

BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA PARA O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA EM FASE AQUOSA DE GLICEROL

MASS AND ENERGY BALANCES FOR THE PROCESS OF HYDROGEN PRODUCTION BY AQUEOUS PHASE REFORM OF GLYCEROL

José Izaquiel Santos da Silva¹; Edilailsa Januário de Melo²; Eduardo de Paulo Ferreira³; Mariana Freitas Moura⁴; Shirley Caroline Nascimento⁵

- 1 Doutor em Engenharia Química. UFRJ, 2018. Professor da UFVJM. Diamantina, MG. izaquiel@ict.ufvjm.edu.br.
- 2 Mestre em Ciências e Biocombustíveis. UFVJM, 2017. edylailsa@yahoo.com.br.
- 3 Engenheira Química. UFVJM, 2017. eduardo.ferreira@live.com.
- 4 Engenheira Química. UFVJM, 2017. mfmoura03@gmail.com.
- 5 Engenheira Química. UFVJM, 2017. shirley.engquimica@gmail.com.

Recebido em 31/10/2017; Aceito em 26/12/2018; Publicado em 28/12/2018

RESUMO: O biodiesel vem sendo amplamente utilizado no mercado atual como uma alternativa de substituição aos combustíveis fósseis finitos. No final de sua produção, 10% da corrente de saída do processo é composta de glicerol. A conversão deste glicerol em hidrogênio é uma alternativa que visa agregar valor econômico a este subproduto. Sendo assim, este trabalho apresenta um estudo da reforma em fase aquosa de glicerol, subproduto de um processo de produção de biodiesel, utilizando catalisador de platina suportados em Al_2O_3 para produção de hidrogênio. Para isto, os balanços de massa e energia foram analisados, onde os resultados mostraram uma corrente final constituída de hidrogênio e 4,66% de CO_2 , impactando em baixos gastos energéticos e gerando resíduos menos poluentes se comparados as rotas de reforma mais tradicionais empregadas na indústria.

PALAVRAS-CHAVE: Biodiesel. Glicerol. Hidrogênio. Reforma em fase aquosa. Balanços de massa e energia.

ABSTRACT: Biodiesel is being widely used in the current market in place of fossil fuels. At the end of its production process, 10% of the output stream is comprised of glycerol. The conversion of this glycerol into hydrogen is an alternative that can add economic value to the by-product. This paper presents a study of the aqueous-phase reforming of glycerol, by product of a biodiesel production process, over platinum catalysts supported on Al_2O_3 for hydrogen production. For this, the mass and energy balances were analyzed, where the results showed a final current constituted of hydrogen and only 4.66% of CO_2 , impacting on low energy costs and the generation of less polluting residues when compared to the used in industry.

KEYWORDS: Biodiesel. Glycerol. Hydrogen, Aqueous-phase reforming. Mass and energy balances.

1 INTRODUÇÃO

Dentre as inúmeras alternativas de substituição dos combustíveis de origem fóssil, o biodiesel tem papel de destaque. Biodiesel é um combustível biodegradável, não tóxico e pouco poluente, produzido a partir de óleos vegetais extraídos de diversas matérias-primas, que pode ser usado em motores a diesel (LAI, 2014). Ao fim da sua rota de produção, aproximadamente 10% de todo o produto final é constituído por glicerol, que após um processo de purificação pode então ser reutilizado (FROZZA; TATSCH, 2014).

Devido à essa significativa quantidade de glicerol formado pela obtenção de biodiesel e às diferentes possibilidades de aplicações desse subproduto na indústria, os estudos de rotas de utilização deste composto estão em constante crescimento (MACHADO; FIGUEIREDO, 2012). Uma dessas rotas que tem chamado a atenção é a sua utilização como matéria-prima na obtenção de hidrogênio (ALMEIDA, 2011).

