



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

FELIPE PINHEIRO FALCÃO DIAS

**REFORMA DE GLICEROL EM UM REATOR DE RECUPERAÇÃO DE CALOR DE
LEITO FIXO E FLUXO CONTÍNUO: ANÁLISE DE EXERGIA**

FORTALEZA

2017

FELIPE PINHEIRO FALCÃO DIAS

REFORMA DE GLICEROL EM UM REATOR DE RECUPERAÇÃO DE CALOR DE
LEITO FIXO E FLUXO CONTÍNUO: ANÁLISE DE EXERGIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Processos, Equipamentos E Sistemas Para Energias Renováveis.

Orientador: Prof. Dr. André Valente Bueno.

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- D532r Dias, Felipe Pinheiro Falcão.
Reforma de glicerol em um reator de recuperação de calor de leito fixo e fluxo contínuo : Análise de exergia. / Felipe Pinheiro Falcão Dias. – 2017.
62 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2017.
Orientação: Prof. Dr. André Valente Bueno.
1. Glicerol. 2. Reforma a vapor. 3. Exergia. 4. Biocombustíveis. 5. Gás de síntese. I. Título.
CDD 620.1
-

FELIPE PINHEIRO FALCÃO DIAS

REFORMA DE GLICEROL EM UM REATOR DE RECUPERAÇÃO DE CALOR
DE LEITO FIXO E FLUXO CONTÍNUO: ANÁLISE DE EXERGIA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 02/08/2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. André Valente Bueno (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Alexandre Costa Rocha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Me. Francisco Olimpio Moura Carneiro
Universidade da Integração Internacional da Lusofonia Afro-Brasileira (UNILAB)

A Deus.

Aos meus pais, Francismar e Suely.

À minha esposa, Bianca.

AGRADECIMENTOS

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro para a fabricação e aquisição de equipamentos essenciais para a concretização deste trabalho, registrado com o número 574640/2008-8.

Ao Prof. Dr. André Valente Bueno, pela excelente orientação e às experiências adquiridas em engenharia e ciência durante todos os anos de vivência no Laboratório de Motores de Combustão Interna (LMCI).

Aos professores participantes da banca examinadora, Prof. Dr. Paulo Alexandre Costa Rocha e Prof Me. Francisco Olimpio Moura Carneiro, pelo tempo disponibilizado e pelas valiosas colaborações e contribuições.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, de todas as turmas que conheci, pelas reflexões, críticas e sugestões recebidas de bom grado.

Aos colegas da graduação integrantes do LMCI, pelo apoio dado no decorrer de todos os trabalhos e por suas valiosas sugestões, que permitiram concretizar todos os processos em tempo hábil e de qualidade, além de demonstrarem mais uma vez o valor do trabalho em equipe.

À minha esposa, Bianca, pela paciência e pelas sugestões recebidas no conhecimento de elaboração de trabalhos científicos de qualidade.

*"Nem olhos viram, nem ouvidos ouviram, nem
jamais penetrou em coração humano o que
Deus tem preparado para aqueles que o
amam." Bíblia: I Coríntios 2:9*

RESUMO

A demanda crescente por energia e seu conseqüente impacto torna o uso de energias renováveis uma opção estratégica, como os biocombustíveis em aplicações de mobilidade nesse cenário. Esses biocombustíveis alternativos foram recebidos com entusiasmo, mas uma série de dificuldades surgiu com a sua utilização em larga escala. No caso do biodiesel, as principais são: impulsão de desmatamento pela demanda de matéria-prima, crescimento de problemas de garantia de alimento pelo uso de materiais consumíveis, e larga geração de glicerol, subproduto de baixo valor cuja purificação requer o manejo de água contaminada. Pirólise e reforma de glicerol têm recebido atenção como alternativas para utilização na produção de gases de síntese ricos em hidrogênio. A maioria dos trabalhos pesquisados tem seu foco nos parâmetros do processo ou no uso de catalisadores, buscando maior formação de hidrogênio. Porém, a eficiência de exergia associada ao processo de conversão ainda é pouco investigada. Esse tema é discutido através da análise de um reator de reforma de bancada. Gases de escape provenientes de um motor diesel, cujo resfriamento foi limitado, foram direcionados para um trocador casco-tubo de 21 passagens, montado externamente ao casco do reator, provendo toda a energia de entrada. A eficiência de exergia foi determinada em função da temperatura do leito e da concentração glicerol/água com utilização de balanços termodinâmicos. A temperatura de saída do leito foi variada de 600°C a 800°C para cada concentração de glicerol injetada (10 a 90% em massa). Exergias física e química de cada componente foram consideradas na análise, assim como o fluxo de exergia associado ao calor e à transferência de massa. Perdas exérgicas foram agrupadas em contribuições distintas: exergia dos subprodutos, exergia termomecânica do gás de síntese e a exergia no fluxo de saída dos gases de escape. A maior eficiência de exergia encontrada foi de 61,6%, atingida a 750 °C com concentração de 70%. Temperatura de reação no leito foi o parâmetro de maior influência na eficiência de exergia do hidrogênio, que cresceu continuamente de 1,6% para 19,0%. A concentração de glicerol impactou nas irreversibilidades e distribuições de perdas de exergia, onde os hidrocarbonetos tiveram domínio com 90% de concentração de glicerol; irreversibilidades das reações de 70 a 30%; e água com 10%.

Palavras-chave: Glicerol, reforma a vapor, exergia, biocombustíveis, gás de síntese

ABSTRACT

The ever growing energy demand and its consequent environmental burdens make the use of renewable energy strategic in terms of sustainability, such as biofuels in mobility applications within this scenario. These alternative fuels were received with enthusiasm, but a series of issues emerged with their widespread utilization. Biodiesel's main concerns are deforestation impulse caused by feedstock crop demand; food security issues, raised by the use of edible raw materials; and large yield of glycerol, a low value sub product whose treatment requires waste water management. Glycerol's pyrolysis and reforming have received increasing attention as alternatives to its use in the production of hydrogen rich syngas. Most of the cited works have its focus in process parameters or catalysts upon hydrogen yield. However the energy efficiency has low publications. This subject is accessed through the energy and exergy analysis of a bench scale glycerol reforming reactor. Exhaust gases from a limited cooling diesel engine were directed through 21 baffles mounted outside the reactor shell, providing the energy input necessary to the reforming reactions. Exergy efficiency of the reforming process was determined in function of the reaction bed temperature and glycerol/water concentration by means of thermodynamic balances. The outlet reaction bed temperature varied from 600 °C to 800 °C for each glycerol/water feed concentration taken into account (10% to 90%wt of glycerol). Physical and chemical exergies of each syngas component were considered in the course of the analysis, as well as heat and mass exergy flows. The irreversibilities associated with the heat transfer from hot gases to the reacting bed and internal reaction bed processes were calculated individually. Exergy losses were grouped into distinct outflow contributions: sub-products total exergies (water, char and tar), syngas thermomechanical exergy and outflow exhaust gases exergy. The highest syngas exergy efficiency attained was 61,6%, being achieved at 750°C with 70% glycerol feed rate. The reaction bed outlet temperature was the most important parameter for H₂ exergy efficiency, which continuously increased from 1.6% at 600°C to 19.0% at 800°C. The glycerol feed concentration impacted on the exergy irreversibilities and losses distributions, which were dominated by tar production at 90% glycerol concentration; reactions irreversibilities from 70 to 30% glycerol, and water outflow at 10% glycerol.

Keywords: Glycerol, steam reforming, exergy, biofuels, syngas.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Projeção de consumo energético por fonte em GWatts. _____ | 13 |
| Figura 2 - Participação das fontes na matriz energética do Brasil _____ | 14 |
| Figura 3 - Processos de produção de biocombustíveis a partir de biomassa. _____ | 17 |
| Figura 4 - Esquema simplificado de formação de biodiesel por esterificação. _____ | 19 |
| Figura 5 - Esquema simplificado de um processo de gaseificação. _____ | 20 |
| Figura 6 - Projeto do experimento. _____ | 28 |
| Figura 7 - Diagrama do experimento. _____ | 29 |
| Figura 8 - Esferas de Alumina utilizadas no leito. _____ | 31 |
| Figura 9 - Sistema de controle de aquisição de dados. _____ | 32 |
| Figura 10 - Dinamômetro _____ | 33 |
| Figura 11 - Diagrama de energia do sistema analisado. _____ | 35 |
| Figura 12 - Diagrama de exergia do sistema analisado. _____ | 35 |
| Figura 13 - Esquema de exergia para 70% m.g. e 700°C. _____ | 41 |
| Figura 14 - Eficiência exergética dos processos analisados. _____ | 42 |
| Figura 15 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 10% c.m.g. _____ | 44 |
| Figura 16 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 30% c.m.g. _____ | 45 |
| Figura 17 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 50% c.m.g. _____ | 47 |
| Figura 18 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 70% c.m.g. _____ | 49 |
| Figura 19 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 90% c.m.g. _____ | 50 |
| Figura 20 - Contribuição exergética do metano em relação à exergia total. _____ | 51 |
| Figura 21 - Contribuição exergética do hidrogênio em relação à exergia total. _____ | 52 |
| Figura 22 - Perdas exergéticas devido à formação de carbono fixo em relação à exergia total. _____ | 53 |
| Figura 23 - Perdas exergéticas devido às trocas térmicas do sistema com o meio em relação à exergia total. _____ | 54 |
| Figura 24 - Perdas exergéticas devido à formação de hidrocarbonetos à exergia total. _____ | 55 |
| Figura 25 - Perdas exergéticas devido à formação de água em relação à exergia total. _____ | 55 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Trabalhos encontrados na literatura. _____ | 21 |
| Tabela 2 - Informações técnicas do motor fonte de calor. _____ | 32 |
| Tabela 3 – Composição do gás de síntese em cada processo. _____ | 33 |
| Tabela 4 - Exergia padrão de algumas substâncias _____ | 37 |
| Tabela 5 - Resultados obtidos em todos os processos. _____ | 39 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------|---|
| c.m.g. | Concentração mássica de glicerol |
| LMCI | Laboratório de Motores de Combustão Interna |
| PCI | Poder calorífico inferior |
| PCS | Poder calorífico superior |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|---------------|--|
| a_1 | Constante de correlação |
| a_2 | Constante de correlação |
| a_3 | Constante de correlação |
| a_4 | Constante de correlação |
| $C_3H_8O_3$ | Fórmula química do glicerol |
| c_p | Calor específico a pressão constante. |
| CPP | Planta de geração limpa (<i>Clean Power Plant</i>) |
| e_{ch} | Exergia química específica |
| e_{ph} | Exergia física específica |
| E_{ch} | Exergia química |
| E_{ph} | Exergia física |
| E_t | Exergia total na reação |
| h | Entalpia |
| h_0 | Entalpia no estado morto |
| R | Constante universal dos gases |
| s | Entropia |
| s_0 | Entropia no estado morto |
| T | Temperatura |
| T_0 | Temperatura no estado morto |
| η_{gs} | Eficiência exergética do gás de síntese |
| η_{char} | Contribuição exergética do carbono fixo |
| η_{CH4} | Contribuição exergética do metano |
| η_{H2} | Contribuição exergética do hidrogênio |
| η_{tar} | Contribuição exergética dos hidrocarbonetos |
| μ | Potencial químico |
| μ_0 | Potencial químico padrão |

