5901E+24	69,99995455	29,99998052	1,62335E-05	4,87004E-05
700	1,3191E+25	69,99996041	29,99998303	1,41386E-05	4,24157E-05
800	1,9993E+25	69,99996432	29,99998471	1,27424E-05	3,82273E-05
900	1,1681E+26	69,99997705	29,99999016	8,19599E-06	2,4588E-05
1000	4,8243E+26	69,9999839	29,9999931	5,74929E-06	1,72479E-05
1100	1,6107E+27	69,99998809	29,9999949	4,25324E-06	1,27597E-05

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 23: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (3 atm)

T (°C)	Keq	n H2 produzido	n CO2 produzido	n C3H8O3 produzido	n H2O produzido
300	1,8793E+20	69,99665152	29,99856494	0,001195886	0,003587658
400	1,7794E+22	69,99892661	29,99953998	0,000383353	0,001150058
500	4,9723E+23	69,99953315	29,99979992	0,000166733	0,000500198
600	7,5901E+24	69,99976381	29,99989878	8,4352E-05	0,000253056
700	1,3191E+25	69,99979429	29,99991184	7,34664E-05	0,000220399
800	1,9993E+25	69,99981461	29,99992055	6,62118E-05	0,000198635
900	1,1681E+26	69,99988075	29,99994889	4,25877E-05	0,000127763
1000	4,8243E+26	69,99991635	29,99996415	2,98743E-05	8,96228E-05
1100	1,6107E+27	69,99993812	29,99997348	2,21005E-05	6,63015E-05

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 24: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (5 atm)

T (°C)	Keq	n H2 produzido	n CO2 produzido	n C3H8O3 produzido	n H2O produzido
300	1,8793E+20	69,99279462	29,99691198	0,00257335	0,007720049
400	1,7794E+22	69,99769038	29,99901016	0,000824866	0,002474597
500	4,9723E+23	69,99899548	29,99956949	0,000358756	0,001076267
600	7,5901E+24	69,99949181	29,9997822	0,000181498	0,000544493
700	1,3191E+25	69,99955739	29,99981031	0,000158075	0,000474226
800	1,9993E+25	69,9996011	29,99982904	0,000142466	0,000427397
900	1,1681E+26	69,99974342	29,99989004	9,16344E-05	0,000274903
1000	4,8243E+26	69,99982002	29,99992286	6,42793E-05	0,000192838
1100	1,6107E+27	69,99986685	29,99994294	4,75528E-05	0,000142658

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Tabela 25: Número de mols dos produtos da reforma em função da temperatura (7 atm)

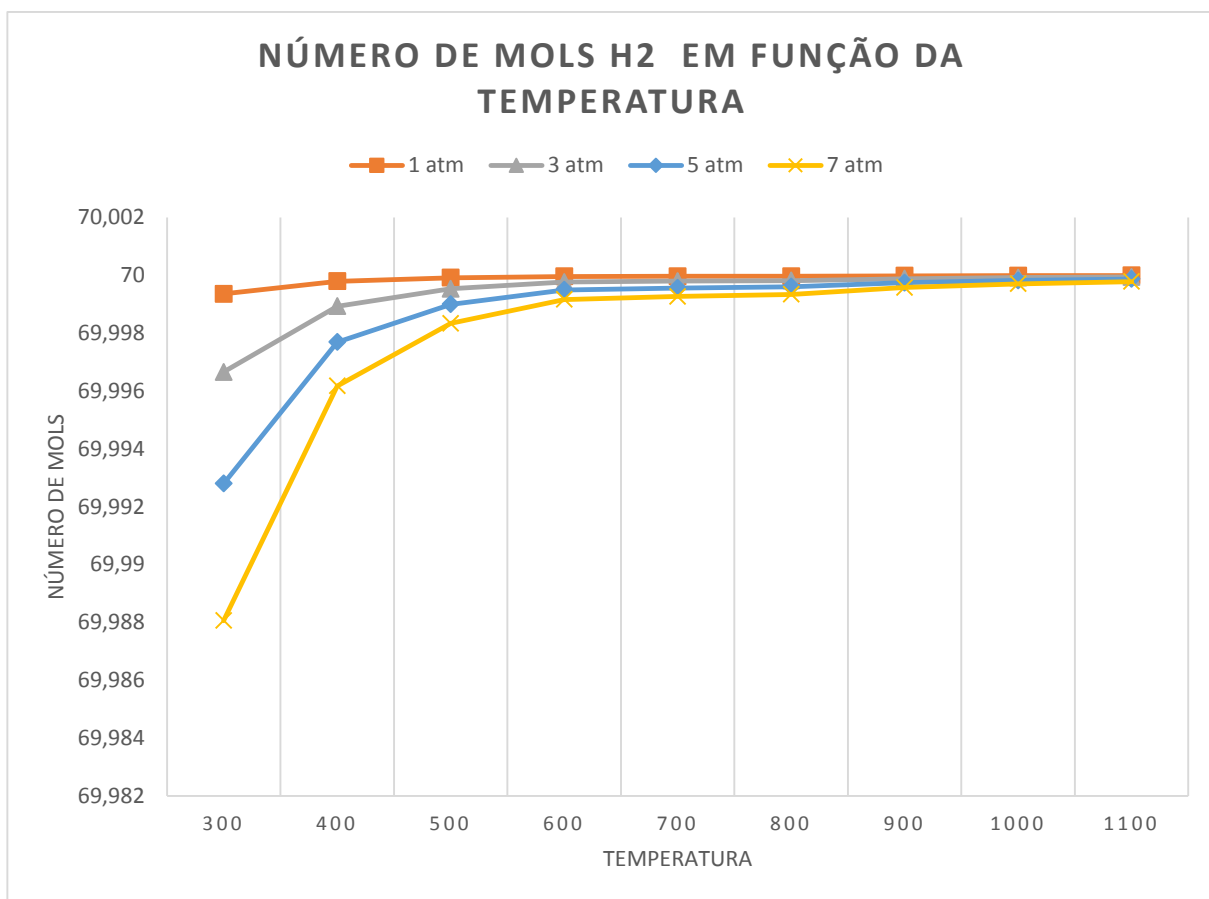
T (°C)	Keq	n H2 produzido	n CO2 produzido	n C3H8O3 produzido	n H2O produzido
300	1,8793E+20	69,98806306	29,99488417	0,004263192	0,012789575
400	1,7794E+22	69,99617398	29,99836028	0,001366436	0,004099308
500	4,9723E+23	69,99833599	29,99928685	0,000594288	0,001782863
600	7,5901E+24	69,99915817	29,99963922	0,000300653	0,00090196
700	1,3191E+25	69,99926681	29,99968578	0,000261854	0,000785561
800	1,9993E+25	69,99933921	29,9997168	0,000235996	0,000707989
900	1,1681E+26	69,99957498	29,99981785	0,000151793	0,000455379
1000	4,8243E+26	69,99970186	29,99987223	0,000106479	0,000319437
1100	1,6107E+27	69,99977944	29,99990547	7,87715E-05	0,000236314

