UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

JOÃO MÁRCIO ALMEIDA VILLAÇA

PROPOSTA E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE GLICEROL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

RIO DE JANEIRO
2018

JOÃO MÁRCIO ALMEIDA VILLAÇA

PROPOSTA E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE GLICEROL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza
Raquel Massad Cavalcante

RIO DE JANEIRO
2018

CIP - Catalogação na Publicação

V712p

Villaça, João Márcio Almeida
Proposta e Simulação de Processo de Reforma a Vapor de Glicerol para Obtenção de Hidrogênio / João Márcio Almeida Villaça. -- Rio de Janeiro, 2018.
81 f.

Orientadora: Mariana de Mattos Vieira Mello Souza.
Coorientadora: Raquel Massad Cavalcante.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2018.

1. Hidrogênio. 2. Glicerol. 3. Reforma a vapor. 4. Simulação. I. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello, orient. II. Cavalcante, Raquel Massad, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

JOÃO MÁRCIO ALMEIDA VILLAÇA

PROPOSTA E SIMULAÇÃO DE PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DE GLICEROL PARA OBTENÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado por

Mariana de Mattos V. M. Souza, D.Sc., Escola de Química, UFRJ

Robinson Luciano Manfro, D.Sc., Escola de Química, UFRJ

André Luís Alberton, D.Sc., Instituto de Química, UERJ

"Não há comparação entre o que se perde por fracassar e o que se perde por não tentar."

Francis Bacon

RESUMO

Villaça, João Márcio Almeida. **Proposta e Simulação de Processo de Reforma a Vapor de Glicerol para Obtenção de Hidrogênio**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2018.

Devido à produção crescente de biodiesel nos últimos anos, resultado da tentativa contínua de aumentar a participação de fontes renováveis de energia na matriz energética global, a produção de um subproduto vem aumentando paralelamente, o glicerol. Embora certa quantidade deste subproduto seja purificada e aproveitada em aplicações farmacêuticas e alimentícias, dentre outras, sua produção vem se tornando maior do que a demanda do mercado, de modo que o preço do glicerol vem caindo sucessivamente a ponto de se tornar um rejeito. Dessa forma, inúmeros estudos têm sido conduzidos no sentido de avaliar a possibilidade de utilizar o glicerol na produção de hidrogênio (o que poderia contribuir inclusive para uma maior viabilidade econômica do biodiesel), embora ainda não existam plantas industriais desse processo. Para tanto, há vários processos que podem ser empregados, sendo a reforma a alternativa que tem recebido maior atenção devido ao fato de que podem ser gerados 7 mols de hidrogênio por mol de glicerol. Assim sendo, o presente trabalho objetiva propor um processo industrial para a produção de hidrogênio a partir do glicerol via reforma a vapor, abrangendo desde o tratamento da glicerina bruta oriunda das plantas de biodiesel até a purificação do hidrogênio gerado pela reforma e etapas de *shift*. O fluxograma proposto para o processo foi construído e simulado no programa ASPEN PLUS V8.2, comparando-se os resultados obtidos com dados da literatura e, finalmente, foi feita uma análise econômica simplificada do processo em larga escala. As melhores condições de operação visando à produção de hidrogênio foram: temperatura de reforma de 700 ºC, temperatura do *shift* de alta temperatura de 375 ºC, temperatura do *shift* de baixa temperatura de 225 ºC e razão molar água/glicerol igual a 9,0.

Palavras-chave: Hidrogênio, Glicerol, Reforma a Vapor, Simulação.

ABSTRACT

Villaça, João Márcio Almeida. **Proposition and Simulation of Glycerol Steam Reforming Process for Obtaining Hydrogen.** Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (Mestrado em Ciências de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2018.

Due to the growing production of biodiesel in recent years, as a result of the continuous attempt to expand the share of renewable energy sources in the global energy matrix, the production of a by-product has been increased in parallel, glycerol. Although part of it is purified and used as pharmaceutical and food applications, amog others, its production has become greater than market's demand in a way that the price of glycerol has fallen successively to a point at which it is now being considered a waste. Thus, numerous studies have been conducted to evaluate the possibility of applying glycerol to hydrogen production (which could even contribute to a greater economic viability of biodiesel), although there are no industrial plants of this process yet. In order to achieve this conversion, there are several processes that can be employed, with reforming being the alternative that has received more attention due to the fact that 7 mols of hydrogen per mole of glycerol can be generated. Thus, the present work aims to propose an industrial process for hydrogen production from glycerol via steam reforming starting with the treatment of crude glycerine originated from biodiesel plants all the way through to the purification of the hydrogen generated by reforming and shift stages. The proposed flowchart of the process was constructed and simulated using the ASPEN PLUS V8.2 software, afterwards comparing the results obtained with data from the literature and, finally, the large-scale process was economically analyzed in a simplified way. The best operating conditions for the production of hydrogen were: reforming at 700 ° C, high temperature shift at 375 ° C, low temperature shift at 225 ° C and water/glycerol molar ratio of 9.0.

Keywords: Hydrogen, Glycerol, Steam Reforming, Simulation.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 11

1.1. INTRODUÇÃO 11

1.2. OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO 12

CAPÍTULO 2 14

2.1. HIDROGÊNIO 14

2.2. REFORMA A VAPOR 16
2.2.1. ETAPAS DO PROCESSO 17
2.2.2. DIFICULDADES DO PROCESSO 19
2.2.3. TIPOS DE REFORMADORES 21
2.2.4. REFORMA A VAPOR DO GLICEROL 25

2.3. PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO 32
2.3.1. PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA) 34
2.3.2. ABSORÇÃO DE CO_2 E METANAÇÃO 37
2.3.2.1. Absorção de CO_2 37
2.3.2.2. Metanação 39

CAPÍTULO 3 40

3.1. SIMULAÇÃO DO PROCESSO 40
3.1.1. DESCRIÇÃO DO FLUXOGRAMA 40
3.1.2. ENTRADA DE DADOS 46
3.1.2.1. Reforma a vapor 46
3.1.2.2. Shift 50
3.1.2.3. Absorção de CO_2 51
3.1.2.4. Metanação 53

CAPÍTULO 4 55

4.1. EFEITO DA TEMPERATURA 55
4.1.1. NA REFORMA A VAPOR 55
4.1.2. NAS ETAPAS DE *SHIFT* 60

4.2. EFEITO DA RAZÃO ÁGUA/GLICEROL 64
4.2.1. NA REFORMA A VAPOR 64
4.2.2. NAS ETAPAS DE *SHIFT* 66

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE PSA E ABSORÇÃO DE CO_2 67
4.3.1. COMPARAÇÃO ECONÔMICA 68

CAPÍTULO 5 72

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reação de síntese do biodiesel. **11**
Figura 2. Esquema simplificado de uma célula a hidrogênio. **15**
Figura 3. Esquemático de uma planta de reforma a vapor de metano. **17**
Figura 4. Imagens de MET da evolução da formação de coque em catalisador de Ni. **20**
Figura 5. Reformador com forno de queima lateral. **22**
Figura 6. Reformador com forno de queima no topo. **23**
Figura 7. Efeito da temperatura na conversão de glicerol. **27**
Figura 8. Perfil de composição dos produtos da reforma em função da temperatura. **27**
Figura 9. Perfil de composição em função da temperatura para o etanol. **28**
Figura 10. Influência da temperatura na formação de carbono. **28**
Figura 11. Regiões de coqueamento e inibição do coqueamento. **29**
Figura 12. Formação de carbono em função da razão água/glicerol. **30**
Figura 13. Formação de carbono em função da temperatura e razão água/glicerol. **30**
Figura 14. Influência da razão água/carbono na reforma. **31**
Figura 15. Processo de reforma de gás natural com purificação por absorção química do CO_2. ..... **33**
Figura 16. Processo de reforma de gás natural com purificação por PSA. **33**
Figura 17. Sequência de etapas no ciclo PSA de Skarstrom. **36**
Figura 18. Fluxograma do processo de absorção/regeneração de CO_2. ..... **38**
Figura 19. Fluxograma modelado no ASPEN PLUS V8.2 com purificação por absorção de CO_2. ..... **41**
Figura 20. Fluxograma da absorção de CO_2 com solvente. **44**
Figura 21. Fluxograma modelado no ASPEN PLUS V8.2 com purificação por PSA. **45**
Figura 22. Entrada de dados cinéticos para a reação de reforma do glicerol. **47**
Figura 23. Escolha do método de cálculo da constante de equilíbrio da reação de *shift*. **47**
Figura 24. Entrada do tipo de empacotamento e dimensões da absorvedora. **53**
Figura 25. Influência da temperatura do reformador na conversão de glicerol **55**
Figura 26. Perfil de composições na saída do reformador em função de sua temperatura. **57**
Figura 27. Perfil de composições na saída do HTS em função da temperatura do reformador. **60**
Figura 28. Perfil de composições na saída do LTS em função da temperatura do reformador. **61**
Figura 29. Porcentagem de CO na saída do HTS em função de sua temperatura **63**
Figura 30. Porcentagem de CO na saída do LTS em função de sua temperatura **63**
Figura 31. Conversão de glicerol e porcentagem de H_2 na saída do reformador em função da razão água/glicerol **65**
Figura 32. Porcentagem de metano na saída do reformador e de carbono retido no reformador em função da razão água/glicerol **65**
Figura 33. Porcentagem de CO nas saídas do HTS e LTS em função da razão água/glicerol **66**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Componentes presentes nas simulações **40**
Tabela 2. Conjunto de reações inseridas no reformador **46**
Tabela 3. Parâmetros cinéticos utilizados para a simulação da etapa de reforma a vapor. ... **49**
Tabela 4. Dados para o cálculo do volume do reformador..... **50**
Tabela 5. Parâmetros cinéticos utilizados para a simulação das etapas de *shift*..... **51**
Tabela 6. Especificações da planta de absorção de CO_2 de Kaiserslautern. **51**
Tabela 7. Parâmetros cinéticos das reações de formação e consumo de carbamato e bicarbonato. **52**
Tabela 8. Parâmetros para o cálculo da constante de equilíbrio das reações de absorção de CO_2. ..... **53**
Tabela 9. Parâmetros cinéticos utilizados para a simulação da etapa de metanação. **54**
Tabela 10. Consumo energético do processo com purificação por PSA. **69**
Tabela 11. Consumo energético do processo com purificação por absorção de CO_2. ..... **70**
Tabela 12. Cálculo do custo de produção do hidrogênio **71**

CAPÍTULO 1

Introdução & Objetivos

1.1. INTRODUÇÃO

O biodiesel é um dentre vários combustíveis alternativos cuja produção tem aumentado mundialmente na busca de reduzir a utilização de combustíveis fósseis, uma vez que estes não são renováveis. Ele é comumente produzido por meio de uma reação denominada transesterificação entre um triglicerídeo (proveniente de óleo vegetal ou gordura animal) e um álcool de cadeia pequena, como metanol ou etanol, na presença de catalisador. Essa reação, conforme ilustrado na Figura 1, gera uma mistura de ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e o subproduto glicerol (SARAVANAKUMAR & DWARAKESH, 2013).

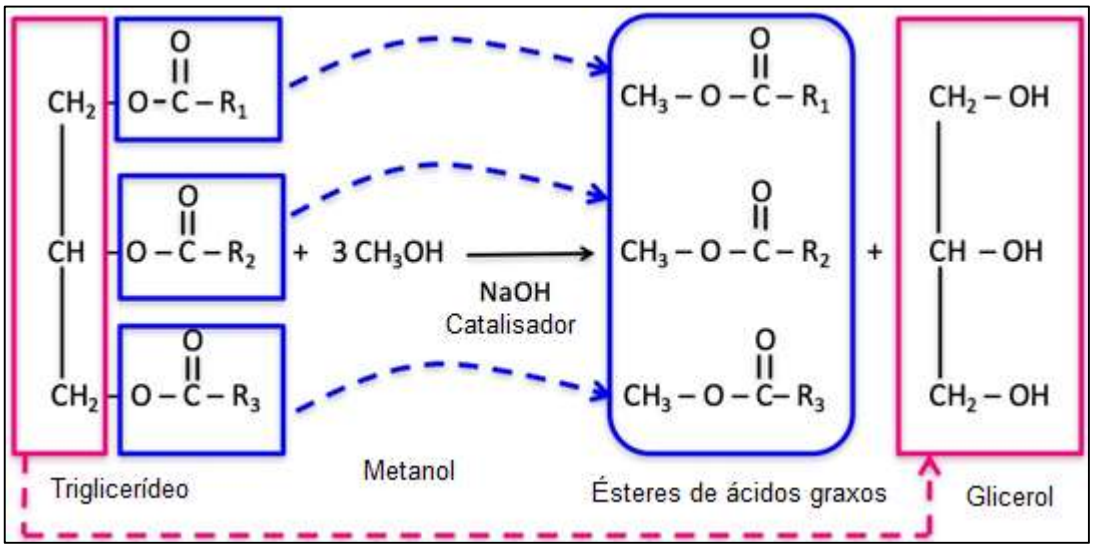

Figura 1. Reação de síntese do biodiesel.
Fonte: PennState *Alternative Fuels from Biomass Source,* 2017.

Dessa forma, a produção de glicerol está associada à de biodiesel. Considerando a produção de 3,8 bilhões de litros desse biocombustível em 2016, por exemplo, estima-se que foram gerados 422 milhões de litros de glicerol (CREFBIO, 2013).

Assim, face à produção crescente de biodiesel garantida pela regulamentação das misturas obrigatórias no Brasil iniciada em 2005 pelo PNPB (Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel), tem ocorrido um aumento desproporcional na oferta de glicerol no mercado nacional, gerando queda nos preços deste até o ponto em que ele vem se tornando um rejeito. Consequentemente, descobrir e viabilizar novos mercados para o glicerol é um

desafio que fortalecerá a cadeia produtiva do biodiesel evitando possíveis danos ambientais provocados pelo descarte indevido desse produto que tem potencial poluidor (CREFBIO, 2013).

Nesse sentido, a produção de hidrogênio a partir do glicerol é uma alternativa que tem sido largamente estudada na literatura apesar de ainda não existirem plantas industriais desse processo. Para alcançar essa conversão, diferentes rotas vem sendo propostas como a reforma em fase aquosa, bioconversão utilizando enzimas geneticamente projetadas, reforma autotérmica, decomposição térmica e reforma a vapor, sendo esta última a que tem recebido maior atenção devido à possibilidade de gerar até 7 mols de hidrogênio por mol de glicerol (CHEN & DING, 2011).

Atualmente, a reforma a vapor de gás natural é a principal via utilizada mundialmente para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese. Aproximadamente 50% do hidrogênio disponível no mercado é resultado desse processo, e outros 45 % vem de outros combustíveis fósseis (FREITAS & GUIRARDELLO, 2014). Porém, como o gás natural é um combustível fóssil, ou seja, poluente e não renovável, substitutos alternativos para esse combustível empregado na reforma tem sido pesquisados. Assim, fica evidente outra vantagem do glicerol, que é obtido através de matéria prima renovável (LIU & FARRAUTO, 2013).

Dessa forma, no presente trabalho será explorada a possibilidade da utilização do glicerol para obtenção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor abrangendo desde o tratamento da glicerina bruta oriunda das plantas de biodiesel até a purificação do hidrogênio produzido pelo processo.

1.2. OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho teve por objetivo principal avaliar a viabilidade da utilização do glicerol para produção de hidrogênio via reforma a vapor. Os objetivos específicos por etapas foram:

i. obtenção da composição da glicerina bruta gerada nas plantas de biodiesel para determinação da necessidade e do tipo de tratamento prévio à reforma;
ii. elaboração do fluxograma do processo;
iii. coleta de dados das reações (dados cinéticos e de equilíbrio) e das condições operacionais usuais para cada unidade do processo;

iv. simulação do processo no programa ASPEN PLUS V8.2 e comparação com dados da literatura para validação;
v. busca dos melhores rendimentos em hidrogênio através da variação das condições operacionais;
vi. cálculo da pureza, rendimento global e viabilidade econômica do processo.

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos seguidos de referências bibliográficas e apêndices. No capítulo 2, a pesquisa é contextualizada dentro do atual estado da arte. O capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada no desenvolvimento da pesquisa, o capítulo 4 reúne os resultados obtidos com suas respectivas discussões e o capítulo 5 as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Contextualização & Estado da arte

2.1. HIDROGÊNIO

O hidrogênio tem sido considerado por muitos a maior fonte de energia do futuro devido a sua abundância (constitui 75% da massa do universo), flexibilidade de produção (através de diferentes matérias primas e processos) e pelo fato de não ser tóxico ou poluente (SOUZA, 2009).

Ele pode ser produzido a partir de diversas matérias primas, que incluem desde combustíveis fósseis, como gás natural e carvão, até fontes renováveis como biomassa e água, empregando, para o respectivo processo, fontes de energia renováveis como solar, eólica, hidroelétrica ou maremotriz. Da mesma forma, a tecnologia do processo também varia muito, podendo ser química, biológica, eletrolítica, fotolítica ou termoquímica, cada uma em diferentes estágios de desenvolvimento e cuja escolha dependerá da disponibilidade da respectiva matéria prima. A primeira tecnologia com aplicação comercial para a produção de hidrogênio foi a eletrólise da água desenvolvida na década de 1920 e, desde então, outros processos foram desenvolvidos como reforma a vapor (tipicamente de hidrocarbonetos leves como os do gás natural), gaseificação de carvão, gaseificação de biomassa, pirólise de biomassa, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e biofotólise da água, dentre outros (LUBERTI, 2015).

Uma das aplicações do hidrogênio é para alimentar as células a combustível, tecnologia que converte, de forma limpa e eficiente, a energia química contida em um combustível em energia elétrica. Trata-se de células eletroquímicas que são altamente versáteis, podendo ser empregadas em unidades das mais variadas dimensões, desde notebooks até automóveis e estações de energia. Células a combustível apresentam inúmeros benefícios quando comparadas às tecnologias convencionais baseadas em combustão. Elas possuem maior eficiência na geração de energia elétrica, podendo chegar a 60% (enquanto motores a combustão não passam de 25%), causam menos emissão de poluentes (zero caso o combustível seja o hidrogênio) e são mais silenciosas quando em operação, pois não possuem partes móveis (EG&G TECHNICAL SERVICES INC, 2004).

As células a combustível funcionam como baterias ou pilhas, porém não se esgotam nem precisam ser recarregadas, necessitam apenas que o combustível seja continuamente

alimentado. Uma célula a combustível consiste basicamente de dois eletrodos, um negativo (ânodo) e um positivo (cátodo), entre os quais se encontra um eletrólito. É nos eletrodos que ocorrem as reações eletroquímicas produzindo uma corrente elétrica pelo circuito externo (EG&G TECHNICAL SERVICES INC, 2004).

Em uma célula a hidrogênio, esse combustível é alimentado no ânodo enquanto ar é alimentado no cátodo. No ânodo, ocorre então a separação das moléculas de hidrogênio em prótons (íons H+) e eletróns através de ação catalítica (platina é o catalisador tipicamente empregado). Os prótons atravessam o eletrólito em direção ao cátodo onde irão se unir ao oxigênio do ar e aos elétrons para formar água, que será a única emissão da célula, além do calor gerado (devido às irreversibilidades do processo). Adicionalmente, o eletrólito deverá impedir a passagem de elétrons, que chegarão ao cátodo percorrendo um circuito externo, formando, dessa forma, a corrente elétrica. A Figura 2 apresenta um esquema simplificado das reações e fluxo de cargas em uma célula a hidrogênio (LARMINIE, 2003).

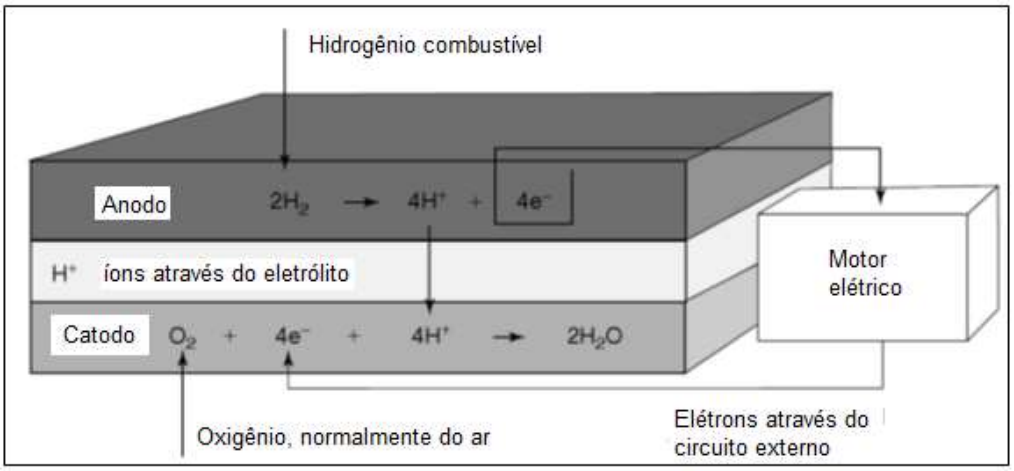

Figura 2. Esquema simplificado de uma célula a hidrogênio.
Fonte: LARMINIE, 2003.

Por último, até mesmo desconsiderando o potencial do hidrogênio como combustível, sua produção ainda se justifica pela alta demanda da indústria química. Devido às legislações ambientais cada vez mais rigorosas com relação às descargas automotivas que devem apresentar menos compostos de enxofre e menos emissões de NOx, o consumo de hidrogênio para os processo de hidrodessulfurização e hidrodestrinogenação vem aumentando e transformando as refinarias, que antes eram produtoras de hidrogênio, em grandes consumidoras de hidrogênio. Além disso, ele também é empregado na síntese de químicos como metanol e amônia, na fabricação de aço e na hidrogenação de óleos e gorduras na indústria de alimentos (SOUZA, 2009).

2.2. REFORMA A VAPOR

A reforma a vapor é o principal processo utilizado para a produção de hidrogênio (ou simplesmente gás de síntese, caso seja o objetivo), bem estabelecido na indústria há mais de 70 anos e que irá desempenhar um papel ainda mais importante em aplicações futuras relacionadas a uma nova economia do hidrogênio (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003). O processo se baseia, tipicamente, na reação catalítica em reator tubular a altas temperaturas de um hidrocarboneto com a água resultando em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, com presença também de dióxido de carbono (Chemical Engineering, 2017).

Dentre os combustíveis fósseis usados nesse processo, o gás natural é o mais adequado devido ao seu maior conteúdo relativo de hidrogênio quando comparado com hidrocarbonetos maiores, o que reduz a produção relativa de subprodutos carbonáceos como o coque, principal responsável pelo envenenamento dos catalisadores neste processo. Além disso, as reservas mundiais de gás natural já excedem as de petróleo e, inclusive, vêm crescendo mais rapidamente, projeção que deve se manter neste século. No caso da utilização desse combustível, a principal reação do processo seria a apresentada na Equação (01) (SOUZA, 2009):

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3\ H_2 + CO \qquad \Delta H_{298K} = 206\ kJ/mol \tag{01}$$

O processo de reforma a vapor pode parecer simples partindo de uma visão global, uma vez que a composição do produto é determinada simplesmente pela termodinâmica, mas na realidade trata-se de uma cuidadosa combinação de catalisador, transferência de calor e projeto mecânico (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003).

Alta temperatura (acima de 800 ºC) e alta razão vapor/carbono favorecem a conversão dos reagentes da reforma (uma vez que as reações são endotérmicas) e desfavorecem a formação de coque. Por esse motivo, excesso de vapor é recomendado (2,5 a 5 mol H_2O/átomo de C). No entanto, as plantas modernas são projetadas normalmente para baixas, porém ainda em excesso, razões vapor/carbono (1,8 a 2,5 mol H_2O/átomo de C) de modo a reduzir o fluxo de massa ao longo da planta e, consequentemente, o tamanho e custo dos equipamentos. Além disso, baixas razões vapor/carbono resultam em maior eficiência energética gerando menor custo operacional. Entretanto, para compensar o pouco excesso de

vapor e alcançar máxima conversão, temperaturas ainda maiores (acima de 900 ºC) devem ser utilizadas (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003). Assim, cerca de 30 a 40% do gás natural é queimado para geração de energia provocando emissões de CO_2 (SOUZA, 2009).

2.2.1. ETAPAS DO PROCESSO

A Figura 3 mostra um *layout* típico de uma planta de reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio. Usualmente, a alimentação de gás natural é pré-aquecida na seção de recuperação de calor do reformador para, em seguida, ser hidrotratada, enquanto uma parte menor dessa alimentação é queimada para geração de calor para a reforma. Visando remover compostos de enxofre, que também podem causar envenenamento dos catalisadores da reforma, o hidrotratamento converte tais compostos, como mercaptanas, por exemplo, em sulfeto de hidrogênio utilizando catalisadores de Co-Mo ou Ni-Mo suportados em alumina. O H_2S é adsorvido em reatores de dessulfurização contendo óxido de zinco (UDENGAARD, 2004).