Atualmente 95% do hidrogênio comercializado é produzido a partir de combustíveis provenientes de fontes não renováveis (PÉREZ, 2014). O processo mais utilizado nas indústrias para produção de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural, alcançando metade da produção mundial (MANFRO; RIBEIRO; SOUZA, 2013). O principal fator dessa ampla utilização é o baixo custo, o que torna as outras alternativas pouco viáveis. Entretanto, apresenta como desvantagem a emissão de gases poluentes e a utilização de elevadas temperaturas de operação em seu processo (ALMEIDA, 2011).

O processo de reforma em fase aquosa, ou em inglês, *Aqueous Phase Reforming* (APR), produz hidrogênio gasoso através da reação catalítica dos reagentes em estado líquido (água e glicerol) em condições de pressões elevadas e baixas temperaturas (OLIVEIRA, 2014).

As pressões de operação (geralmente entre 15 e 50 bar) facilitam o emprego dos processos de purificação dos gases obtidos, tais como tecnologias de membranas ou adsorção (PSA); as baixas temperaturas diminuem a incidência de reações indesejáveis de decomposição; e, finalizando, trata-se de um processo razoavelmente simples, sendo desnecessária a utilização de multi-reatores (ALVARADO, 2011).

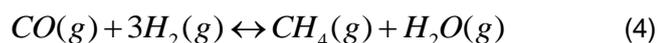
O processo apresentado pela reforma em fase aquosa do glicerol é composto por duas etapas. Inicialmente ocorre a desidrogenação do glicerol, que é um processo endotérmico ($\Delta H = +250 \text{ kJ.mol}^{-1}$) e corresponde a decomposição deste composto por meio da quebra das ligações da molécula. A clivagem das ligações C-C pode originar, além dos produtos requeridos, concentrações satisfatórias de monóxido de carbono (CO) que podem reagir e formar produtos indesejáveis, já a quebra de ligações C-O fornece a formação de álcool intermediário que, ao reagir na superfície do catalisador, pode acarretar na produção de hidrocarbonetos (CH_4) (ALMEIDA, 2011).

As Equações 1 e 2 mostram as duas principais reações envolvidas no processo de reforma em fase aquosa: na primeira tem-se a clivagem das ligações C-C para formação de CO e H_2 , enquanto que a segunda está relacionada à reação *water-gas shift* (WGS) de formação de CO_2 e H_2 . A Equação 3 é o resultado da soma das Equações 1 + 2, representando a equação geral do processo.



As Equações 1, 2 e 3 apresentam os valores de 338,02 kJ.mol⁻¹, 338,02 kJ.mol⁻¹ e 214,51 kJ.mol⁻¹, respectivamente, para os seus respectivos $\Delta H_{298,15K}^0$.

As Equações 4 e 5 representam o processo indesejado de formação de CH₄ que ocorre no processo de APR do glicerol.



As Equações 4 e 5 apresentam os valores de -206,11 kJ.mol⁻¹ e -164,94 kJ.mol⁻¹, respectivamente, para os seus respectivos $\Delta H_{298,15K}^0$.

Segundo Pérez (2014), estudos baseados nos catalisadores utilizados para a reforma aquosa do glicerol foram feitos desde que esta rota foi apontada ao longo dos anos, indicando os metais de transição suportados como melhores resultados.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo teórico da produção de hidrogênio através da reforma em fase aquosa de glicerol, subproduto da produção de biodiesel, com a utilização de catalisador de platina suportado em Al₂O₃. Cálculos para os balanços de massa e de energia foram realizados para o processo proposto, com o intuito de se obter uma corrente final com elevada concentração de hidrogênio e baixo gasto energético.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os balanços de massa e energia para o processo proposto são apresentados nessa seção. Durante as análises e cálculos, as seguintes considerações foram feitas:

- O reator catalítico, trocador de calor, colunas de adsorção, bombas e compressores são adiabáticos, isotérmicos e não há troca de massa entre o sistema e a vizinhança para os equipamentos;
- A temperatura ambiente e a pressão são constantes ($T_0 = 298,15 \text{ K}$ e $P_0 = 100 \text{ kPa}$).