(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

A partir dos resultados nas tabelas acima, pode-se verificar a relação da produção de hidrogênio conforme diferentes pressões e temperaturas. Na ilustração dessa relação na figura 10 verifica-se um aumento da produção do número de mols conforme aumento da temperatura, que após 600°C apresenta uma tendência de estabilizar o número de mols produzido. À medida que aumenta-se a pressão da reforma tonam-se menores as

produções de hidrogênio. Esses resultados indicam uma condição de 600 °C e pressão atmosférica como a condição ideal para a reforma.

Figura 10: Número de mols de hidrogênio em função da temperatura da reforma



(Fonte: AUTORIA PRÓPRIA)

Adhikari et al. (2007) concluem sobre reforma a vapor de glicerol que alta temperatura e baixa pressão favorecem para maximizar a produção de hidrogênio, considerando temperatura de 900K ideal para o processo. Nessas condições, produção de metano e formação de carbono é termodinamicamente inibida. Segundo Avasthi et al. (2013), o intervalo de temperatura entre 800K – 1000K seria ideal para o processo de produção de hidrogênio a partir de glicerol, considerado uma boa opção tendo em mente que biodiesel e hidrogênio são vistos como futuros combustíveis do mundo. Porém, ainda existem muitos desafios nesse processo para que se tenha melhor produtividade de hidrogênio e melhor pureza. Wang et al. (2008) indicam a faixa de 925 a 975 e pressão atmosférica como condição ideal para produzir hidrogênio via reforma a vapor de glicerol. Para reformas a vapor através de outras fontes de estudos, aqueles realizados por

Souza 2005 para reforma a vapor utilizando etanol sugerem experimentos entre 600 a 700 °C e a pressão atmosférica.

CAPÍTULO 5. ANÁLISE ECONÔMICA

O estudo da análise econômica sobre alguns fatores do projeto permitem avaliar a sua viabilidade econômica. O estudo de viabilidade econômica foi baseado na metodologia desenvolvida por Silveira e Gomes (1999) e os fatores analisados são investimentos, operação e manutenção do sistema, como também as possíveis receitas oriundas da comercialização de produtos relacionados a esses projetos. Nesse método de análise econômica os fundamentos são os custos e benefícios de investimentos, cuja principal tarefa é reconhecê-los e equacioná-los, manipulando as equações de engenharia econômica na busca de uma melhor opção. Sendo assim, a análise econômica tem por objetivo avaliar os custos envolvidos na construção, operação e manutenção da planta, determinando o custo (US\$/kWh) do hidrogênio produzido na reforma de glicerol.

5.1. FATORES PARA A ANÁLISE ECONÔMICA

Na presente análise econômica realizada neste projeto selecionou-se um sistema reformador a vapor de glicerol para a produção de $100 \text{ Nm}^3 / \text{h}$ hidrogênio, com uma temperatura de operação de 600°C e pressão de operação de 1 atm, indicada, conforme resultados, como condição ideal para a reforma. Para análise de um sistema de reforma a vapor de glicerol deve-se avaliar alguns fatores tais como a vantagem em seu uso (produção de energia confiável, custo de operação e manutenção do sistema, eficiência de conversão do sistema, entre outros). Os resultados econômicos dependem de flutuações nos preços dos insumos energéticos, do seu consumo requerido, da flutuação cambial, de possibilidade de incentivos fiscais, juros, dentre outros. Para questões de conversão, neste trabalho utilizamos o valor de $1\text{US\$} = 3,11 \text{ R\$}$ segundo site G1.

