

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Utilização do CO₂ na reforma do glicerol para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese

AUTORES:

Leandro de Carvalho Pacheco

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Pedro Wagner de Carvalho Falcão

INSTITUIÇÃO:

Escola de Química/EQ – Universidade Federal do Rio de Janeiro/UFRJ

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Utilização do CO₂ na reforma do glicerol para a obtenção de hidrogênio e gás de síntese

Abstract

The conversion of glycerol, which is a byproduct of the production of biodiesel, into synthesis gas through reforming with CO₂ was investigated. A thermodynamic analysis of the reactions involved was carried out under different conditions (1-5 atm, 800-1000K) in accordance with the chemical equilibria approach in order to obtain the reactor outlet stream. Process simulations were performed with tools such as Mathcad ® and Hysys ® using Gibbs Reactor model and the conventional separation processes aiming at the optimization of the operational conditions.

Introdução

O hidrogênio tem sido considerado a fonte de energia alternativa mais interessante do futuro. Atualmente, ele é produzido pela reforma de hidrocarbonetos (gás natural e petróleo) e processos eletrolíticos, gerando CO₂ que contribui para o efeito estufa. Com o aumento da demanda e a redução dos limites de emissão de CO₂, é de suma importância o estudo de novos processos ambientalmente e economicamente viáveis para sua produção.

O glicerol, que é um subproduto da produção de biodiesel obtido pela transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos) e metanol, tem sido considerado um excelente candidato para a produção de hidrogênio. Utilizando a estequiometria, calcula-se que 10% de glicerol é formado, entretanto, este cálculo leva em consideração o glicerol puro. O glicerol proveniente da síntese do biodiesel é denominado glicerol bruto, que contém triglicerídeos e metanol não convertidos, além de biodiesel, sabões e outros contaminantes.

A utilização do glicerol para produzir hidrogênio ou gás de síntese pode reduzir potencialmente os custos da produção de biodiesel. O gás de síntese é de grande importância como principal intermediário nos processos químicos para a síntese de vários combustíveis e outros produtos. O glicerol pode ser convertido a gás de síntese via reforma seca, com CO₂, e então ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch, que pode produzir uma larga variedade de hidrocarbonetos variando de gases leves às ceras pesadas.

A produção de hidrogênio ou gás de síntese pela pirólise, gaseificação e reforma a vapor do glicerol tem sido amplamente investigada, entretanto pouco se sabe a respeito da reforma seca do glicerol. Adicionalmente, o CO₂ envolvido em várias tecnologias de produção de hidrogênio torna-se essencial na produção de energia renovável. Com isto, a reforma do glicerol utilizando CO₂ pode ser um processo atraente. Primeiramente, devido ao glicerol ser considerado renovável e carbono neutro, não contribuiria para o efeito estufa. Segundo, a reforma seca do glicerol converteria o CO₂ em gás de síntese ou em carbono inerte de alto valor agregado e removeria o CO₂ do ciclo de carbono da biosfera.

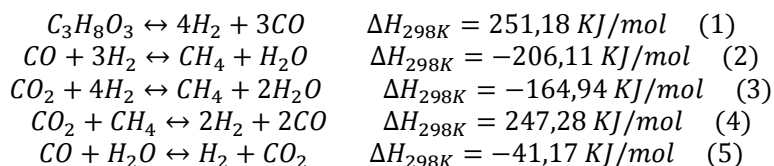
A transformação de matérias-primas em produtos de maior valor, através de reações químicas, é uma indústria extremamente importante.

A taxa e a conversão no equilíbrio de uma reação química dependem da temperatura, da pressão e da composição dos reagentes. Frequentemente, uma taxa de reação aceitável é atingida somente com um catalisador adequado. Tanto o equilíbrio quanto a taxa de reação

devem ser levados em consideração no uso das reações químicas com objetivos comerciais. Embora as taxas de reação não sejam passíveis de tratamento termodinâmico, as conversões de equilíbrio o são.