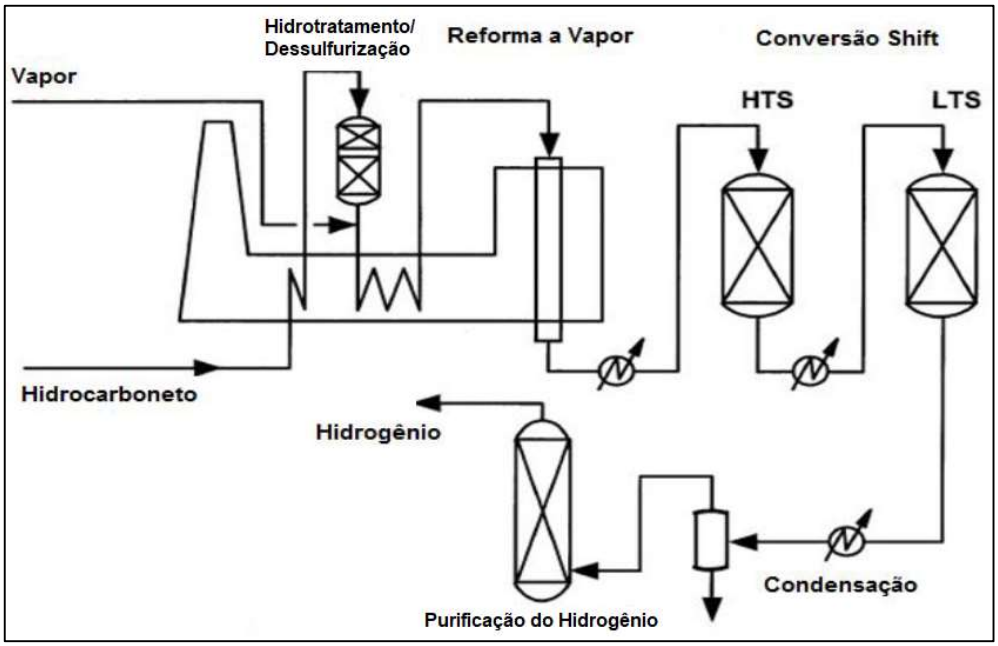

Figura 3. Esquemático de uma planta de reforma a vapor de metano.
Fonte: Adaptado de BERNDT, 2013.

Vapor d´água é adicionado à corrente tratada e a mistura é pré-aquecida mais uma vez antes de entrar no reformador onde ocorre conversão dos hidrocarbonetos a hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, até o equilíbrio, sobre catalisador a base de níquel (UDENGAARD, 2004). Essa etapa ocorre normalmente a temperaturas de 750 a 900 ºC,

pressão de 15 a 30 bar e com o catalisador promovido por metais alcalinos ou alcalino terrosos (que aceleram a remoção de coque) e suportado em material refratário, como α-alumina. A utilização de metais nobres no lugar do níquel é uma alternativa que tem se mostrado muito atrativa pois, embora de maior custo, apresenta ganhos ainda maiores de estabilidade e atividade catalítica (SOUZA, 2009).

A corrente de saída do reator de reforma, antes de entrar no conversor de *shift*, é resfriada ao produzir vapor e pré-aquecer o gás natural. Isso é feito para favorecer o equilíbrio da reação de *shift* (ou reação de deslocamento gás-água) uma vez que esta é exotérmica (Chemical Engineering, 2017). Essa reação já tem início dentro do próprio reformador, porém, quando o objetivo final do processo é obter hidrogênio ao invés de gás de síntese, ela pode ser estendida em mais dois reatores, um de alta e outro de baixa temperatura, para maximizar a produção de hidrogênio consumindo CO. Nessa etapa, também catalítica, mais hidrogênio é produzido ao converter monóxido de carbono e água em dióxido de carbono e hidrogênio (SOUZA, 2009), conforme apresentado na Eq. (02).

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \qquad \Delta H_{298K} = -41 \text{ kJ/mol} \tag{02}$$

Primeiro ocorre o *shift* de alta temperatura ou HTS (*High Temperature Shift*), que converte grande quantidade do CO produzido na reforma a temperaturas entre 310 e 450 ºC empregando catalisador de óxido férrico promovido com óxido de cromo ou cobre, que possibilitam aumentar a atividade catalítica e reduzir a sinterização térmica. Entretanto, como trata-se de um catalisador de atividade moderada, a temperatura empregada, visando favorecer a cinética, deve ser mais alta do que a ideal para favorecer o equilíbrio da reação no sentido desejado. Assim, consegue-se reduzir a concentração de CO até valores em torno de 3%. Em seguida, o *shift* de baixa temperatura ou LTS (*Low Temperature Shift*) converte o restante do monóxido de carbono a temperaturas ainda menores (210 a 240 ºC) gerando uma corrente de saída em que a concentração de CO pode chegar a valores inferiores a 0,3%. Como a temperatura reacional é baixa (para favorecer a conversão de CO), surge a necessidade de utilizar um catalisador de maior atividade, tipicamente a base de óxidos de cobre e zinco (SOUZA, 2009). O equilíbrio da reação não é afetado pela pressão, uma vez que não ocorre mudança do número total de mols (Chemical Engineering, 2017).

Após essa etapa, o gás que sai do reator de *shift* de baixa temperatura é novamente resfriado, passando por um condensador para separação de possíveis produtos líquidos e água não reagida, antes de entrar na unidade de purificação de hidrogênio, que pode ser baseada em

absorção química do CO_2 ou, conforme as plantas mais modernas, pode ser baseada também no processo PSA (*Pressure-Swing Adsorption*), de adsorção em peneiras moleculares. Ambas as alternativas serão detalhadas adiante. Assim, hidrogênio de alta pureza é obtido e o restante do gás que deixa a unidade pode ser usado no reformador como combustível complementar ao gás natural (UDENGAARD, 2004).

2.2.2. DIFICULDADES DO PROCESSO

Um risco comum no processo de reforma a vapor é a formação de carbono. Coque pode depositar na superfície do catalisador pelas reações de decomposição do metano e desproporcionamento do monóxido de carbono. As reações de formação do coque são apresentadas nas Eqs. (03) e (04). Diversos tipos de coque podem ser formados. O coque filamentoso, de grande resistência mecânica, pode causar a ruptura das partículas de catalisador ao atingir as paredes de seus poros provocando aumento na queda de pressão através do leito e superaquecimento nas paredes dos tubos do reformador (MONTERO & OCHOA, 2015).

$$2\ CO \leftrightarrow CO_2 + C \qquad \Delta H_{298K} = -172\ kJ/mol \tag{03}$$

$$CH_4 \leftrightarrow 2\ H_2 + C \qquad \Delta H_{298K} = 75\ kJ/mol \tag{04}$$

Além disso, etileno proveniente da pirólise de hidrocarbonetos maiores pode levar à formação de coque pirolítico que pode encapsular as partículas de catalisador (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003).

A Figura 4 apresenta imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da evolução da formação de coque e consequente desativação do catalisador de níquel em um processo de reforma a vapor de etanol em reator de leito fluidizado a 500 ºC. Nas imagens do catalisador "fresco" (Figuras a e b), observam-se áreas mais escuras que são as partículas de níquel, de tamanho entre 30 e 50 nm. Também observam-se domínios amorfos ou semicristalinos do suporte de La_2O_3 e Al_2O_3. Após 1,5 h de reação (Figuras c e d) observam-se as partículas de níquel no final dos filamentos do coque formado, assim como regiões amorfas do suporte. Após 8 h de reação (Figura e) planos cristalinos do coque filamentoso dificilmente são observados. Após 20 h de reação (Figura f), o coque não filamentoso depositou nos sítios de Ni e no suporte fazendo com que seja difícil distinguí-lo do suporte (MONTERO & OCHOA, 2015).

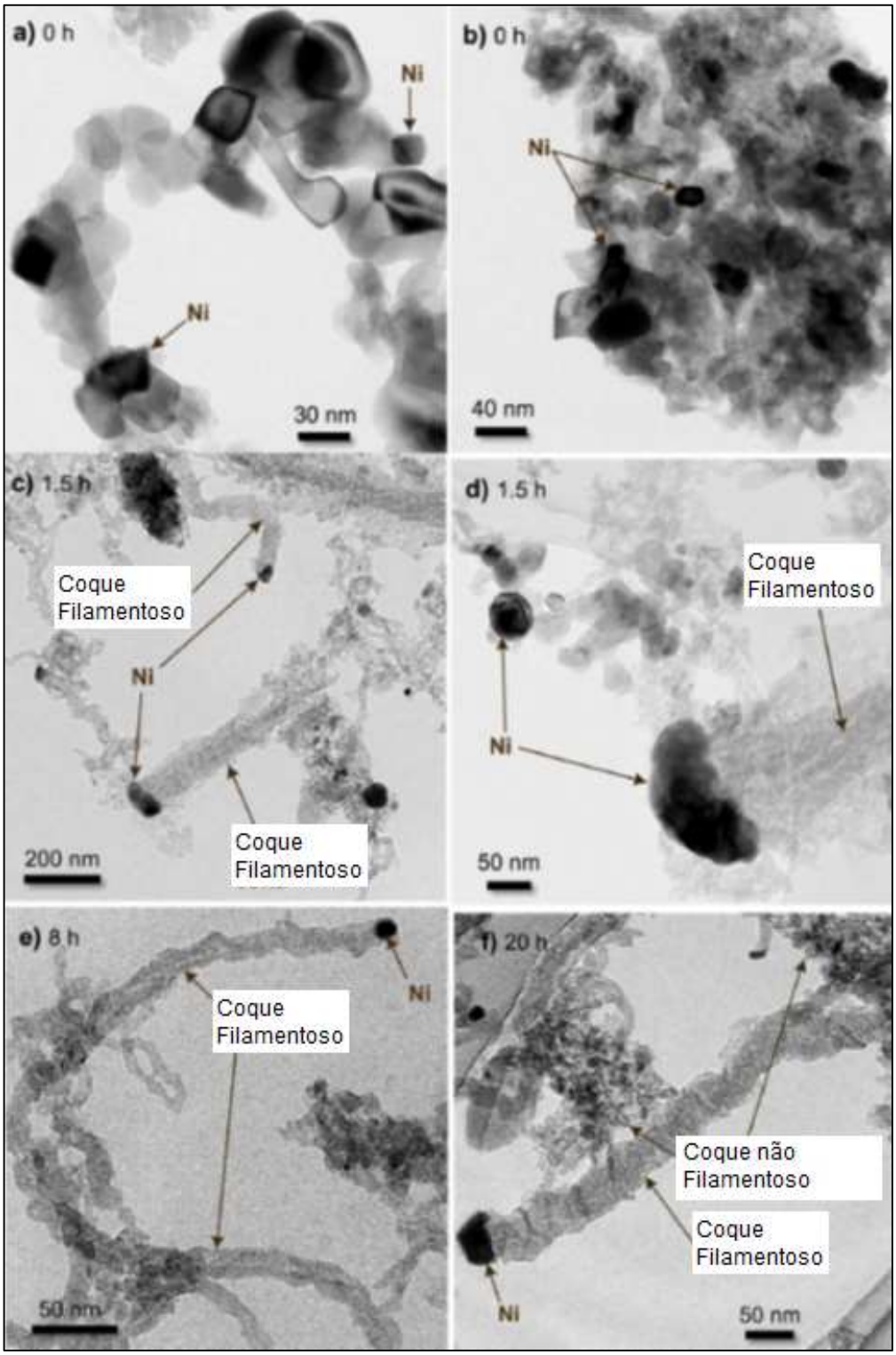

Figura 4. Imagens de MET da evolução da formação de coque em catalisador de Ni.
Fonte: MONTERO, 2015.

Uma análise das partículas de níquel em diferentes estágios de desativação mostra que uma fração dos cristais de níquel é arrastada pelo coque filamentoso e a fração que permanece suportada é bloqueada pelo coque não filamentoso (MONTERO & OCHOA, 2015).

Esses riscos podem ser mitigados pela instalação, antes do reformador, de um pré-

reformador, que irá reduzir os hidrocarbonetos maiores (de maior tendência à formação de coque) a metano, hidrogênio, monóxido de carbono e água em temperaturas entre 400 e 540 ºC. O pré-reformador oferece maior flexibilidade de alimentação permitindo desde gás natural até hidrocarbonetos líquidos (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003). A instalação deste reator também possibilita a redução dos demais equipamentos, pois, com menor risco de formação de coque, é possível trabalhar com menor razão vapor/carbono e, sem o risco de pirólise, é possível aumentar a temperatura do reformador reduzindo seu tamanho (AASBERG-PETERSEN & CHRISTENSEN, 2003).

Por outro lado, também é possível minimizar a formação de coque aumentando a razão vapor/carbono, o que favorece a gaseificação do carbono, segundo a Eq. (05) (ADHIKARI & FERNANDO, 2007).

$$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO \quad \Delta H_{298K} = 90 \text{ kJ/mol} \tag{05}$$

Entretanto, além do coqueamento, os catalisadores podem sofrer desativação também por sinterização, que é afetada pela temperatura, pressão parcial de vapor e pelo suporte do catalisador. A sinterização cessa quando a partícula de níquel supera certo tamanho, sendo que esse tamanho máximo aumenta com a temperatura (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003). Por todos esses motivos, o processo deve ser interrompido em determinados períodos para a regeneração do catalisador (ROSTRUP-NIELSEN & ROSTRUP-NIELSEN, 2002).

Mesmo assim, a atividade do catalisador raramente é um fator limitante, sendo que menos de 10% dela é utilizada devido a restrições de transporte, indicando que a atividade é proporcional apenas à superfície externa. O volume de catalisador é fixado desde o projeto do reformador e a conversão de equilíbrio é alcançada mesmo a altas velocidades espaciais, da ordem de 10^6 (vol CH_4/vol cat)/h (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003).

2.2.3. TIPOS DE REFORMADORES

O tipo de reformador mais comumente empregado industrialmente é o tubular, que apresenta duas seções. Na seção de radiação se encontram os tubos preenchidos com o catalisador dispostos paralelamente dentro de um forno aquecido por queimadores, enquanto na seção de convecção ocorre a recuperação de calor dos gases que deixam a seção de radiação (OGDEN, 2002).

A eficiência térmica do reformador e da seção de recuperação de calor pode chegar a quase 95%. Cerca de 50% do calor alimentado ao reformador é transferido para o processo enquanto o restante é recuperado dos gases de combustão. Esse calor pode ser utilizado para produção de vapor e para pré-aquecimento da alimentação do reformador e do ar de combustão para os queimadores do reformador. O mesmo vale para o calor contido no gás produto do reformador (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003).

Parte do vapor produzido na planta é utilizado por ela mesma, enquanto o excesso é exportado. Com frequência, entretanto, não há necessidade para exportação de vapor, pois os projetos atuais visam minimizar a produção de vapor (ROSTRUP-NIELSEN & SEHESTED, 2003).

Como as reações de reforma são majoritariamente endotérmicas, calor adicional é necessário para manter a temperatura enquanto a mistura de reagentes flui através dos tubos preenchidos com catalisador. Um fator crítico no projeto dos queimadores é manter uma temperatura uniforme nas paredes dos tubos. Assim sendo, dois tipos de configuração de queimadores têm sido mais utilizadas com esse propósito: a queima lateral (Figura 5) e a queima no topo (Figura 6) (Chemical Engineering, 2017).

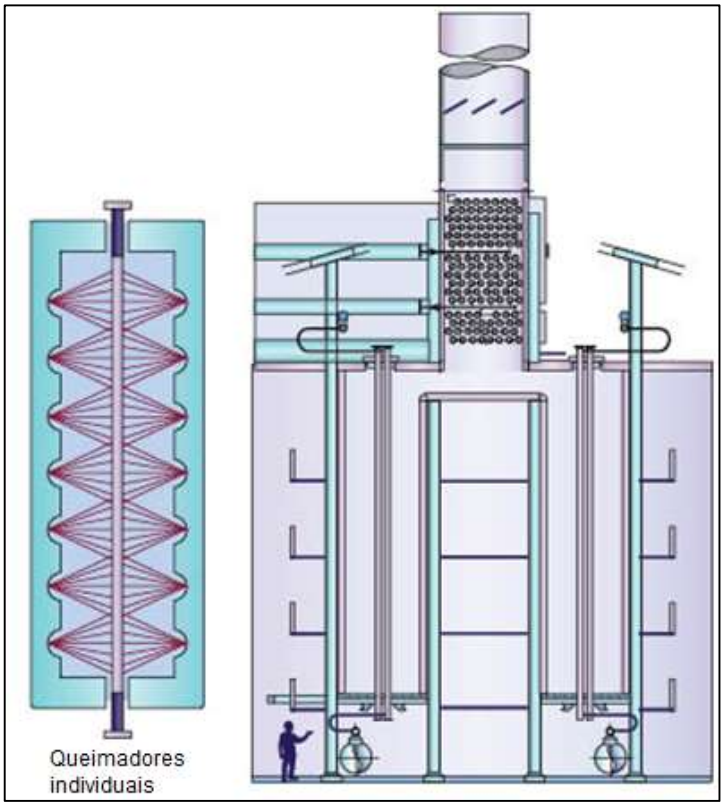

Figura 5. Reformador com forno de queima lateral.
Fonte: Chemical Engineering, 2017.

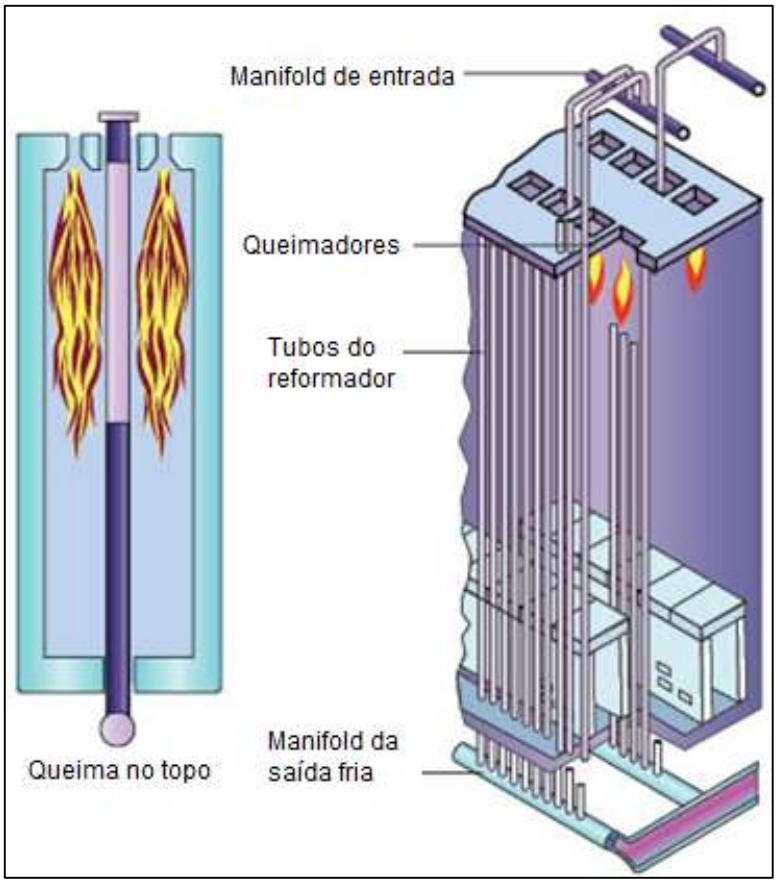

Figura 6. Reformador com forno de queima no topo.
Fonte: Chemical Engineering, 2017.

Nos reformadores com queima lateral, várias fileiras de queimadores, tipicamente quatro, são usadas para fornecer calor a cada lado da seção radiante. O forno de um típico reformador pode ter mais de 300 queimadores com dimensões usuais dos tubos em torno de 127 mm de diâmetro, espessura da parede de 13 mm e 11,5 m de altura exposta aos queimadores. Esse arranjo permite que radiação direta alcance praticamente toda a parede dos tubos. Além disso, plataformas são dispostas para acessar os queimadores em cada um dos quatro níveis. É importante que a queda de pressão seja igual para todos os tubos, de modo a produzir um fluxo uniforme para cada um deles (Chemical Engineering, 2017).

A seção de convecção inclui diferentes serpentinas. A mais quente é a de produção de vapor, que também protege as demais da radiação. Normalmente, há também serpentinas para aquecer ainda mais o vapor, para pré-aquecer a alimentação do reformador e mais uma para geração de vapor. Acima dessas serpentinas também pode haver uma para pré-aquecimento de água para posterior geração de vapor (HAWKINS, 2013).

As principais vantagens desse tipo de configuração são que a temperatura ao longo do tubo aumenta de maneira controlada (atingindo seu valor máximo no final do tubo), a saída de

gás residual no topo facilita a recuperação de energia e há uma maior flexibilidade de projeto e operação, uma vez que o calor pode ser uniformemente distribuído para qualquer capacidade. Além disso, o fluxo de calor máximo ocorre a uma temperatura relativamente baixa das paredes dos tubos (o que não acontece na queima no topo) gerando menos estresse sobre os mesmos e permitindo, assim, que sejam projetados com menor espessura de parede. Contudo, a capacidade (100 a 150 tubos) é limitada pelo grande número de queimadores e complexidade da distribuição de ar e combustível (HAWKINS, 2013).

Já os reformadores de queima no topo alcançam maior capacidade (600 a 1000 tubos) em uma montagem compacta devido ao menor número de queimadores. Seu perfil de temperatura da parede dos tubos apresenta um pico na parte superior do reformador e o controle de temperatura é difícil devido à maior eficiência da radiação (HAWKINS, 2013).

Esse tipo de reformador normalmente é uma caixa retangular e os tubos também são verticais. Estes são dispostos de modo que os queimadores projetem uma chama em formato de feixe para baixo entre os tubos e no mesmo sentido de seu fluxo. Cada chama cobre um quarto de quatro tubos verticais adjacentes. Os gases de combustão saem do reformador horizontalmente através de uma seção de convecção horizontal localizada cerca de 3 m acima do nível do solo para permitir altura suficiente para a passagem. A convecção horizontal permite uma estrutura de suporte mais simples do que a da unidade com queima lateral. (Chemical Engineering, 2017).

Além desses, existem outros dois tipos de configuração de queimadores, porém menos usadas. A queima no fundo, embora apresente um perfil de fluxo de calor praticamente constante ao longo dos tubos, tem baixa eficiência térmica. Já a configuração *Terrace wall* é caracterizada pela presença de dois ou três leitos de queimadores que permitem ajustar o aquecimento a diferentes taxas (SOUZA, 2009).

Além do reformador tubular, há também o convectivo, onde a quantidade de calor transferida ao gás de processo pode chegar a 80% do calor alimentado ao reformador. O gás de processo é aquecido em contracorrente pelos gases de combustão (que fluem pelo exterior dos tubos) e também pelo gás reformado (no lado interno). Consequentemente, suas principais vantagens são a maior eficiência de troca térmica que permite um projeto mais compacto (HAYNES & JOHNSTON, 2011).

2.2.4. REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

As diferenças entre o processo convencional de reforma a vapor de gás natural e a reforma do glicerol já começam nas etapas de pré-tratamento da alimentação anteriormente à entrada no reformador. A glicerina bruta oriunda das plantas de biodiesel apresenta em sua composição metanol não reagido (ou etanol), água e cloreto de sódio, resultantes da neutralização do catalisador básico da reação de transesterificação com ácido clorídrico, tipicamente (SILVA & MOTA, 2011).

Como a água participa das reações de reforma e como o metanol também é reformado, torna-se necessária apenas a remoção do NaCl (ARDI & AROUA, 2015), uma vez que íons cloreto são prejudiciais por causar corrosão de equipamentos e também podem provocar o envenenamento dos catalisadores das etapas de *shift*, posteriores à reforma (SOUZA, 2009). Além disso, o glicerol deve ser vaporizado, uma vez que a reforma ocorre em fase gasosa. Esses dois processos podem ser alcançados através de uma etapa de destilação que deve ser conduzida sob condição de vácuo para reduzir a temperatura de ebulição do glicerol impedindo reações adversas que causam a degradação deste. O glicerol pode sofrer polimerização em fase líquida a temperaturas acima de 200 ºC e desidratação a temperaturas acima de 160 ºC e é por esses motivos que a destilação a vácuo é o método mais comum para sua purificação (ARDI & AROUA, 2015).

Após a remoção do NaCl e vaporização do glicerol, é feita a adição do excesso de vapor para se alcançar a razão molar água/glicerol desejada e a mistura segue então para o reformador. A reação global, vide Eq. (06), é termodinamicamente favorecida por altas temperaturas (500 a 900 ºC), baixa pressão (devido ao aumento do número de moles) e alta razão vapor/glicerol (FREITAS & GUIRARDELLO, 2014). A conversão é fortemente afetada por essa razão (tipicamente variada entre 6 e 12) e menos pelas demais variáveis (CHEN & DING, 2011).

$$C_3H_8O_3 + 3\ H_2O \rightarrow 7\ H_2 + 3\ CO_2 \qquad \Delta H_{298K} = 128\ kJ/mol \tag{06}$$

Níquel, platina, cobalto, ródio e rutênio são os principais elementos que têm sido estudados para a catálise da reação de reforma do glicerol (VAIDYA & RODRIGUES, 2009).

Algumas condições ótimas para esse processo têm sido reportadas na literatura. Wang *et al.* (2008) propuseram temperaturas entre 650 e 700 ºC, pressão atmosférica e razão água/glicerol entre 9 e 12, condições sob as quais não foi observada deposição de coque sobre

o catalisador. Eles reportaram também o valor de 6,2 como o máximo possível de mols de H_2 gerados por mol de glicerol contra os 7 mols estequiométricos. Já Adhikari *et al.* (2007), ao estudarem a reforma de glicerol sob condições de 1 a 5 atm de pressão, 327 a 727 ºC de temperatura e razão água/glicerol entre 1 e 9, reportaram, como condições ótimas, temperaturas acima de 627 ºC, pressão atmosférica e razão molar água/glicerol igual a 9. Os autores realizaram uma análise do equilíbrio termodinâmico através de um modelo baseado na minimização da energia livre de Gibbs conjugada com análise experimental utilizando catalisadores a base de níquel. Sob as condições ótimas por eles reportadas, a produção de metano (resultado da reação do CO/CO_2 com H_2) é minimizada e a formação de carbono é termodinamicamente inibida.