5.1.1. Custo de produção de Hidrogênio

No cálculo de produção de hidrogênio levou-se em consideração o investimento (caldeira, reformador, eletrolisador e reatores), o custo de operação (C_{OP}) e o custo de manutenção (C_{MAN}), sendo desconsiderado o investimento em acessórios como bombas,

válvulas, entre outros (BRAGA, 2014). Segundo Silveira e Gomes (1999), os cálculos para hidrogênio produzido seguem de acordo com a equação (23):

$$C_{H_2} = \frac{Inv_{REF} \times f}{H \times \dot{E}_{H_2}} + C_{OP} + C_{MAN} \quad (23)$$

Onde:

C_{H_2} : custo de produção de hidrogênio [US\$/kWh];

Inv_{REF} : investimento no sistema para produção de hidrogênio [US\$];

f : fator de anuidade [1/ano];

H : período equivalente de utilização [h/ano];

C_{OP} : custo de operação [US\$/kWh];

C_{MAN} : custo de manutenção [US\$/kWh];

A potência disponível no hidrogênio (\dot{E}_{H_2}) gerado no reformador:

$$\dot{E}_{H_2} = \dot{m}_{H_2} \times PCI_{H_2} [\text{kW}] \quad (24)$$

Sendo o PCI medido em kJ/kg e \dot{m}_{H_2} é a vazão mássica de hidrogênio, medido em kg/s. Para determinar o investimento em reformadores (Inv_{REF}) a vapor pode-se utilizar a equação a seguir segundo a capacidade de produção de hidrogênio $m_{H_2} [Nm^3/h]$. Por ausência de dados de reformadores a vapor por glicerol, foi utilizado um modelo de reforma a vapor de etanol conforme Souza 2005. Essa técnica de cálculo de investimento foi descrita por Boehm (1987), conforme representação na equação abaixo:

$$C = C_r \times \left(\frac{S}{S_r} \right)^m \quad (25)$$

Onde:

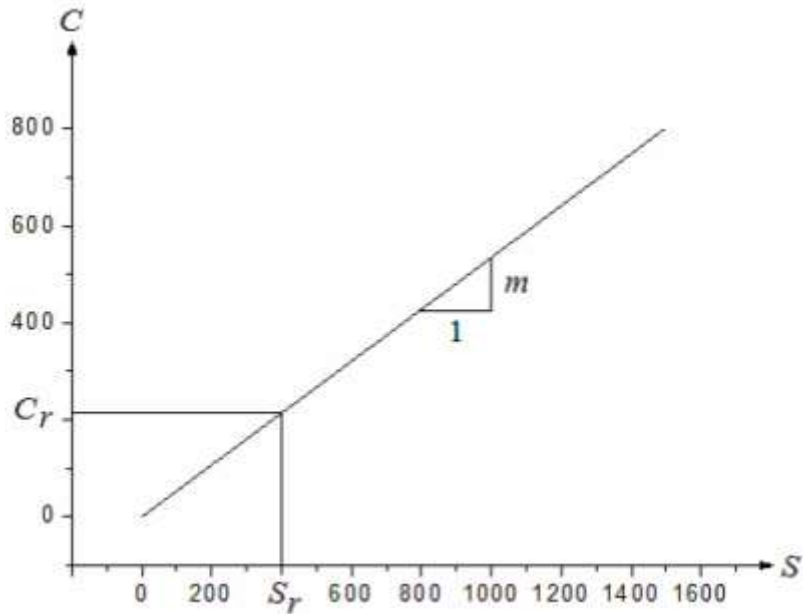
C - representa custo do equipamento de uma grandeza de interesse S ;

C_r - representa custo do equipamento de uma grandeza de referência S_r ;

m - inclinação no gráfico para dada grandeza e custos, chamado de escala de economia;

Na figura 11 está ilustrada a técnica de Boehm (1987):

Figura 11: Gráfico para determinação do custo de equipamento



(Fonte: SILVA, 2010).

Através dessa técnica, na equação 25 pode-se calcular o custo de investimento no sistema de reforma:

$$Inv_{REF} = 400 \times \left(\frac{\dot{m}_{H_2}}{750} \right)^{0,5304} \quad (26)$$

Onde:

\dot{m}_{H_2} - quantidade de produção de hidrogênio [Nm³ / h];

Inv_{REF} - investimento no sistema de reforma [× 10⁴ US\$];

5.1.2. Custo de operação

O custo de operação depende da fonte de calor utilizada no reformador. Nesta análise considera-se o gás natural como fonte de calor.

Para o combustível (gás natural) como fonte de calor, o cálculo do custo de operação segue conforme Souza (2005):

$$\dot{E}_{comb} = \dot{m}_{comb} \times PCI_{comb} \quad (27)$$

$$C_{op} = \frac{\dot{E}_{comb} \times P_{comb}}{\dot{E}_{H_2}} \quad (28)$$

5.1.3. Custo de manutenção

O custo de manutenção do projeto pode ser considerado como sendo 10% do valor de investimento.

$$C_{man} = 0,1 \times \frac{Inv_{REF} \times f}{H \times \dot{E}_{H_2}} \quad (29)$$

5.1.4. Fator de anuidade

O fator de anuidade é calculado de acordo com a equação:

$$f = \frac{q^k \times (q - 1)}{q^k - 1} \quad (30)$$

$$q = 1 + \frac{r}{100} \quad (31)$$

Onde:

k: período de amortização ou “pay-back” [anos];

r: taxa anual de juros [%];