Muitas reações industriais não são conduzidas até o equilíbrio. Com isso, o projeto do reator é baseado, principalmente na taxa de reação. Contudo, a escolha das condições operacionais pode ainda ser influenciada por considerações sobre o equilíbrio. Além disso, a conversão no equilíbrio de uma reação fornece uma meta para balizar melhoramentos em um processo. Analogamente, ela pode determinar se uma investigação experimental de um novo processo é viável ou não.

Considerando que as espécies presentes na reforma do glicerol com CO₂ sejam, provavelmente: hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), água (H₂O), glicerol (C₃H₈O₃) e carbono (C), as principais reações que ocorrem são dadas abaixo, sendo que as reações que envolvem o C não foram consideradas neste estudo.



Metodologia

Devido à inexistência de experimentos, este projeto consta apenas de ferramentas computacionais. Dentre as quais, foram utilizados dois aplicativos muito úteis na solução de problemas em Engenharia Química:

- Mathcad®, versão 14.0, licenciado por PTC (Parametric Technology Corporation), que foi utilizado para efetuar cálculos em geral
- Hysys®, versão 3.1, licenciado por Hyprotech Ltd, que foi usado para fazer as simulações do processo.

Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada uma vasta pesquisa bibliográfica em fontes de artigos científicos, tais como; Science Direct, Scirus e Scopus e em livros didáticos citados nas referências [1] e [2].

Tomou-se como referência o artigo Wang et al. (2009)^[3], cujo tema é o mesmo que o proposto neste projeto e contém informações relevantes utilizadas como base para este trabalho.

Wang et al. (2009) não investigaram a cinética da reação de reforma do glicerol com CO₂. Todo o estudo foi baseado na minimização da energia livre de Gibbs do sistema reacional, através do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange empregando-se o aplicativo Matlab®, nas seguintes faixas das variáveis mais impactantes:

- Quantidade inicial de glicerol, $n_{(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_0} = 1 \text{ mol}$;
- Pressão de 1 a 5 atm;
- Temperatura de 600 a 1000K;

- **Razão molar** entre as quantidades de CO₂ e glicerol (RCG) de 0 a 5.

Como a constante de equilíbrio K depende apenas da temperatura, foi possível variar a RCG de 0 a 5 sem que ela fosse afetada. Para um sistema com múltiplas reações, como é o caso da reforma em questão, a obtenção dos produtos principais depende praticamente das reações com altos valores de K.

As condições ótimas da reação de reforma do glicerol com CO₂ foram identificadas no trabalho de Wang et al. (2009) como sendo: pressão atmosférica, temperatura acima de 975K e RCG entre 0 e 1. Com isto, a conversão de glicerol alcançada foi de 100% e, a 1000K e RCG igual a 1, obteve-se a máxima produção de gás de síntese (H₂/CO = 1), equivalente a 6,4 moles para cada mol de glicerol, com uma conversão de CO₂ igual a 33%.

A Figura 1 apresenta diferentes valores de K, para as reações (1), (2), (3), (4) e (5), dentro da faixa de temperatura de 600 a 1000K e foi usada neste trabalho como fonte de valores das constantes de equilíbrio para cálculos sem o uso do Hysys®.

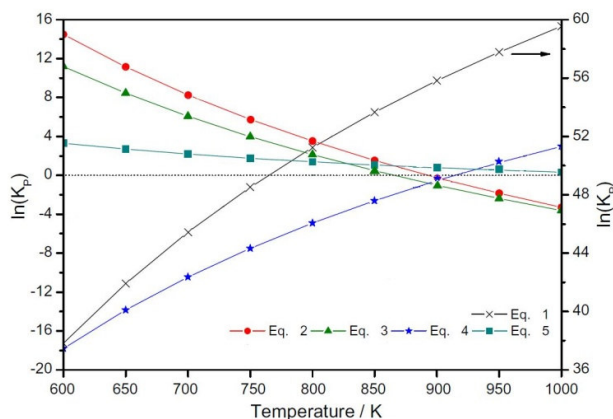


Figura 1: Constantes de equilíbrio das reações participantes na reforma do glicerol, a diferentes temperaturas^[3].