SUMÁRIO

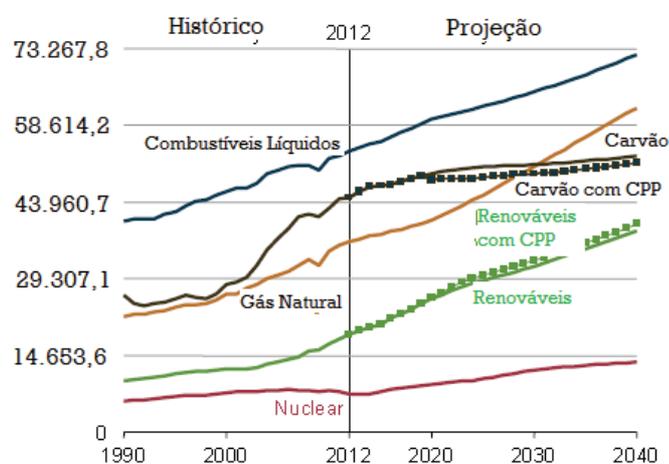
| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 1.1 | Objetivo principal | 16 |
| 1.2 | Objetivos específicos | 16 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 17 |
| 2.1 | Biodiesel e a formação do glicerol | 18 |
| 2.2 | Processos de reforma de glicerol | 20 |
| 2.3 | Exergia | 22 |
| 2.4 | Análise de exergia em processos de reforma | 25 |
| 2.5 | Reação de Fischer-Tropsch | 27 |
| 3 | METODOLOGIA | 28 |
| 3.1 | Esquematização termodinâmica do sistema | 34 |
| 3.2 | Determinação das propriedades | 36 |
| 3.3 | Comparação do sistema de reforma com a literatura | 37 |
| 3.4 | Outros comentários | 38 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 39 |
| 4.1 | Análise geral do sistema | 40 |
| 4.2 | Análise detalhada dos processos | 43 |
| 5 | CONCLUSÃO | 57 |
| | REFERÊNCIAS | 58 |

1 INTRODUÇÃO

A demanda por energia está em contínuo crescimento (EIA, 2016a). Dentre as fontes de obtenção de energia elétrica, as energias consideradas renováveis estão recebendo atenção pelas tendências de sustentabilidade, chegando a estar entre as fontes com maior crescimento de sua utilização (.

). No grupo de fontes renováveis, os biocombustíveis, que incluem etanol e biodiesel, são bastante explorados, não só pela demanda por energia, mas também pela demanda nos sistemas de transporte, onde se percebe a tendência de alto crescimento do uso de combustíveis líquidos, mas atrelado a necessidade de reduzir emissões nocivas (EIA, 2016b).

Figura 1 - Projeção de consumo energético por fonte em GWatts.

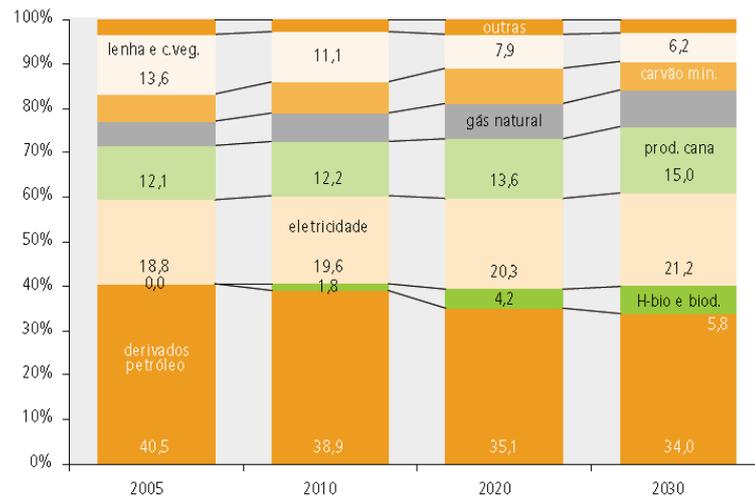


Fonte: Adaptado de EIA, 2016a, p. 1.

No Brasil, o investimento em energias renováveis existe há mais de uma década (MME, 2007; ANEEL, 2002), a projeção nacional indica que as energias renováveis serão bastante exploradas para atender a demanda energética (Figura 2), apesar do planejamento de aumentar o investimento em energia hidrelétrica (MME, 2007). Em 2007, o uso de biomassa na matriz energética já havia atingido a terceira posição, superando o gás natural, o que demonstra o interesse brasileiro na utilização de biocombustíveis (MME, 2007).

Os biocombustíveis estão crescendo mundialmente pela sua utilidade em substituir a gasolina e o diesel nos motores de combustão interna, além do risco de escassez desses combustíveis fósseis (SALADINI, PATRIZI, *et al.*, 2016; SOLOMON, 2010).

Figura 2 - Participação das fontes na matriz energética do Brasil



Fonte: MME, 2007, p. 103.

O biodiesel pode ser obtido através de várias fontes naturais. Alguns exemplos são: óleo de cozinha usado, processado através de um pré-tratamento para remoção de impurezas e transesterificação (BANERJEE e CHAKRABORTY, 2009); óleo vegetal, processado por transesterificação (GRABOSKI e MCCORMIK, 1998; KEERA, SABAGH e TAMAN, 2011; RATHORE, NEWALKAR e BADONI, 2016); gordura animal, que demonstra maior capacidade de lubrificação quando comparado com o diesel derivado do petróleo (GRABOSKI e MCCORMIK, 1998); soja, processada através de mistura ácida e, em segunda etapa, de mistura com calcário (GUO, XIU e LIANG, 2012); e milho, processado com métodos de solução ácida, básica e com ambas (SHI *et al.*, 2013).

Novas técnicas estão sendo desenvolvidas para melhorar a produção de biodiesel, como: intensificação por irradiação ultrassônica, que permite realizar um processo de transesterificação com menor consumo de energia para movimentação de fluxos (CINTAS, MANTEGNA, *et al.*, 2010); catálise ácida (GUO, XIU e LIANG, 2012); catálise básica, que demonstrou a capacidade de processar várias fontes e atingir produtos com características adequadas para uso em motores convencionais (KEERA, SABAGH e TAMAN, 2011); e

cavitação hidrodinâmica (CRUDO *et al.*, 2016), que, através de um rotor indutor de cavitação, consegue intensificar um processo de transesterificação convencional, reduzindo o tempo de reação.

O fato em bastante debate é a inexistência até o momento de processos suficientemente sustentáveis para substituir completamente os combustíveis fósseis (SOLOMON, 2010). Uma possibilidade seria integrar a produção de biocombustíveis com a de alimentos, onde seria possível utilizar os resíduos para a obtenção de biodiesel, como gordura animal, e assim reduzir os impactos ambientais (SALADINI *et al.*, 2016). Metodologias estão sendo elaboradas para avaliar a sustentabilidade de sistemas como esses (SALADINI, *et al.*, 2016).

A transesterificação, o método mais utilizado para a produção de biodiesel, gera, entre os seus sub-produtos, o glicerol (RATHORE, NEWALKAR e BADONI, 2016). Essa substância é de baixo valor econômico, tornando seu reuso em indústrias inviável, e é a maior fonte de problemas ambientais na cadeia produtiva de biorrefinarias de biodiesel, onde os principais são: custo com tratamento de água contaminada com glicerol, descarte da substância perigoso, pois pode contaminar o solo e sua incineração pode formar substâncias letais (SCHWENGBER *et al.*, 2016; DEMIRBAS, 2007; SOLOMON, 2010).

Soluções estão sendo sugeridas para resolver esse problema, como reforma, pirólise e processamento por microorganismos (LEONETI, LEONETI e DE OLIVEIRA, 2012). Entre tais soluções, a reforma de glicerol para produção de gases de síntese está recebendo bastante atenção, pois consegue gerar hidrogênio e metano (SCHWENGBER *et al.*, 2016; ADHIKARI, FERNANDO e HARYANTO, 2009). Essa tecnologia já possui seu uso previsto na matriz energética nacional (Figura 2).

Visto que os processos de reforma ainda estão em desenvolvimento em um panorama comercial, há a preocupação de investigar a viabilidade econômica desses processos para atrair interesse econômico. Para poder auxiliar essa avaliação econômica e compará-la com a preocupação ambiental, a teoria da exergia torna-se uma ferramenta essencial (MORAN e SHAPIRO, 2011; SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988). Através dela as pesquisas estão atingindo avaliações termoeconômicas de processos industriais com alta confiabilidade, pois permite uma visão mais completa e realista para aplicar os sistemas de reforma em grandes plantas industriais (YANING, BINGXI e HUI, 2010; BOLOY *et al.*, 2017).

Observando esse panorama, realizou-se uma análise exergética em um sistema de reforma de glicerol a vapor que reutilizou calor proveniente de gases de escape de um motor do tipo diesel.