5.2. RESULTADOS DA ANÁLISE ECONÔMICA

Nesta presente análise foram utilizadas as seguintes condições:

- Taxa de câmbio: 1US\$ = 3,11 R\$ (SITE G1);
- Taxa anual de juros: valores entre 2, 4, 6, 8 e 10%;
- Horas de operação: 5000, 6000 e 7000 horas/ano;
- Período de amortização ou “pay back” variando entre 2 e 10 anos;

- Custo do gás natural: R\$ 4,376498/ m^3 (US\$ 1,4072/ m^3). Este valor foi obtido através da COMGAS em 11/06/2015. É uma tarifa com ICMS, onde consumo se encontra entre 600 até 1000 $m^3/mês$.

Para os cálculos, os valores dos PCI dos combustíveis utilizados são: gás natural (GN) 39.348 kJ/m^3 , conforme COMGÁS (2015), e hidrogênio H_2 : 119.950 kJ/kg (SILVA, 2010). Utilizando as equações descritas e considerações anteriormente definidas, os resultados da análise econômica para a reforma a vapor de glicerol com o reformador escolhido encontram-se a seguir. Na tabela 26 apresenta-se consumo do insumo e seu custo de operação respectivamente.

Tabela 26: Consumo de combustível e custo de operação da reforma

Custo de operação (combustível)		
Gás natural		
Consumo de combustível	0,0622	m^3/h
Custo de operação	1,36	US\$/kWh

(Fonte: Autoria Própria)

Na tabela 27 apresenta-se o custo de produção em US\$/kWh e manutenção de hidrogênio para o combustível estudado (gás natural):

Tabela 27: Análise econômica da reforma consumindo gás natural

Gás natural								
Horas de operação								
k = 2			5000		6000		7000	
r	q	f	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}
2	1,02	0,515	0,0336	1,7297	0,0280	1,6681	0,0240	1,6241
4	1,04	0,530	0,0346	1,7407	0,0289	1,6772	0,0247	1,6319
6	1,06	0,546	0,0356	1,7516	0,0297	1,6863	0,0254	1,6397
8	1,08	0,561	0,0366	1,7626	0,0305	1,6955	0,0261	1,6475
10	1,10	0,576	0,0376	1,7736	0,0313	1,7047	0,0268	1,6554

Gás natural								
Horas de operação								
k = 4			5000		6000		7000	
r	q	f	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}
2	1,02	0,263	0,0171	1,5485	0,0142	1,5171	0,0122	1,4946
4	1,04	0,275	0,0179	1,5577	0,0149	1,5248	0,0128	1,5012
6	1,06	0,289	0,0188	1,5671	0,0157	1,5327	0,0134	1,5079
8	1,08	0,302	0,0197	1,5767	0,0164	1,5406	0,0140	1,5148
10	1,10	0,315	0,0205	1,5864	0,0172	1,5487	0,0147	1,5217

k = 6								
r	q	f	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}
2	1,02	0,179	0,0116	1,4881	0,0097	1,4668	0,0083	1,4515
4	1,04	0,191	0,0124	1,4969	0,0103	1,4741	0,0088	1,4578
6	1,06	0,203	0,0132	1,5060	0,0110	1,4816	0,0094	1,4642
8	1,08	0,216	0,0141	1,5153	0,0117	1,4894	0,0100	1,4709
10	1,10	0,230	0,0149	1,5248	0,0124	1,4973	0,0107	1,4777

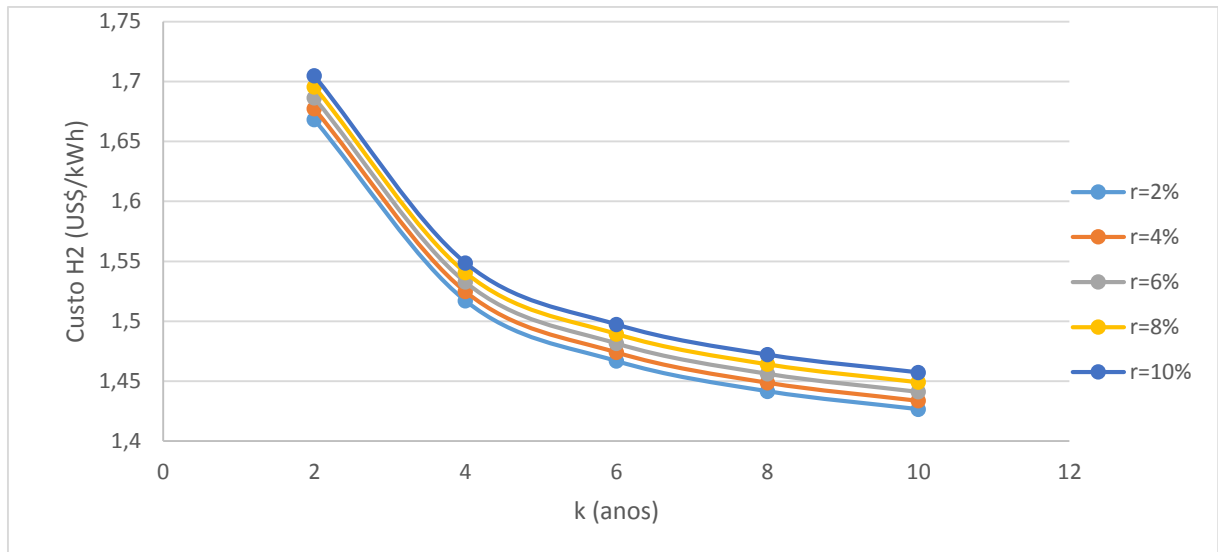
k = 8								
r	q	f	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}
2	1,02	0,137	0,0089	1,4580	0,0074	1,4416	0,0063	1,4300
4	1,04	0,149	0,0096	1,4666	0,0080	1,4488	0,0069	1,4361
6	1,06	0,161	0,0105	1,4756	0,0087	1,4563	0,0075	1,4425
8	1,08	0,174	0,0113	1,4849	0,0094	1,4641	0,0081	1,4492
10	1,10	0,187	0,0122	1,4945	0,0101	1,4721	0,0087	1,4561