Da Figura 1, retirou-se os seguintes valores das constantes de equilíbrio de cada reação:

K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅
1,76E+22	33,45	9,21	6,94E-03	4,10

Com os valores de K para cada reação a 800K determinadas, as expressões das constantes de equilíbrio em função dos graus de avanço das reações (2), (3), (4) e (5) foram inseridas no Mathcad® e com isso tivemos um sistema de equações altamente não linear para ser resolvido, com 4 equações e 4 incógnitas ($\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ e α_5). A expressão de K referente à reação (1) não precisou ser inserida, pois como a conversão do glicerol é de 100%, o valor de α_1 foi determinado pela equação abaixo:

$$\alpha_1 = \frac{n_{(C_3H_8O_3)} - n_{(C_3H_8O_3)_0}}{v_{(C_3H_8O_3)}} = \frac{0 - 1}{-1} = 1$$

Sabe-se que $P_0 = 1$ bar e $P = 1,01325$ bar (1 atm). Estimou-se valores iniciais de $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ e α_5 .

A função “**Minerr**” foi utilizada para resolver numericamente o sistema de equações para as variáveis $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ e α_5 . Foi utilizado o método numérico do **gradiente conjugado** com uma tolerância igual a 10^{-12} . Apesar desta função ser menos precisa que o solver “**Given-Find**”, ela foi usada, pois devido à elevada não-linearidade do sistema de equações, a convergência com este solver não foi alcançada.

No intuito de avaliar a conversão em gás de síntese considerando-se apenas o equilíbrio químico das reações envolvidas simulou-se o sistema reacional nas seguintes condições operacionais que estão dentro das faixas comentadas acima:

- Quantidade inicial de glicerol, $n_{(C_3H_8O_3)_0} = 1 \text{ mol}$;
- Pressão: 1 atm;
- Temperatura: 800K;
- RCG igual a 1.

O resultados foram comparados com aqueles obtidos por Wang et al. (2009) nas mesmas condições operacionais e estão consolidados na Tabela I.

Tabela I: Comparação entre os valores obtidos no Mathcad® e por Wang et al. (2009)

Componente	Wang X et al. (2009)	Mathcad®
CO ₂	1,51 mols	1,86 mols
H ₂	1,32 mols	0,86 mols
H ₂ +CO	1,62 mols	1,68 mols
CO	0,30 mols	0,82 mols
CH ₄	0,49 mols	1,31 mols
H ₂ O	1,70 mols	0,48 mols

Conforme Tabela I, os valores obtidos por Wang et al. (2009) e pelo Mathcad® foram muito diferentes. Estes desvios podem ter sido gerados pelo fato de se ter desconsiderado as reações envolvendo sólidos (C) ou então pelos métodos numéricos utilizados.

Dentre os resultados obtidos, os mais interessantes e que serão discutidos agora referem-se ao número de mols de CO₂ e de gás de síntese (H₂ + CO). Este último foi o que se obteve a menor diferença, cerca de **3,7%** em relação ao resultado de Wang et al. (2009).

Quanto ao número de mols de CO₂, a diferença foi bem maior, cerca de **23,2%** em relação ao resultado de Wang et al. (2009), mas o comportamento foi idêntico, visto que na temperatura de 800K, a uma pressão de 1 atm e RCG igual a 1, os dois valores foram maiores que o número de mols iniciais de CO₂. Segundo Wang et al. (2009), o número de mols de CO₂ no equilíbrio alcança seu máximo valor entre 750K e 825K, influenciado pela reação de reforma do CH₄ com CO₂ (equação 4).

Esta discussão é importante, pois como já foi comentado, umas das importantes vantagens da reforma do glicerol é que o CO₂ pode ser convertido em gás de síntese ou sequestrado e removido da atmosfera, contribuindo com a mitigação do efeito estufa. Altas temperaturas favorecem a conversão de CO₂. Isto levou a Wang et al. (2009) definirem a faixa de temperatura entre 975 e 1000K como sendo faixa ótima de operação.

A utilização do Hysys® para efetuar as simulações de processo teve como objetivo uma análise mais abrangente da reforma do glicerol com CO₂, visto que ao invés de restringir a apenas 5 reações, como foi feito na análise com o Mathcad®, o simulador realiza a análise para todas as reações possíveis entre os componentes inseridos na corrente de entrada no reator.