A Figura 1 exibe um diagrama PDF (*Process Flow Diagram*) contendo as principais etapas necessárias para o processo de APR do glicerol analisado neste trabalho. Inicialmente, com o auxílio de bombas (B01 e B02), as correntes de água (01) e glicerol (02) são transferidas dos seus respectivos tanques de armazenamento (TQ01 e TQ02) para o tanque de agitação (MX01) com o intuito de se promover uma homogeneização da mistura antes que esta (corrente 03) entre no reator catalítico de reforma em fase aquosa (RE01). Dentro do reator ocorre a decomposição do glicerol e a formação dos produtos gasosos. Em seguida, a corrente gasosa (04) a elevada temperatura, com o auxílio de um compressor (C01), é enviada a um trocador de calor (TC01) para a redução de sua temperatura. Feito isso, a corrente (05) que deixa o trocador de calor segue para a coluna de adsorção (LF01), com o propósito de remoção de CH₄ formado durante o processo de APR. A corrente (06) deixa então a primeira coluna e segue para a segunda coluna de adsorção (LF02), que tem por objetivo a remoção de CO₂. A corrente final (07) com o produto segue então para um cilindro de armazenamento (CL01) com o auxílio de um compressor (C04).

Lehnert e Claus (2008) realizaram estudos nos quais demonstraram que uma maior atividade catalítica para APR de glicerol é dada pela utilização de catalisador de Pt suportada em Al_2O_3 , com uma taxa de reação para produção de hidrogênio de $r_{H_2} = 7,6 \cdot 10^{-3}$ [mol.min⁻¹.g⁻¹cat], 45% de conversão de glicerol e seletividade de hidrogênio de 85%. Eles determinaram ainda que havia na corrente de saída do reformador, além do hidrogênio, CO [0,2 mol%], CO₂ [32 mol%] e CH₄ [3,3 mol%].

Esses resultados foram obtidos nas condições de 523,15 K e 2 MPa de pressão e serão utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. A concentração de CO, por ser mínima comparada às outras, será desconsiderada.

2.1.3 CORRENTE 05

Desconsiderando perdas de massa durante a troca térmica, temos o balanço de massa para o trocador de calor (TC01) dado pela Equação 7. O fluido frio utilizado para a troca térmica foi a água, resfriando a corrente 04 para temperatura ambiente (298,15 K).

$$(F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{CH_4}) = (F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{CH_4}) \quad (7)$$

Segundo Martín e Grossmann (2014), em temperatura ambiente (298,15 K) e pressão de 0,5 MPa, o recheio de sílica em gel utilizado na coluna de adsorção 1 (LF01) e as zeólitas 5A utilizadas no recheio da coluna de adsorção 02 (LF02) adsorvem 100% de hidrocarbonetos e 95% de CO₂. O balanço de massa para as correntes 06 e 07 é dado pelas Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\frac{dF_{CH_4}}{dt} = (F_{CO_2} + F_{H_2} + F_{CH_4}) - (F_{CO_2} + F_{H_2}) \quad (8)$$

$$(F_{CO_2} + F_{H_2}) - \frac{dF_{CO_2}}{dt} = F_{H_2} \quad (9)$$

2.2 BALANÇOS DE ENERGIA

Os valores de C_p para os compostos envolvidos neste trabalho foram calculados segundo CHERIC (2016) por meio da Equação 10. A Equação 11 foi usada para calcular a taxa de transferência de calor para cada composto do processo da reforma em fase aquosa.

$$Cp_i = \int_{T_0}^T (A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4) dT \quad (10)$$

Sendo $i = w, G, CH_4, CO_2$ e H_2 .

$$Q = \dot{n}Cp(T - T_0) \quad (11)$$

2.2.1 REATOR DE REFORMA (RE01)

O balanço de energia para o reformador é dado pela Equação 12.

$$\Delta H_{RE01} = (Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{H_2} + Q_{CH_4}) - (Q_G + Q_w) \quad (12)$$

Em que ΔH_{RE01} é a variação de entalpia para o reator.

