

ESTUDO TERMODINÂMICO DA REFORMA A VAPOR DO GLICEROL

I. C. S. COSTA¹, A. G. PEREIRA¹ e J. D. A. BELLIDO¹

¹ Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: costaisa07@gmail.com

RESUMO – A produção de biodiesel foi incentivada com o objetivo de diversificar a matriz energética mundial e reduzir a dependência em relação aos combustíveis fósseis. No entanto, o aumento da produção desse biocombustível gerou um excedente de glicerina no mercado, que levou consequentemente a sua desvalorização comercial. Desde então, diversas tecnologias são avaliadas com o objetivo de desenvolver processos que proporcionem a valorização e um destino adequado para esse subproduto. Assim, o objetivo deste trabalho foi obter através de simulação computacional, baseada na análise do equilíbrio termodinâmico pelo método da minimização da energia de Gibbs, as melhores condições para a produção de H_2 a partir da reforma a vapor do glicerol. O H_2 possui um valor energético cerca de 2,5 vezes maior que o de hidrocarbonetos como a gasolina e além disso gera apenas água durante sua combustão. As condições ótimas obtidas para o processo foram uma temperatura de 900 K, razão molar água/glicerol de 9/1, pressão de 1 atm e além disso, verificou-se que o uso de um gás inerte na alimentação exerce pouca influência sobre a produção de hidrogênio na temperatura de 900 K.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis ainda são a maior fonte dos recursos energéticos utilizados em todo o mundo. No entanto, esses combustíveis são provenientes do processamento do petróleo, um recurso natural não renovável, que concentra suas principais reservas em regiões de forte instabilidade política e apresenta alta volatilidade de preço. Neste contexto, surgem os biocombustíveis, como o biodiesel, que é obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais, sendo portanto, uma fonte renovável de energia (Thyssen, 2012).

O processo mais utilizado para sua obtenção é a reação de transesterificação com álcoois primários em meio básico. No entanto, é um processo que gera glicerina como subproduto em uma proporção mássica de aproximadamente 10% da quantidade produzida de biodiesel. Sendo assim, com o aumento da produção de biodiesel, em decorrência principalmente da implementação das políticas de incentivo aos biocombustíveis, um excedente desse subproduto foi gerado no mercado, o que levou consequentemente a queda em seu preço (Pagliaro, 2007).

Diante disso, diversas pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de desenvolver tecnologias para a valorização da glicerina e assim, proporcionar uma redução nos custos da produção de biodiesel e destinar adequadamente esse subproduto. Dentre essas tecnologias, destaca-se a reforma a vapor do glicerol para a produção de H_2 , que é um combustível com

poder energético cerca de 2,5 vezes maior que o de hidrocarbonetos comuns, como a gasolina, e que gera apenas água como produto da sua combustão (Thyssen, 2012).

2. OBJETIVO

Avaliar a composição do equilíbrio químico da reforma a vapor do glicerol em diversas condições de pressão, temperatura, razão de alimentação água/glicerol e fração molar de gás inerte (N_2) na alimentação.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste trabalho, as simulações foram realizadas pelo método da minimização da energia livre de Gibbs. Assim, para a determinação da composição de equilíbrio é necessária a especificação da pressão, temperatura e composição da alimentação.

Para um sistema monofásico em equilíbrio, a energia livre de Gibbs (G), quando a temperatura e a pressão do sistema são constantes, é dada pela Equação 1:

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \quad (1)$$

em que:

μ_i é o potencial químico e n_i é o número de mols, ambos da i -ésima molécula no estado de equilíbrio.

A partir dessa definição, verifica-se que o problema agora é encontrar o conjunto de (n_i) que minimiza a energia de Gibbs total em uma T e P especificadas, dada as restrições de balanço de massa. A primeira etapa desse método consiste na formulação das equações restritivas de balanço de massa. No equilíbrio termodinâmico das reações, para cada k -ésimo elemento, esse balanço é representado pela Equação 2 (Smith *et al.*, 2007).

$$A_k = \sum_i n_i a_{ik} \quad k = (1, 2, \dots, w) \quad (2)$$

em que:

A_k é o número de total de massas atômicas do k -ésimo elemento do sistema, determinado pela composição inicial; n_i é o número de mols da i -ésima molécula constante no equilíbrio químico das reações; a_{ik} é o número de átomos do k -ésimo elemento presentes em cada molécula da espécie química i ; w é o número total de elementos químicos do sistema.