Adotou-se o modelo do Reator de Gibbs, visto que, para minimização da energia livre, as equações estequiométricas não são exigidas. O equilíbrio é determinado a partir da energia livre e o calor da reação é calculado automaticamente. O método é completamente geral e preditivo. Além disso, foram adotados os modelos de processos convencionais de separação no simulador.

Processos que alcançam o equilíbrio ou próximo a ele devem ser modelados com esta técnica. O Hysys® permite que o usuário defina quais os componentes são reativos e quais são inertes. Em uma refinaria, uma planta de hidrogênio deve ser modelada utilizando o Reator de Gibbs, tanto para a reforma quanto para a conversão de shift. Em reformas a altas temperaturas, que não é o caso deste projeto, a maior parte dos componentes pode reagir entre si. A temperatura na conversão de shift é menor e somente os componentes na reação gás-água podem reagir.

Após inserir os 6 componentes presentes nas reações de reforma do glicerol (C₃H₈O₃, CO, CO₂, H₂O, H₂ e CH₄), escolheu-se como pacote termodinâmico as equações de estado (EOS) PRSV (Peng Robinson Stryjek-Vera, 1986)^[4] para a descrição do equilíbrio de fases, uma versão das EOS de Peng Robinson (1976), que adota a abordagem Φ - Φ . Este modelo satisfaz as condições de não idealidade do sistema tanto em relação à natureza dos componentes como à pressão do sistema. Trata-se de uma mistura de componentes apolares (exceto pelo glicerol) e gases leves submetida à baixa pressão. Os parâmetros de componente puro da equação de estado PRSV (*kappa*), bem como os parâmetros de interação binária (*k_{ij}*) foram retirados do banco de dados do próprio simulador e estão mostrados nas Tabelas II e III, respectivamente. O único parâmetro de interação binária disponível para binários envolvendo o glicerol é água+glicerol. Todos os demais são zero.

Tabela II: Parâmetros dos componentes puros da EOS PRSV

Componente	<i>kappa</i>
C ₃ H ₈ O ₃	0,1077
CO ₂	0,1430
CO	-0,2150
H ₂ O	-0,0767
H ₂	-0,5018
CH ₄	-0,0193

Tabela III: Parâmetros de interação binária (*k_{ij}*) da EOS PRSV

	C ₃ H ₈ O ₃	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	CH ₄
C ₃ H ₈ O ₃		0,00000	0,00000	-0,02247	0,00000	0,00000
CO ₂	0,00000		-0,03140	0,04450	0,12020	0,10000
CO	0,00000	-0,03140		-0,38960	0,02530	0,02100
H ₂ O	-0,11323	0,04450	-0,38960		-0,29980	0,48000
H ₂	0,00000	0,12020	0,02530	-0,29980		0,20230
CH ₄	0,00000	0,10000	0,02100	0,48000	0,20230	

Foram considerados intervalos de variáveis de processo que envolvam as condições correspondentes às ótimas, determinadas por Wang et al. (2009), exceto a carga de glicerol, que corresponde àquela obtida em um outro projeto, que visava estudar o processo de produção de biodiesel via catálise enzimática^[5]:

- Vazão molar inicial de glicerol, $n_{(C_3H_8O_3)_0} = 1,20 \text{ kgmol/h}^{[5]}$ (110,52 kg/h);
- Pressão: 1, 3 e 5 atm;
- Temperatura de 975 a 1000K, com intervalos de 5K;
- RCG igual a 1.

O objetivo destes cálculos é investigar a influência das condições operacionais e gerar dados relativos às características e dimensões dos equipamentos principais que serão usados para a estimativa de custos, que possibilitam a avaliação econômica do processo (projeto conceitual do processo com margem de incerteza de $\pm 25\%$).

As Figuras 2 a 7 representam as frações molares de cada espécie na corrente de saída do reator vs. a temperatura, para os 3 valores de pressão analisados.