2.2.2 TROCADOR DE CALOR (TC01)

O balanço de energia no trocador de calor casco e tubos em contracorrente foi realizado considerando-se a corrente de gás como sendo a fonte quente, a uma temperatura de 523,15 K, e a água como fonte

fria, a uma temperatura de 298,15 K. Considerando que não há troca de calor com o ambiente externo, o balanço de energia é dado pela Equação 13.

$$\Delta H_{TC01} = Q_{H2O} = (Q_{CO2} + Q_{H2} + Q_{CH4}) \quad (13)$$

Na qual ΔH_{TC01} é a variação de entalpia para o trocador de calor.

2.2.3 COLUNAS DE ADSORÇÃO (LF01 E LF02)

As duas colunas de adsorção para o processo de APR possuem melhores resultados de operação a uma temperatura de 298,15 K. A temperatura externa às colunas é considerada a temperatura ambiente, apresentando também o valor de 298,15 K. Segundo Incropera, Dewitt e Bergman (2008), a Equação 14 descreve a taxa de transferência de calor entre o sistema e a vizinhança para as colunas de adsorção

$$Q = \frac{T_{\infty,1} - T_{\infty,4}}{\frac{1}{2\pi h_1 L r_1} + \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi L k_A} + \frac{\ln(r_3/r_2)}{2\pi L k_B} + \frac{\ln(r_4/r_3)}{2\pi L k_C} + \frac{1}{2\pi h_4 L r_4}} \quad (14)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Termodinamicamente, o uso de baixas temperaturas e elevadas pressões de forma a manter a água na fase líquida, favorecendo a reação *Water Gas Shift* (WGS), permite a formação de hidrogênio com pequenas quantidades de CO₂ na corrente de produto final (OZGUR; UYSAL, 2011). Uma vez que baixas temperaturas são necessárias no processo de APR do glicerol, em comparação com a reforma a vapor do metano (675-1000 K), tem-se assim uma redução nos custos do processo de formação de hidrogênio.

Os resultados para os balanços de massa e energia

para o processo estão dispostos nas Tabelas 1 e 2, respectivamente.

Tabela 1 - Valores das vazões molares [kmol.h⁻¹] para as correntes do processo

| Correntes | Vazão (kmol.h ⁻¹) | | | | | Total |
|-----------|-------------------------------|-------|-----------|-----------|----------|-------|
| | F_G | F_w | F_{CH4} | F_{CO2} | F_{H2} | |
| 01 | 1,77 | - | - | - | - | 1,77 |
| 02 | - | 81,54 | - | - | - | 81,54 |
| 03 | 1,77 | 81,54 | - | - | - | 83,31 |
| 04 | - | - | 2,62 | 26,23 | 53,66 | 82,51 |
| 05 | - | - | 2,62 | 26,23 | 53,66 | 82,51 |
| 06 | - | - | - | 26,23 | 53,66 | 79,89 |
| 07 | - | - | - | 2,63 | 53,66 | 56,29 |

Fonte - Próprio autor.

Tabela 2 - Valores para as variações de entalpia ΔH [kJ.h⁻¹] para os equipamentos utilizados no processo de produção de hidrogênio

| Equipamentos | ΔH (kJ.h ⁻¹) |
|------------------------------|----------------------------------|
| Reator de reforma catalítica | 767231109,0 |
| Trocador de Calor | 468640703,2 |
| Colunas de adsorção | 0 |

Fonte - Próprio autor.

No final do processo, foi obtida uma corrente de saída de 56,29 kmol.h⁻¹. Como neste trabalho foi considerada uma eficiência de 90% para a segunda coluna de adsorção, ainda há 4,66% de CO₂ na corrente 07. Na Equação 14, $T_{\infty,1}$ e $T_{\infty,4}$ são a temperatura do sistema e a temperatura da vizinhança, respectivamente, para as colunas de adsorção. Como neste artigo as colunas foram consideradas adiabáticas, tem-se que os valores de

$T_{\infty,1}$ e $T_{\infty,4}$ são iguais, o que implica $Q = 0$.