A reforma a vapor do glicerol também vem sendo estudada por inúmeros outros autores. Yang *et al*. (2011), por exemplo, além de realizarem análise termodinâmica empregando o *software* ASPEN PLUS conduzindo as reações em reator de equilíbrio, também estudaram a reforma oxidativa do glicerol experimentalmente, utilizando catalisadores a base de irídio a temperaturas entre 400 ºC e 850 ºC, pressão atmosférica, razão carbono/oxigênio entre 0,5 e 3 e razão água/carbono entre 0,5 e 8. Já Vaidya & Rodrigues (2009) apresentaram um resumo dos resultados experimentais de outros autores que investigaram a reforma a vapor de glicerol conduzida sobre catalisadores a base de níquel a temperaturas entre 450 ºC e 900 ºC, pressão atmosférica e razão molar água/glicerol igual a 9. Ambos reportaram que a conversão de glicerol se aproxima de 100% para todas as faixas de temperatura estudadas.

O mesmo foi observado por Chen *et al*. (2011), tanto através de dados experimentais quanto modelagem termodinâmica, ao estudarem a reforma a vapor de glicerol em catalisadores a base de níquel a temperaturas entre 350 ºC e 700 ºC e pressões entre 1,0 e 4,0 bar, conforme apresentado na Figura 7. Já a Figura 8 apresenta o perfil de composição dos gases produzidos pela reforma em função da temperatura, que, interessantemente, se assemelha ao perfil reportado por Rossi *et al.* (2009) para a reforma a vapor de um outro álcool, o etanol, apresentado na Figura 9.

Com relação à formação de coque, Adhikari *et al*. (2007) observaram que ela diminui com o aumento da temperatura (vide Figura 10), o que pode ser explicado pelo fato de que a reação de gaseificação do carbono é altamente endotérmica (sendo favorecida a altas temperaturas), enquanto uma das reações de formação de carbono, o desproporcionamento do CO, é altamente exotérmica (desfavorecida a altas temperaturas).

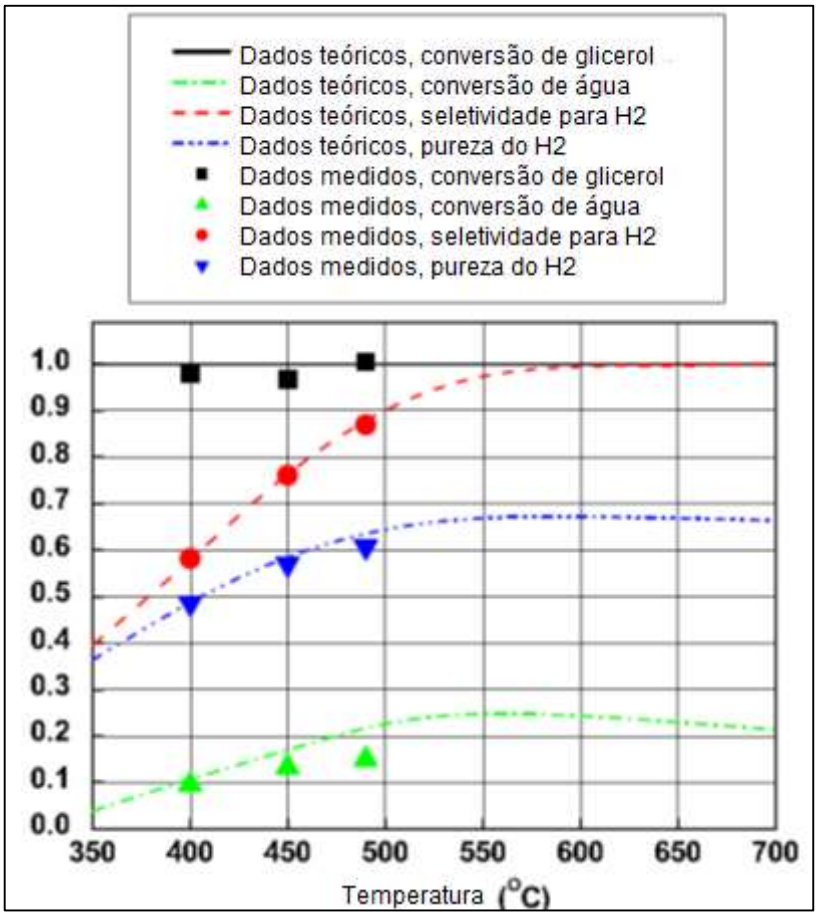

Figura 7. Efeito da temperatura na conversão de glicerol.
Fonte: CHEN & DING, 2011.

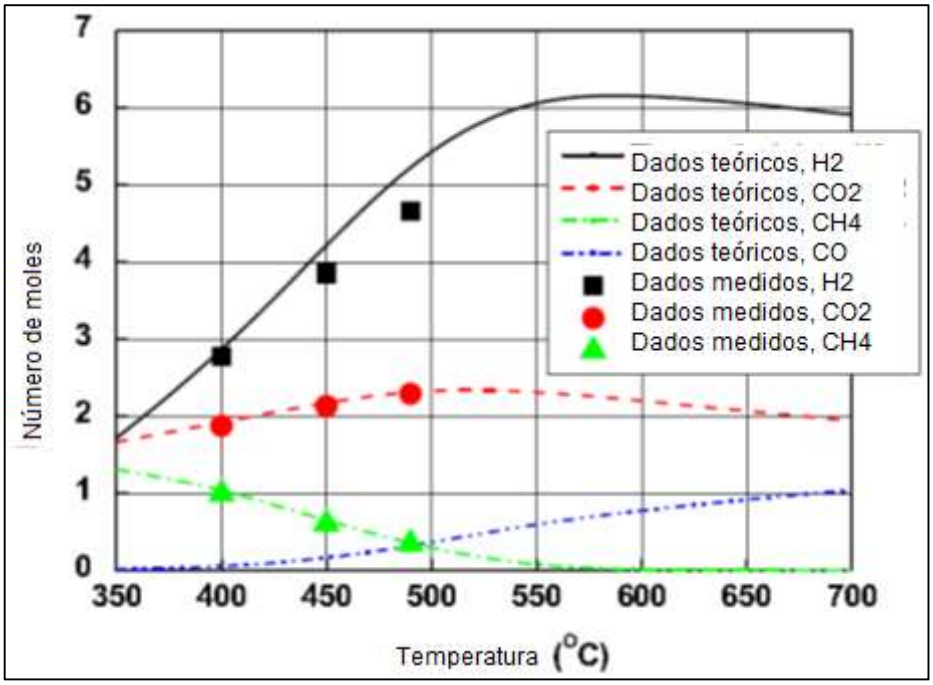

Figura 8. Perfil de composição dos produtos da reforma em função da temperatura.
Fonte: CHEN & DING, 2011.

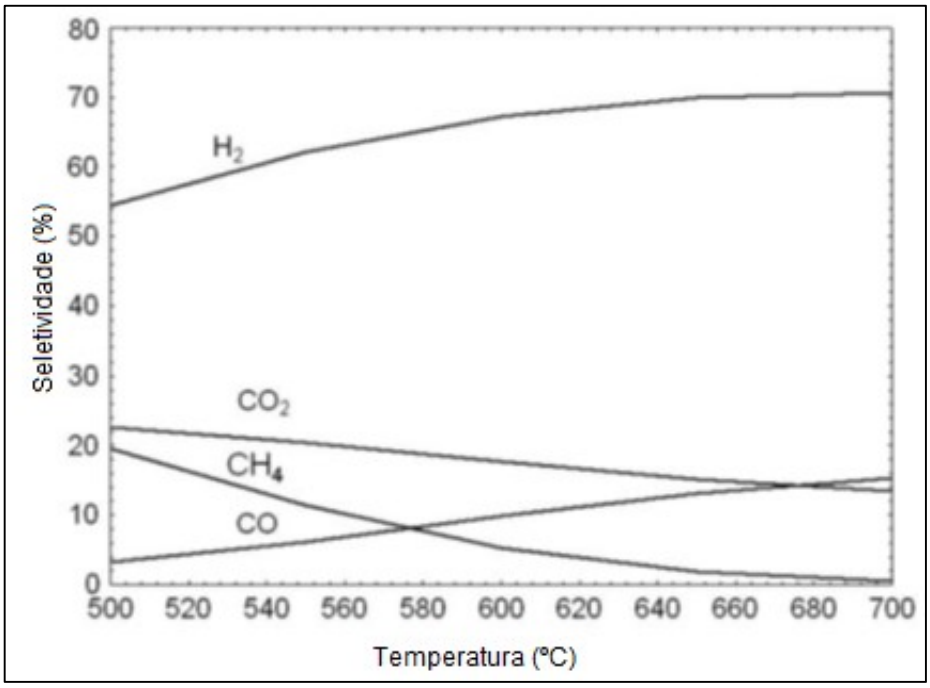

Figura 9. Perfil de composição em função da temperatura para o etanol.
Fonte: ROSSI & ALONSO, 2009.

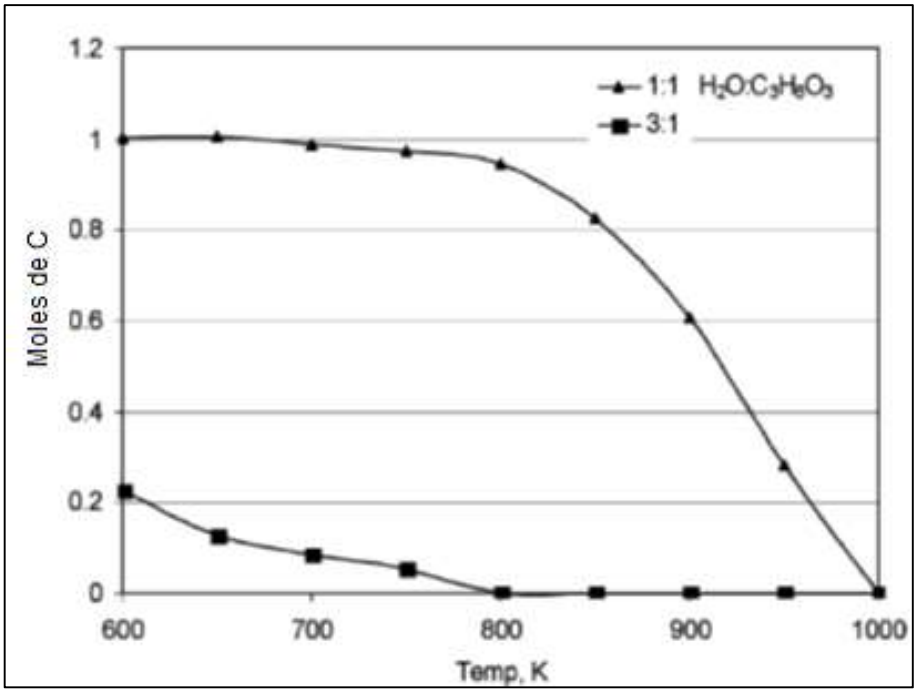

Figura 10. Influência da temperatura na formação de carbono.
Fonte: ADHIKARI & FERNANDO, 2007.

O mesmo foi observado por Yang *et al*. (2011), que chegaram ainda a fornecer gráficos, conforme apresentado na Figura 11, ilustrando as regiões nas quais ocorre formação de carbono e as regiões nas quais essa formação é inibida na reforma oxidativa de glicerol (e também na reforma a vapor, que ocorre na ausência de oxigênio). Como esperado, o aumento

de temperatura e da quantidade de água em relação ao carbono presente no glicerol (razão S/C ou *steam to carbon ratio*) levam à região livre de depósitos de carbono. Quanto mais alta a temperatura, menor a razão S/C necessária e vice-versa.

É interessante observar também que a adição de oxigênio pode levar de uma zona de coqueamento para uma zona livre da formação de depósitos de coque, uma vez que o oxigênio pode contribuir para a gaseificação deste. Essa é uma vantagem da reforma oxidativa, na qual oxigênio é empregado para a oxidação parcial do glicerol fornecendo energia para a reforma, uma vez que esta é endotérmica e aquela é exotérmica.

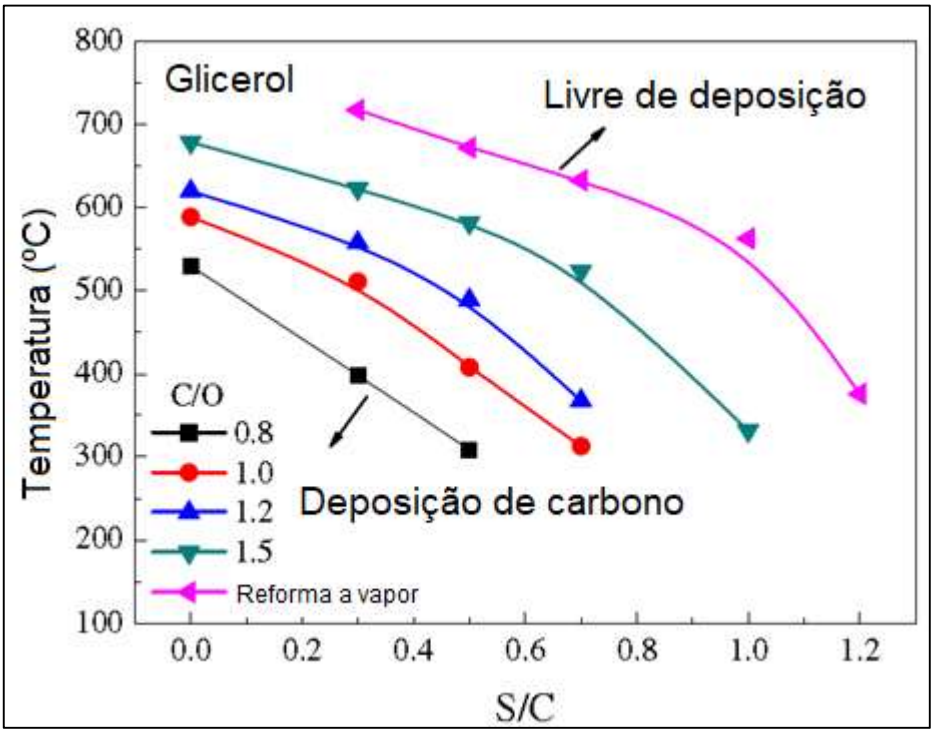

Figura 11. Regiões de coqueamento e inibição do coqueamento.
Fonte: YANG & YU, 2011.

De maneira semelhante, o aumento da razão água/carbono também pode diminuir a formação de coque uma vez que favorece sua gaseificação (conforme informado no item 2.2.2), o que foi comprovado tanto por Adhikari *et al.* (2007) como Wang *et al.* (2008), que reportaram, inclusive, não observar formação de carbono em suas simulações, a qualquer temperatura, para razões molares água/glicerol superiores a 6 e 5, respectivamente, vide Figura 12 e Figura 13.

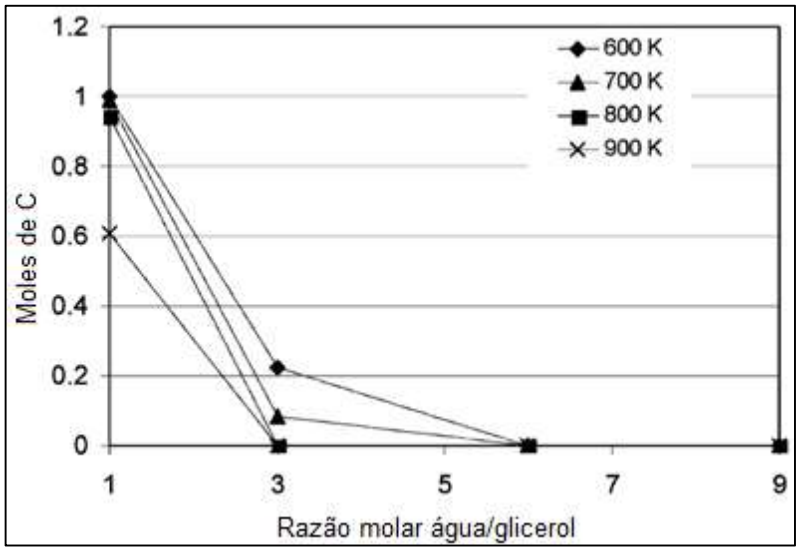

Figura 12. Formação de carbono em função da razão água/glicerol.
Fonte: ADHIKARI & FERNANDO, 2007.

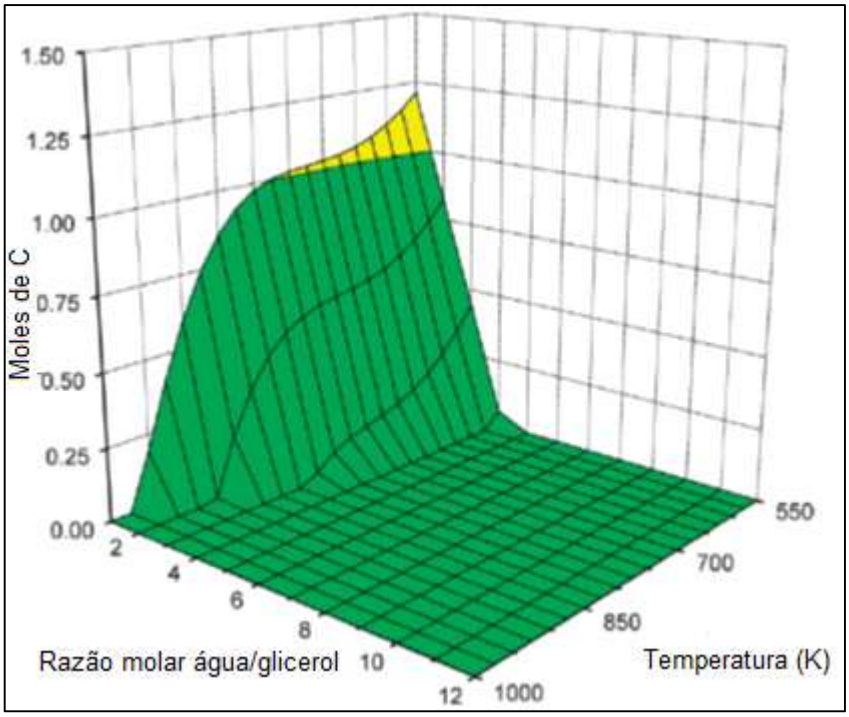

Figura 13. Formação de carbono em função da temperatura e razão água/glicerol.
Fonte: WANG & LI, 2008.

O aumento da razão água/carbono também afeta o perfil de composição dos gases produzidos pela reforma, conforme apresentado na Figura 14, provocando aumento da concentração de CO_2 e diminuição da concentração de CO devido ao deslocamento do equilíbrio da reação de *shift*. Além disso, a concentração de hidrogênio aumenta, novamente devido ao *shift*, mas também devido ao aumento da conversão de glicerol e metano, cuja concentração diminui.

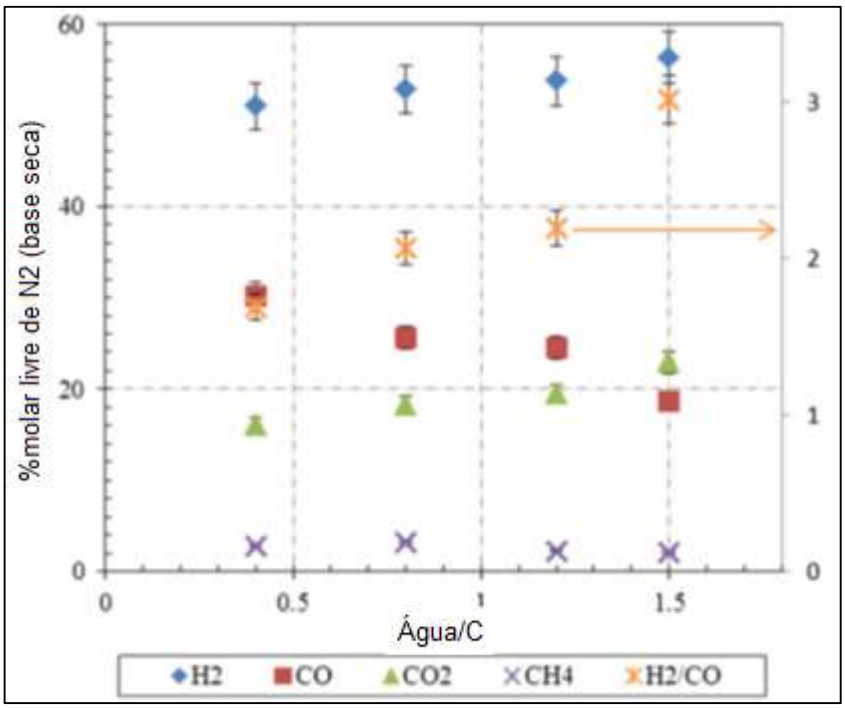

Figura 14. Influência da razão água/carbono na reforma.
Fonte: LIU & FARRAUTO, 2013.

No reformador, além das reações de reforma do glicerol, reforma do metano, reação de *shift*, reações de formação de carbono e gaseificação do carbono, já apresentadas, ocorrem também as reações representadas nas Eqs. (07), (08) e (09) (FREITAS & GUIRARDELLO, 2014).

Metanação do monóxido de carbono:

$$CO + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_{298K} = -206\ kJ/mol \tag{07}$$

Metanação do dióxido de carbono:

$$CO_2 + 4\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2\ H_2O \quad \Delta H_{298K} = -165\ kJ/mol \tag{08}$$

Reforma seca do metano:

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2\ H_2 + 2\ CO \qquad \Delta H_{298K} = 247\ kJ/mol \tag{09}$$

Apesar das inúmeras pesquisas acerca da utilização do glicerol como combustível para a reforma a vapor, não se sabe se poderia haver complicações ao alimentar esse subproduto do biodiesel nos reformadores comerciais existentes atualmente. Por isso, Rúa *et al.* (2016) simularam no *software COMSOL Multiphysics* o processo com glicerol utilizando os dois

principais tipos de reformadores usados para a reforma de metano (de queima no topo e queima lateral). As simulações foram conduzidas considerando as resistências a transferência de massa e de calor internas e externas às partículas de catalisador dentro do reator de leito fixo. Foi observado que a transferência de massa interna e externa são as etapas controladoras do processo, sendo a resistência interna a mais significativa. A formação de gradientes internos de temperatura nas partículas de catalisador foi desprezível para todos os casos de modo que eles podem ser considerados isotérmicos. Além disso, foi constatado que o uso de reformadores com queima lateral seria mais indicado, pois os gradientes de temperatura entre as superfícies interna e externa da parede dos tubos reacionais são aproximadamente 10 ºC menores do que nos reformadores com queima no topo, o que indicaria maior eficiência de troca térmica e menor estresse aos componentes do reator (RÚA & HERNÁNDEZ, 2016).

Por último, vale destacar as recentes pesquisas realizadas no intuito de desenvolver um processo em reator de leito fixo integrando a reforma a vapor do glicerol à remoção de CO_2 *in situ*, que poderia oferecer uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio de alta pureza em um único estágio com uma eficiência térmica superior ao que seria o processo convencional. A adsorção de CO_2 em um adsorvente a base de óxido de cálcio é um processo exotérmico que forneceria o calor necessário para a reforma a vapor do glicerol e, ao mesmo tempo, reduziria os custos de capital ao remover as etapas subsequentes necessárias para a separação do CO_2. O tempo operacional para a produção de hidrogênio de alta pureza pode ser melhorado ao aumentar a razão volumétrica adsorvente/catalisador, a quantidade de vapor e a temperatura de entrada no reator (ILIUTA & RADFARNIA, 2013).

2.3. PURIFICAÇÃO DO HIDROGÊNIO

A purificação do hidrogênio pode ser baseada na absorção química do CO_2 com aminas ou na adsorção dos contaminantes em peneiras moleculares (unidades PSA), sendo a última a opção empregada nas plantas mais modernas. Isso se deve ao fato de que uma unidade PSA é capaz de remover, com baixo custo energético, todas as impurezas (CO, CO_2, CH_4, etc) gerando uma corrente de hidrogênio com pureza de até 99,999%. Já a absorção química apresenta alto gasto energético para a regeneração do solvente e necessita de uma etapa posterior de metanação para remover os traços residuais de CO e CO_2. Assim, o processo PSA elimina a necessidade dessa etapa assim como do *shift* de baixa temperatura, responsável apenas pela conversão de uma pequena porcentagem do CO. Dessa forma, o

fluxograma geral do processo pode ser simplificado do que é visto na Figura 15 para o apresentado na Figura 16 (COLORADO SCHOOL OF MINES, 2015).

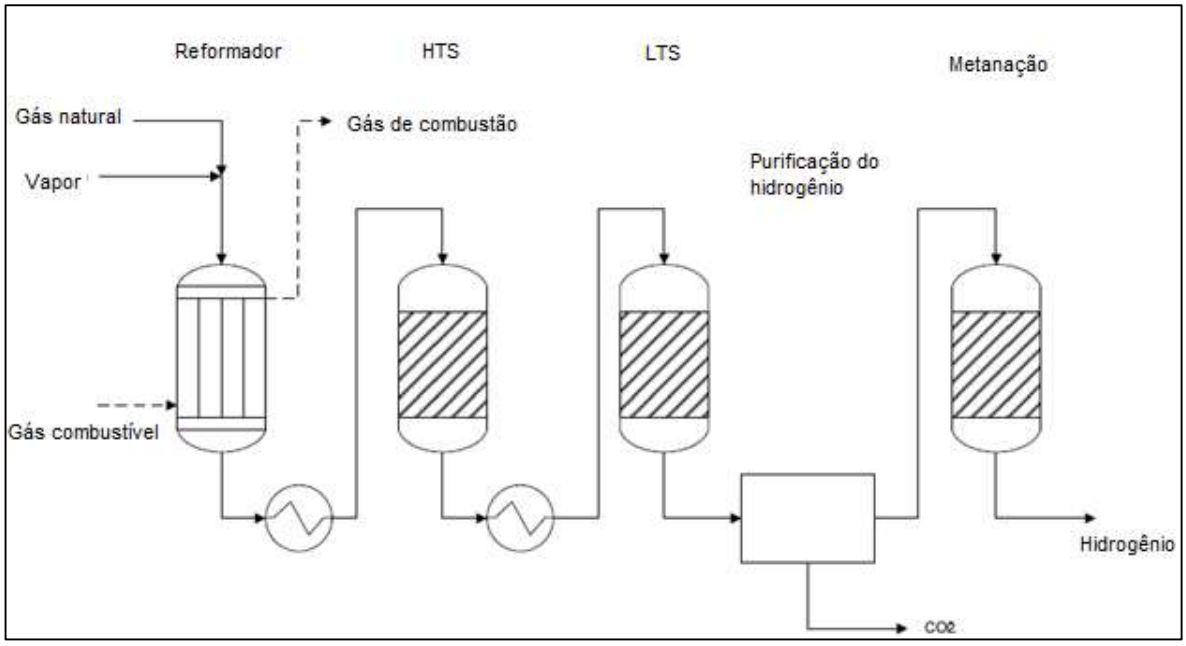

Figura 15. Processo de reforma de gás natural com purificação por absorção química do CO_2.
Fonte: COLORADO SCHOOL OF MINES, 2015.