Gás natural								
k = 10			5000		6000		7000	
r	q	f	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}	C_{MAN}	C_{H_2}
2	1,02	0,111	0,0072	1,4399	0,0060	1,4266	0,0051	1,4170
4	1,04	0,123	0,0080	1,4485	0,0067	1,4337	0,0057	1,4232
6	1,06	0,136	0,0088	1,4575	0,0073	1,4412	0,0063	1,4296
8	1,08	0,149	0,0097	1,4669	0,0081	1,4491	0,0069	1,4364
10	1,10	0,163	0,0106	1,4768	0,0088	1,4573	0,0075	1,4434

(Fonte: Autoria Própria)

A figura 12 mostra o custo de produção de hidrogênio consumindo gás natural como fonte de calor em função do período de amortização do investimento. Foram consideradas as taxas anuais de juros variando entre 2 e 10%. Pode-se observar que os custos diminuem com o aumento do tempo de amortização do investimento e com a diminuição das taxas de juros. Porém, esta diminuição tende a uma estabilidade a partir dos 10 anos de amortização do investimento.

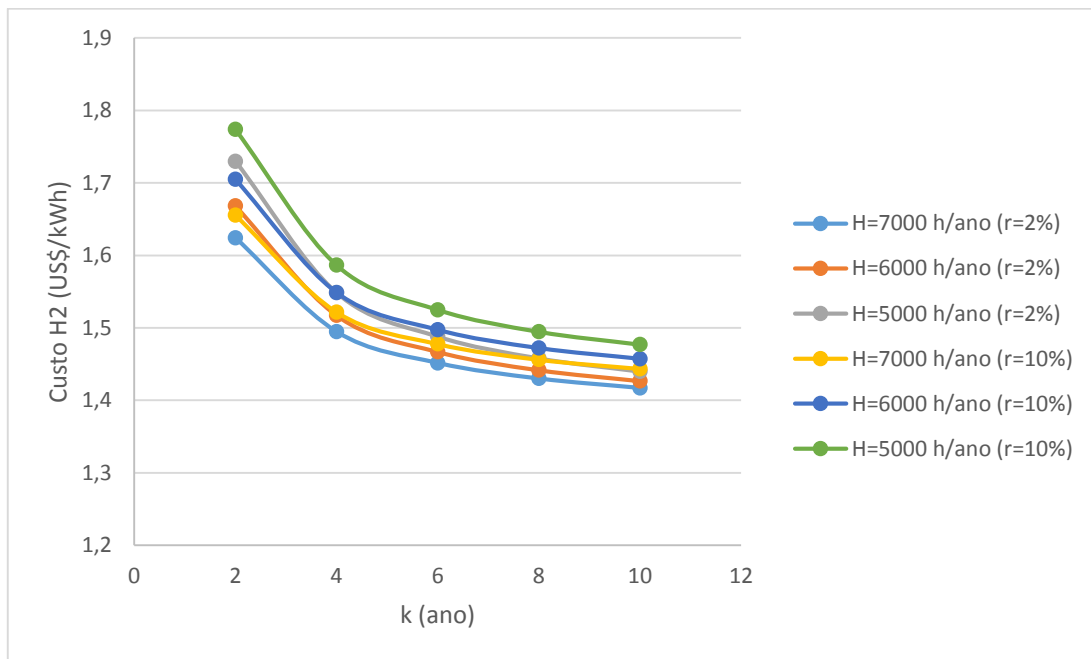
Figura 12: Custo de produção de hidrogênio em função do tempo de amortização do investimento



(Fonte: Autoria Própria)

A figura 13 mostra o custo de produção de hidrogênio em função do período de utilização. Neste gráfico, que utiliza as mesmas informações do gráfico anterior, também se observa que os custos de produção de hidrogênio diminuem com o aumento do tempo de amortização do investimento e com a diminuição das taxas de juros, podendo perceber que essa diminuição também acontece com o aumento do período equivalente de utilização.