Pelos resultados satisfatórios obtidos pelo estudo teórico proposto neste trabalho para a produção de hidrogênio por APR do glicerol, a implementação, em escala laboratorial, nas condições de operação utilizadas, é proposta como trabalhos futuros.

4 CONCLUSÃO

Neste estudo, a reforma em fase aquosa de glicerol utilizando catalisador de platina suportado em Al_2O_3 foi analisada através de balanços de massa e energia.

A metodologia implementada mostrou-se eficiente do ponto de vista do baixo consumo de energia requerido, uma vez que menores temperaturas de

operação foram necessárias, se comparadas às da rota de reforma do metano para produção de hidrogênio, e das baixas emissões de gases indesejados. No final do processo, o fluxo da corrente final foi de $56,29 \text{ kmol}\cdot\text{h}^{-1}$, contendo ainda 4,66% de CO_2 devido aos 90% de eficiência considerada para a segunda coluna de adsorção.

Assim sendo, o processo de APR se mostrou como uma excelente alternativa para o uso direto do glicerol como matéria-prima, agregando valor a esse subproduto através da produção de hidrogênio.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio do ICT/UFVJM, FEQ/UBICAMP, da FAPEMIG e do CNPq.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, P.M.M. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol sobre catalisadores baseados em Perovskitas.**

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2011.

ALVARADO, P.V.T. **Catalisadores de níquel derivados de compostos tipo hidrotalcita para reforma do glicerol em fase líquida.** Dissertação. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil, 2011.

CHERIC (Chemical Engineering and Materials Research Information Center). **KDB.** Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/kdb/>> Acesso em: 20 outubro 2017.

FONSECA A. B.; BORGES A. C. P.; SANTOS L. S. **Processo de manufatura de biodiesel a partir do óleo de macaúba utilizando catalisador hidrogênio.** Trabalho de conclusão e curso (graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal dos vales do Jequitinhonha e Mucuri. Diamantina, 2015.

FROZZA, M. S.; TATSCH, A. L. Sistema sectorial do biodiesel no Rio Grande do Sul: caracterização e oportunidades para a consolidação de um sistema inovativo em agroenergia. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 44, p. 2286-2292, 2014.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P.; BERGMAN, T. L.; LAVINE, A. S. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa.** 6° ed. LTC, Rio de Janeiro, RJ, 643p. 2008.

LAI, E. P. C. Biodiesel: environmental friendly alternative to petrodiesel. **Pet Environ Technology**, v.5, n.122, p.1000-122. 2014.

LEHNERT K.; CLAUS P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glicerol. **Catalysis Communications**. p. 2543-2546, July.2008.

LIU, B. *et al.* **Hydrogen Generation from Glycerol via Aqueous Phase Reforming.** Presentation at CFFS Annual Meeting, Daniels, W V, August 1, 2006.

MACHADO, B. A. S.; FIGUEIREDO, T. V. B. **Prospecção tecnológica sobre processo de transesterificação com ênfase na produção de biodiesel.** Prospect & I - Congresso brasileiro de prospecção tecnológica, v. 5, p.14-22, 2012.

MANFRO, R. L.; RIBEIRO, N. F. P.; SOUZA, M. M. V. M. Produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do glicerol utilizando catalisadores de NiCu obtidos a partir de precursores tipo-hidrotalcita. **Engevista**, v.15, p. 226-234. 2013.

MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. Optimal simultaneous production of hydrogen and liquid fuels from glycerol: Integrating the use of biodiesel byproducts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. United States, 2014.

OLIVEIRA, E.V. **Avaliação da produção de hidrogênio a partir de catalisadores suportados em alumina**. Tese (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2014.

OZGUR D. O., UYSAL B. Z. Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine. **Biomass & Bioenergy**.v.35, p.822-826. 2011.

PÉREZ, R.S. **Produção de hidrogênio a partir da reforma em fase líquida do glicerol: Avaliação econômica e logística**. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Brasil, 2014.

SHABAKER, J. W.; HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. Aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over Sn-modified Ni catalysts. **Journal of Catalysis**.v.222, p.180–191, 2004.