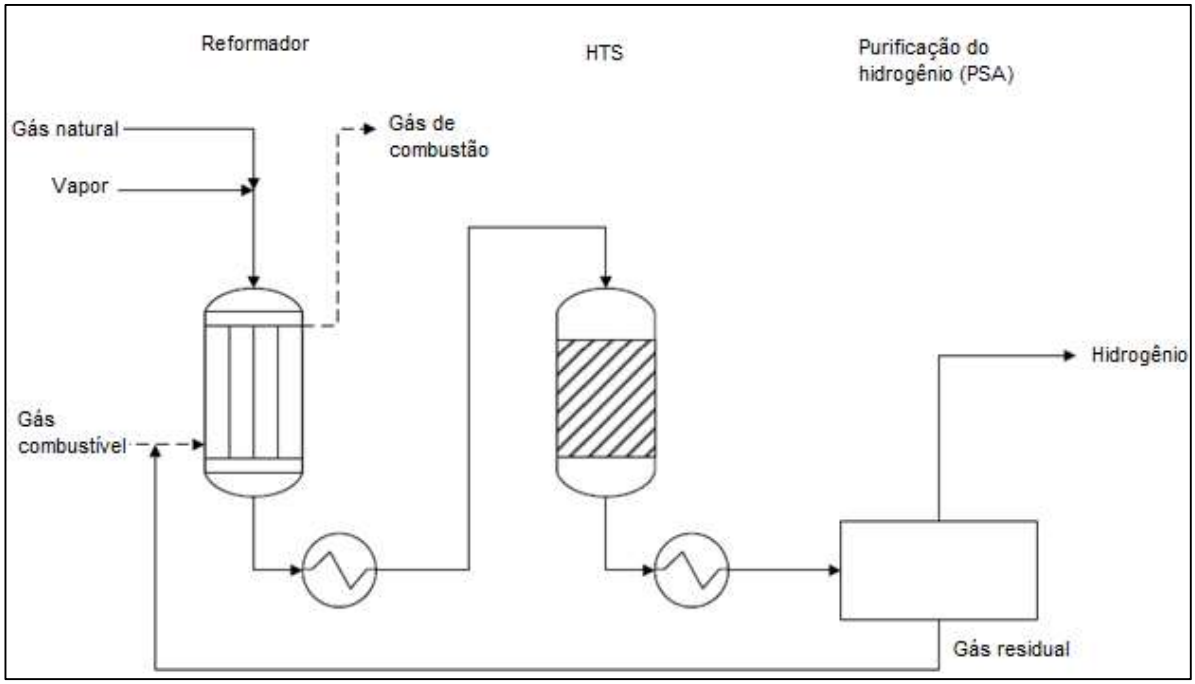

Figura 16. Processo de reforma de gás natural com purificação por PSA.
Fonte: COLORADO SCHOOL OF MINES, 2015.

Entretanto, uma unidade PSA apresenta uma recuperação de hidrogênio bem inferior ao processo de absorção química, no qual praticamente nenhum H_2 é arrastado pelo solvente.

Além disso, embora certas etapas se tornem dispensáveis, assim como os respectivos equipamentos, os custos de capital não são tão inferiores, pois as torres e adsorventes apresentam custo significativo (COLORADO SCHOOL OF MINES, 2015).

2.3.1. PRESSURE SWING ADSORPTION (PSA)

O processo PSA é baseado na adsorção física dos contaminantes que se deseja separar em peneiras moleculares operando a elevadas pressões (5 a 40 bar). No caso da reforma a vapor, esses contaminantes seriam basicamente o CO, CO_2 e CH_4 e sua adsorção depende apenas da pressão parcial do gás que está sendo alimentado e da temperatura. As principais vantagens desse processo são o baixo gasto energético, alta flexibilidade operacional, ausência de problemas de corrosão, facilidade de partida e parada da unidade e a capacidade de remover todas as impurezas gerando uma corrente de H_2 com pureza superior a 99,95% (SOUZA, 2009). Entretanto, o processo PSA apresenta como desvantagens uma recuperação de hidrogênio de 75 a 85% (bem inferior ao processo de absorção química) e a necessidade de operar a baixas velocidades de ciclo (de adsorção/dessorção), pois, caso contrário, as partículas de adsorvente poderiam flutuar ou fluidizar, o que provocaria seu desgaste. Para compensar essa baixa velocidade, devem ser empregadas torres ainda maiores, o que significa maiores custos com equipamento e instalação (XEBEC, 2018).

O fenômeno da adsorção é baseado na interação que ocorre entre moléculas gasosas quando em contato com uma superfície sólida resultando em uma redução de energia potencial. Para manter a densidade molecular nas proximidades da superfície maior do que no seio da fase gasosa, as moléculas tendem a se concentrar na região sólida. Se as interações entre gás e sólido forem fracas, envolvendo somente forças do tipo van der Waals, o fenômeno descrito será adsorção física. Moléculas diferentes vão interagir de forma diferente com a superfície, cuja natureza também vai afetar a força das interações. Esses são os fatores que irão determinar a seletividade do processo, que é altamente afetado pelo equilíbrio e cinética da adsorção, sendo que, na maioria dos casos, a separação dos componentes depende de diferenças no equilíbrio, embora também haja processos em que a separação se baseia em diferenças na taxa de adsorção (FRANCO, 2014).

A relação entre a quantidade de composto da fase gasosa que pode ficar retido na fase sólida no equilíbrio é dada pelas isotermas de adsorção. Devido à complexidade do processo, diversos modelos foram desenvolvidos e podem ser encontrados na literatura, sendo que cada uma pode fornecer um ajuste melhor para cada situação. A isoterma de Langmuir, por

exemplo, se aproxima da Lei de Henry para baixas concentrações e prevê um limite de saturação a altas concentrações (FRANCO, 2014).

Com relação ao adsorvente, vários fatores são levados em conta quando da sua seleção, como a capacidade de equilíbrio de adsorção multicomponente, seletividade e área superficial. Os adsorventes mais comumente empregados na purificação de hidrogênio são aluminas ativadas (dissecante para altas temperaturas), sílica gel (dissecante para baixas temperaturas), carbono ativado (remoção de CO_2 e metano) e zeólitas (remoção de CO e metano residual). Dessa forma, costuma-se utilizar leitos com mais de uma camada de adsorvente sendo que a proporção destes pode ser variada. Quando a corrente apresenta uma alta concentração de CO, por exemplo, seria necessário utilizar uma proporção maior de zeólitas do que carbono ativado (LUBERTI, 2015).

Além disso, alguns componentes podem adsorver muito fortemente em determinada camada, o que poderia gerar a necessidade de realizar a dessorção sob condições de vácuo. É preciso, então, evitar que esse componente chegue até tal camada. Por esse motivo, quando operando uma coluna com carbono ativado e zeólitas, por exemplo, aquele deve vir primeiro. Caso contrário, o CO_2 iria adsorver muito fortemente na zeólita e baixíssimas pressões seriam necessárias para a dessorção (FRANCO, 2014).

Um processo PSA requer um adsorvente que adsorva preferencialmente um componente de uma alimentação mista. Dois principais passos caracterizam esse processo: adsorção, durante a qual as espécies preferencialmente adsorvidas são separadas, e dessorção (ou regeneração), onde essas espécies são removidas do adsorvente. O sistema básico proposto por Skartstrom em 1957 (Figura 17) ainda é a base do processo PSA atual. Esse processo específico consistia de dois leitos adsorventes submetidos, cada um, a quatro diferentes etapas: pressurização, adsorção (ou alimentação), *blowdown* contracorrente e purga contracorrente (FRANCO, 2014). Atualmente utilizam-se 4 a 12 leitos para manter um fluxo contínuo de produtos em um sistema inteiramente automático (SOUZA, 2009).

Quando em operação, o processo PSA gera pelo menos duas correntes. O rafinado ou produto leve é a corrente rica na espécie menos adsorvida, formada durante a etapa de adsorção. Já o extrato ou produto pesado é a corrente rica nas espécies fortemente adsorvidas que se forma na etapa de dessorção (LUBERTI, 2015).

Desde o estabelecimento do ciclo Skarstrom, muitas inovações e novas etapas foram introduzidas. Uma das primeiras foi a despresurização cocorrente que permitiu aumentar a concentração dos componentes fortemente adsorvidos no leito antes de se iniciar o *blowdown*, enquanto a corrente de saída consiste de produto leve puro (LUBERTI, 2015).

Inúmeros processos PSA para a purificação de hidrogênio são encontrados na literatura com configurações diferentes, que podem variar no número de leitos utilizados, número de etapas, tipo de adsorvente, número de camadas de adsorvente e sua disposição. Além disso, as equações usadas nos modelos e as equações empregadas para o cálculo de alguns parâmetros podem variar (ASGARI & ANISI, 2014).

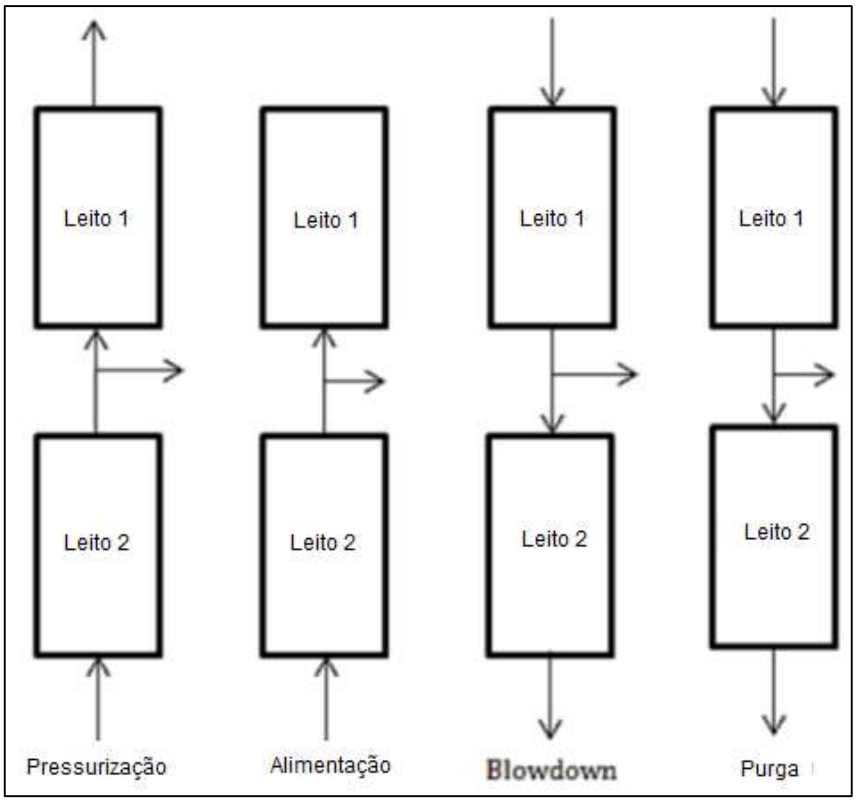

Figura 17. Sequência de etapas no ciclo PSA de Skarstrom.
Fonte: FRANCO, 2014.

Os dois processos de PSA mais utilizados atualmente para a purificação de hidrogênio são o patenteado pela *Union Carbide Corporation* dos EUA chamado *Polybed* e o processo *Lofini*, patenteado pela *Toyo Engineering Corporation* do Japão. O *Polybed* consiste em um ciclo com 11 etapas que permite alcançar uma recuperação de 86,0% do hidrogênio com pureza de 99,999%. Já o *Lofini* consiste de 9 etapas e 4 leitos atingindo recuperações de 86,3% e pureza de 99,96%. Para os dois processos, leitos multicamadas são utilizados com uma primeira camada de carbono ativado e a outra camada de zeólita 5A (LUBERTI, 2015).

Adicionalmente, Cho *et al.* (2011) investigaram o efeito da impregnação de zeólitas com cloreto de cobre em um sistema com 4 leitos e 9 etapas. Resultados mostraram que são obtidas melhoras na recuperação ao custo de um aumento do metano residual na corrente de produto. Com esse processo, a quantidade de CO na saída pode ser reduzida para 0,5 ppm,

ideal para utilização em células a combustível.

Por último, é importante destacar que o tamanho de partícula dos adsorventes também afeta a taxa de adsorção e dessorção. Consequentemente, esse parâmetro pode ser variado com o objetivo de que cada camada de adsorvente adsorva preferencialmente um componente específico. Camadas de carbono ativado com tamanhos de partícula entre 1,0 e 2,0 mm, por exemplo, adsorvem preferencialmente o metano, enquanto camadas desse mesmo adsorvente com partículas na faixa de 0,5 a 1,5 mm, adsorvem o dióxido de carbono (FRANCO, 2014).

2.3.2. ABSORÇÃO DE CO_2 E METANAÇÃO

2.3.2.1. Absorção de CO_2

A absorção pode ser um processo puramente físico, mas também pode incluir reação química, reversível ou não, entre o gás dissolvido e um reagente presente no solvente líquido. No primeiro caso, o solvente captura o componente gasoso através da transferência de massa baseada simplesmente no mecanismo de difusão. Já no caso dos processos de absorção química, a reação contribui para aumentar a taxa de transferência de massa bem como a capacidade do solvente em dissolver o soluto (gás). Isso se deve ao fato de que, na absorção química, o componente absorvido é convertido em outro composto fazendo com que a força motriz para a absorção se mantenha praticamente constante (LAFER, 2011).

Embora possa não parecer, trata-se de um processo complexo cuja taxa de absorção é determinada pelas condições físico-químicas (solubilidade do gás, difusividade do gás dissolvido e do reagente na solução, cinética da reação) e pelas condições hidrodinâmicas do sistema (vazões das correntes, geometria do equipamento, viscosidade e densidade do líquido) (LAFER, 2011).

O processo em questão, utilizado para a remoção de CO_2 de correntes de hidrogênio, é de absorção química em que se utiliza como solvente tipicamente a monoetanolamina (MEA). Contudo, outros solventes como DEA (dietanolamina), MDEA (metilditanolamina), BEA (butil-etanolamina), DEAB (4-dietilamino-2-butanol), AMP (2-amino-2-metil-1-propanol), PZ (piperazina), NH_3, K_2CO_3 e combinações destes podem ser empregados (SHI & NAAMI, 2014).

O processo com MEA apresenta excelente absorção de CO_2, porém alto custo energético para a regeneração do solvente (SOUZA, 2009). A absorção ocorre em torre absorvedora onde a solução de MEA pobre (em CO_2) captura o contaminante ao reagir com este segundo um mecanismo que envolve as reações apresentadas nas Eqs. (10) a (16)

(ZHANG & CHEN, 2013).

$$2\ H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad (10)$$

$$CO_2 + 2\ H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \quad (11)$$

$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow CO_3^{-2} + H_3O^+ \quad (12)$$

$$CO_2 + OH^- \leftrightarrow HCO_3^- \quad (13)$$

$$MEA + CO_2 + H_2O \leftrightarrow MEACOO^- + H_3O^+ \quad (14)$$

$$MEACOO^- + H_2O \leftrightarrow MEA + HCO_3^- \quad (15)$$

$$MEAH^+ + H_2O \leftrightarrow MEA + H_3O^+ \quad (16)$$

A regeneração se dá por aplicação de calor em uma torre regeneradora a temperaturas entre 100 ºC e 140 ºC, enquanto a absorção ocorre entre 27 ºC e 60 ºC (SOUZA, 2009). O processo pode ser conduzido à pressão atmosférica, porém, para um grau de remoção de CO_2 elevado (quantidade residual menor que 10^2 ppm), altas pressões, de mais de 50 bar, podem ser necessárias (ZHANG & CHEN, 2013).

Conforme ilustrado na Figura 18, o gás entra pelo fundo da absorvedora enquanto a solução de MEA pobre entra em contracorrente pelo topo (Chemical Engineering, 2017).

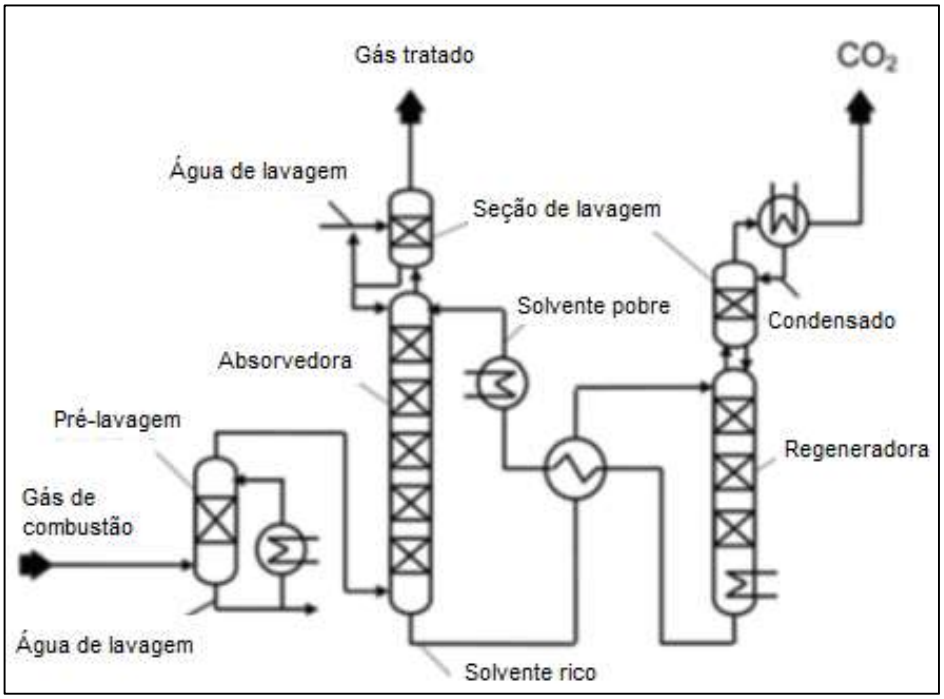

Figura 18. Fluxograma do processo de absorção/regeneração de CO_2.
Fonte: ZHANG & CHEN, 2013.

O CO_2 é absorvido e os demais componentes não sofrem arraste algum praticamente. A solução rica passa então por um trocador de calor onde é aquecida pela solução pobre que deixou a torre regeneradora a altas temperaturas. Assim a solução pobre é resfriada para uma nova absorção e a rica é aquecida para a regeneração (Chemical Engineering, 2017).

2.3.2.2. Metanação

Quando o processo escolhido para a purificação do hidrogênio é a absorção química do CO_2, deve ser utilizada uma etapa posterior de metanação para remover qualquer resíduo de CO ou CO_2, convertendo-os a metano através das reações com o hidrogênio apresentadas nas Eqs. (17) e (18) (FREITAS & GUIRARDELLO, 2014).

$$CO + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad \Delta H_{298K} = -206\ kJ/mol \tag{17}$$

$$CO_2 + 4\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2\ H_2O \quad \Delta H_{298K} = -165\ kJ/mol \tag{18}$$

Essa etapa é normalmente conduzida a temperaturas entre 300 e 340 ºC empregando catalisadores a base de níquel. Ela é necessária, pois certas aplicações que exigem hidrogênio de alta pureza podem ter sua eficiência comprometida caso esses componentes estejam presentes. As células a combustível de membrana trocadora de prótons, por exemplo, ou simplesmente PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*), necessitam que a alimentação de hidrogênio apresente concentração de CO inferior a 20 ppm. Caso contrário, a platina utilizada no ânodo como catalisador pode sofrer significativo envenenamento (POGGIO-FRACCARI & GIUNTA, 2017).

CAPÍTULO 3

Metodologia

3.1. SIMULAÇÃO DO PROCESSO

3.1.1. DESCRIÇÃO DO FLUXOGRAMA

Para a simulação, foi empregado o *software* ASPEN PLUS V8.2, uma ferramenta projetada para permitir que o usuário construa o fluxograma de um processo e então simule-o. O programa pode ser usado para diversas tarefas da engenharia química desde descrever as propriedades termodinâmicas de uma mistura de água e etanol, por exemplo, até prever a condição de estado estacionário de uma planta petroquímica de grande porte.

Primeiramente, foram selecionados os componentes (vide Tabela 1) que estarão presentes ao longo do processo e o método a ser empregado para o cálculo das propriedades termodinâmicas (coeficiente de fugacidade, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, volume) e de transporte (viscosidade, condutividade térmica, coeficiente de difusão, tensão superficial) dos componentes. O método escolhido foi o SRK (Soave-Redlich-Kwong), utilizado em diversas simulações da reforma de glicerol encontradas na literatura (Liu *et al*., 2013; Wang *et al.*, 2008; Yang *et al*., 2011). Este método utiliza a equação de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong e é recomendado para simulações envolvendo misturas apolares ou levemente polares como hidrocarbonetos ou gases leves como hidrogênio e dióxido de carbono, principais produtos da reforma/*shift*.

Assim, foi iniciada a simulação do fluxograma ilustrado na Figura 19.

Tabela 1. Componentes presentes nas simulações

Água	H_2O
Carbono	C
Cloreto de sódio	NaCl
Dióxido de carbono	CO_2
Glicerol	$C_3H_8O_3$
Hidrogênio	H_2
Metano	CH_4
Metanol	CH_3OH
Monóxido de carbono	CO

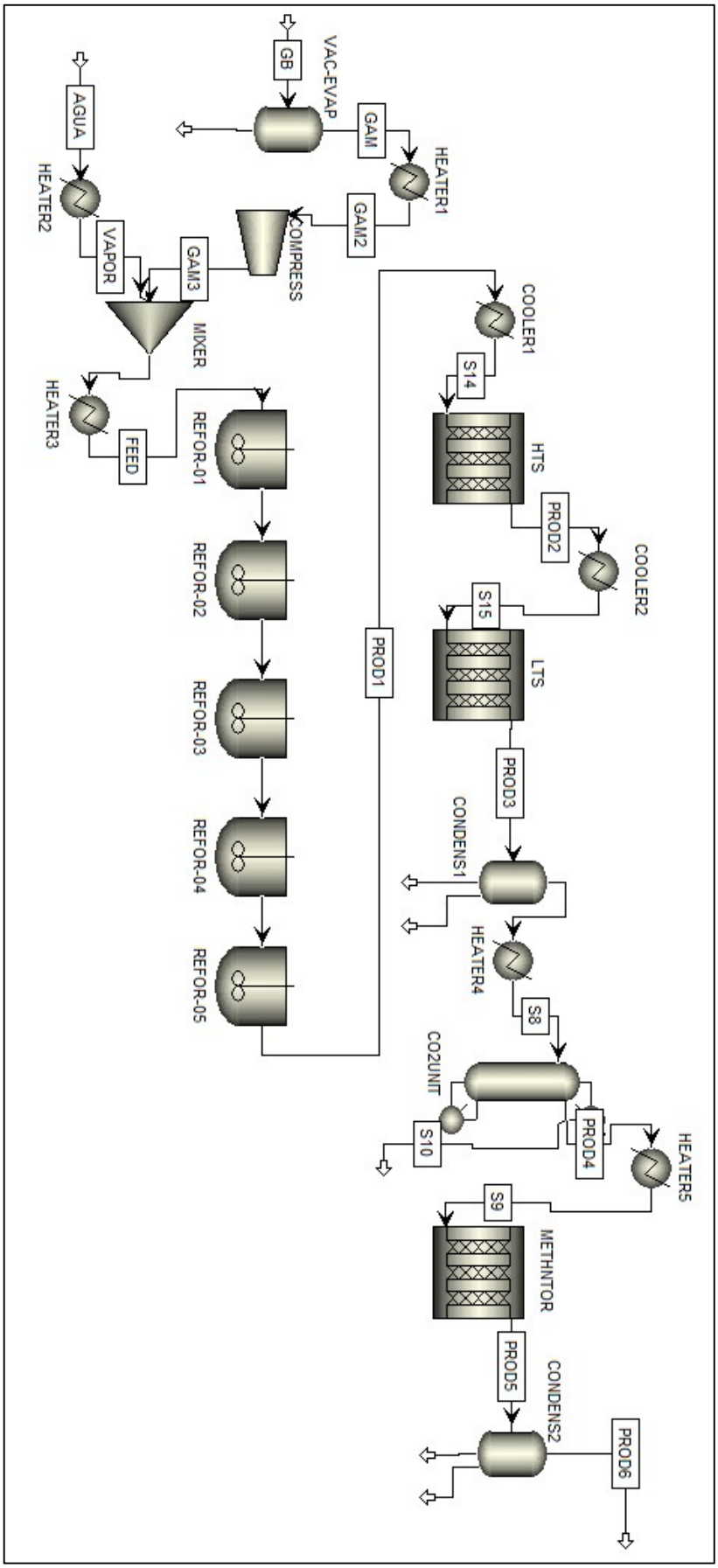

Figura 19. Fluxograma modelado no ASPEN PLUS V8.2 com purificação por absorção de CO_2.