Em seguida, a partir da definição dos multiplicadores de Lagrange (λ_k) para cada elemento e das especificações de potencial químico para reações em fase gasosa, da energia de Gibbs padrão, fugacidade e considerando os estados padrões como gases ideais puros a 1 bar, a Equação 3 foi obtida após uma série de manipulações matemáticas.

$$\Delta G_{fi}^o + RT \ln(\gamma_i \hat{\phi}_i P) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

Na Equação 3, a determinação do coeficiente de fugacidade do gás na mistura ($\hat{\phi}_i$) pode ser realizada através de uma equação de estado cúbica, como a de Peng-Robinson, e a energia

de formação padrão de Gibbs (ΔG_{fi}^0) pode ser obtida em handbooks de termodinâmica, como Smith *et al.* (2007).

Sendo as incógnitas do sistema em equilíbrio o número de mols n_i , para N espécies, e os multiplicadores de Lagrange (λ_k), para w elementos, tem-se que um total de $N+w$ incógnitas. Como são definidas N equações de equilíbrio, uma para cada espécie, e w equações de balanço de massa, uma para cada elemento, então é possível determinar a composição de equilíbrio em diferentes condições.

Neste trabalho foram considerados apenas os principais compostos presentes no equilíbrio: H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , $C_3H_8O_3$ e carbono sólido. Sendo também realizados testes para avaliar os efeitos da presença de um gás inerte no equilíbrio, neste caso utilizou-se o N_2 .

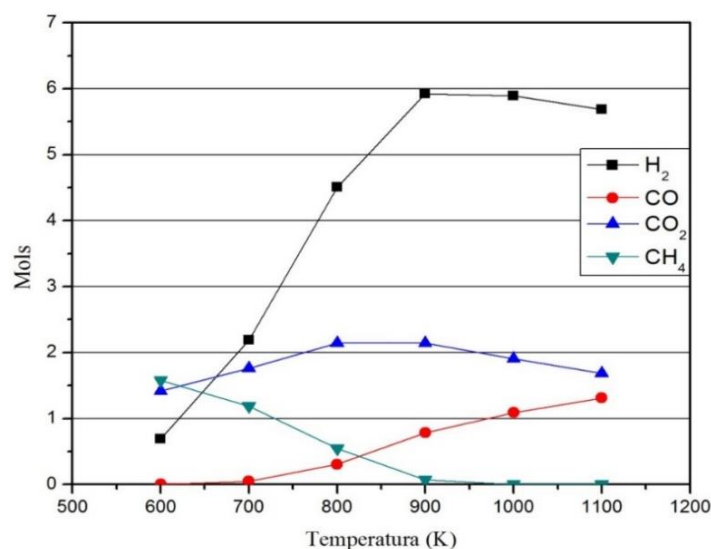
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A avaliação termodinâmica do equilíbrio de reações químicas permite a determinação das condições ótimas para a maximização do rendimento do produto desejado. Dessa forma, a seguir são apresentados os resultados obtidos neste trabalho através de simulação computacional para a determinação das condições de pressão, temperatura, razão molar de alimentação água/glicerol e fração molar de inerte (N_2) na alimentação que maximizam a produção de hidrogênio no processo de reforma a vapor do glicerol.

4.1. Efeito da temperatura

A Figura 1 apresenta os resultados obtidos para o número de mols de cada composto no equilíbrio em função da variação da temperatura. A simulação foi realizada na pressão de 1 atm e na razão molar de alimentação água/glicerol 9:1.

Figura 1 – Efeito da temperatura na composição de equilíbrio.