1.1 Objetivo principal

Determinar a eficiência exergética do sistema em cada ponto de operação obtido a fim de melhor analisar a aplicabilidade do processo em comparação com trabalhos encontrados na literatura.

1.2 Objetivos específicos

A fim de alcançar o objetivo principal, necessitou-se:

- Relacionar a fração de exergia dos gases de síntese em relação à exergia total que adentra o sistema;
- Determinar a influência de cada fonte de perda de exergia;
- Comparar o sistema de reforma a vapor com outras metodologias encontradas na literatura.

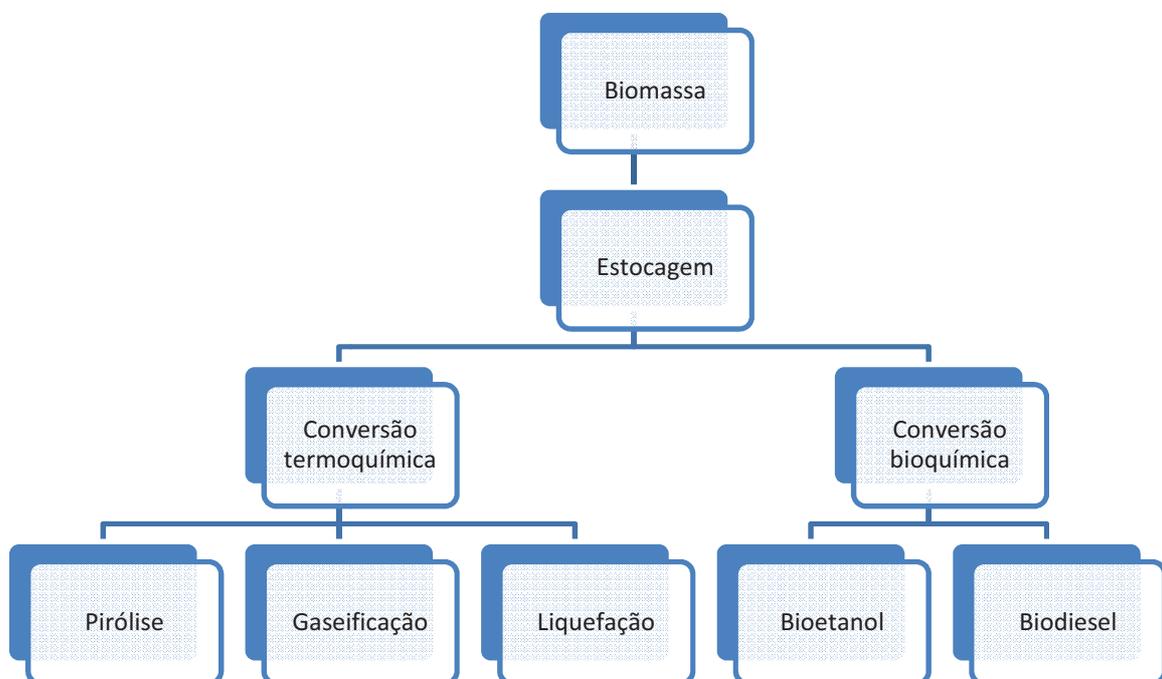
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A biomassa demonstra ser uma fonte atrativa para a produção de biocombustíveis, sendo os principais motivos (DEMIRBAS, 2007):

1. Ser uma fonte renovável que pode ser utilizada de forma sustentável no futuro.
2. Possuir propriedades ambientais formidáveis, pois não gera redes de emissão de dióxido de carbono, além de apresentar baixas concentrações de enxofre.
3. O aumento do custo do barril de petróleo está permitindo que o reuso de biomassa apresente viabilidade econômica.

Biocombustíveis podem ser produzidos através de vários métodos distintos (DEMIRBAS, 2007), demonstrado esquematicamente na Figura 3. O progresso tecnológico está demonstrando processos cada vez mais rentáveis, principalmente em produções por gaseificação e conversão bioquímica (AGARWAL, 2007).

Figura 3 - Processos de produção de biocombustíveis a partir de biomassa.



Fonte: Adaptado de Demirbas (2007).

2.1 Biodiesel e a formação do glicerol

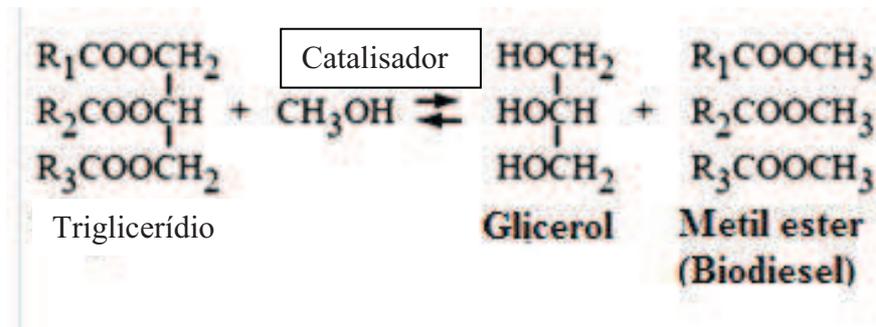
O biodiesel é um biocombustível geralmente produzido por processos bioquímicos ou simplesmente químicos (AGARWAL, 2007), apesar de existir novas metodologias, como cavitação hidrodinâmica (CRUDO *et al.*, 2016), irradiação ultrassônica (CINTAS *et al.*, 2010) e metanol supercrítico (ANIKEEV e YAKOVLEVA, 2013). Alguns exemplos de matéria prima são:

1. Soja (GUO, XIU e LIANG, 2012).
2. Gordura animal (GRABOSKI e MCCORMIK, 1998).
3. Óleo vegetal (GRABOSKI e MCCORMIK, 1998; KEERA, SABAGH e TAMAN, 2011; RATHORE, NEWALKAR e BADONI, 2016).
4. Milho (SHI, DU, *et al.*, 2013).
5. Óleo de cozinha (BANERJEE e CHAKRABORTY, 2009).

O diesel já possui adição de biodiesel no Brasil desde 2008 (AGARWAL, 2007). Atualmente, já é possível adicionar proporções da ordem de 20% no diesel para uso em motores de frotas terrestres rodoviárias com aumento de desempenho, além de auxiliar na redução das emissões de compostos de enxofre na atmosfera (GRABOSKI e MCCORMIK, 1998; BUENO, VELÁSQUEZ e MILANEZ, 2011).

Entre os métodos de produção de biodiesel, a “transesterificação é a reação química mais usual e conhecida em que um álcool primário reage com ácidos graxos na presença de um catalisador para formar glicerol e ésteres” (KEERA, SABAGH e TAMAN, 2011)(tradução nossa), conforme exemplificado na Figura 4. Como as biorrefinarias de grande escala trabalham com esse processo, é melhor avaliável em termos exergéticos (AMELIO *et al.*, 2016), permitindo realizar avaliações de projeto e investimento mais confiáveis.

Figura 4 - Esquema simplificado de formação de biodiesel por esterificação.



Fonte: Adaptado de Keera, Sabagh e Taman(2011).

A atual dificuldade de produzir, de forma rentável, biodiesel através da esterificação é a formação de glicerol, cujos problemas ambientais atrelados foram apresentados na introdução. Ele equivale geralmente a 10% da quantidade de biodiesel produzido, reforçando a necessidade de seu correto manejo em biorrefinarias (LEONETI, LEONETI e DE OLIVEIRA, 2012). O método de avaliação *emergy*, que avalia a sustentabilidade de produzir biodiesel através de fontes de primeira, segunda e terceira geração, contabilizando-se o ciclo de vida (SALADINI *et al.*, 2016), possui o glicerol como um de seus parâmetros de influência.

O glicerol possui aplicações na indústria bioquímica. Pode ser utilizado de forma abundante em indústrias que se utilizam de microbiologia, pois ele é uma boa fonte de carbono para esses processos (SILVA, MACK e CONTIERO, 2009). No entanto, o fato de não estar puro nos processos de biorrefinarias, além da existência de formas de menor custo para sua obtenção, traz inviabilidade econômica em seu reuso (SOLOMON, 2010).

Com o passar do tempo, novas soluções surgem para utilização do glicerol (LEONETI, LEONETI e DE OLIVEIRA, 2012; PACHAURI e HE, 2006). As quatro principais frentes são:

1. Utilização em microbiologia: (SILVA, MACK e CONTIERO, 2009).
2. Transformação do glicerol em aditivo para veículos automotores (FERNANDO *et al.*, 2007; RAHMAT, ABULLAH e MOHAMED, 2010).
3. Produção de gás de síntese com alto poder calorífico (YOON *et al.*, 2010; VALLIYAPPAN *et al.*, 2008; TAMOSIUNAS *et al.*, 2017).
4. Produção de hidrogênio para aplicações diversas (ADHIKARI, FERNANDO e HARYANTO, 2009; SCHWENGBER *et al.*, 2016).