O fluxograma parte de uma típica corrente de glicerina bruta (GB no fluxograma), oriunda da planta de biodiesel de soja da companhia Granol de Anápolis, Brasil, que consiste de 80,0% de glicerol, 12,8% de NaCl, 7,0% de água e 0,2% de metanol (SILVA & MOTA, 2011)

A primeira etapa, conforme item 2.2.4, é a evaporação a vácuo (equipamento VAC-EVAP), que visa separar o NaCl e, ao mesmo tempo, vaporizar os demais componentes para a futura reforma em fase gasosa. Essa separação foi alcançada a 160 ºC, temperatura máxima antes de ocorrer degradação do glicerol, e pressão de 0,1 bar. A mistura de glicerol, água e metanol (GAM) é então comprimida de volta à pressão atmosférica (pressão da reforma), após ter sido previamente aquecida (no HEATER1) até 300 ºC para evitar formação de líquido no compressor (COMPRESS). Após a compressão, em que a temperatura aumenta novamente para pouco mais de 400 ºC, é adicionado o excesso de vapor d'água, através de um misturador (MIXER), também previamente aquecido a 400 ºC (no HEATER2) até que se atinja a razão água/glicerol desejada. Assim, a alimentação (FEED) segue para a etapa de reforma após ser novamente aquecida no HEATER3, lembrando que, como base para elaboração do fluxograma, foi considerado o processo de reforma a vapo do metano.

Para simular um típico reator tubular utilizado no processo de reforma a vapor, foi necessário empregar vários reatores do tipo CSTR em série em vez de um único reator do tipo PFR. Isso se deve ao fato de que, no ASPEN PLUS V8.2, só é possível simular um PFR através da entrada de dados cinéticos da reação (fator pré-exponencial, energia de ativação, ordem de reação em relação a cada reagente). Entretanto, como o número de reações que ocorrem simultaneamente no reformador é muito grande (reforma a vapor do glicerol, reforma seca e a vapor do metano, reforma do metanol, *shift*, metanação do CO e CO_2, decomposição do metano, desproporcionamento do CO e gaseificação do carbono), torna-se muito difícil obter dados cinéticos para todas as reações nas mesmas condições de temperatura, pressão, tipo de catalisador, proporção de reagentes e velocidade espacial. Embora essa tentativa tenha sido feita, as reações ocorriam em "velocidades" desproporcionais devido aos motivos que acabaram de ser citados e, por isso, os resultados obtidos não foram condizentes com os encontrados na literatura, apresentados mais adiante.

Consequentemente, optou-se por simular apenas a reação de reforma do glicerol e as reações de formação e consumo do carbono através de dados cinéticos, enquanto as demais foram simuladas através do cálculo da constante de equilíbrio pela minimização da energia livre de Gibbs, sendo o CSTR o único tipo de reator no ASPEN PLUS V8.2 que permite essas duas abordagens ao mesmo tempo.

As reações envolvendo o carbono também tiveram que ser simuladas através da cinética, pois, assim como nos estudos de Liu *et al*. (2013) e Chen *et al*. (2011), não foi observada formação de carbono termodinamicamente nas condições deste trabalho, embora ele seja observado na prática. Além disso, Chen *et al*. (2011) relataram certos compostos que também não são termodinamicamente estáveis nas condições estudadas, apresentando frações molares inferiores a 10^{-6}. Portanto, as seguintes substâncias não foram consideradas na simulação: metanal, etileno, etano, etanal, etanol, propano, propeno, propanal, propanona e compostos com mais de 3 átomos de C, pela baixa concentração observada nas condições da simulação.

Assim, a etapa de reforma a vapor do glicerol foi conduzida em 5 reatores do tipo CSTR (REFOR-01 a 05) variando a temperatura entre 400 ºC e 700 ºC, à pressão atmosférica, e variando, ao longo do processo como um todo, a razão molar água/glicerol entre 3,0 e 12,0.

A corrente que deixa o reformador é resfriada no COOLER1 antes de seguir para o *shift* de alta temperatura (HTS). Da mesma forma, o COOLER2 é responsável por resfriar a corrente que segue do HTS para o LTS (*shift* de baixa temperatura). O HTS foi conduzido variando a temperatura entre 300 ºC e 450 ºC, enquanto o LTS teve essa variável estudada entre 200 ºC e 300 ºC, ambos à pressão atmosférica e simulados em reator do tipo PFR.

A corrente que deixa o reator de *shift* de baixa passa por um condensador (CONDENS1) para separar o excesso de água e glicerol não reagido sendo então aquecida até 40 ºC (no HEATER4) para a etapa de absorção de CO_2. Para essa etapa, entretanto, foi necessária a realização de uma simulação separada, cujo fluxograma é apresentado na Figura 20. O motivo é que o método empregado para o cálculo das propriedades termodinâmicas e de transporte deve ser capaz de calcular tais propriedades com precisão para eletrólitos (em solução aquosa de monoetanolamina), sendo que o método SRK não é indicado.

Assim, foi escolhido o método ELECNRTL, utilizado pelos autores Ferrara *et al*. (2017), por exemplo, também para a simulação da absorção de CO_2 com solução de amina. O modelo é o mais recomendado para eletrólitos devido a sua versatilidade em representar com precisão sistemas aquosos e também com mais de um solvente ao longo de toda a faixa de concentração dos eletrólitos. O método calcula as propriedades de fase líquida a partir do modelo de coeficiente de atividade *Electrolyte*-NRTL (que se reduz ao NRTL em concentração de eletrólitos igual a zero) e as propriedades de fase gasosa a partir da equação de estado de Redlich-Kwong.

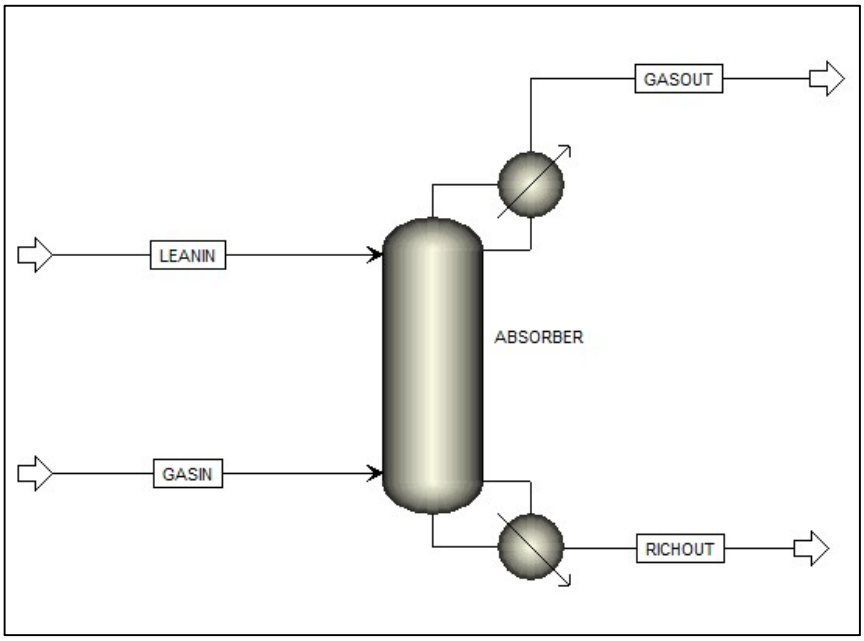

Figura 20. Fluxograma da absorção de CO_2 com solvente.

A corrente gasosa que entra na unidade de CO_2 (CO2UNIT) no fluxograma geral (Figura 19) é exatamente a mesma que entra na absorvedora da Figura 20 (GASIN). Ela entra pelo fundo enquanto a solução aquosa de MEA pobre em CO_2 (LEANIN) entra pelo topo ocorrendo o contato e absorção de CO_2 em contracorrente a 40 ºC e pressão atmosférica. Assim, a porcentagem de remoção de CO_2 obtida da corrente de topo que deixa a absorvedora (GASOUT) foi inserida na CO2UNIT do fluxograma geral. A corrente resultante (PROD4), agora apenas com traços de CO_2 (bem como de CO e CH_4) segue finalmente para a etapa de metanação (no METHNTOR) dos resíduos de CO e CO_2 simulada em PFR à pressão atmosférica após ter sido aquecida até 350 ºC (no HEATER5). Por último, a mistura passa mais uma vez por um condensador (CONDENS2) para remoção da água formada na metanação e, assim, é obtida uma corrente de hidrogênio de alta pureza.

Entretanto, como dito anteriormente, as plantas mais modernas de produção de hidrogênio via reforma a vapor utilizam unidades de PSA para a purificação seguindo o fluxograma apresentado na Figura 16. Embora o ASPEN PLUS V8.2 não seja capaz de simular esse tipo de processo, para efeito de comparação, foi construído outro fluxograma, apresentado na Figura 21, onde a purificação via PSA é representada por um separador convencional cujos dados de entrada são simplesmente as frações desejadas para cada componente na saída. Dessa forma, considerando o processo *Polybed*, introduzido no item 2.3.1, que apresenta uma recuperação de 86,0% do hidrogênio com pureza de 99,999%, esses dados são inseridos no separador (PSAUNIT) que realiza um simples balanço de massa. Esse

tipo de separador é utilizado em simulações quando os detalhes da etapa não são conhecidos ou importantes.

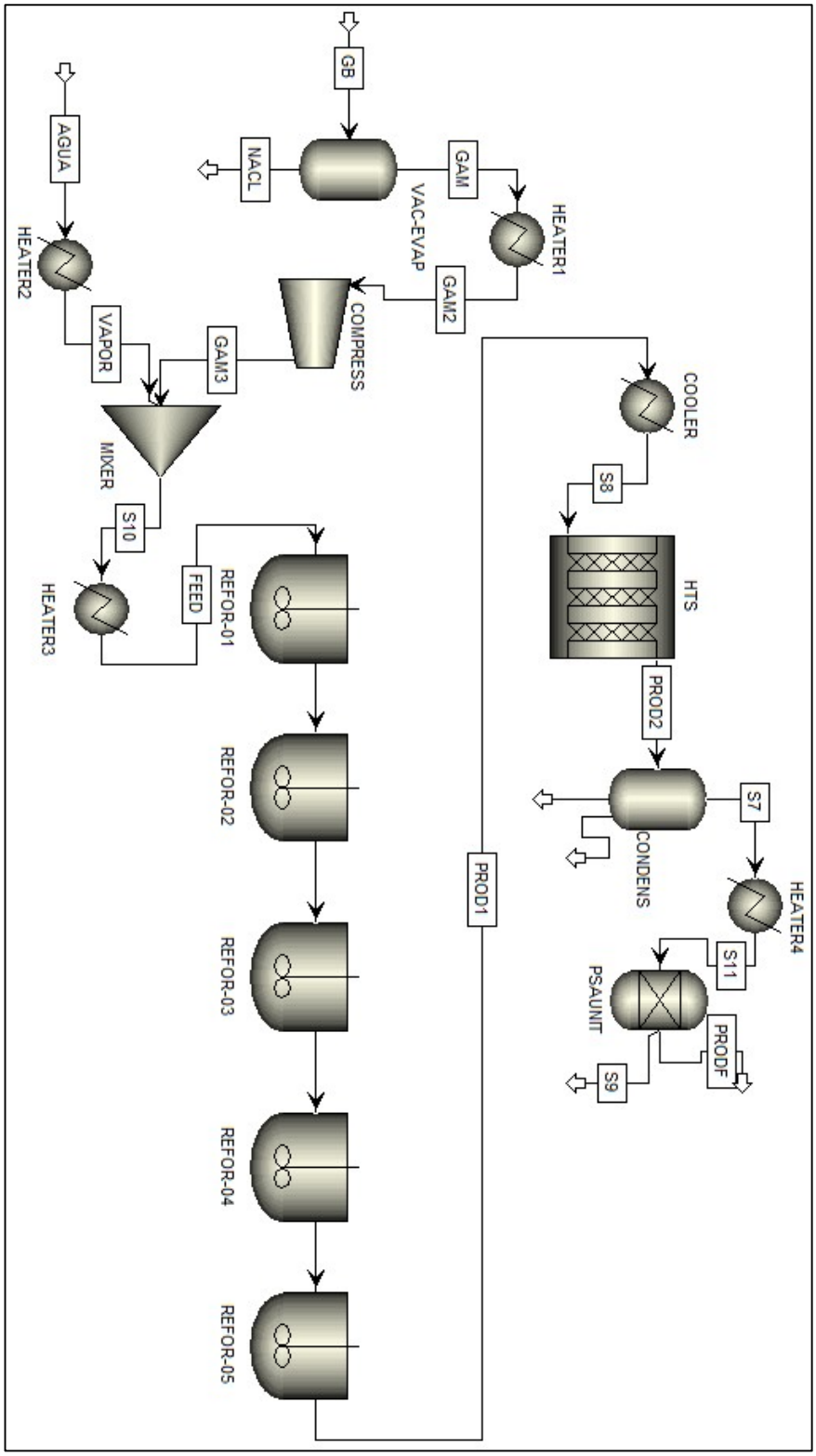

Figura 21. Fluxograma modelado no ASPEN PLUS V8.2 com purificação por PSA.

A partir deste ponto, o processo com purificação do hidrogênio via PSA será denominado Processo P, enquanto o que emprega absorção de CO_2 com solvente será denominado Processo A.

3.1.2. ENTRADA DE DADOS

3.1.2.1. Reforma a vapor

Primeiramente, deve ser definido o conjunto de reações, vide Tabela 2, que estarão envolvidas na respectiva etapa (não foi necessário inserir a reforma do metano, pois é a reversa da metanação do CO).

Tabela 2. Conjunto de reações inseridas no reformador

Reação	Equação	Forma de Simulação
Reforma a vapor do glicerol	$C_3H_8O_3 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ CO_2 + 7\ H_2$	Lei de Potência
Water gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$	Constante de Equilíbrio
Decomposição do metano	$CH_4 \leftrightarrow C + 2\ H_2$	Lei de Potência
Desproporcionamento do CO	$2\ CO \leftrightarrow CO_2 + C$	Lei de Potência
Gaseificação do carbono	$C + 2\ H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2\ H_2$	Lei de Potência
Metanação do CO	$CO + 3\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	Constante de Equilíbrio
Metanação do CO_2	$CO_2 + 4\ H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2\ H_2O$	Constante de Equilíbrio
Reforma a vapor do metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\ H_2$	Constante de Equilíbrio
Reforma seca do metano	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2\ CO + 2\ H_2$	Constante de Equilíbrio
Reforma a vapor do metanol	$CH_3OH + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 3\ H_2$	Constante de Equilíbrio

Como informado no item 3.1.1, optou-se por simular apenas a reforma do glicerol e a formação e consumo de carbono através de dados cinéticos em um modelo de lei de potência, enquanto as demais reações foram simuladas através do cálculo da constante de equilíbrio pela minimização da energia livre de Gibbs. A Figura 22 apresenta, como exemplo, a entrada dos parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial, energia de ativação, ordens de reação) da reação de reforma do glicerol. Já a Figura 23 apresenta a escolha pelo cálculo da constante de equilíbrio da reação de *shift* através da minimização da energia livre de Gibbs, mostrando que seria possível também inserir uma expressão obtida previamente para a constante.

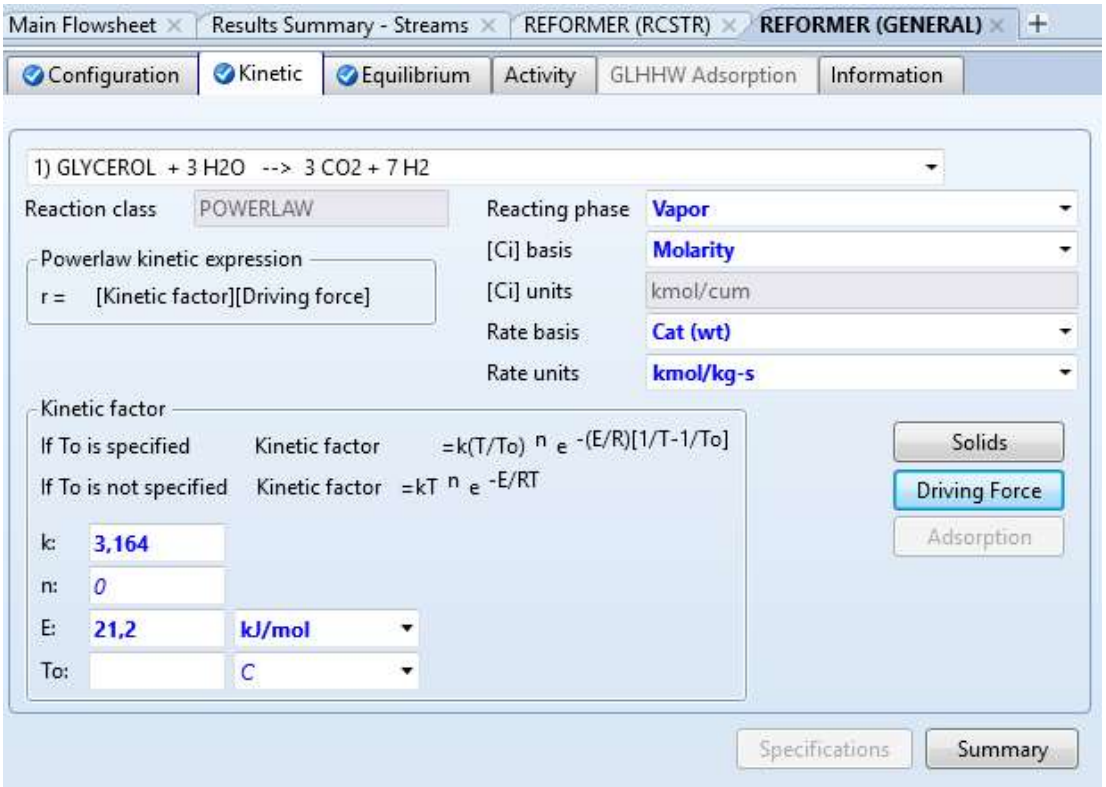

Figura 22. Entrada de dados cinéticos para a reação de reforma do glicerol.

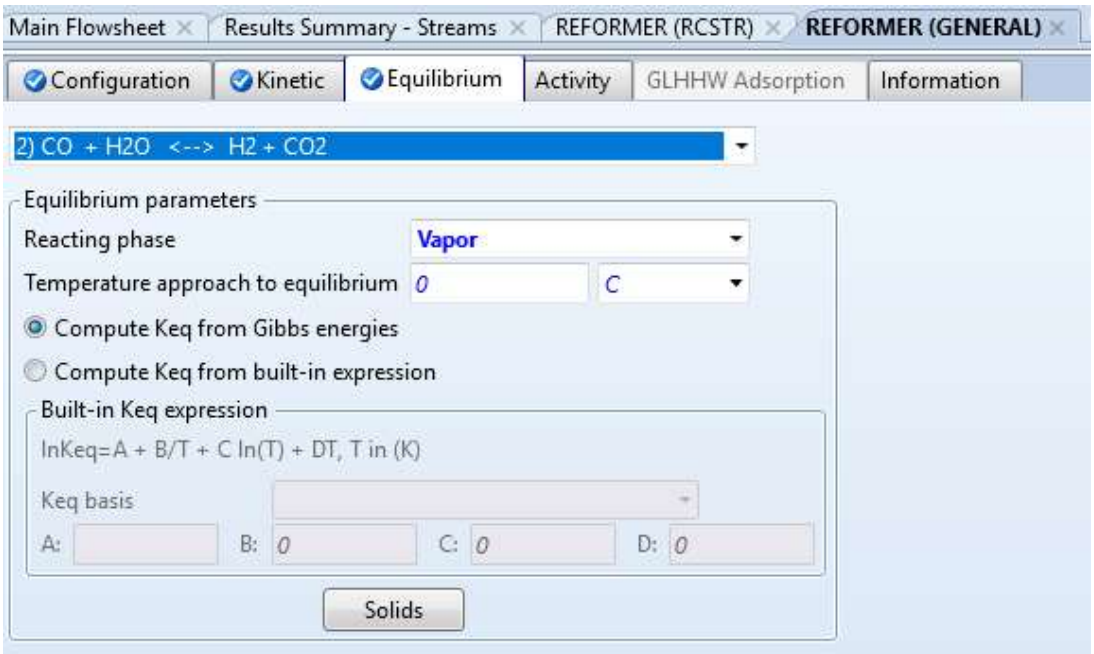

Figura 23. Escolha do método de cálculo da constante de equilíbrio da reação de *shift*.

Sundari & Vaidya (2012) reportaram, para a reforma do glicerol, uma energia de ativação de 21,2 kJ/mol, primeira ordem em relação ao glicerol, ordem zero em relação à água (em grande excesso) e velocidade específica da reação a 500 ºC igual a 4,2 x 10^5 $cm^3/(g_{cat}.h)$.

Entretanto, o ASPEN PLUS V8.2 só aceita a entrada de dados cinéticos em unidades específicas. Conforme observado na Figura 22, quando se escolhe a molaridade para utilização na lei de potência, a única opção de unidade para se trabalhar é kmol/m^3 e, portanto, para a taxa de reação por massa de catalisador, foi escolhida a unidade kmol/(kg.s), o que torna necessária a entrada do fator pré-exponencial em m^3/(kg.s), conforme demonstrado nas Eqs. (19) a (23).

$$taxa\ de\ reação = velocidade\ específica\ x\ concentração\ dos\ reagentes \quad (19)$$

$$velocidade\ específica = k = ko\ \times \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (20)$$

A Eq. (20) é a lei de Arrhenius, que expressa a dependência da velocidade específica em relação à temperatura, onde k_0 é uma constante chamada fator pré-exponencial e a exponencial em si é adimensional, o que faz com que a unidade da velocidade específica k seja a mesma do fator pré-exponencial k_0, logo:

$$[taxa\ de\ reação] = [fator\ pré\ exponencial]\ x\ [concentração\ dos\ reagentes] \quad (21)$$

$$\frac{kmol}{kg.s} = [ko]\ x\ \frac{kmol}{m^3} \quad (22)$$

$$[ko] = \frac{m^3}{kg.s} \quad (23)$$

Dessa forma, como a velocidade específica foi disponibilizada em cm^3/(g_{cat}.h), ela teve que ser convertida para m^3/(kg.s). Finalmente, então, foi calculado o fator pré-exponencial através da Lei de Arrhenius obtendo o valor de 3,164 m^3/(kg.s), que foi inserido no respectivo campo da simulação, vide Figura 22, bem como a energia de ativação e as ordens de reação dos reagentes.

Essa mesma sequência de cálculo e conversão, quando necessária, foi feita para os parâmetros das demais reações simuladas através da cinética. A Tabela 3 apresenta um resumo dos dados cinéticos empregados na etapa de reforma a vapor.

Tabela 3. Parâmetros cinéticos utilizados para a simulação da etapa de reforma a vapor.

Reação	Cat.	Fator pré-exponencial	Energia de ativação (kJ/mol)	Ordem de reação 1ºreagente	Ordem de reação 2ºreagente	Fonte
$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$	Ru	3,164 (m^3/(kg.s))	21,2	1	0 (grande excesso)	Sundari & Vaidya, 2012
$C_3H_8O_3 + 3H_2O \rightarrow 3CO_2 + 7H_2$	Co-Ni	0,027 (mol/(g.s.kPa))	63,3	0,25	0,36	Cheng *et al.*, 2010
$CH_4 \rightarrow C + 2\ H_2$	Ni	1,346 (mol/(g.s.atm))	61,1	1,40	-	Ashik *et al.*, 2017
$2\ CO \rightarrow CO_2 + C$	Ru	100 (1/s)	86,2	1,00	-	Hoffmann, 1989
$C + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 2\ H_2$	-	1,904 (1/s)	66,9	0,50	0,50	Kumabe *et al.*, 2014

Os valores de fator pré-exponencial, energia de ativação e ordens de reação para a reação de reforma a vapor do glicerol em catalisador de Co-Ni foram utilizados apenas para as simulações onde a razão molar água/glicerol foi variada, pois era necessário que a ordem de reação em relação à água fosse diferente de zero para que fosse possível estudar os efeitos de sua variação. Para todos os outros casos, foi considerada a cinética da reação em catalisador de rutênio, uma vez que a razão molar água/glicerol foi mantida constante igual a 9, a mesma proporção utilizada por Sundari & Vaidya (2012) na obtenção de seus dados cinéticos.

Em seguida, é necessário entrar com a massa de catalisador que será considerada no reator da respectiva etapa. Para uma conversão de 59,1% de glicerol a 500 ºC, Sundari & Vaidya (2012) empregaram uma razão massa de catalisador/vazão molar de glicerol na alimentação igual a 1,98 g.h/mol. Assim, a massa de catalisador necessária para a mesma conversão da vazão molar de glicerol de 0,87 kmol/h empregada neste trabalho (e mantida sempre constante), seria de aproximadamente 1,72 kg, conforme cálculo apresentado na Eq. (24).

$$Mcat = \frac{870mol}{h} \times \frac{1{,}98g}{\frac{mol}{h}} = 1722{,}6\ g \tag{24}$$

Entretanto, como o objetivo é uma conversão total (quase duas vezes maior do que a original) e considerando a limitação gerada pela necessidade de utilizar vários reatores do tipo

CSTR em série em vez de um PFR, a massa total de catalisador necessária foi de 5,0 kg, distribuídos igualmente entre os CSTRs, e obtida através de repetidas simulações até que se chegasse a uma conversão proxíma de 100%.

Por fim, resta entrar com o volume do reator, cujo cálculo, apresentado na Eq. (25), considerou a massa de catalisador, sua densidade e a porcentagem de "vazio" do leito (*bed voidage*) utilizada por Sundari & Vaidya (2012). Esses dados são apresentados na Tabela 4. Assim como a massa de catalisador, o volume do reator também foi dividido entre os 5 CSTRs.

Tabela 4. Dados para o cálculo do volume do reformador.
Fonte: Sundari & Vaidya, 2012.