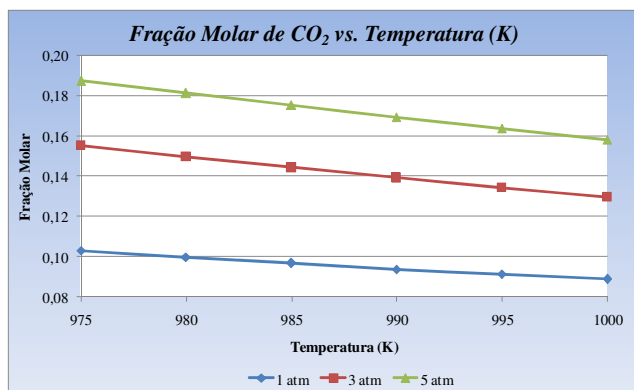


Figura 2: Gráfico da Fração Molar de CO₂ vs. Temperatura (K)

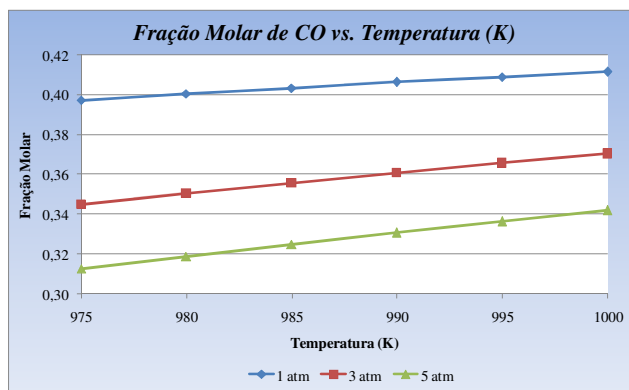


Figura 3: Gráfico da Fração Molar de CO vs. Temperatura (K)

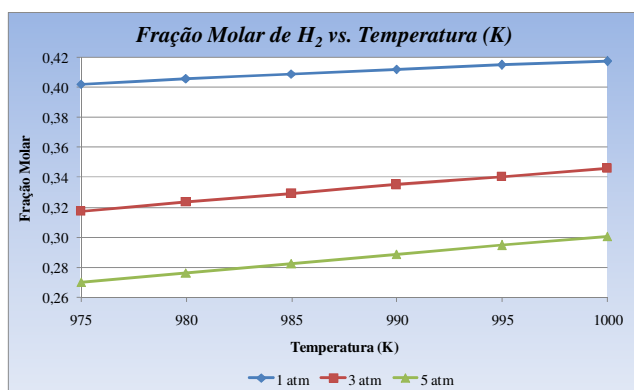


Figura 4: Gráfico da Fração Molar de H₂ vs. Temperatura (K)

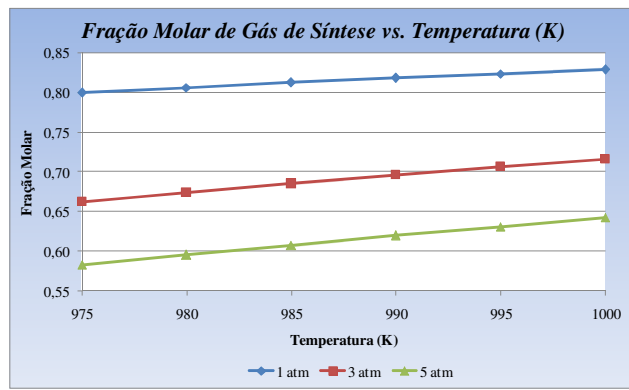


Figura 5: Gráfico da Fração Molar de Gás de Síntese vs. Temperatura (K)

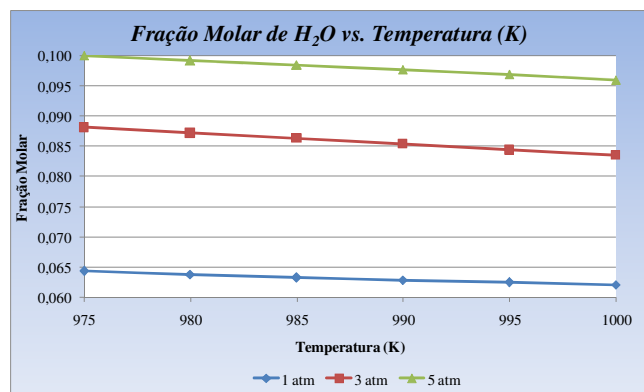


Figura 6: Gráfico da Fração Molar de H₂O vs. Temperatura (K)