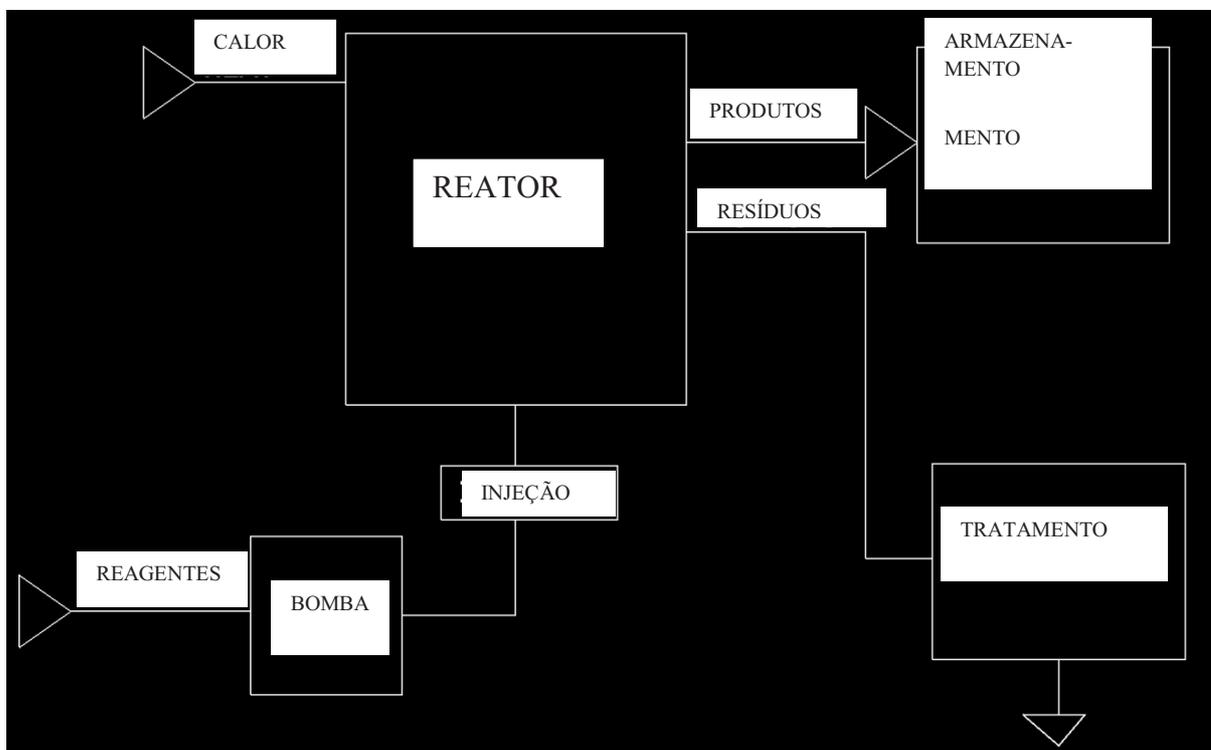
Dentre tais frentes, o maior interesse está na produção de hidrogênio, visto ser uma fonte limpa e ter aplicação em células de combustível (ALVES *et al.*, 2013).

Apesar de existirem várias tecnologias distintas para a produção de hidrogênio, como processos microbiológicos (SARMA *et al.*, 2012), as que estão em maior crescimento são as tecnologias de reforma por processos termoquímicos. Existem trabalhos relevantes com mais de três décadas (STEIN, ANTAL JUNIOR e JONES JUNIOR, 1983), além de uma vasta quantidade de trabalhos atuais (SCHWENGBER *et al.*, 2016).

2.2 Processos de reforma de glicerol

A reforma, também conhecida como gaseificação, é um processo termoquímico no qual uma substância de maior cadeia molecular é transformada em substâncias de menor cadeia com alto poder calorífico, como hidrogênio e metano.

Figura 5 - Esquema simplificado de um processo de gaseificação.



Fonte: Autor.

Existem vários processos distintos que permitem a reforma do glicerol, como pode ser observado na Tabela 1. Entretanto, o processo mais utilizado é o de reforma a vapor, pois os trabalhos encontrados estão demonstrando os melhores resultados atualmente, tendo-se como tendência a inserção de catalisadores para aumentar a formação de hidrogênio e reduzir os óxidos de carbono (SCHWENGBER *et al.*, 2016). Já existem processos cuja concentração de hidrogênio nos gases de síntese é consideravelmente superior com o uso de catalisadores (SENSENI, MESHKANI e REZAEI, 2016).

Os processos de reforma geralmente são elaborados para trabalhar em leitos do tipo fixo (SCHWENGBER *et al.*, 2016), visto que esse tipo de leito é um dos mais simples em termos de operação (BASU, 2006). A Tabela 1 lista trabalhos encontrados na literatura, buscando aqueles publicados há até dez anos.

Tabela 1 - Trabalhos encontrados na literatura.

| Processo/Referência | Reator | | Reagentes | | | | Produtos principais | | |
|---------------------------------|--|---------|--|------------------|-------|------------------------|---------------------|------|-------|
| | Parâmetros operacionais | | Concentração molar (%) | | | Concentração molar (%) | | | |
| | T(°C) | P(kPa) | C ₃ H ₈ O ₃ | H ₂ O | Gases | H ₂ | CH ₄ | CO | |
| Reforma a vapor | (BUENO e OLIVEIRA, 2013) | 600-800 | 101,3 | 50 | 50 | - | 54 | 19,8 | 19 |
| | (FERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2010) | 800 | 101,3 | 50 | 50 | - | 40,9 | 10,8 | 44 |
| | (DOU <i>et al.</i> , 2014) | 500-600 | 101,3 | 10 | 90 | - | ~75 | - | - |
| Reforma a seco | (FERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2010) | 800 | 101,3 | 50 | 50 | - | 33,84 | 10,5 | 45,2 |
| Reforma a vapor com catalisador | (ADHIKARI, FERNANDO e HARYANTO, 2008) | 700 | 101,3 | 50 | 50 | - | 56,5 | - | - |
| | (KAMONSUANGKASEM, THERDTHIANWONG e THERDTHIANWONG, 2013) | 650 | 101,3 | 33,3 | 66,6 | - | 67 | 5,4 | 44,5 |
| | (ATONG, PECHYEN e AHT-ONG, 2011) | 700 | 101,3 | 50 | 50 | 0 | 23 | - | 25 |
| | (DOUETTE <i>et al.</i> , 2007) | 770-810 | 101,3 | 38 | 62 | 0 | 54 | 0,6 | 15 |
| | (SENSENI, MESHKANI e REZAEI, 2016) | 750 | 101,3 | 8 | 16 | 76 | 90 | 0 | 9 |
| Reforma a vapor auto-térmica | (AUTHAYANUN <i>et al.</i> , 2010) | 842 | 101,3 | 40 | 60 | - | 64,8 | - | - |
| | (WANG <i>et al.</i> , 2016) | 727 | 101,3 | 50 | 50 | - | 0,48 | 4 | 48 |
| Pirólise | (SKOULOU, MANARA e ZABANIOTOU, 2012) | 720 | 101,3 | 80 | - | - | 41 | 13 | 41 |
| Pirólise com catalisador | (FERNÁNDEZ <i>et al.</i> , 2010) | 800 | 101,3 | 50 | 50 | - | 34,6 | 13,5 | 45,93 |
| | (VALLIYAPAN, BAKHSHI e DALAI, 2008) | 800 | 101,3 | 100 | - | 67,6 | 47,4 | 4,7 | 43,6 |

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------|--|-----|-------|----|----|---|------|---|---|
| Reforma em fase aquosa | (TUZA <i>et al.</i> , 2013) | 270 | 23325 | 2 | 98 | - | 80 | - | 3 |
| | (DAVDA <i>et al.</i> , 2005) | 225 | 3292 | 10 | 90 | 0 | ~90- | - | - |
| Reforma em vapor supercrítico | (PAIROJPIRIYAKUL <i>et al.</i> , 2014) | 270 | 23325 | 1 | 99 | - | 60 | - | - |

Fonte: Adaptado de Bueno e Oliveira (2013) e Schwengber *et al.*(2016).

2.3 Exergia

A exergia pode ser definida, em um sentido mais simples, como “[...] o máximo trabalho teórico possível de ser obtido a partir de um sistema global, composto por um sistema e o ambiente, conforme este entra em equilíbrio com o ambiente (atinge o estado morto)” (MORAN e SHAPIRO, 2011, p. 283), onde se diz que o sistema atingiu o estado morto “quando [...] está a T_0 e p_0 e em repouso com relação ao ambiente” (MORAN e SHAPIRO, 2011, p. 283), sendo T_0 e p_0 a temperatura e a pressão, respectivamente, do ambiente no qual o sistema analisado se encontra.

Entretanto, o estado morto com tal definição torna a análise mais restrita, visto que não está levando em consideração o trabalho que ainda poderia ser realizado se a composição química do sistema também fosse considerada (GALLO e MILANEZ, 1990). Portanto, para avaliação de sistemas com transformação das substâncias, como o caso da gaseificação e combustão, é necessário utilizar-se do estado morto irrestrito, que é definido como “[...] o estado no qual o sistema está em equilíbrio mecânico (pressão), térmico (temperatura) e químico com o ambiente” (GALLO e MILANEZ, 1990)(tradução nossa).

Tendo definido o conceito de exergia e o estado morto irrestrito, pode-se determinar a exergia total do sistema em duas parcelas com maior realidade, conforme demonstrado na Equação (1):

$$E_t = E_{ph} + E_{ch} \quad (1)$$

Onde E_t , E_{ph} e E_{ch} representam, respectivamente, a exergia total, física e química do sistema. A exergia física é calculada através da Equação (2); sendo h , s , respectivamente, a entalpia e a entropia no estado analisado. O subscrito $_0$ indica propriedade no estado morto (referência).

$$E_{ph} = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (2)$$

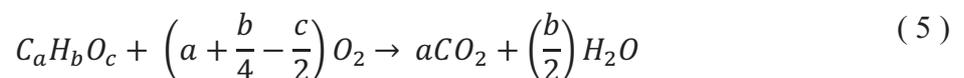
No caso da exergia química, Gallo e Milanez (1990) defendem sua determinação através da equação:

$$E_{ch} = \sum_i N_i(\mu_{i,i} - \mu_{i,0}) \quad (3)$$

Onde N_i , μ_i e $\mu_{i,0}$ representam, respectivamente, a concentração molar, o potencial químico e o potencial química padrão da i -ésima substância. O potencial químico padrão é determinado considerando a concentração da i -ésima substância na atmosfera, no mar ou na crosta terrestre, dependendo da análise desejada, sendo a atmosfera a referência em processos com a ocorrência de emissões (SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988). Se as substâncias apresentarem comportamento de gás ideal, pode-se desconsiderar as interações químicas entre as substâncias substituir a Equação (3) pela Equação (4).

$$E_{ch} = \sum_i y_i e_{ch,0} + RT_0 \sum_i y_i \ln y_i \quad (4)$$

Szargut, Morris e Stewart (1988) recomendam modelar um processo de utilização da exergia química de uma substância como sua utilização em um ciclo ideal com o meio, no qual apenas a exergia química gera trabalho (exergia térmica e energias potenciais e cinéticas nulas). Com isso, para determinar a exergia química padrão de uma substância geral $C_aH_bO_c$, a equação química de referência seria conforme equação (5) e o cálculo da exergia química conforme (6).



$$Ex_{ch,C_aH_bO_c}^0 = aEx_{CO_2}^0 + \left(\frac{b}{2}\right) Ex_{H_2O}^0 - \left(a + \frac{b}{4} - \frac{c}{2}\right) Ex_{O_2}^0 \quad (6)$$

Algumas substâncias têm suas propriedades bastante conhecidas, como a água e os gases mais usuais: monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), Oxigênio (O₂) e Nitrogênio (NO₂) (MORAN e SHAPIRO, 2011). Portanto, as propriedades termodinâmicas específicas, como entalpia e entropia, são encontradas facilmente ao utilizar as Equações de (2) a (8).

$$h - h_0 = \int_{T_0}^T c_p dT \quad (7)$$

$$s - s_0 = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT \quad (8)$$

O maior problema para análise exérgica em sistemas de reforma é a formação de várias substâncias indesejadas, como carbono fixo e hidrocarbonetos, que formam misturas cujas propriedades variam em uma vasta faixa de possibilidades (EISERMANN, JOHNSON e CONGER, 1980).