Massa de catalisador	5,0 kg
Densidade Ru/Al_2O_3	1820 kg/m^3
Bed voidage	0,5

$$V_{reat} = \frac{5\,kg}{1820\frac{kg}{m^3}} \times \frac{1}{0{,}5} = 0{,}0055\,m^3 \tag{25}$$

3.1.2.2. Shift

Para as etapas de *shift*, tanto de alta (HTS) quanto baixa temperatura (LTS), foi possível a simulação em reator do tipo PFR, pois a reação de *shift* é a única observada a taxas significativas, ao contrário da reforma, onde diversas reações ocorrem simultaneamente. Assim, foi necessário apenas entrar com os parâmetros cinéticos da reação, apresentados na Tabela 5, no PFR respectivo a cada etapa. A primeira linha da tabela, referente à etapa de HTS, é resultante de experimentos conduzidos à pressão atmosférica e temperaturas entre 300 e 400 ºC, enquanto a segunda, referente à etapa de LTS, é resultante de experimentos conduzidos à pressão atmosférica e temperaturas entre 180 e 300 ºC.

Como informado no item 2.2.1, a etapa de HTS utiliza tipicamente catalisadores de óxido de ferro necessitando, portanto, de altas temperaturas devido à atividade moderada do catalisador, que pode ser percebida pela energia de ativação superior. Já a etapa de LTS deve ser conduzida a temperaturas mais baixas para favorecer o equilíbrio da reação no sentido de consumo do monóxido de carbono. Dessa forma, catalisadores de elevada atividade são necessários, tipicamente à base de óxido de cobre e zinco.

Tabela 5. Parâmetros cinéticos utilizados para a simulação das etapas de *shift*.

Reação	Cat.	Fator pré-exponencial	Energia de ativação (kJ/mol)	Ordem de reação 1ºreagente	Ordem de reação 2ºreagente	Fonte
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	Fe_2O_3	0,27 (mol/(g.s.kPa))	61,7	0,86	0,41	Lei, 2005
$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	CuO	0,0612 (mol/(g.s.kPa))	35,0	0,86	2,05	Mendes *et al.*, 2010

Em seus experimentos, Lei (2005) utilizou 5,0 g de catalisador para uma vazão de aproximadamente 0,6 L/min de CO. Assim, no presente trabalho, para a vazão de aproximadamente 665 L/min de CO que deixaria o reformador seguindo para a etapa de HTS considerando as mesmas condições de temperatura e pressão dos experimentos de Lei (2005), seria necessária uma massa de catalisador de aproximadamente 5,5 kg. Entretanto, para se alcançar a conversão de CO esperada da etapa de HTS (concentração de CO na saída em torno de 3% conforme item 2.2.1), foi necessária a utilização de 6,6 kg de catalisador na simulação.

Já Mendes *et al.* (2010) utilizaram em seus experimentos uma razão massa de catalisador/vazão molar de CO na alimentação igual a 30 g.h/mol. Assim, neste trabalho, para a vazão molar de 0,2 kmol/h de CO que segue do HTS para a etapa de LTS, seria necessária uma massa de catalisador de aproximadamente 6,0 kg. Entretanto, para se alcançar a conversão de CO esperada da etapa de LTS (concentração de CO na saída em torno de 0,3%), foi necessária a utilização de 6,3 kg de catalisador na simulação.

3.1.2.3. Absorção de CO_2

Para simulação da etapa de absorção de CO_2, foi utilizado como ponto de partida o processo simulado por Zhang & Chen (2013) baseado na planta piloto da Universidade de Kaiserslautern na Alemanha, cujas principais especificações são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Especificações da planta de absorção de CO_2 de Kaiserslautern.
Fonte: Zhang & Chen, 2013.

Parâmetro	Valor
Temperatura de operação (ºC)	40
Pressão de operação (atm)	1
Vazão mássica de gás alimentado (kg/h)	30 - 100

Parâmetro	**Valor**
Concentração de CO_2 na alimentação (%v/v)	3 - 14
Concentração da solução aquosa de MEA (%m/m)	30
Vazão de solvente (kg/h)	20 - 350
Altura total do empacotamento na absorvedora (m)	4,25
Diâmetro interno da absorvedora (m)	0,125
Tipo de empacotamento na absorvedora	BX 500
Máxima remoção de CO_2 alcançada (%)	95

Na simulação do presente trabalho, entretanto, tanto a vazão de gás quanto a concentração de CO_2 são maiores que as apresentadas na Tabela 6. A corrente alimentada à absorvedora apresenta vazão de 125,4 kg/h e concentração de dióxido de carbono de 29,8% v/v. Além disso, objetiva-se uma remoção de CO_2 superior a 99%. Dessa forma, utilizando a mesma concentração de MEA em solução aquosa (30%), tanto a vazão de solvente quanto, consequentemente, as dimensões da absorvedora, teriam que ser maiores.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros cinéticos utilizados para as reações direta e reversa de formação de carbamato e bicarbonato apresentadas no item 2.3.2.1. Para as demais reações envolvidas no mecanismo, assim como feito por Zhang & Chen (2013), foram consideradas as constantes de equilíbrio, cujos parâmetros de cálculo através da Eq. (26) são apresentados na Tabela 8.

$$\ln(Keq) = A + B/T + C.\ln(T) + D.T \tag{26}$$

Tabela 7. Parâmetros cinéticos das reações de formação e consumo de carbamato e bicarbonato. Fonte: Zhang & Chen, 2013.

Reação	**Fator pré-exponencial ($kmol/m^3.s$)**	**Energia de ativação (kJ/mol)**
$MEA + CO_2 + H_2O \rightarrow MEACOO^- + H3O^+$	$3{,}02 \times 10^{14}$	41,20
$MEACOO^- + H3O^+ \rightarrow MEA + CO_2 + H_2O$	$5{,}52 \times 10^{23}$	69,05
$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$	$1{,}33 \times 10^{17}$	55,38
$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$	$6{,}63 \times 10^{16}$	107,24

Tabela 8. Parâmetros para o cálculo da constante de equilíbrio das reações de absorção de CO_2.
Fonte: Zhang & Chen, 2013.

Reação	A	B	C	D
$2\ H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$	132,899	-13445,9	-22,4773	0
$CO_2 + 2\ H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$	231,465	-12092,1	-36,7816	0
$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{-2}$	216,05	-12431,7	-35,4819	0
$MEAH^+ + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + MEA$	-3,03833	-7008,36	0	-0,0031348
$MEACOO^- + H_2O \leftrightarrow MEA + HCO_3^-$	1,86999	-3340,79	0	0

Finalmente, um grau de remoção de CO_2 de 99,97% foi alcançado em uma absorvedora de 6,0 m de altura de empacotamento, 0,45 m de diâmetro interno (vide Figura 24) e vazão de solvente de 2000 kg/h.

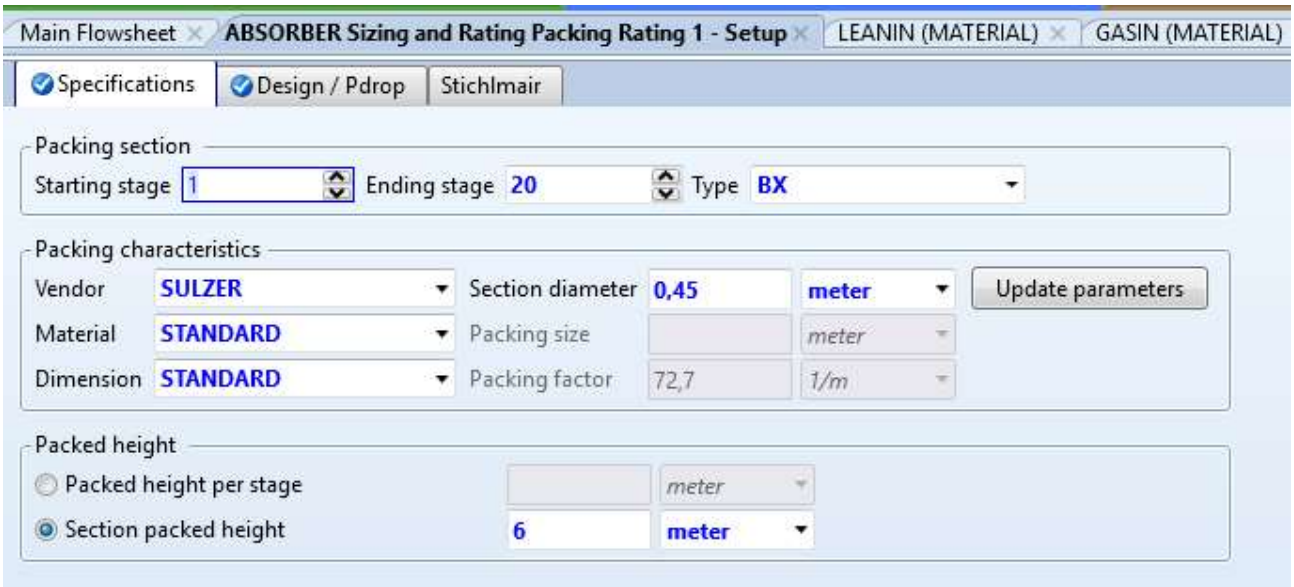

Figura 24. Entrada do tipo de empacotamento e dimensões da absorvedora.

3.1.2.4. Metanação

A Tabela 9 apresenta os parâmetros cinéticos inseridos no PFR utilizado para a simulação da etapa de metanação dos resíduos de CO e CO_2.

Tabela 9. Parâmetros cinéticos utilizados para a simulação da etapa de metanação.

Reação	Cat.	Fator pré-exponencial	Energia de ativação (kJ/mol)	Ordem de reação 1ºreagente	Ordem de reação 2ºreagente	Fonte
$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	Ni	$6{,}32 \times 10^{6}$ (mol/(g.s.atm))	104,5	1,00	3,00	Poggio-Fraccari *et al.*, 2017
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Ni	$27{,}4 \times 10^{3}$ (mol/(g.s.bar))	92,0	0,50	0,50	Lim *et al.*, 2016

Uma vez que a quantidade residual de monóxido de carbono era bem superior à de dióxido, a massa de catalisador a ser inserida no reator foi baseada na proporção adotada por Poggio-Fraccari *et al.* (2017) em seus experimentos. Como os autores utilizaram 0,12 g de catalisador para uma vazão de aproximadamente 12,0 mL/min de CO, a vazão de 112,9 L/min de CO que segue para a etapa de metanação no presente trabalho (nas mesmas condições de temperatura e pressão empregadas pelos autores) necessitaria de uma massa de catalisador de 1,13 kg. Entretanto, ao rodar as simulações, 1,0 kg foi suficiente pra eliminar os traços residuais de CO e CO_2.

CAPÍTULO 4

Resultados & Discussão

4.1. EFEITO DA TEMPERATURA

4.1.1. NA REFORMA A VAPOR

Foi avaliada a influência do aumento da temperatura do reformador entre 400 e 700 °C no processo de conversão do glicerol. A consequência imediata desta elevação da temperatura foi o aumento da conversão do reagente, conforme ilustrado pela Figura 25, o que era esperado devido à característica endotérmica da reação de reforma do glicerol. É importante registrar que, para todas as simulações onde foi estudado o efeito da temperatura, a razão molar água/glicerol foi mantida constante igual a 9, ou seja, três vezes a estequiometria necessária, o que foi apontado por vários autores, como Adhikari *et al*. (2007) e Chen *et al.* (2011), como a proporção mais adequada para o processo, o que também será avaliado adiante.

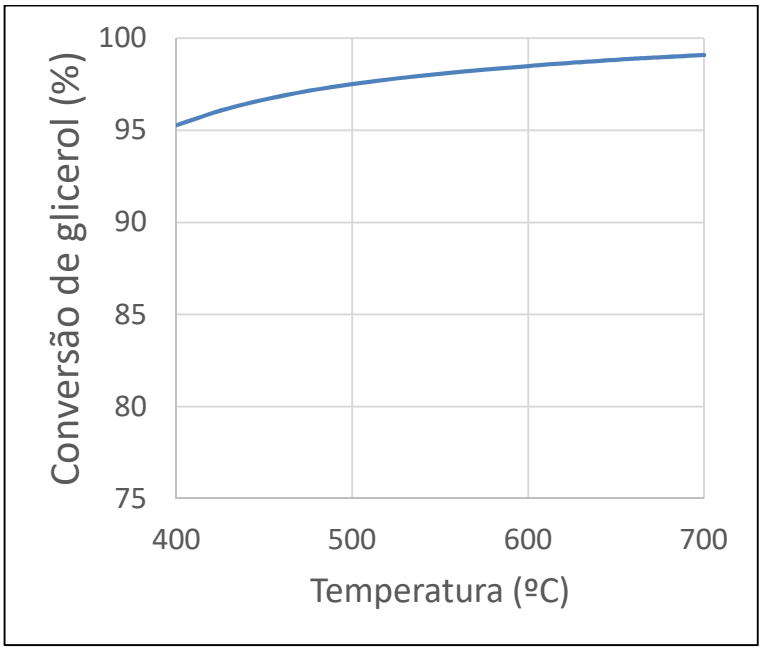

Figura 25. Influência da temperatura do reformador na conversão de glicerol

Pela observação da Figura 25, percebe-se que a temperatura provoca um aumento muito lento na conversão de glicerol, o que poderia indicar que aquela não tem grande influência sobre esta. Entretanto, isso pode ser explicado pelo fato de que altas conversões (de

aproximadamente 95%) já são alcançadas à mais baixa temperatura estudada (400 ºC), o que torna difícil avaliar a influência da temperatura.

Da mesma forma, ao estudar a reforma a vapor de glicerol em catalisadores a base de níquel a temperaturas entre 350 ºC e 700 ºC e pressões entre 1,0 e 4,0 bar, Chen *et al*. (2011) também observaram, tanto através de dados experimentais quanto modelagem teórica, que a conversão de glicerol é uma função fraca da temperatura nestas condições, o que, novamente, pode ser explicado pelo fato de que altas conversões já são alcançadas a baixas temperaturas. Os autores observaram ainda que a conversão de glicerol também é uma função fraca da pressão e vazão de alimentação (tempo de residência), sendo uma função forte apenas da razão água/glicerol. Em seus experimentos, Chen *et al*. (2011) empregaram 1,7 kg de catalisador para vazões entre 2,5 e 7,5 Std L/min e razão molar água/glicerol entre 4 e 12, alcançando conversões de quase 100%, tanto experimentalmente quanto através de modelagem termodiâmica, para toda a faixa de temperatura estudada, conforme apresentado anteriormente na Figura 7.

Inclusive, os resultados apresentados por Rossi *et al*. (2009) indicam que a conversão do glicerol se aproxima do equilíbrio termodinâmico quando empregados catalisadores como níquel, ródio e rutênio. Os autores chegaram a essa conclusão após realizarem simulações através de modelos baseados na minimização da energia livre de Gibbs comparando os resultados obtidos com aqueles obtidos por Adhikari *et al*. (2007), que também alcançaram conversões próximas da total para toda a faixa de temperatura estudada. As simulações realizadas por Rossi *et al*. (2009) foram conduzidas a temperaturas entre 300 ºC e 700 ºC, pressão atmosférica e razão molar água/glicerol entre 1 e 9.

O mesmo foi observado por Vaidya & Rodrigues (2009) e Yang *et al.* (2011), cujos resultados apontaram conversões que se aproximavam de 100% para toda a faixa de temperatura estudada.

Por sua vez, Go *et al*. (2015) reportaram uma conversão de apenas 27,53% a 350 ºC que, entretanto, chegava a 94,06% ainda a 450 ºC continuando a subir lentamente com o aumento de temperatura e atingindo conversão quase total a 650 ºC. Esses resultados, com exceção do teste a 350 ºC, também se assemelham bastante aos resultados obtidos no presente trabalho indicando que a temperatura talvez tenha de fato fraca influência na conversão de glicerol na faixa estudada e, possivelmente, uma influência maior a temperaturas menores. Em seus experimentos, Go *et al*. (2015) empregaram catalisadores a base de níquel e pressões de 1 bar a 8 bar.

Por último, Sundari & Vaidya (2012) reportaram, através de dados experimentais,

conversões de aproximadamente 80% a 450 ºC subindo para quase 90% a 500 ºC. Nesse caso, o fato de não terem sido alcançadas conversões mais próximas de 100% é explicado pela menor quantidade de catalisador (rutênio) empregada, uma vez que o objetivo do experimento era determinar a cinética da reação. As condições reacionais utilizadas pelos autores foram de temperaturas entre 350 ºC e 500 ºC, pressão atmosférica, razão (massa de catalisador)/(vazão molar de glicerol na alimentação) entre 0,4 g.h/mol e 1,98 g.h/mol e razão molar água/glicerol igual a 9.

Já com relação aos produtos, na Figura 26 é apresentado o perfil de composições em base seca na saída do reformador em função da sua temperatura. Como esperado uma vez que a conversão de glicerol foi maior, o aumento da temperatura provoca também maior rendimento em hidrogênio, cuja porcentagem molar se estabiliza em aproximadamente 66,5% acima dos 625 ºC. Observa-se também que a quantidade de monóxido de carbono aumenta, enquanto as porcentagens de dióxido e metano diminuem, assim como o carbono (coque), que atinje um máximo de 0,72% a 450 ºC, diminuindo, em seguida, por toda a faixa restante de temperatura, sendo que sua formação já é praticamente inibida acima de 600 ºC.

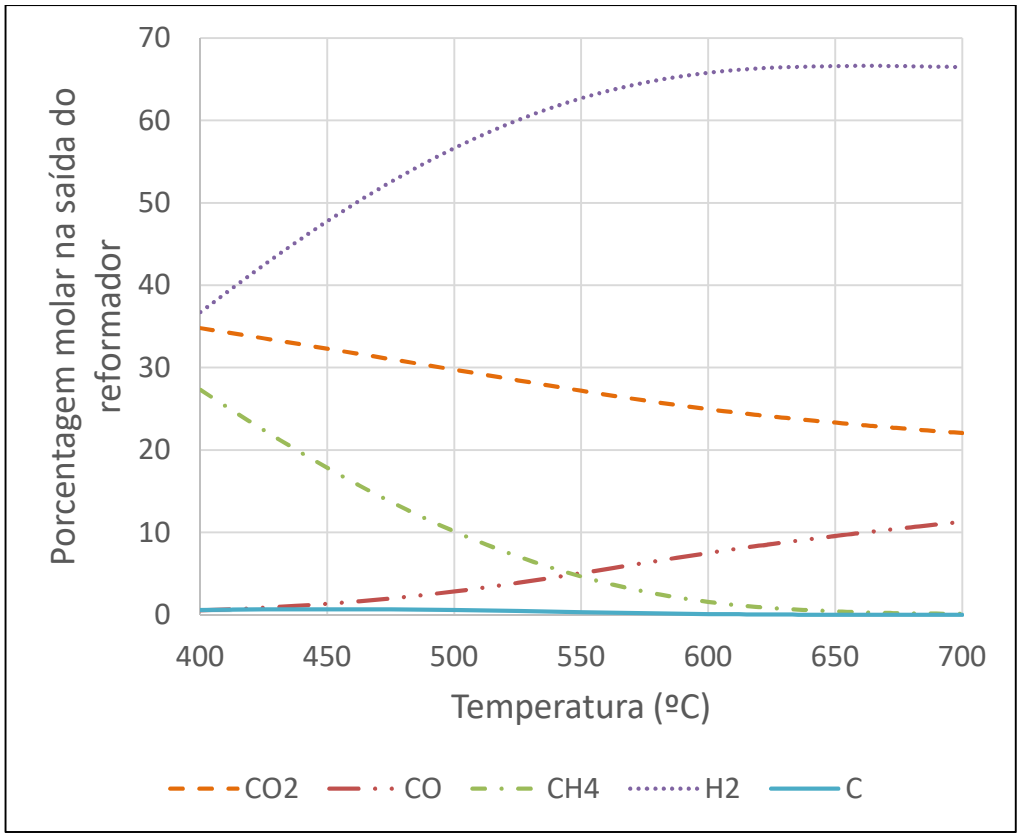

Figura 26. Perfil de composições na saída do reformador em função de sua temperatura.

O aumento da seletividade em CO em detrimento da de CO_2 provocado pela elevação de temperatura é explicado pela exotermicidade da reação de *shift*. Assim, enquanto baixas temperaturas favorecem o consumo de monóxido de carbono e consequente produção do dióxido, altas temperaturas favorecem a reação reversa. De fato, Wang *et al*. (2008) relataram observar praticamente nenhuma formação de CO a temperaturas abaixo de 427 ºC. Em suas análises termodiâmicas, os autores empregaram temperaturas entre 300 ºC e 900 ºC, pressões entre 1 atm e 50 atm e razão molar água/glicerol entre 1 e 12.

O perfil apresentado na Figura 26 segue comportamento semelhante ao reportado por Chen *et al*. (2011), conforme apresentado anteriormente na Figura 8, e semelhante até mesmo ao reportado por Rossi *et al.* (2009) para a reforma a vapor do etanol, vide Figura 9.

É interessante observar, assim como observado por Chen *et al*. (2011), que, embora a conversão de glicerol não sofra grande influência da temperatura, a produção de hidrogênio é consideravelmente afetada por esta. Enquanto o aumento de temperatura ao longo da faixa estudada provocou uma conversão adicional de apenas 0,033 kmol/h de glicerol, a quantidade de hidrogênio obtido aumentou em 3,689 kmol/h, muito além do esperado mesmo considerando a estequiometria da reação de 7 moles de H_2 por mol de glicerol.

De acordo com Chen *et al*. (2011), isso se deve ao fato de que o mecanismo da degradação do glicerol, através de desidrogenações, pode gerar não somente hidrogênio e óxidos de carbono, mas também metano. Portanto, seria necessária a utilização de altas temperaturas e de um catalisador que também apresentasse elevada atividade em reformar o metano, para que fosse possível obter alto rendimento em hidrogênio. Os autores chegam a afirmar que o processo de reforma de glicerol é também um processo de reforma de metano.

Entretanto, de acordo com outros autores, como Cheng *et al*. (2010) ou Sundari & Vaidya (2012), o mecanismo da reação de reforma do glicerol não permite formação de metano, que, nesse caso, seria produzido por reações como a metanação do CO e CO_2, favorecida a baixas temperaturas (enquanto a reforma do CH_4 é favorecida a altas temperaturas).

De qualquer forma, os resultados são semelhantes. Altas concentrações de metano são obtidas a baixas temperaturas de reforma e, portanto, embora uma elevada conversão do glicerol já seja observada nessas condições, temperaturas ainda maiores devem ser empregadas para favorecer a reforma do CH_4 produzido e, assim, permitir um rendimento em hidrogênio mais próximo do teórico. De fato, conforme relatado por Rossi *et al*. (2009) e Yang *et al*. (2011), por exemplo, a seletividade para o metano diminui com o aumento da temperatura, sendo insignificante para temperaturas acima dos 700 ºC.

Entretanto, assim como reportado por Freitas & Guirardello (2014), um aumento excessivo de temperatura não é recomendado, pois, além do maior gasto energético, não são observados ganhos em hidrogênio. De acordo com os autores, isso se deve à reação de *shift* reversa, que é favorecida por temperaturas elevadas. As condições empregadas em suas análises termodinâmicas foram de temperaturas entre 500 ºC e 1000 ºC, pressões entre 1 e 20 bar e razão molar água/glicerol igual a 3.

Go *et al*. (2015), por exemplo, relataram um aumento na seletividade para o hidrogênio à medida que a temperatura é elevada ao longo da faixa de 350 ºC a 550 ºC, porém a partir de 650 ºC já não é mais observada nenhuma melhora na seletividade para o H_2. Chen *et al.* (2011) reportaram, inclusive, uma queda na produção de hidrogênio para temperaturas muito superiores a 600 ºC devido à reação de *shift* reversa, enquanto Adhikari *et al.* (2007) observaram o mesmo para temperaturas superiores a 700 ºC.

No presente trabalho, esse comportamento foi observado ao elevar a temperatura de 650 ºC para 700 ºC, gerando uma queda na produção de hidrogênio de 5,159 kmol/h para 5,136 kmol/h. No entanto, empregar uma temperatura de 700 ºC ainda se justifica pelo menor resíduo de metano e, principalmente, pela maior quantidade de CO gerada, cuja conversão nas etapas posteriores de *shift* resultará em um rendimento ainda maior em hidrogênio: 5,989 kmol/h de H_2 na saída do LTS com temperatura do reformador de 700 ºC contra 5,905 kmol/h de H_2 na saída do LTS com temperatura do reformador de 650 ºC. Esse comportamento será melhor explicado no item seguinte.

Com relação ao coqueamento e consequente desativação do catalisador, os resultados mostram que temperaturas elevadas são capazes de inibir a formação de carbono, o que é consistente com os comportamentos reportados por diversos autores, como Adhikari *et al*. (2007) e Freitas & Guirardello (2014), e pode ser explicado pelo fato de que a reação de gaseificação do carbono com água é altamente endotérmica. No presente trabalho, essa inibição foi observada a partir de 600 ºC para uma razão molar água/glicerol igual a 9. De fato, Freitas & Guirardello (2014) observaram em suas simulações depósitos de carbono apenas a baixas frações molares de água e temperaturas inferiores a 600 ºC.

Adhikari *et al*. (2007) também comprovaram que a formação de coque diminui com o aumento da temperatura. Inclusive, os autores observaram que a formação de carbono é termodinamicamente inibida em qualquer razão molar água/glicerol estudada (1 a 9) para temperaturas acima de 727 ºC. Adicionalmente, ao aumentarem essa razão de 1 para 3, eles observaram que o coqueamento já passa a ser inibido a temperaturas menores (527 ºC), como pode ser comprovado pela Figura 10 apresentada anteriormente.