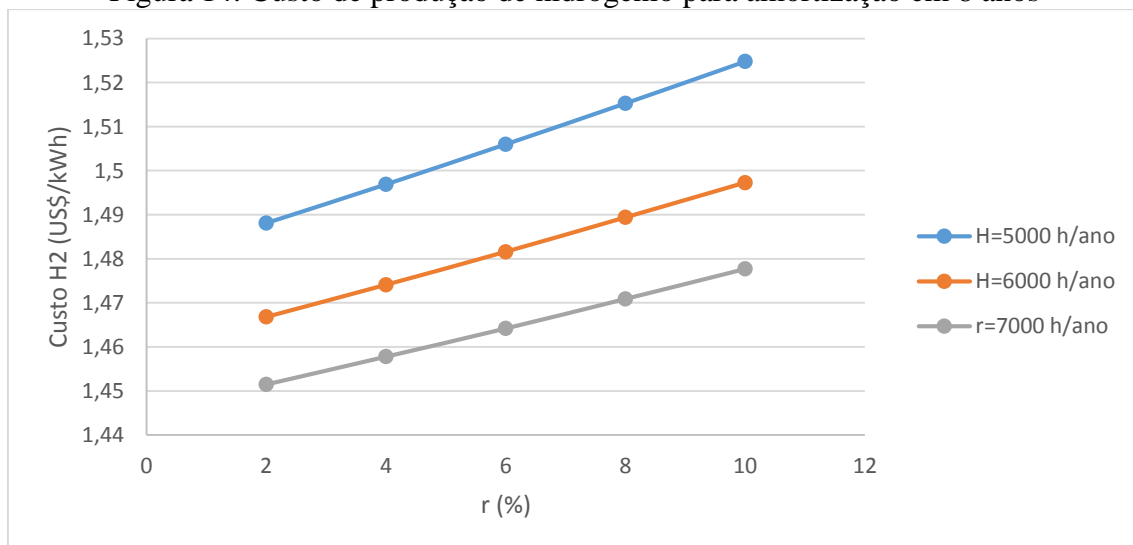
Figura 13: Custo de produção de hidrogênio em função do período de utilização



(Fonte: Autoria Própria)

A figura 14 ilustra o custo de produção de hidrogênio com o reformador consumindo gás natural, como fonte de calor, em função das taxas de juros. A amortização sugerida foi de 6 anos. Pode-se observar diferenças entre os custos de produção de hidrogênio, que são maiores proporcionalmente ao aumento das taxas de juros e com a diminuição do tempo de operação anual do sistema reformador.

Figura 14: Custo de produção de hidrogênio para amortização em 8 anos



(Fonte: Autoria Própria)

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Conforme os estudos apresentados, conclui-se que no processo de reforma a vapor muitos combustíveis podem ser utilizados, dentre eles o glicerol, subproduto gerado na produção de biodiesel. Sendo o hidrogênio e o biodiesel fontes de energia com crescente demanda futuramente, estudos de processos de produção de hidrogênio tanto de reforma como de outros métodos foram apresentados por diversos autores, especialmente para a produção de hidrogênio via reforma a vapor de glicerol, considerada um dos principais métodos de produção de hidrogênio.

Os estudos da viabilidade desse processo de produção de hidrogênio orientou-se através de uma análise físico-química e uma análise econômica. Através da análise físico-química é possível avaliar a eficiência da reforma de acordo com as condições termodinâmicas sujeitas no sistema de reforma (temperatura e pressão). Apesar das pequenas diferenças encontradas nos valores das frações parciais e números de mols, com os estudos realizados pode-se concluir que o aumento da eficiência da reforma a vapor de glicerol ocorre com o aumento da temperatura e com a queda da pressão. Ainda sobre esta análise, conclui-se que as reações ocorrem a partir de 0 °C (273 K), temperatura onde a energia de Gibbs é nula. Conforme estudo da reação global destaca-se que, com menor pressão e em temperaturas mais altas, há uma queda nas quantidades de mols de glicerol e água (reagentes da reação) e um aumento nas quantidades molares de dióxido de carbono e hidrogênio (produtos), fato também comprovado na literatura.

Com os resultados obtidos, pode-se concluir que a situação ideal é no intervalo de temperatura entre 600 °C e 800°C para o processo, uma vez que não compensaria aumentar a temperatura para gerar maior rendimento, pois o mesmo tende a se estabilizar em temperaturas maiores e também em pressão de 1 atm, e assim não gastaria com sistema de compressão ou descompressão já estando numa pressão ideal, tendo em vista que seria a pressão atmosférica.

Na pesquisa sobre catalisadores para reformas a vapor foram apresentadas suas características, concluindo que é necessário a preparação de catalisadores e de seus suportes, pois o uso de suportes adequados ajuda na diminuição de decomposição de carbono no catalisador, evitando assim sua desativação. Para que ocorra uma alta produção de hidrogênio o ideal seria o desenvolvimento de novos materiais mais eficientes para os catalisadores.

Na análise econômica foi estudado a variação dos custos de produção do biohidrogênio utilizando como combustível o gás natural. Uma vantagem para o estudo de reforma via glicerol é a possibilidade de conseguir esse insumo com custo zero, uma vez que o glicerol é a produção secundária do processo de produção de biodiesel. Conclui-se que há aumento nos custos de produção de biohidrogênio devido ao aumento das taxas de juros (de 0 a 20% anuais) e ao tempo de operações anuais menores relacionadas ao menor tempo de amortização do investimento.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se realizar um estudo sobre a purificação do biohidrogênio gerado nesse processo de reforma a vapor, para possível utilização em sistemas, como por exemplo numa célula a combustível. Outra sugestão é fazer o estudo, além da reação global feita nesse trabalho, da reação shift da reforma sendo um estudo mais completo do processo de reforma.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; et al. **A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol.** *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, n. 14, p. 2875–2880, 2007.