Pode se observar na Figura 1 que o número de mols de hidrogênio aumenta consideravelmente de 600 a 900 K. Em temperaturas superiores a 900 K, a quantidade de H_2

começa a decrescer. A maior quantidade de hidrogênio obtida foi de 5,9 mols por 1 mol de glicerol, diferente do valor teórico esperado conforme a reação principal da reforma do glicerol representada pela Equação 4.



Isso pode ser justificado pela quantidade de reações em série e paralelas que ocorrem no processo (Chen *et al.*, 2009).

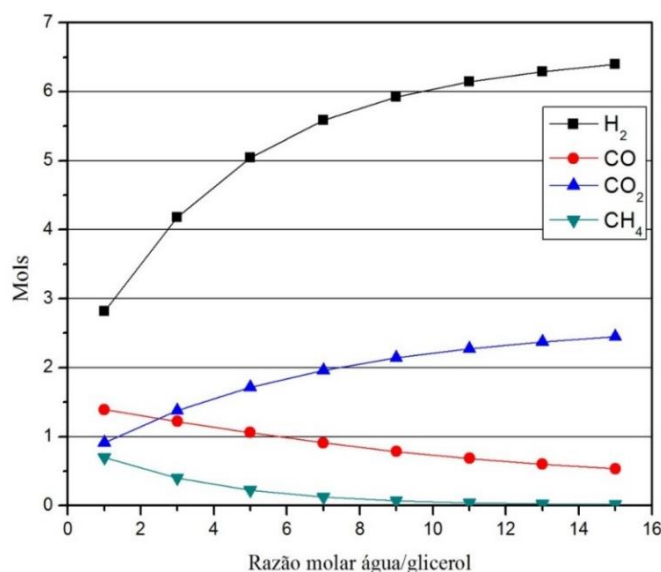
A temperatura também influencia diretamente a produção de CH_4 , CO_2 e CO . A formação de CH_4 no processo é indesejada, pois o metano é formado através do consumo de hidrogênio. Na Figura 1, pode-se notar a redução de metano conforme o aumento da temperatura do processo, sendo essa praticamente inibida em temperaturas superiores a 900 K. O aumento da temperatura desfavorece reações exotérmicas, deslocando o equilíbrio na direção dos reagentes (Ortiz *et al.*, 2011).

Maiores quantidades de CO_2 são obtidas à medida que se eleva a temperatura de 600 a 800 K. Em temperaturas superiores à 800 K ocorre uma redução na produção de CO_2 . Observa-se também o aumento da produção de CO à medida que aumenta a temperatura. Isso pode ser atribuído à reação do metano com dióxido de carbono (Chen *et al.*, 2009).

4.2. Efeito da razão molar de água/glicerol

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos para o número de mols de cada composto em função da variação da razão molar de água/glicerol. A simulação foi realizada na pressão de 1 atm e temperatura de 900 K.

Figura 2 – Efeito da razão molar de entrada água/glicerol na composição de equilíbrio.



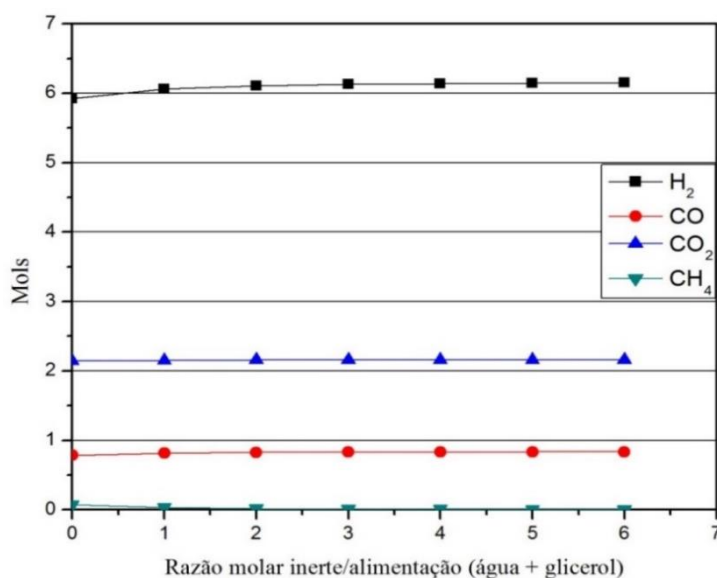
Através da Figura 2 observa-se que o aumento da razão molar de entrada de água/glicerol proporciona a obtenção de uma maior quantidade de H_2 e CO_2 . Porém, em valores acima de