4.1.2. NAS ETAPAS DE *SHIFT*

A Figura 27 e a Figura 28 apresentam o perfil de composição de gases na saída do *shift* de alta temperatura e na do de baixa temperatura, respectivamente, em função da variação de temperatura do reformador. Nessas simulações, a temperatura do HTS foi mantida constante a 375 ºC, enquanto a do LTS foi de 225 ºC, cujo motivo será explicado mais adiante.

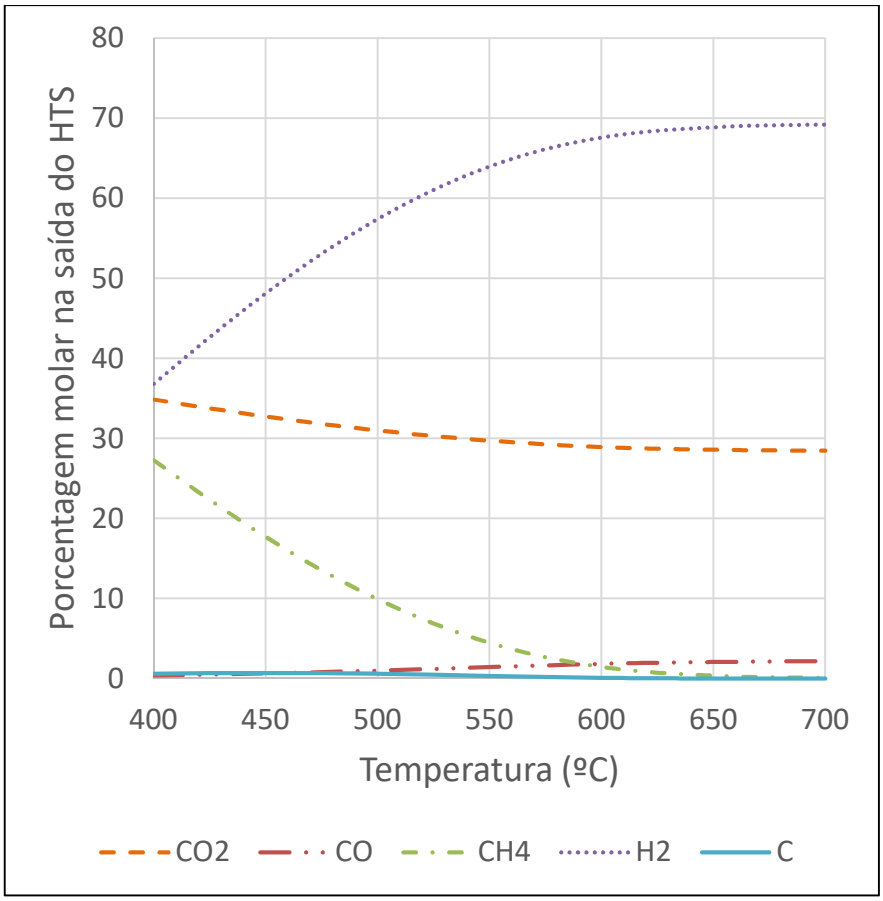

Figura 27. Perfil de composições na saída do HTS em função da temperatura do reformador.

Como a única reação simulada nessas etapas foi a própria reação de *shift*, obviamente nenhuma diferença é observada em relação à Figura 26 no que se refere aos perfis das concentrações de metano e coque. Por outro lado, pode ser vizualizada uma suavização nas curvas do dióxido de carbono e do monóxido, enquanto a curva do hidrogênio prolonga-se assintoticamente, aproximando-se cada vez mais dos 70% a 700 ºC. Enquanto a concentração de CO aumenta significativamente com o aumento de temperatura no reformador, esse efeito

é reduzido na saída das etapas de *shift* pois esta reação consome o monóxido, o que explica a suavização de sua curva. Da mesma forma, enquanto a concentração de CO_2 diminui significativamente com o aumento de temperatura no reformador, esse efeito também é reduzido na saída das etapas de *shift*, pois esta reação produz o dióxido.

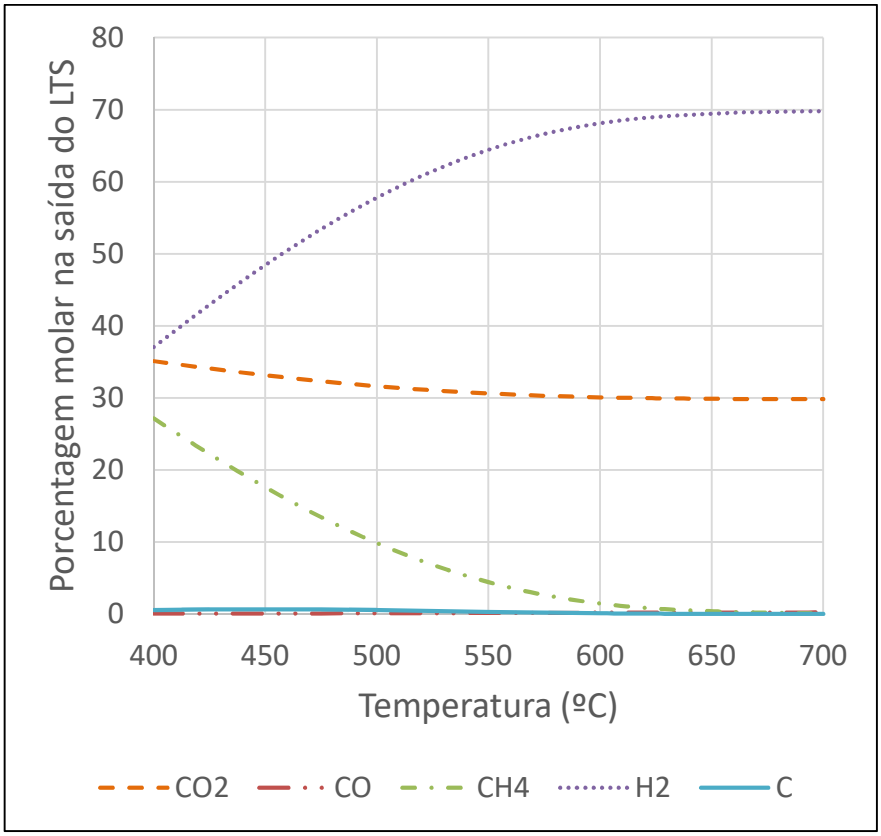

Figura 28. Perfil de composições na saída do LTS em função da temperatura do reformador.

É interessante observar também que, ao contrário da etapa de reforma, onde a quantidade de hidrogênio diminuía ao se aproximar dos 700 ºC (de 5,159 kmol/h a 650 ºC para 5,136 kmol/h a 700 ºC), o mesmo não ocorre para as etapas de *shift*, onde a quantidade de H_2 continua aumentando com o aumento da temperatura do reformador. Na saída do HTS, a quantidade de hidrogênio aumenta de 5,750 kmol/h a 650 ºC no reformador para 5,826 kmol/h a 700 ºC, enquanto no LTS essa quantidade aumenta de 5,905 kmol/h a 650 ºC no reformador para 5,989 kmol/h a 700 ºC.

Isso pode ser explicado pelo fato de que o aumento de temperatura favorece a reforma de quantidades adicionais de metano e glicerol, gerando mais H_2 e CO, porém favorece ao mesmo tempo e em maior intensidade a reação de *shift* reversa consumindo H_2 e CO_2 para gerar CO e H_2O. Dessa forma, a quantidade de hidrogênio no reformador chega a diminuir a

temperaturas muito elevadas, assim como reportado por Chen *et al.* (2011), enquanto a quantidade de CO só aumenta. Entretanto, a produção real de hidrogênio no reformador não foi menor, ele apenas foi convertido à água pelo *shift* reverso favorecido a altas temperaturas, o que será desfeito nas etapas de HTS e LTS. Nessas etapas, inclusive, e neste ponto está a diferença, a quantidade adicional de monóxido retirada (da reforma) do metano e do glicerol com o aumento de temperatura irá reagir com a água para gerar ainda mais hidrogênio, o que explica o porquê de a quantidade de H_2 na saída do *shift* ser maior para uma temperatura de 700 ºC no reformador, embora a quantidade de hidrogênio no reformador seja maior a 650 ºC.

Dessa forma, como dito anteriormente, ainda é mais vantajoso empregar temperaturas mais elevadas no reformador, pois, embora a quantidade produzida de hidrogênio no reformador seja ligeiramente menor a 700 ºC do que a 650 ºC, isso é apenas um efeito da reação de *shift* reversa que será desfeito no HTS e no LTS. Caso fosse empregada uma temperatura menor, menos CO seria obtido do glicerol e do metano, gerando quantidades inferiores de H_2 nas etapas de *shift*.

É por esse motivo que também é importante realizar uma análise da influência dos parâmetros de determinada etapa nas etapas seguintes. Caso a reforma tivesse sido analisada de maneira isolada das etapas de *shift*, poder-se-ia chegar à conclusão de que uma temperatura não tão elevada na reforma seria a de maior produção de hidrogênio no processo como um todo, assim como reportado por Freitas & Guirardello (2014) e Chen *et al.* (2011), por exemplo, o que não foi observado neste trabalho.

Também foi estudado o efeito da variação de temperatura nas próprias etapas de *shift*, e não somente no reformador. A Figura 29 e a Figura 30 apresentam, respectivamente, as porcentagens molares de monóxido de carbono na saída do *shift* de alta temperatura e na saída do *shift* de baixa temperatura, em função de suas respectivas temperaturas.

A temperatura do HTS foi variada entre 300 ºC e 450 ºC e a do LTS entre 200 ºC e 300 ºC, enquanto a temperatura do reformador foi mantida constante a 675 ºC. A temperatura do HTS também foi mantida constante (a 375ºC), quando variada a temperatura do LTS.

Para ambos os casos, é possível observar que há um ponto de mínimo da quantidade residual de CO nas saídas de cada etapa, que é o ponto desejado, onde a conversão de monóxido foi máxima e, consequentemente, a produção de hidrogênio pela reação de *shift* também. Esse mínimo ocorre porque o aumento de temperatura inicialmente gera um ganho cinético que aumenta a conversão do CO, enquanto um aumento prolongado da temperatura passa a afetar em maior escala o equilíbrio da reação de *shift*, que é exotérmica, favorecendo sua reação reversa, de consumo de CO_2 e H_2 para geração de CO e H_2O.

Para o HTS, a menor concentração de CO foi de 2,19% a 375 ºC, enquanto, para o LTS, foi de 0,26% a 225 ºC. Portanto, essas foram as temperaturas consideradas como as ideais para as respectivas etapas.

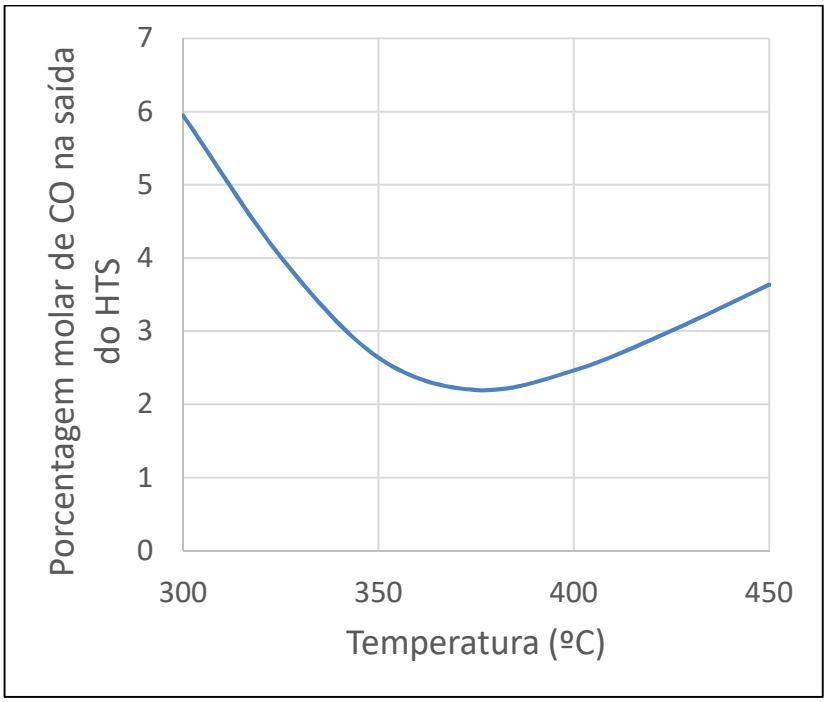

Figura 29. Porcentagem de CO na saída do HTS em função de sua temperatura

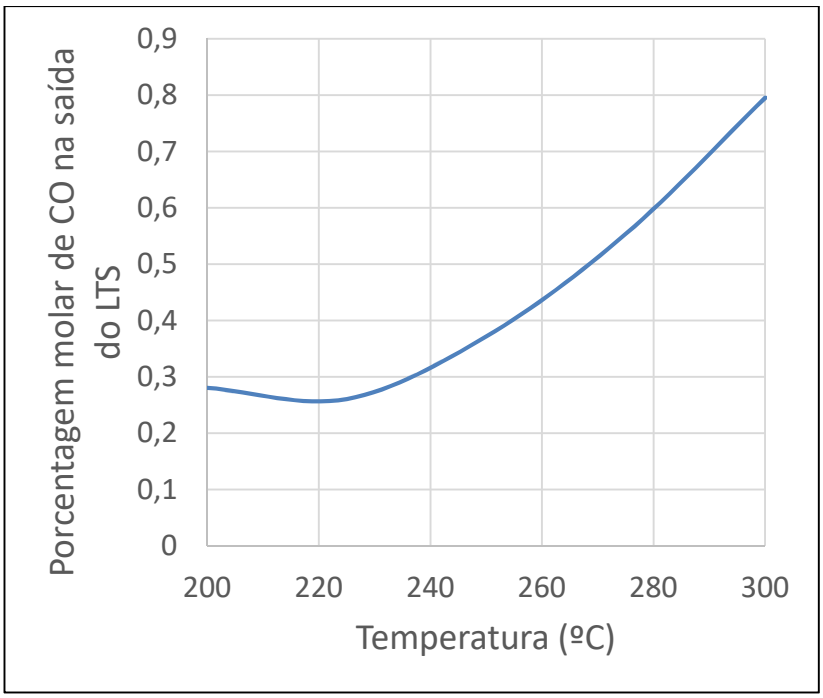

Figura 30. Porcentagem de CO na saída do LTS em função de sua temperatura

4.2. EFEITO DA RAZÃO ÁGUA/GLICEROL

4.2.1. NA REFORMA A VAPOR

Para a análise da influência da razão molar água/glicerol, a temperatura do reformador foi mantida constante em 675 ºC, enquanto a temperatura do HTS foi mantida a 375 ºC e a do LTS a 225 ºC.

Ao contrário da temperatura, o aumento da razão molar água/glicerol favorece todas as reações desejadas no processo: reforma do glicerol, reforma do metano, reação de *shift*, gaseificação do carbono (coque) e inibição das reações de metanação. Dessa forma, não foi necessário verificar a ocorrência de interligações entre os comportamentos observados nos perfis de composição de todos os produtos, como foi no caso da reforma, onde o aumento da temperatura acima de 650 ºC provocou uma redução na quantidade de hidrogênio, embora a conversão de glicerol e metano tivessem aumentado. Assim, foi suficiente avaliar até qual razão molar água/glicerol são observados ganhos significativos em hidrogênio e redução dos resíduos de CO, metano e coque.

A Figura 31 apresenta a conversão de glicerol e a porcentagem molar de hidrogênio na saída do reformador em função da razão molar água/glicerol, enquanto a Figura 32 apresenta as quantidades residuais de metano e carbono na saída do reformador.

Pela observação dos gráficos, percebe-se que o aumento inicial da razão molar água/glicerol de 3 para 6 é o que produz maiores variações relativas nos parâmetros estudados, enquanto aumentos consecutivos para 9 e 12 geram variações cada vez menos significativas.

No caso da conversão de glicerol, inclusive, não foi observada qualquer melhora quando do aumento da razão de água/glicerol de 9 para 12, ao passo que a produção de hidrogênio ainda aumentou ligeiramente. Isso indica que a adição de água, embora não contribua mais para a reforma do glicerol, ainda contribui para a reforma do metano (o que pode ser observado pela redução de sua quantidade apresentada na Figura 32) e para a reação de *shift*.

De fato, a concentração de CO diminui ao longo de toda a faixa de razão água/glicerol estudada à medida que a concentração de CO_2 aumenta, o que já era esperado devido à própria estequiometria da reação de *shift* e foi reportado também por Adhikari *et al.* (2007) e Wang *et al.* (2008). O mesmo perfil de comportamento, inclusive para o hidrogênio e metano, é relatado por Liu *et al.* (2013), conforme já apresentado na Figura 14.

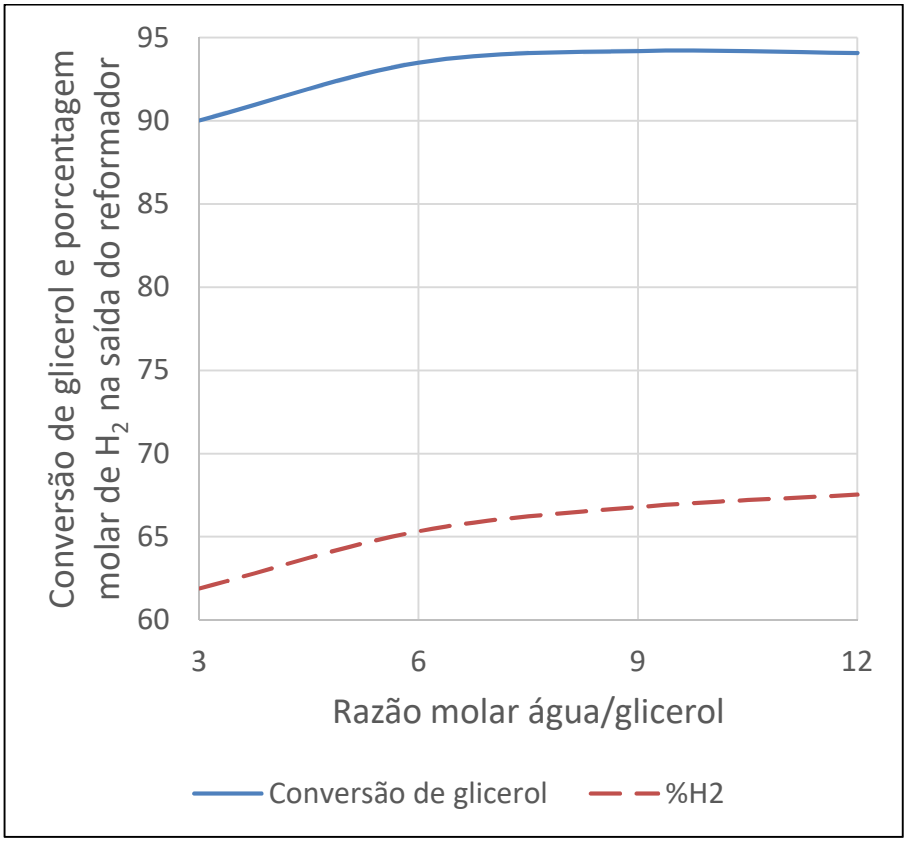

Figura 31. Conversão de glicerol e porcentagem de H_2 na saída do reformador em função da razão água/glicerol

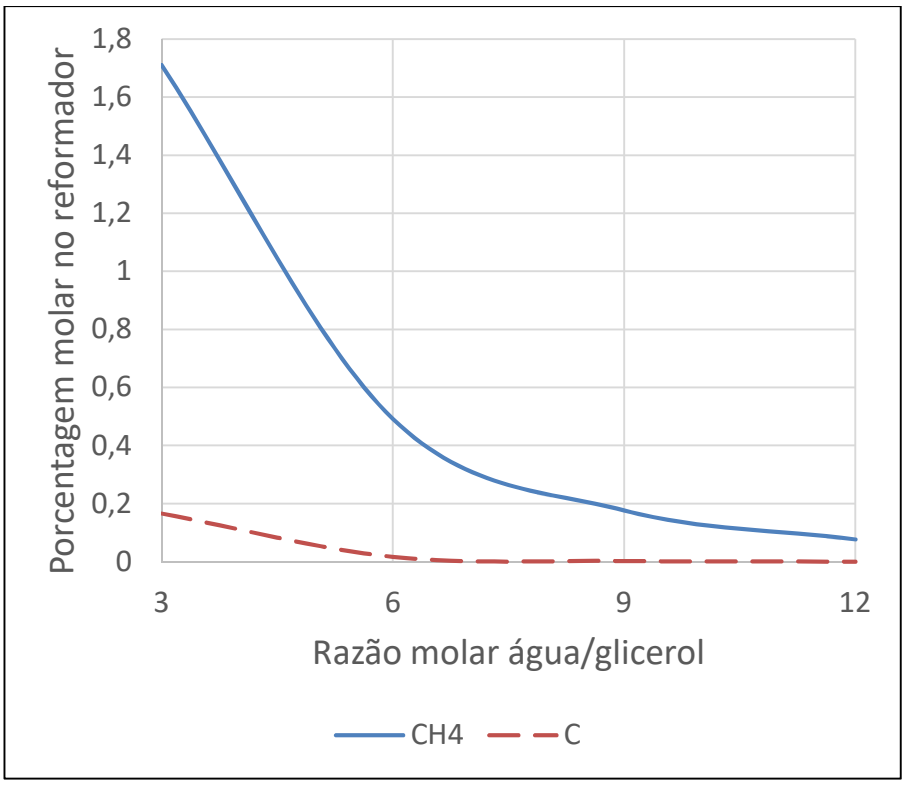

Figura 32. Porcentagem de metano na saída do reformador e de carbono retido no reformador em função da razão água/glicerol

É interessante observar também que o coqueamento já é praticamente inibido a uma razão molar água/glicerol igual a 6, o que se aproxima dos resultados obtidos por Adhikari *et al.* (2007) bem como Wang *et al.* (2008), que reportaram não observar formação de carbono em suas simulações em qualquer temperatura, para razões molares água/glicerol superiores a 6 e 5, respectivamente, conforme anteriormente apresentado nas Figura 12 e Figura 13.

4.2.2. NAS ETAPAS DE *SHIFT*

Nas etapas de *shift*, o efeito, já esperado, do aumento da razão molar água/glicerol é apenas de aumentar a conversão do monóxido de carbono resultando em menores quantidades residuais desse componente na saída do HTS e do LTS, conforme apresentado na Figura 33, e maior geração de hidrogênio e CO_2.

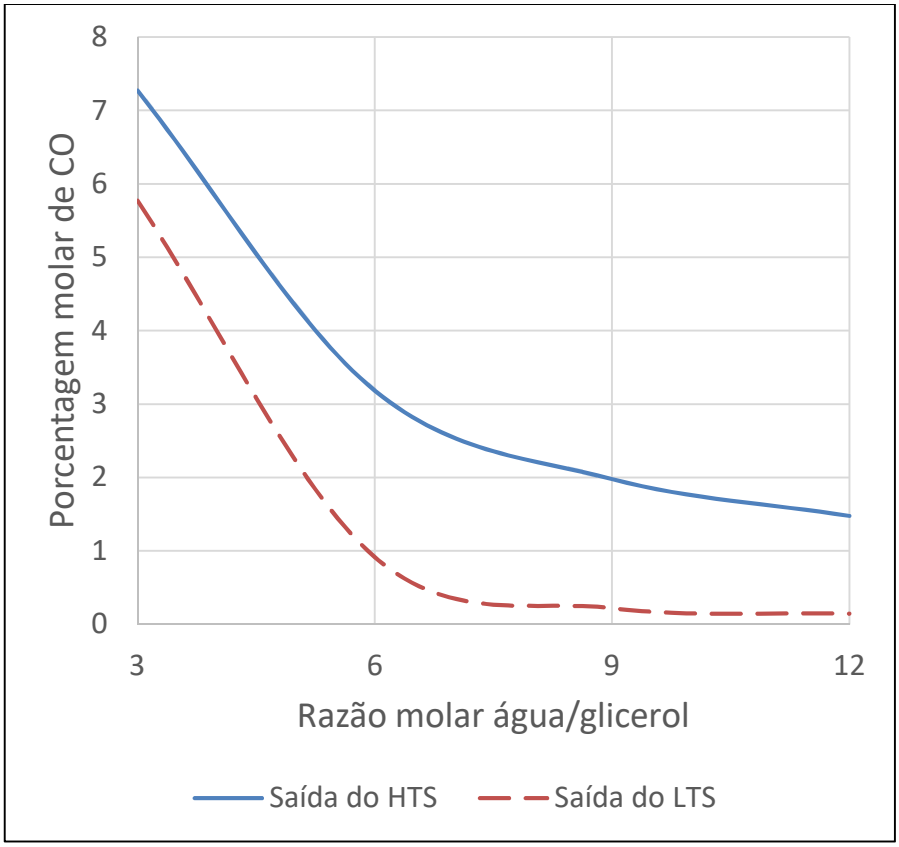

Figura 33. Porcentagem de CO nas saídas do HTS e LTS em função da razão água/glicerol

Novamente, percebe-se que um aumento da razão água/glicerol de 3 para 6 é o que produz maior variação na conversão do CO, enquanto aumentos consecutivos geram ganhos cada vez menos significativos. Inclusive, quando da elevação dessa razão de 9 para 12, o

acréscimo observado na conversão de CO, e consequentemente na produção de hidrogênio, é praticamente imperceptível.

De fato, a elevação da razão molar água/glicerol de 9 para 12, ao final da reforma e das etapas de *shift*, gera um aumento da quantidade de hidrogênio produzido de apenas 0,35% (de 5,68 kmol/h para 5,70 kmol/h), além de que o coqueamento já é completamente inibido a uma razão igual a 9, conforme Figura 32.