Várias correlações foram desenvolvidas para determinar propriedades de materiais de composição variável, principalmente carvão e seus derivados (EISERMANN, JOHNSON e CONGER, 1980) e biomassa e seus derivados (PEDUZZI, BOISSONET e MARCHAL, 2016). Para hidrocarbonetos pesados Eisermann, Johnson e Conger (1980) recomendam o uso das equações (7) e (8) com calor específico a pressão constante ($c_{p,tar}$) conforme correlação apresentada em (9) (HYMAN e KAY, 1949), chegando-se às equações (10) e (11).

$$c_{p,tar}(T) = 0,00422T \quad (9)$$

$$h_{tar} - h_{tar,0} = 0,00211(T^2 - T_0^2) \quad (10)$$

$$s_{tar} - s_{tar,0} = 0,00422(T - T_0) \quad (11)$$

Onde a entalpia padrão, $h_{tar,0}$, e a entropia padrão, $s_{tar,0}$, podem ser determinadas, respectivamente pelas correlações (12) e (13).

$$h_{tar,0} = PCI + n_C h_{C,0} + \frac{1}{2} n_H h_{H,0} \quad (12)$$

$$s_{tar,0} = \left(a_1 + a_2 \exp\left(-a_3 \frac{n_H}{n_C}\right) + a_4 \left(\frac{n_O}{n_C}\right) \right) n_C \quad (13)$$

Onde n e h representam, respectivamente, a concentração molar e a entalpia de cada componente; PCI, o poder calorífico inferior médio dos hidrocarbonetos formados, que recomendam utilizar o valor de -30980 kJ/kmol (EISERMANN, JOHNSON e CONGER, 1980); a_1, a_2, a_3, a_4 são constantes cujos valores são, respectivamente, 37,1653, -31,4767, 0,564682 e 20,1145.

Para o caso de necessitar da exergia química de um combustível líquido, a Equação (14) pode ser utilizada por apresentar resultados confiáveis e precisos (SONG *et al.*, 2012):

$$E_{ch,fuel} = 362,545C + 1078,376H - 91,048O - 10,940N + 190,410S - 21,1A \quad (14)$$

Onde C, H, O, N, S e A representam, respectivamente, os teores em porcentagem mássica de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e cinzas (A foi originado do inglês *ash*, que significa cinzas).

2.4 Análise de exergia em processos de reforma

O uso da teoria da exergia permite que sistemas industriais possam ser melhor avaliados, pois termos como irreversibilidades e trabalho máximo teórico demonstram de forma melhor os pontos do processo que permitem melhorias mais eficazes. Amelio *et al.* (2016) concluíram, no caso de um sistema de produção de biocombustível, que a análise exérgica possibilitou identificar o equipamento que poderia ter melhorias tecnológicas de

forma mais econômica, diferente da análise energética, que identificou um equipamento distinto que possuía menor eficiência energética, porém de menor possibilidade de melhoria devidos às irreversibilidades inerentes ao processo.

Hajjaji *et al.* (2014a) realizaram um estudo de produção de hidrogênio através de reforma de glicerol, onde os critérios de avaliação foram parâmetros baseados em energia e exergia. Em um sistema geral com foco em produção de gás de síntese com composição adequada para uso em células de combustível, encontraram uma eficiência exérgica de aproximadamente 60%, onde a concentração mássica de glicerol em água era de 10% com temperatura de operação de cerca de 677°C (950K). Concluíram, também, que de fato a maior fonte de destruição de exergia era o reator de reforma, responsável por 66% da exergia perdida.

Em outro trabalho, Hajjaji *et al.* (2014b) encontraram uma nova configuração para aumentar a eficiência. Utilizando um concentração de 40% e temperatura de leito de 827°C (1100K), conseguiram otimizar o processo e, com isso, atingir uma eficiência exérgica de 66%.

Ortiz *et al.* (2012a) estudaram a respeito de um sistema de geração de energia que possui reforma de glicerol integrada ao processo. O reator utilizado operava com água em estado supercrítico e buscava-se um regime de trabalho com possibilidade de auto-sustentação elétrica da planta por completo. A eficiência global do sistema, no caso de uso de solução de 20% em massa de glicerol e 800°C, seria possível conseguir 28,25% de eficiência. Caso usasse uma solução de 30% e 1000°C de temperatura de operação, o valor seria de 32%.

Buscando uma investigação mais abrangente, Ortiz *et al.* (2012b) modificaram, em um trabalho posterior, o processo ao utilizar um reator de reforma do tipo autotérmico e adicionaram considerações econômicas. Perceberam que o sistema poderia atingir eficiências semelhantes às do primeiro trabalho, porém as elevadas temperaturas diminuem a viabilidade dos processos em ambos os casos. Assim, eles recomendam utilizar reatores com temperaturas de operação próximas de 800°C.

Poucos trabalhos, na área de exergia de processos de reforma, foram encontrados com dados experimentais juntamente com análises exérgicas do processo (HAJJAJI, BACCAR e PONS, 2014b). A maioria dos trabalhos (Tabela 1) tem seu foco em buscar processos com maior concentração de hidrogênio através de variação de parâmetros ou

utilização de catalisadores, apresentando, no máximo, eficiências energéticas de conversão, porém sem demonstrar fontes de irreversibilidades.

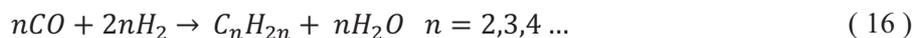
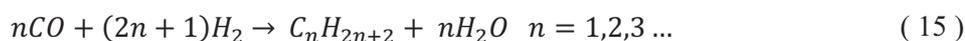
As metodologias mais utilizadas são a modelagem por modelos consagrados, como o de Soave-Redlich-Kwong, utilizado por Ortiz *et al.* (2012), e softwares comerciais de simulação de processos que utilizam-se de diagramas de exergia e parâmetros de custo exergético.

2.5 Reação de Fischer-Tropsch

Entre as formas de utilização dos gases de síntese dos processos de reforma, a reação de Fischer-Tropsch demonstra uma alternativa para produção de combustíveis líquidos a partir de biomassa (SWAIN; DAS; NAIK, 2011). Alguns dos motivos apresentados pelos autores são:

1. Possibilidade de produção em larga escala.
2. Alto retorno na conversão biomassa – combustível líquido.
3. Neutralidade de CO₂.
4. Maior aproveitamento de biomassa em relação a combustão direta.
5. Boa qualidade do combustível produzido.

A reação baseia-se na formação de moléculas de cadeia longas através da ligação entre monóxido de carbono e hidrogênio (TODIC; L. NIKACEVIK; BUKUR, 2016), conforme demonstrada nas equações 15 e 16.



Com o aumento do custo do diesel e da vida útil de biorrefinarias, o processo apresenta maior vantagem econômica em relação a produção usual de diesel mineral, demonstrando sua futura viabilidade no mercado de combustível em escala global (IM-ORB; SIMASATITKUL; ARPORNWICHANOP, 2016).

3 METODOLOGIA

Figura 6 apresenta um esquema tridimensional do sistema de reforma, contendo reservatórios (A), reator (B), motor (C), secador (D) e estrutura de suporte e transporte (E). Figura 7 demonstra esquematicamente o funcionamento do experimento e enfatiza a região interna do reator. A fonte de calor do sistema foi um motor diesel (Figura 6, item B), cujas características são apresentadas na Tabela 2, abastecido por um reservatório adequado contendo biodiesel de soja e equipado com balanças. No ponto de potência máxima de frenagem, o motor apresentou 38,69 kg/h de vazão mássica de gases de escape, onde a temperatura estava a 914°C. Utilizou-se um sistema de controle equipado com sensores de temperatura, pressão, vazão mássica, concentrações de gases, rotação e torque (Figura 9 e Figura 10).