9:1, a taxa de aumento diminui. Apesar da maior produção de H_2 ocorrer para maiores razões de água/glicerol, deve-se considerar também os aumentos no custo do processo, tanto em relação a matéria-prima quanto em relação aos equipamentos (Wang *et al.*, 2010). O excesso de água na reação também afeta a produção de CO e CH_4 , que diminui com o aumento da razão água/glicerol. Comportamento similar foi observado nos estudos de Adhikari *et al.* (2007) e Chen *et al.* (2011).

4.3. Efeito do inerte

Na Figura 3, são apresentados os resultados obtidos para a avaliação do efeito da presença de um gás inerte na composição de equilíbrio.

Figura 3 – Efeito da razão molar inerte/alimentação na composição de equilíbrio.



A adição do inerte em um sistema mantido a pressão constante reduz a pressão parcial dos reagentes e, dessa forma, desloca o equilíbrio no sentido de formação do maior número de mols. A redução da pressão favorece a reação de reforma a vapor do glicerol, representada pela Equação 4, e portanto, a formação de H_2 e CO_2 , e prejudica as principais reações responsáveis pela formação de CH_4 .

4.4. Efeito da pressão

Conforme explicado na avaliação do efeito da presença do inerte, na Equação 4, correspondente à reação de reforma a vapor do glicerol, o número de mols de hidrogênio aumenta durante o processo, assim a baixa pressão desloca o equilíbrio dessa reação para a formação dos produtos e em maiores pressões é reduzida a capacidade de produção do hidrogênio (FIGUEIRA, 2010).

5. CONCLUSÃO

Com esse estudo, verificou-se que a produção de hidrogênio foi maior na temperatura de 900 K, sendo obtidos 5,9 mols por mol de glicerol, sendo que nessa temperatura a formação de metano é praticamente nula. O aumento na razão molar de água/glicerol acarreta na maior produção de hidrogênio e dióxido de carbono, porém em razões acima de 9:1 a taxa de formação desses compostos é menor. Já o uso de um gás inerte na alimentação mostrou ter pouca influência sobre a produção de hidrogênio na temperatura de 900 K e também foi verificado que, assim como esperava-se, o aumento da pressão do sistema somente contribui para a formação de metano e diminui, consideravelmente, a quantidade de hidrogênio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S.; GWALTNEY, S. R.; TO, S. D. F.; BRICKA, R.M.; STEELE, P. H.; HARYANTO, A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.32, p.2875-2880, 2007.
- 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*, v.36, p.779-788, 2011.
- CHEN, H.; ZHANG, T.; DOU, B.; DUPONT, V.; WILLIAMS, P.; GHADIRI, M.; DING, Y. Thermodynamics analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.34, p. 7208-7222, 2009.
- FIGUEIRA, C. E. *Estudo da reforma a vapor do glicerol: análise termodinâmica e avaliação de catalisadores Pt-Ru suportados em carbono*. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.
- ORTIZ, F. J. G.; OLLERO, P.; SERRERA, A.; SANZ, A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.36, p.8994-9013, 2011.
- PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, C.D. From Glycerol to Value-Added Products. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, 4434 – 4440.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H.C; ABBOTT, M.M. *Introdução à termodinâmica da Engenharia Química*. 7ª edição. Rio de Janeiro, 2007.
- THYSSEN, V. V. *Catalisadores de Ni suportados em La₂O₃ e SiO₂ aplicados na reação de reforma a vapor do glicerol*. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- WANG, X.; WANG, N.; LI, M.; LI, S.; WANG, S.; MA, X. Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: A thermodynamic investigation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.35, p. 10252-10256, 2010.