ADHIKARI, S. D. FERNANDO, AND A. HARYANTO, “**Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts,**” *Catal. Today*, vol. 129, pp. 355-364, 2007.

ALMEIDA, P. M. M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em Perovskitas.** 2011, 117 f. Dissertação (Mestre em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador 2011.

AVASTHI, K. S.; REDDY, R. N.; PATEL, S. Challenges in the Production of Hydrogen from Glycerol – A Biodiesel Byproduct Via Steam Reforming Process. **Procedia Engineering**, v. 51, n. NUiCONE 2012, p. 423–429, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S187770581300060X>>. Acesso em: 11/3/2014.

BANDEIRANTE DE ENERGIA S/A, **Informações técnicas.** Disponível em <<http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/tarifaAplicada/index.cfm>> Acesso em: 11/06/2015.

Boehm, R. F. **Design analysis of thermal systems.** Editor John Wiley & Sons, USA, 266p, 1987.

BRAGA, L. B. **Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos de Processos de Produção de Hidrogênio.** 2014. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2014.

BROWN, L. F. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, n. 4, p. 381–397, 2001.

BUENO, A. V.; MOURA DE OLIVEIRA, M. L. Glycerol steam reforming in a bench scale continuous flow heat recovery reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 32, p. 13991–14001, 2013. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319913020582>>. Acesso em: 20/3/2014.

BURCAT, 2015. **Alexander Burcat’s Thermodynamic Data.** Disponível em: <http://tx.technion.ac.il/~aer0201/>. Acesso em 15/04/ 2015.

CASTELLAN, G. **Fundamentos da Físico/Química.** Rio de Janeiro: Editora LTC, 1986. 529p.

CEPEA, **Indicadores de preços.** Disponível em: <<http://cepea.esalq.usp.br/etanol>> em 11/06/2015.

CHEN, G.; ZHAO, L. Preliminary investigation on hydrogen-rich gas production by co-steam-reforming of biomass and crude glycerin. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 1, p. 765–773, 2012. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.063>>.

COMGAS, **Tarifas do gás natural canalizado**. Disponível em: <<http://www.comgas.com.br/pt/nossosServicos/Tarifas/Paginas/residencial.aspx>> Acesso em 11/06/2015.

FIGUEIRA, C. E. **Estudo da Reforma a Vapor do Glicerol: Análise Termodinâmica e Avaliação de Catalisadores Pt-Ru suportados em Carbono**. 2010. 200 f. Universidade Federal de Uberlândia, Faculdade de Engenharia Química, Uberlândia, 2010.

FISHTIK, I.; ALEXANDER, A.; DATTA, R.; GEANA, D. **A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions**. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 25, p.31-45, 2000.

GANZAROLI D. R., HORI C. E., ROMANIELO L., **Avaliação das constantes de equilíbrio na reforma do etanol pelo método da minimização da energia livre de gibbs**. 6 p. Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, 2009.

G. J. VAN WYLEN, R. E. SONNTAG, AND C. BORGNAKKE, **Fundamentos da termodinâmica clássica**. Tradução da quarta edição americana: Euryale de Jesus Zerbini, Ricardo Santilli Ekman Simões, São Paulo: Blucher, 1995.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A C. D. **Glicerol : Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel**. *International workshop advances in cleaner production*, p. 1–6, 2009.

G1. <http://g1.globo.com/economia/mercados/cotacoes/moedas/index.html>. Acesso em 23/06/2015.

G. W. HUBER, “**Raney Ni-Sn Catalyst for H₂ production from biomass- derived hydrocarbons**,” *Science*, vol. 300, pp. 2075, 2003.

HIRAI, N. IKENAGA, T. MIYAKE, AND T. SUZUKI, “**Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst**,” *Energy Fuels*, vol. 19, pp. 1761-1762, 2005.

HORIZON FUEL CELL BRAZIL, **Energias renováveis**. Disponível em: <<http://www.horizonfuelcell.com.br/horizon-tecnologiacac.html>> acesso em 25/06/2015>

J. L. SILVEIRA, M. I. SOSA, J. A. REIS, L. C. MARTINELLI JÚNIOR, M. E. SILVA, AND A. C. C. SOUZA, “**Análise exérgica do reformador de etanol: escolha do nível de pressão e da temperatura de reforma em função do índice de irreversibilidade**,” *Relatório Técnico CEMIG - UNESP - UNICAMP*, 2003.

J. R. SALGE, “**Autothermal hydrogen from renewable fuels in renewable fuels in millisecond reactors,**” Tese de doutorado, Faculty of the Graduate School of the University of Minnesota, Minneapolis - EUA, 2006.

KIM, J.; LEE, D. **Glycerol steam reforming on supported Ru-based catalysts for hydrogen production for fuel cells.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 38, n. 27, p. 11853–11862, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.06.141>>.

MARQUES, S. **Energias Fósseis versus Energias Renováveis: proposta de intervenção de Educação Ambiental no 1º Ciclo do Ensino Básico.** 2007. 123 f. Universidade do Minho Instituto de Estudos da Criança Mestrado, Braga, 2007.