Por esses motivos, e considerando também que o aumento do excesso de água representa custos fixos (devido a equipamentos maiores) e variáveis (de reagentes e energia) cada vez maiores, a razão molar água/glicerol de 9 foi considerada a mais indicada para o processo, o que é corroborado pelos autores Adhikari *et al.* (2007), Wang *et al.* (2008) e Chen *et al.* (2011).

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE PSA E ABSORÇÃO DE CO_2

Os Processos A e P partiram da mesma alimentação de glicerol, de vazão molar 0,869 kmol/h, a qual, considerando a estequiometria da reação de 7 moles de hidrogênio gerados por mol de glicerol, apresenta um rendimento teórico de 6,083 kmol/h de H_2, enquanto autores como Wang *et al.* (2008) obtiveram em suas simulações um máximo de 6,2 moles de hidrogênio por mol de glicerol, o que resultaria em uma vazão de 5,388 kmol/h de H_2.

Wang *et al.* (2008) propuseram como condições ótimas para a reforma temperaturas entre 650 e 700 ºC, pressão atmosférica e razão molar água/glicerol entre 9 e 12, condições semelhantes às encontradas como ideais no presente trabalho: temperaturas de 700 ºC no reformador, 375 ºC no *shift* de alta temperatura, 225 ºC no *shift* de baixa temperatura e razão molar água/glicerol igual a 9.

O Processo A produziu uma corrente final com vazões molares de 5,918 kmol/h de H_2 e 0,031 kmol/h de CH_4, resultando em uma pureza de 99,479% e rendimento global em hidrogênio de 97,3%.

Já o Processo P produziu uma corrente final com vazões molares de 5,011 kmol/h de H_2 e traços de CO, CO_2 e CH_4 que totalizavam 0,00005 kmol/h, resultando em uma pureza de 99,999% e rendimento global em hidrogênio de 82,4%.

Como esperado, o Processo A apresentou um rendimento em hidrogênio superior ao Processo P devido, não somente à etapa adicional de *shift* de baixa temperatura, mas, principalmente, devido à menor recuperação de H_2 da unidade PSA (86,0%) quando

comparada com a aborção de CO_2, onde quase nenhum hidrogênio é arrastado pela MEA.

O processo A, inclusive, apresentou um rendimento (de 6,8 moles de H_2/glicerol contra 5,8 do processo P) que se aproxima muito mais do máximo estequiométrico (7 moles de H_2/glicerol) do que o rendimento reportado por Wang *et al.* (2008) (6,2 moles de H_2/glicerol). Entretanto, isso pode ser explicado pelo fato de que os autores não simularam as etapas de *shift*, uma vez que a grande maioria se concentra apenas na etapa de reforma.

Com relação à pureza, o valor de 99,479% atingido pelo processo A foi superior ao reportado na literatura por Lindsay *et al.* (2009), por exemplo, que é de 95 a 97% para processos de produção de hidrogênio por reforma a vapor de gás natural com purificação através da absorção de CO_2. Por outro lado, Rydén (2006) também reportou uma pureza da corrente de hidrogênio superior a 99%. A pureza superior alcançada no presente trabalho foi devido a uma maior remoção de CO_2 atingida na etapa de absorção: 99,9% de remoção de CO_2 contra 90 a 99,5% reportados por Lafer (2011) e 87 a 93% reportados por Zhang & Chen (2013).

De qualquer forma, a pureza do produto final obtido pelo Processo P (99,999% conforme descrito por Luberti (2015) para o processo *Polybed* da *Union Carbide Corporation*) ainda foi muito superior ao processo A. A análise de qual deles seria mais vantajoso economicamente será realizada no item seguinte.

4.3.1. COMPARAÇÃO ECONÔMICA

Como informado no item 3.1.1, o ASPEN PLUS V8.2 não é capaz de simular PSA. A unidade de PSA foi representada por um equipamento convencional de separação, considerando um simples balanço de massa empregando os dados de recuperação de hidrogênio e pureza do processo *Polybed* da *Union Carbide Corporation* descrito por Luberti (2015). Dessa forma, não foi possível dimensionar a unidade PSA com o simulador utilizado e, consequentemente, comparar os dois processos em termos de custos de capital. Embora as demais etapas (tratamento da glicerina bruta, reforma e HTS) tenham sido dimensionadas com sucesso, também não faria sentido compará-las pois são idênticas. Assim, optou-se por realizar a comparação entre os dois processos considerando apenas os custos diretos de produção, ou seja, de matéria prima e utilidades.

A Tabela 10 apresenta os gastos de utilidades do Processo P aplicando-se o grau de integração energética apontado pelo ASPEN PLUS V8.2. Para o cálculo do consumo energético, o *software* considera simplesmente o calor (ou trabalho, no caso de compressores)

necessário para fornecer o aumento de temperatura especificado nos trocadores, por exemplo. No caso dos reatores, ele também contempla o calor necessário para impedir a queda da temperatura reacional devido à endotermicidade das reações. Entretanto, o programa não considera demais gastos como energia consumida pela instrumentação, por exemplo.

O gasto energético da unidade PSA, separadamente, foi estimado empregando a relação de 46,82 kW.h/ton de CO_2 removido reportada por Vetukuri *et al.* (2010) para um processo conduzido em condições da alimentação da unidade PSA (corrente rica em H_2 e CO_2 com pequenas quantidades de CO e CH_4, temperatura de 37 ºC e pressão de 7 bar) semelhantes às do presente trabalho. Como apenas as pressões não são próximas, foi incluída no cálculo também a energia necessária para pressurizar a corrente do Processo P até 7 bar.

Tabela 10. Consumo energético do processo com purificação por PSA.

Equipamento	Descrição	Consumo Energético (cal/s)
VAC-EVAP	Evaporador a Vácuo	6407
HEATER1	Trocador	3171
HEATER2	Trocador	29720
HEATER3	Trocador	9517
HEATER4	Trocador	678
MIXER	Misturador	0
REFOR-01	Reformador	6846
REFOR-02	Reformador	2673
REFOR-03	Reformador	1051
REFOR-04	Reformador	416
REFOR-05	Reformador	166
COOLER	Trocador	10960
HTS	Reator Tubular	1750
CONDENS	Condensador	28010
-	Subtotal	101366
-	Integração Energética (%)	74
-	Subtotal	26385
COMPRESS	Compressor	1376
PSAUNIT	Unidade PSA	6245
-	Total	34006

A Tabela 11 apresenta os gastos correspondentes para o Processo A considerando também a etapa de regeneração do solvente.

Tabela 11. Consumo energético do processo com purificação por absorção de CO_2.

Equipamento	Descrição	Consumo Energético (cal/s)
VAC-EVAP	Evaporador a Vácuo	6407
HEATER1	Trocador	3171
HEATER2	Trocador	29720
HEATER3	Trocador	9517
HEATER4	Trocador	694
HEATER5	Trocador	3623
MIXER	Misturador	0
REFOR-01	Reformador	6846
REFOR-02	Reformador	2673
REFOR-03	Reformador	1051
REFOR-04	Reformador	416
REFOR-05	Reformador	166
COOLER1	Trocador	10960
COOLER2	Trocador	4839
HTS	Reator Tubular	1750
LTS	Reator Tubular	430
CONDENS1	Condensador	22700
CONDENS2	Condensador	3841
METHNTOR	Reator Tubular	335
-	Subtotal	109139
-	Integração Energética (%)	73
-	Subtotal	30013
COMPRESS	Compressor	1376
CO2UNIT	Unidade de Absorção de CO_2	78538
-	Total	108551

Finalmente, a Tabela 12 apresenta o cálculo dos custos de produção do hidrogênio aplicando o preço de mercado sobre as quantidades consumidas de matéria prima e energia, somando-os e dividindo-os pela vazão mássica de H_2 produzido.

Tabela 12. Cálculo do custo de produção do hidrogênio

	Vazão (kg/h - MW)	Preço (R$/kg - R$/(MW.h))	Custo (R$/h)	Custo do H_2 (R$/kg)
Glicerol bruto consumido	100,000	0,870[a]	86,994	-
Água consumida	134,034	0,011[b]	1,512	-
Energia consumida (abs CO_2)	0,454	127,000[c]	57,680	-
Hidrogênio produzido (abs CO_2)	11,836	-	146,186	**12,35**
Energia consumida (PSA)	0,142	127,000	18,070	-
Hidrogênio produzido (PSA)	10,100	-	106,576	**10,55**

[a]Fonte: Aliceweb, 2018.

[b]Fonte: CAESB, 2018.

[c]Fonte: CCEE, 2018.

É possível observar que, mesmo apresentando menor rendimento em hidrogênio devido à sua recuperação na purificação, o Processo P foi capaz de produzir H_2 a um custo de matéria prima e utilidades quase 20% inferior ao do Processo A. É importante registrar que essa é apenas uma estimativa superficial que não contempla os custos de capital (com equipamentos e instalação) e custos de operação, manutenção e distribuição, não podendo, portanto, ser comparada com o preço de mercado do hidrogênio, que gira em torno de R$ 290,00/kg (Fonte: Aliceweb, 2018).

A purificação através de PSA, conforme visto anteriormente, leva também a uma pureza superior (99,999% contra 99,479% do Processo A), o que resultará em maior valor agregado para a venda do produto.

CAPÍTULO 5

Conclusões & Recomendações

No presente trabalho foi proposto e simulado um processo de reforma a vapor de glicerol para obtenção de hidrogênio partindo diretamente da glicerina bruta oriunda das plantas de biodiesel e chegando até o hidrogênio de alta pureza resultante dos processos de adsorção em peneiras moleculares (PSA) ou absorção de CO_2 seguido de metanação, que também foram avaliados em relação ao seu custo/benefício de matérias primas e utilidades.

Foram analisados os efeitos da variação da razão molar água/glicerol entre 3 (estequiométrica) e 12 e tambémos efeitos da variação da temperatura: do reformador na faixa de 400 ºC a 700 ºC, do *shift* de alta temperatura entre 300 ºC e 450 ºC e do *shift* de baixa temperatura entre 200 ºC e 300 ºC. Observou-se que são desejáveis altas temperaturas no reformador (devido à maior conversão de glicerol e metano) e também elevadas razões molares água/glicerol ao longo do processo, enquanto nas etapas de *shift* temperaturas moderadas dentro da faixa estudada são as mais indicadas (de modo a favorecer a cinética sem deslocar o equilíbrio da reação no sentido reverso).

Na etapa de reforma recomenda-se empregar a mais alta temperatura estudada, 700 ºC, não somente pela maior conversão de glicerol e pela inibição do coqueamento do catalisador, mas também pela maior conversão de metano, que se acumularia, caso contrário, devido às reações de metanação de CO e CO_2 favorecidas a baixas temperaturas "retendo" hidrogênio que poderia ser extraído.

Embora uma ligeira queda na concentração de hidrogênio na saída do reformador tenha sido observada para temperaturas superiores a 650 ºC na reforma, isso é apenas um efeito da reação de *shift* reversa favorecida a altas temperaturas que será compensado nas etapas dedicadas ao *shift* em si. De fato, a concentração de H_2 na saída do *shift* é maior para 700 ºC no reformador do que 650 ºC e, por isso, a recomendação pela temperatura de 700 ºC se mantém.

Como proposta de trabalhos futuros sugere-se, inclusive, avaliar temperaturas ainda maiores na reforma e verificar, de fato, se o custo energético é compensado pelo maior rendimento em hidrogênio.

Já nas etapas de HTS e LTS, observou-se que o aumento de temperatura gera um ganho cinético inicialmente, aumentando a conversão do monóxido de carbono e água em hidrogênio. Entretanto, um aumento excessivo passa a afetar com maior intensidade o equilíbrio termodinâmico favorecendo o sentido reverso da reação de *shift* (de consumo de

hidrogênio) resultando em maiores quantidades residuais de CO. Por isso, as temperaturas recomendadas para as etapas de HTS e LTS foram de 375 ºC e 225 ºC, respectivamente.

Com relação à razão molar água/glicerol, observou-se que seu aumento favorece todas as reações desejadas: conversão do glicerol, conversão do metano, reação de *shift* e inibição da formação de coque. Um aumento inicial dessa razão de 3 para 6 foi o que gerou variações mais significativas no rendimento do processo, ao passo que aumentos consecutivos geraram variações cada vez menos significativas. Quando a razão foi finalmente elevada de 9 para 12, o ganho em hidrogênio foi praticamente desprezível, além do que a formação de carbono já é inibida à razão de 9.

Por esses motivos, e considerando também que um maior excesso de água acarreta maiores custos energéticos e de equipamentos, a razão molar água/glicerol recomendada é igual a 9.

Finalmente, foram comparados os processos com relação à utilização do PSA (Processo P) ou absorção de CO_2 (Processo A) para a purificação do hidrogênio. Embora o Processo A tenha apresentado maior rendimento em hidrogênio (basicamente devido à menor recuperação de H_2 na etapa de PSA), isso foi alcançado a um gasto energético muito maior, de modo que o custo de produção em R$/kg de hidrogênio para o processo com PSA foi 20% inferior ao concorrente. Além disso, o Processo P alcançou uma pureza muito superior (99,999% contra 99,479% do Processo A), o que também representa maior valor agregado à corrente e, consequentemente, maior preço no mercado.

Por esses motivos, a purificação do hidrogênio via PSA foi considerada a opção mais vantajosa, tanto que, como dito anteriormente, é o processo empregado nas plantas mais modernas.

Como proposta de trabalho futuro, sugere-se dimensionar uma unidade PSA para o processo de modo que seja possível avaliar também os custos de capital, custos operacionais e de manutenção para, então, determinar a que preço esse hidrogênio poderia ser vendido no mercado realizando assim uma análise completa de sua competitividade econômica.

Sugere-se simular o processo a pressões elevadas, já que o processo industrial de reforma a vapor é conduzido em pressões de 20-30 bar. Seria importante analisar até que ponto a redução do tamanho dos equipamentos devido ao aumento de pressão gera ganhos econômicos que superem o aumento dos gastos energéticos e provável queda do rendimento em hidrogênio.

Assim como temperatura, pressão e razão água/glicerol, o tamanho do reator (massa de catalisador) também deve ser uma variável estudada no projeto da planta a fim de verificar

até que ponto os ganhos econômicos referentes ao maior rendimento em hidrogênio proporcionado pelo aumento da massa catalítica superam a elevação dos gastos com catalisador.

Além disso, recomenda-se que as simulações e análise de competitividade econômica sejam feitas empregando um único catalisador para a reforma, preferencialmente o níquel, uma vez que catalisadores alternativos como o rutênio, embora usado no presente trabalho, são significativamente mais caros e poderiam inviabilizar o projeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN, K., CHRISTENSEN, T.S., NIELSEN, C.S., DYBKJAER, I. *Recent Developments in Autothermal Reforming and Pre-reforming for Synthesis Gas Production in GTL Applications.* Fuel Processing Technology 83, 253-261, 2003.

ADHIKARI, S., FERNANDO, S., HARYANTO, A. *A Comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin.* Energy & Fuels 21, 2306-2310, 2007.

ALICEWEB. 2018. Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior. Disponível em <http://aliceweb.mdic.gov.br//menu/index/id/21> Acesso em 05/02/18.

ARDI, M.S., AROUA, M.K., HASHIM, N.A. *Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review.* Renewable and Sustainable Energy Reviews 42, 1164-1173, 2015.

ASGARI, M., ANISI, H., MOHAMMADI, H., SADIGHI, S. *Designing a Commercial Scale Pressure Swing Adsorber for Hydrogen Purification.* Petroleum & Coal 56, 552-561, 2014.

ASHIK, U.P.M., WAN DAUD, W.M.A., ABBAS, H.F. *Methane decomposition kinetics and reaction rate over Ni/SiO_2 nanocatalyst produced through co-precipitation cum modified Stober method.* International Journal of Hydrogen Energy 42, 938-952, 2017.

BERNDT, F.M. *Estudo de Regeneração de Catalisador Cu-Co-Al para a Produção de Hidrogênio a partir do Gás Natural.* 2013. Projeto Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2013.

CAESB. 2018. Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal. Disponível em <

https://www.caesb.df.gov.br/tarifas-e-precos.html> Acesso em 05/02/18.

CCEE. 2018. Câmara de Comercialização de Energia Elétrica. Disponível em < https://www.ccee.org.br/portal/faces/pages_publico/inicio?_afrLoop=1562103786765781#!%40%40%3F_afrLoop%3D1562103786765781%26_adf.ctrl-state%3Dvq5easxce_4> Acesso em 05/02/18.

CHEMICAL ENGINEERING. 2017. Essentials for the CPI Professional. Disponível em <http://www.chemengonline.com/hydrogen-production-by-steam-reforming/?printmode=1> Acesso em 09/11/17.

CHEN, H., DING, Y., CONG, N.T., DOU, B., DUPONT, V., GHADIRI, M., WILLIAMS, P.T. *A comparative study on hydrogen production from steam glycerol reforming: thermodynamics and experimental.* Renewable Energy 36, 779-788, 2011.

CHENG, C.K., FOO, S.Y., ADESINA, A.A. *Glycerol Steam Reforming over Bimetallic Co-Ni/Al_2O_3.* Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 10804-10817, 2010.

CHO, S.H., BHAT, S.G.T., HAN, S.S., PARK, J.H., KIM, J.N., JUNG, H. *Pressure Swing Adsorption Apparatus and Method for Hydrogen Purification using the same.* Patent Application Publication US 2011/0005391 A1, 2011.

COLORADO SCHOOL OF MINES. 2015. Hydrogen from Natural Gas via Steam Methane Reforming (SMR). Disponível em <http://inside.mines.edu/~jjechura/EnergyTech/07_Hydrogen_from_SMR.pdf> Acesso em 28/11/17.

CREFBIO. 2013. Centro de Referência da Cadeia de Produção de Biocombustíveis para a Agricultura Familiar. Disponível em <http://biomercado.com.br/not_detalhe.php?noticia=1248> Acesso em 26/10/17.

EG&G TECHNICAL SERVICES, INC. *Fuel Cell Handbook*, 7ª ed., U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 2004.

FERRARA, G., LANZINI, A., LEONE, P., HO, M.T., WILEY, D.E. *Exergetic and exergoeconomic analysis of post-combustion CO_2 capture using MEA-solvent chemical absorption.* Energy 130, 113-128, 2017.

FRANCO, C.R.S. *Pressure Swing Adsorption for the Purification of Hydrogen.* 2014. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.

FREITAS, A.C.D., GUIRARDELLO, R. *Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization.* International Journal of Hydrogen Energy 39, 17969-17984, 2014.

GO, Y., GO, G., LEE, H., MOON, D., PARK, N., KIM, Y. *The relation between carbon deposition and hydrogen production in glycerol steam reforming.* International Journal of Hydrogen Energy 40, 11840-11847, 2015.

HAWKINS, G.B. 2013. *Steam Reforming - Types of Reformer Design*. Disponível em <https:// www.academia.edu/10166689/Steam_Reforming_-_Types_of_Reformer_Design> Acesso em 19/02/18.

HAYNES, B.S., JOHNSTON, A.M. *Process design and performance of a microstructured convective steam–methane reformer.* Catalysis Today 178, 34-41, 2011.

HOFFMANN, F.M. *The kinetics of CO dissociation on Ru(001): Time-resolved vibrational spectroscopy at elevated pressures.* The Journal of Chemical Physics 90, 2816-2823, 1989.

ILIUTA, I., RADFARNIA, H.R., ILIUTA, M.C. *Hydrogen Production by Sorption-Enhanced Steam Glycerol Reforming: Sorption Kinetics and Reactor Simulation.* AIChE Journal Volume 59, No. 6, 2105-2118, 2013.

KUMABE, K., NISHIMURA, Y., KAMBARA, S., MORITOMI, H. *Kinetic Study of Subcritical Steam Gasification of Coal Using Calcium-Based Carbon Dioxide Sorbent.* Industrial & Engineering Chemistry Research 53, 2183-2188, 2014.

LAFER, M.Z. *Estudo da Absorção de CO_2 em Aminas: Avaliação das Demandas Térmicas para uma Coluna de Escala Industrial.* 2011. Projeto Final de Curso (Programa de Graduação em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2011.

LARMINIE, J., DICKS, A. *Fuel Cell Systems Explained*, 2nd Edition, Wiley, England, 2003

LEI, Y. *Novel Fe_2O_3-Cr_2O_3 Catalyst for High Temperature Water Gas Shift Reaction.* 2005. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) - The University of New South Wales, Sydney, Australia, 2005.

LIM, J.Y., MCGREGOR, J., SEDERMAN, A.J., DENNIS, J.S. *Kinetic studies of CO_2 methanation over a Ni/γ-Al_2O_3 catalyst using a batch reactor.* Chemical Engineering Science 141, 28-45, 2016.

LINDSAY, I., LOWE, C., REDDY, S., BHAKTA, M., BALKENENDE, S. *Designing a climate friendly hydrogen plant.* Energy Procedia 1, 4095-4102, 2009.

LIU, Y., FARRAUTO, R., LAWAL, A. *Autothermal reforming of glycerol in a dual layer monolith catalyst.* Chemical Engineering Science 89, 31-39, 2013.

LUBERTI, M. *Design of a H_2 Pressure Swing Adsorption process at an advanced IGCC plant for cogenerating hydrogen and power with CO_2 capture.* 2015. Thesis (Doctor of Philosophy of Engineering) - University of Edinburgh, Edinburgh, 2015.

MENDES, D., CHIBANTE, V., MENDES, A., MADEIRA, L.M. *M Determination of the Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction Kinetics Using a Cu-Based Catalyst.* Industrial & Engineering Chemistry Research 49, 11269-11279, 2010.

MONTERO, C., OCHOA, A., CASTAÑO, P., BILBAO, J., GAYUBO, A.G. *Monitoring Ni and coke evolution during the deactivation of a $Ni/La_2O_3–\alpha Al_2O_3$ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed.* Journal of Catalysis 331, 181-192, 2015.

OGDEN, J.M. *Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production.* Center for Energy and Environmental Studies, Princeton University, Princeton, NJ, IEA/H2/TR-02/002, 2002.

POGGIO-FRACCARI, E., GIUNTA, P., BARONETTI, G., MARIÑO, F. *Cu and/or Ni catalysts over CePr oxide for the water gas shift reaction: an experimental study, kinetic fitting and reactor simulation.* Reaction Kinetics, Mechanisms, and Catalysis 121, 607-628, 2017.

ROSSI, C.C.R.S., ALONSO, C.G., ANTUNES, O.A.C., GUIRARDELLO, R., CARDOZO-FILHO, L. *Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy 34, 323-332, 2009.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., ROSTRUP-NIELSEN, T. *Large-scale Hydrogen Production.* CATTECH 6, 150-159, 2002.

ROSTRUP-NIELSEN, J.R., SEHESTED, J. *Steam Reforming for Hydrogen. The Process and the Mechanism.* Fuel Chemistry Division Preprints 48, 218-219, 2003.

RÚA, D., HERNÁNDEZ, L. *Phenomenological evaluation of industrial reformers for glycerol steam reforming.* International Journal of Hydrogen Energy 41, 13811-13819, 2016.

RYDÉN, M. *Hydrogen Production with Carbon Dioxide Capture by Reforming of Natural Gas using Chemical-Looping Technologies.* 2006. Thesis (Degree of Licentiate of Engineering) - Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2006.

SARAVANAKUMAR, L., DWARAKESH, R., PREMKUMAR, G., BAPU, B.R.R., PRASAD, B.D. *Biodiesel Synthesis and Analysis: A Technical Review.* International Journal of Scientific & Engineering Research Volume 4, Issue 5, 2054-2058, 2013.

SHI, H., NAAMI, A., IDEM, R., TONTIWACHWUTHIKUL, P. *1D NMR Analysis of a Quaternary MEA−DEAB−CO_2−H_2O Amine System: Liquid Phase Speciation and Vapor−Liquid Equilibria at CO_2 Absorption and Solvent Regeneration Conditions.* Industrial & Engineering Chemistry Research 53, 8577-8591, 2014.

SILVA, C.X.A., MOTA, C.J.A. *The influence of impurities on the acid-catalyzed reaction of glycerol with acetone.* Biomass and Bioenergy 35, 3547-3551, 2011.

SOUZA, M.M.V.M. *Tecnologia do Hidrogênio*, 1ª ed., Synergia, Rio de Janeiro, 2009.

SUNDARI, R., VAIDYA, P.D. *Reaction Kinetics of Glycerol Steam Reforming Using a Ru/Al_2O_3 Catalyst.* Energy & Fuels 26, 4195-4204, 2012.

UDENGAARD, N.R. *Hydrogen Production by Steam Reforming of Hydrocarbons.* Preprints of Papers- American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry 49(2), 906-907, 2004.

VAIDYA, P.D., RODRIGUES, A.E. *Glycerol Reforming for Hydrogen Production: A*

Review. Chemical Engineering Technology 32, 1463-1469, 2009.

VETUKURI, S.R.R., AGARWAL, A., BIEGLER, L.T., ZITNEY, S.E. *Synthesis of Optimal PSA Cycles for Hydrogen/CO_2 Separation.* Department of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, Pittsburgh. Disponível em <http://egon.cheme.cmu.edu/esi/docs/pdf/optimal_psa_vetukuria.pdf> Acesso em 06/02/18.

WANG, X., LI, S., WANG, H., LIU, B., MA, X. *Thermodynamic Analysis of Glycerin Steam Reforming.* Energy & Fuels 22, 4285-4291, 2008.

XEBEC. 2018. A world powered by clean energy. Disponível em <http://www.xebecinc.com/technology-what-is-psa.php> Acesso em 20/02/18.

YANG, G., YU, H., PENG, F., WANG, H., YANG, J., XIE, D. *Thermodynamic analysis of hydrogen generation via oxidative steam reforming of glycerol.* Renewable Energy 36, 2120-2127, 2011.

ZHANG, Y., CHEN, C. *Modeling CO_2 absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model.* Energy Procedia 37, 1584-1596, 2013.