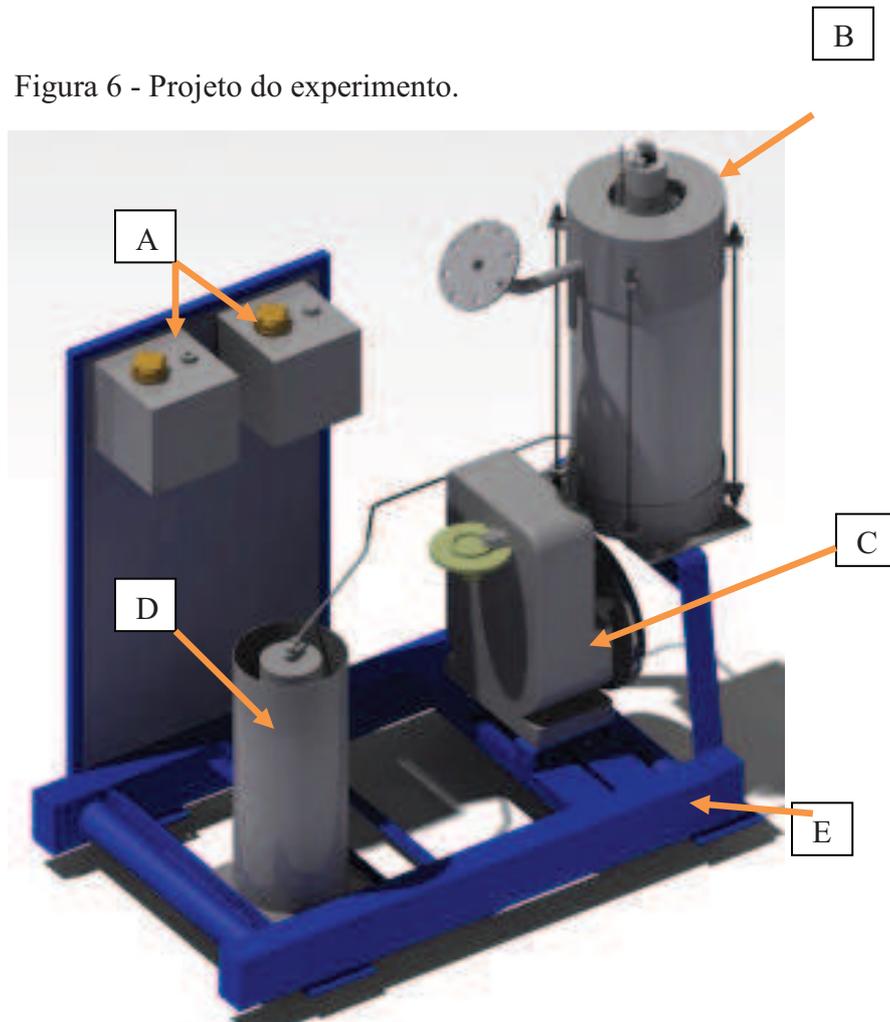
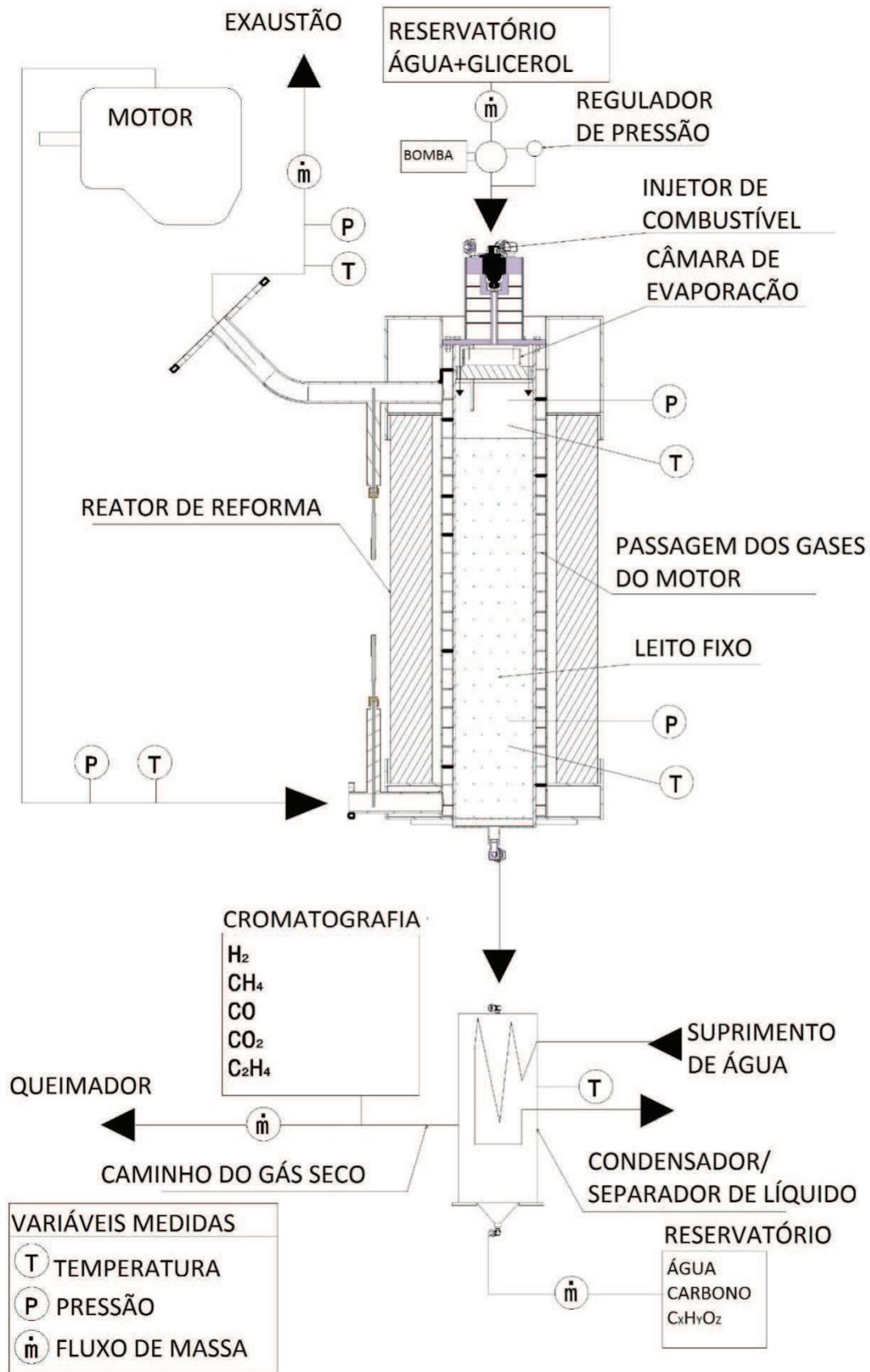


Figura 6 - Projeto do experimento.

Fonte: LMCI.

Figura 7 - Diagrama do experimento.



Fonte: Autor.

Um reservatório (Figura 6, item A), posicionado em altura superior ao do reator (item B), armazenava a solução de glicerol e água, cuja concentração variava, conforme regime observado, entre 10% e 90% em massa de glicerol por solução, realizando acréscimos de 10%, totalizando cinco grupos de operações. A alimentação do sistema foi controlada utilizando um sistema constituído de bomba, regulador de pressão, ajustado para 3,5 bar manométrico, e um bico injetor automotivo, que era controlado por circuito com pulso PWM, conectado ao sistema de controle do motor (Figura 7). O sistema de injeção foi protegido das altas temperaturas do reator com o uso de um cabeçote com passagem de água fria.

A jusante do bico injetor, na entrada do reator, havia uma câmara de evaporação. A solução injetada ficava contida nessa câmara até ocorrer a sua evaporação e, com isso, conseguir fluir pelos canais, que eram passagens tubulares com altura superior à da base para impedir passagem da solução em fase líquida, localizados nas regiões periféricas.

Na próxima etapa, a solução em estado de vapor continuava a ser aquecida no reator, que continha um leito poroso formado por esferas de alumina com diâmetro médio de 3 mm (Figura 8), utilizados para reduzir o tempo de residência e a área de contato total das reações. A temperatura de saída do leito foi controlada para operar de 600°C a 800°C com acréscimos de 50°C, totalizando cinco pontos de operação em cada grupo de concentração.

O calor necessário para manter o reator nessas temperaturas elevadas foi provido pelos gases de escape do motor. A região entre o leito e o isolamento era formada por 21 chicanas, formando um trocador casco tubo. A fim de aumentar a eficiência do processo, os gases de escape são inseridos na porção inferior do reator, formando um fluxo de contracorrente em relação ao fluxo da solução água-glicerol. Sensores de temperatura e pressão foram inseridos em ambas as entradas e saídas. Uma camisa de concreto refratário foi utilizada para isolar adequadamente essa região.

Um condensador, cuja região externa foi preenchida com água fria, foi adicionado após o reator, funcionando como um sistema de secagem. Com isso, água, carbono e hidrocarbonetos foram separados dos produtos da reação, permitindo que os gases de síntese obtidos fossem analisados em cromatografia. Cada ponto de operação, considerando cada temperatura de saída ajustada para cada concentração de solução, teve seu produto avaliado, totalizando 25 amostras. Uma balança de precisão e sensores de vazão tipo *coriolis* foram utilizados a fim de realizar balanços de massa para serem utilizados na análise exergética. A

porção não utilizada dos gases de síntese foi direcionada para um sistema de exaustão com queimador.

Todos os dados experimentais foram extraídos após a constatação de que os experimentos atingiram regime permanente, fato verificável graças ao monitoramento dos dados de saída dos sensores. Todo o experimento foi isolado em sala de ensaio de motores por motivos de segurança, visto que havia a possibilidade de que algum hidrocarboneto ou gás nocivo fossem formados.

A composição química do gás de síntese é apresentada por Bueno e Oliveira (2013) e está demonstrada na Tabela 3. Os balanços energético (Figura 11) e exergético (Figura 12) foram montados seguindo a metodologia de Szargut, Morris e Steward (1988).

Figura 8 - Esferas de Alumina utilizadas no leito.



Fonte: LMCI.

Tabela 2 - Informações técnicas do motor fonte de calor.

| | |
|--|--------------------------------------|
| Configuração | Mono cilindro com aspiração natural. |
| Ciclo | 4 etapas |
| Sistema de injeção | Mecânica direta |
| Curso x Diâmetro do pistão [mm] | 78 x 62 |
| Taxa de compressão | 23:1 |
| Combustível utilizado | Biodiesel de soja |
| Potência máxima de frenagem [kW] | 4,25 a 3694 rpm |
| Eficiência térmica na potência máxima de frenagem | 19,37%. |

Fonte: Adaptado de Bueno e Oliveira (2013).

Figura 9 - Sistema de controle de aquisição de dados.



Fonte: LMCI.