Ministério de Minas e Energia, **Relatório de 2012.** Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2012.pdf> Acesso em 11/06/2015.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. DA; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel.** Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639–648, 2009.

NICODEMOS, R. M.; LIMA, A. M. D. E.; ASSIS, D. E. **Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis.** 24p. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, .

Nova Cana, 2015. **Propriedades físico químicas do etanol.** Disponível em: <http://www.novacana.com/etanol/propriedades-fisico-quimicas/>. Acesso em: 23/07/2015.

SANTOS, F.M. S. M.; SANTOS, F. A. C. M. O combustível “hidrogênio”. **Educação, ciência e tecnologia**, p. 252-270, 2005.

SILVA, M. E. **Análise Experimental da Reforma a Vapor de Etanol: Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos.** 2010. 159 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2010.

SILVEIRA, J.L.; GOMES, L.A. Fuel Cell Cogeneration System: A Case of Techno economic Analysis. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, p. 233-242, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá,. 1999.

SOUZA. A. C. C. **Análise Técnica e Econômica de um Reformador de Etanol para Produção de Hidrogênio.** Guaratinguetá, 2005. 139 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista.

SOUZA A. C. C., SOSA M. I., **Análise energética e exergética da reforma a vapor de etanol para produção de hidrogênio**, p. 35–40 Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2006.

SOUZA H. M., JUNIOR E. F. C., COSTA A. O. S., **Uso da minimização da energia livre de Gibbs para descrição de diferentes sistemas em equilíbrio químico**, Universidade Federal do Espírito Santo, p. 3130–3136, 2013.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L.; SOUZA, A. C. C. DE. **Ensinando os princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio**. Conferência Brasileira de Ensino da Engenharia, p. 13, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, , 2004.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L.; **Produção de hidrogênio via reforma a vapor de glicerina como coadjuvante para a geração de energia**. , p. 1–10, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2009.

SUGARSOFT. **Valor Calorífico de vários combustíveis**. Disponível em: <www.sugarsoft.com.br.htm>. Acesso em: 15/06/ 2015.

WANG, X.; LI, S.; WANG, H.; LIU, B.; MA, X. **Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming**. Energy, v. 22, n. October, p. 4285–4291, 2008.

ANEXO A – VALORES E RESULTADOS DA ANÁLISE FÍSICO – QUÍMICA

Nas tabelas seguintes estão registrados alguns dos valores obtidos em tabelas e na análise físico química realizada. Como estado padrão para os cálculos foi considerado a pressão de 1 atm e temperatura de 25°C. As propriedades da glicerina foram calculadas de acordo com o polinômio de Burcat. Na figura a seguir ilustra-se a equação para cálculos das propriedades:

Figura 15: Polinômios de Burcat

$$\text{Enthalpy (H}_T^0\text{): } H_T^0 = RT \left(a_1 + \frac{a_2 T}{2} + \frac{a_3 T^2}{3} + \frac{a_4 T^3}{4} + \frac{a_5 T^4}{5} + \frac{a_6}{T} \right)$$

$$\text{Entropy (S}_T^0\text{): } S_T^0 = R \left(a_1 \ln T + a_2 T + \frac{a_3 T^2}{2} + \frac{a_4 T^3}{3} + \frac{a_5 T^4}{4} + a_7 \right)$$

(Fonte: Burcat)

Para cálculo das propriedades da glicerol foram utilizadas as constantes segundo Burcat:

Tabela 28: Entalpias (kJ/kmol) e entropias (kJ/kmol.K) de formação dos reagentes e dos produtos da reforma

	Glicerina		Água		Dióxido de Carbono		Hidrogênio	
	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	\bar{s}^0	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	\bar{s}^0	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	\bar{s}^0	$\bar{h} - \bar{h}_{f,298}^0$	\bar{s}^0
300	43615,6354	501,915307	9528	211,4	11640	241,1	8014	149,7
400	63735,0687	534,257237	13190	217,3	16430	248,8	10940	154,5
500	84838,341	563,477305	16970	222,5	21430	255,7	13890	158,5
600	106845,229	590,239447	20870	227,3	26610	262,0	16860	162,2
700	129680,081	614,995749	24900	229,5	31940	265,0	19850	163,8
800	153277,489	638,075146	29050	231,6	37400	267,8	22880	165,4
900	177524,462	659,677042	33330	235,7	42960	273,2	25950	168,4
1000	202189,172	679,854143	37740	239,5	48620	278,1	29060	171,1
1100	226941,403	698,572772	42260	243,1	54350	282,7	32220	173,6
$\bar{h}_{f,298}^0$	-577900		-241820		-393520		0	

(Fonte: BURCAT)

Tabela 29: Variações das entalpias, energia de Gibbs e entropias da reforma

T (°C)	Δh (kJ/kmol)	Δs (kJ/kmol.K)	Δg (kJ/kmol)
300	141618,3646	635,0846934	-222285,165
400	145364,9313	641,7427628	-286527,948
500	148571,659	645,6226952	-350494,684
600	151194,7708	649,260553	-415609,692
700	153189,9185	638,1042512	-467685,518
800	154732,5112	628,3248536	-519460,057
900	155815,5376	631,6229583	-585078,193
1000	156670,8281	633,6458569	-649960,348
1100	157668,5973	635,4272282	-714772,987

(Fonte: Autoria Própria)