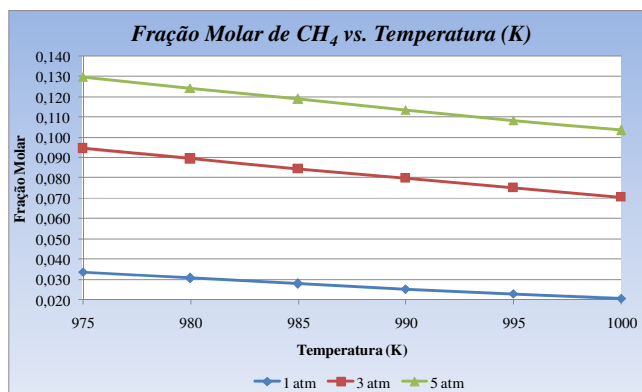


Figura 7: Gráfico da Fração Molar de CH₄ vs. Temperatura (K)

Conclusões

Após todos os cálculos e análises realizados nos capítulos anteriores, conclui-se que as condições ótimas de operação da reforma do glicerol com CO₂, para um RCG igual a 1, são:

- Temperatura: 1000K;
- Pressão: 1 atm.

Nestas condições, obteve-se a máxima conversão de CO₂ (**31,8%**), a máxima produção de H₂ e gás de síntese (**3,86 kgmol/h e 7,65 kgmol/h, respectivamente**) e a mínima produção de CH₄ (**0,19 kgmol/h**), indesejável tanto na produção do H₂ quanto do gás de síntese. Estas observações ratificaram as conclusões obtidas por Wang et al. (2009).

Entretanto, nestas condições é necessária uma maior quantidade de energia, equivalente a **6,569x10⁵ kJ/h**.

Neste projeto, foi possível utilizar softwares importantes na Engenharia Química, como o Mathcad® e o Hysys®, mas de uma maneira eficaz, visto que o objetivo não foi somente do aprendizado em manusear as ferramentas, mas sim em compreender todos os fenômenos termodinâmicos que ocorriam por trás de todos os cálculos e simulações realizadas.

A utilização do Mathcad® serviu apenas para aplicar as equações das constantes de equilíbrio em função dos graus de avanço das cinco equações sugeridas. Nota-se que os valores foram bem discrepantes. Conforme dito no item anterior, isto, provavelmente, se deve ao fato de se ter desconsiderado as reações envolvendo sólidos (C) ou então pelos métodos numéricos utilizados. Somente com uma análise mais abrangente, ao adotar o Hysys®, é que foi possível retirar informações mais precisas.

A continuidade deste trabalho seria a realização de uma avaliação econômica do processo e de um estudo mais amplo em relação ao RCG, visto que foi considerado apenas um valor. O ideal seria uma avaliação dentro da faixa estudada por Wang et al. (2009).

Agradecimentos

Aos meus orientadores **Fernando Luiz Pellegrini Pessoa** e **Pedro Wagner de Carvalho Falcão** pelo apoio, paciência e aprendizado.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Referências Bibliográficas

- [1] **VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M.**; Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química; Editora LTC, 7ª edição;
- [2] **FOGLER, H. S.**; Elementos de Engenharia das Reações Químicas; Editora LTC, 3ª edição;
- [3] **Wang X et al**; Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production; Fuel (2009), doi:10.1016/j.fuel.2009.01.015;
- [4] **Castier, M.; Galicia-Luna, L. A.; Sandler, S. I.**; Modeling the high-pressure behavior of binary mixtures of carbon dioxide + alkanols using an excess free energy mixing rule; Brazilian Journal of Chemical Engineering, vol. 21, n° 04, Oct-Dec 2004, p. 659-666;
- [5] **Magalhães, Shayane Pereira de.**; Estudo do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática/ Shayane Pereira de Magalhães (Monografia). Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008, pág. 24, Tabela 5;