Figura 10 - Dinamômetro



Fonte: LMCI

Tabela 3 – Composição do gás de síntese em cada processo.

| Condições operacionais | | Concentração dos gases produzidos (%mol) | | | | |
|--|------------------------------------|--|-----------------|------|----------------|-------------------------------|
| Concentração do glicerol injetado (%m) | Temperatura de saída do leito (°C) | CO ₂ | CH ₄ | CO | H ₂ | C ₂ H ₄ |
| 10 | 600 | 30,0 | 25,5 | 29,0 | 15,4 | 0,0 |
| | 650 | 22,6 | 26,6 | 25,8 | 23,9 | 0,1 |
| | 700 | 11,2 | 20,2 | 18,8 | 48,5 | 0,3 |
| | 750 | 10,5 | 19,4 | 19,6 | 48,9 | 0,7 |
| | 800 | 9,7 | 18,5 | 18,3 | 50,6 | 2,0 |
| 30 | 600 | 24,9 | 26,4 | 42,8 | 5,9 | 0,0 |
| | 650 | 22,6 | 25,0 | 31,2 | 20,6 | 0,2 |
| | 700 | 20,4 | 24,5 | 19,7 | 35,2 | 0,2 |

| | | | | | | |
|----|-----|------|------|------|------|-----|
| | 750 | 15,1 | 20,7 | 23,2 | 40,3 | 0,7 |
| | 800 | 7,2 | 17,6 | 26,8 | 46,1 | 2,3 |
| 50 | 600 | 20,8 | 32,2 | 38,6 | 7,8 | 0,6 |
| | 650 | 9,5 | 31,5 | 28,4 | 30,0 | 0,6 |
| | 700 | 9,2 | 31,0 | 14,5 | 44,0 | 1,4 |
| | 750 | 6,8 | 27,5 | 16,8 | 47,5 | 1,5 |
| | 800 | 4,8 | 19,8 | 19,0 | 54,0 | 2,4 |
| 70 | 600 | 13,4 | 39,7 | 33,5 | 11,2 | 2,3 |
| | 650 | 8,2 | 39,9 | 17,2 | 31,2 | 3,4 |
| | 700 | 6,7 | 39,0 | 10,6 | 40,4 | 3,4 |
| | 750 | 7,3 | 21,7 | 17,3 | 50,4 | 3,3 |
| | 800 | 5,3 | 16,9 | 24,1 | 50,7 | 3,0 |
| 90 | 600 | 45,5 | 4,2 | 50,0 | 0,3 | 0,0 |
| | 650 | 30,5 | 12,6 | 54,9 | 1,6 | 0,4 |
| | 700 | 9,5 | 21,4 | 62,6 | 5,1 | 1,5 |
| | 750 | 4,5 | 25,8 | 60,1 | 8,0 | 1,6 |
| | 800 | 1,4 | 24,8 | 52,1 | 15,3 | 6,5 |

Fonte: Adaptado de Bueno e Oliveira (2013).

3.1 Esquematização termodinâmica do sistema

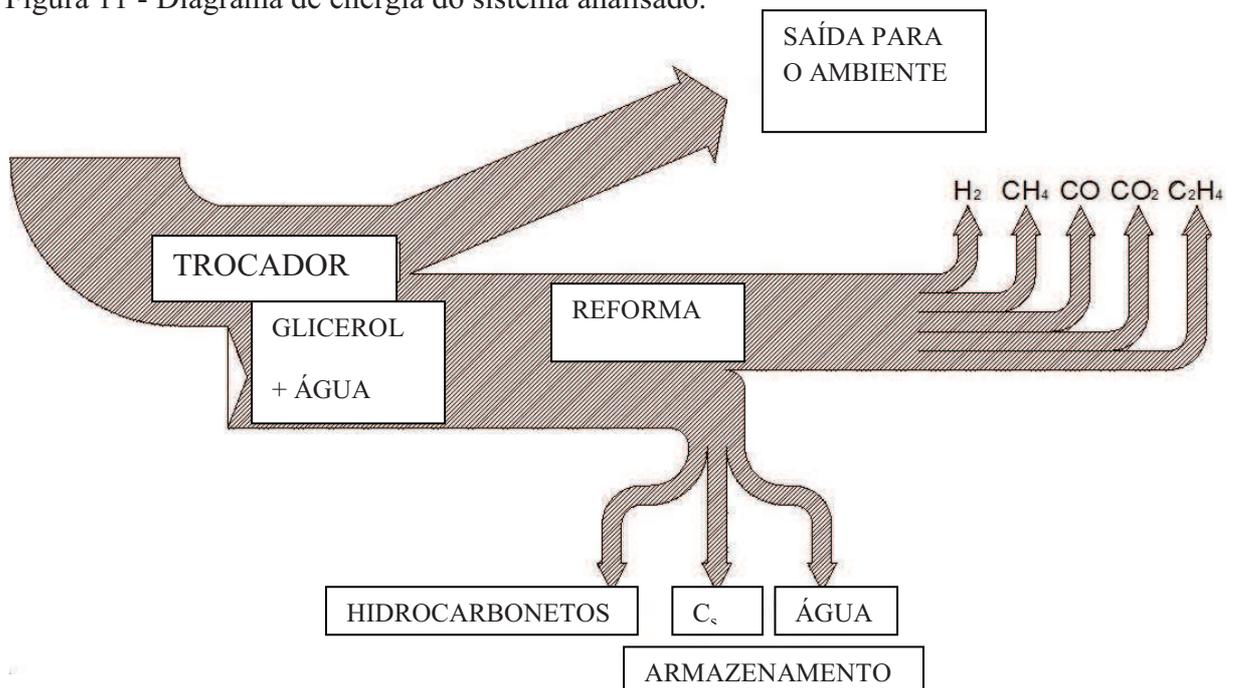
Utilizou-se as seguintes hipóteses para as análises de massa, energia e exergia necessárias:

1. O isolamento do reator era suficientemente eficaz para ser possível negligenciar trocas térmicas entre o sistema e o ambiente nessa região sem perda significativa na precisão dos cálculos.
2. Toda a água presente no final das reações condensava totalmente no condensador, estando acumulada junto com o carbono fixo e os hidrocarbonetos no momento da aferição na balança.
3. O sistema era alimentado apenas com a solução de glicerol em água, não existindo infiltrações ou escape de parte do fluido na região do reator.
4. Os gases de escape do motor tiveram interação térmica apenas com o sistema de reforma e, posteriormente, era liberado na atmosfera.
5. As energias cinética e potencial foram negligenciadas.

6. O sistema encontrava-se em regime permanente, fato observado após vinte minutos de operação, momento onde o armazenamento dos dados experimentais teve início.
7. Considerou-se que os hidrocarbonetos, independente do regime observado, possuíam características termodinâmicas equivalentes à fórmula empírica da mistura, cuja molécula seria constituída de carbono, hidrogênio e oxigênio.

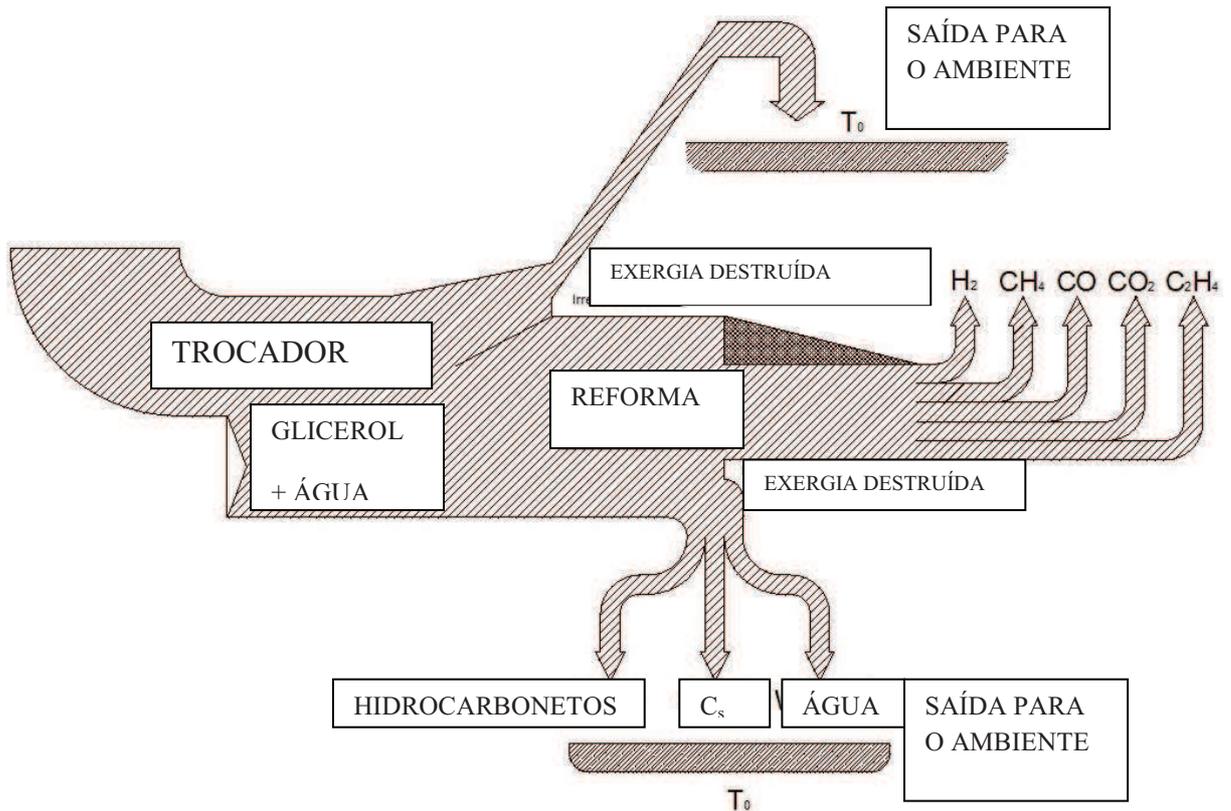
O volume de controle do sistema foi delimitado considerando o reservatório de solução de combustível e o reator por completo. O condensador, apesar de ser um componente do sistema, possui poucos pontos a serem avaliados, pois é possível utilizar equipamentos de mercado de alto rendimento, diferente dos reatores de reforma de glicerol, onde cada um possui suas peculiaridades próprias, conforme demonstrado por Schwengber (2016).

Figura 11 - Diagrama de energia do sistema analisado.



Fonte: Autor.

Figura 12 - Diagrama de exergia do sistema analisado.



Fonte: Autor

3.2 Determinação das propriedades

As propriedades termoquímicas de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio, hidrogênio e metano foram extraídas de Moran e Shapiro (2011) e estão demonstradas na Tabela 4. Dependendo da concentração do processo verificado, fez-se a correção em relação à pressão parcial conforme Equação .

No caso do etileno, as propriedades termoquímicas foram determinadas através de software, com exceção da exergia química, que foi calculada pelo modelo de Szargut, Morris e Steward (1988). A exergia química do glicerol foi determinada pelo mesmo método, conforme apresentado nas Equações (17) e (18):

$$E_{ch,C_2H_4} = h_{ch,C_2H_4} + 3h_{0,O_2} - 2h_{0,CO_2} - 2h_{0,H_2O} - T_0(S_{ch,C_2H_4} + 3s_{0,O_2} - 2s_{0,CO_2} - 2s_{0,H_2O}) \quad (17)$$

$$E_{ch,glicerol} = h_{0,glicerol} + 5h_{0,O_2} - 2h_{0,CO_2} - h_{0,H_2O} - T_0(s_{0,glicerol} + 5s_{0,O_2} - 2s_{0,CO_2} - s_{0,H_2O}) \quad (18)$$

No caso dos hidrocarbonetos, realizou-se um balanço de massa para determinar uma composição empírica média dos componentes, visto que as vazões mássicas de entrada e saídas eram conhecidas. Com isso, foi possível utilizar as correlações demonstradas pelas equações (9) a (11) (EISERMANN, JOHNSON e CONGER, 1980): Para tanto, também foi necessário partir da hipótese que o carbono fixo formado não reagiu com outros elementos, sendo composto por uma única substância, ou seja, carbono grafite sólido.

Determinou-se a exergia química do biodiesel de soja através da Equação (14), considerando que o diesel de soja apresentado possui composição idêntica ao encontrado na literatura (ÖZENER, YÜKSEK, *et al.*, 2014): $C_{18,74}H_{34,51}O_2$ (composição molar).

Tabela 4 - Exergia padrão de algumas substâncias

| Substancia | Exergia química padrão em kJ/kmol |
|---|-----------------------------------|
| Glicerol (C₃H₈O₃) | 2.396.501,74 |
| Hidrogenio (H₂) | 236.100 |
| Agua (H₂O) | 900 |
| Metano (CH₄) | 831.650 |
| Monóxido de Carbono (CO) | 275.100 |
| Dióxido de Carbono (CO₂) | 19.870 |

Fonte: Autor

3.3 Comparação do sistema de reforma com a literatura

O sistema de reforma foi comparado com os trabalhos encontrados na literatura, listados na Tabela 1, onde os principais itens analisados foram:

- Formação de hidrogênio.
- Formação de metano.
- Concentração do glicerol na entrada.
- Temperatura atingida na saída dos reatores.

- Pressão dos reatores em operação.

Esses parâmetros permitiriam uma comparação não só em termos de eficiência de conversão, mas também em termos de economia, eficiência exergética e segurança. Como esses trabalhos não apresentam estudos exergéticos de seus reatores, os cálculos gerados nesse trabalho permitem uma análise quantitativa, suficiente para equiparar os processos indicados na Tabela 1.

Em termos de exergia, os resultados foram analisados com base nos trabalhos encontrados (HAJJAJI, BACCAR e PONS, 2014b; HAJJAJI, CHAHBANI, *et al.*, 2014a; ORTIZ, OLLERO, *et al.*, 2012a; ORTIZ, OLLERO, *et al.*, 2012b).

3.4 Outros comentários

Foram realizadas comparações com sistemas com média similaridade, a saber, uma biorrefinaria com reforma de glicerol através de aquecimento por gás natural (BOLOY *et al.*, 2017). Além desse, as melhorias foram comparadas com trabalho publicado a respeito de recuperação de calor em motores térmicos (WANG *et al.*, 2014).

Algumas comparações foram realizadas com base na Teoria do Custo Exergético (LOZANO, A. e VALERO, 1993), utilizado no trabalho de Boly *et al.* (2017) e citado em outras literaturas (MORAN e SHAPIRO, 2011; SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988) para melhor discutir as análises energéticas e exergéticas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os valores encontrados estão apresentados na Tabela 5. A Figura 14 demonstra, para cada região de temperatura e concentração de glicerol injetado, a eficiência exergética da conversão considerando que todos os componentes do gás de síntese são desejados para produção. Os gráficos apresentados da Figura 14 a Figura 19 demonstram resultados em $\text{kJ/kJ}_{\text{total}}$ da contribuição exergética de cada componente em relação a exergia total.

Tabela 5 - Resultados obtidos em todos os processos.

| Glicerol (%m) | Temperatura (°C) | Hidrogênio (%mol) | Metano (%mol) | Eficiência dos gases de síntese(%) | Eficiência H ₂ (%) | Eficiência CH ₄ (%) |
|---------------|------------------|-------------------|---------------|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 10 | 600 | 15,4 | 25,5 | 31,7 | 3,4 | 20,3 |
| | 650 | 23,9 | 26,6 | 36,9 | 5,9 | 23,2 |
| | 700 | 48,5 | 20,2 | 46,4 | 15,7 | 22,2 |
| | 750 | 48,9 | 19,4 | 46,6 | 15,8 | 21,3 |
| | 800 | 50,6 | 18,5 | 48,21 | 16,2 | 20,9 |
| 30 | 600 | 5,9 | 26,4 | 32,0 | 1,3 | 19,9 |
| | 650 | 20,6 | 25,0 | 36,6 | 4,9 | 22,3 |
| | 700 | 35,2 | 24,5 | 41,9 | 9,8 | 24,9 |
| | 750 | 40,3 | 20,7 | 43,7 | 12,1 | 22,1 |
| | 800 | 46,1 | 17,6 | 49,1 | 14,7 | 20,1 |
| 50 | 600 | 7,8 | 32,2 | 35,7 | 1,6 | 23,8 |
| | 650 | 30,0 | 31,5 | 47,2 | 7,8 | 29,6 |
| | 700 | 44,0 | 31,0 | 55,6 | 13,5 | 34,3 |
| | 750 | 47,5 | 27,5 | 56,4 | 15,4 | 31,7 |
| | 800 | 54,0 | 19,8 | 55,9 | 18,8 | 24,5 |
| 70 | 600 | 11,2 | 39,7 | 42,9 | 2,2 | 29,7 |

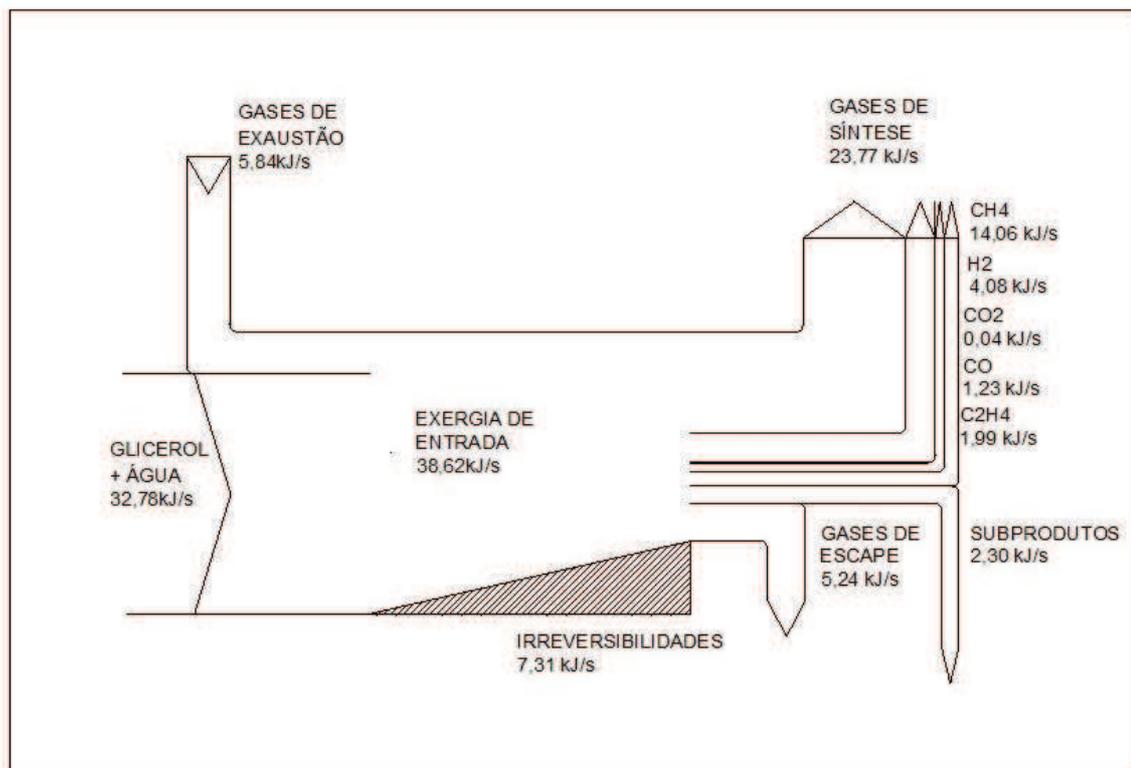
| | | | | | | |
|----|-----|------|------|-------|------|------|
| | 650 | 31,2 | 39,9 | 55,0 | 7,9 | 36,8 |
| | 700 | 40,4 | 39,0 | 61,6 | 11,7 | 40,5 |
| | 750 | 50,4 | 21,7 | 54,8 | 16,5 | 25,3 |
| | 800 | 50,7 | 16,9 | 52,0 | 16,8 | 20,1 |
| 90 | 600 | 0,3 | 4,2 | 3,4 | 0,0 | 0,7 |
| | 650 | 1,6 | 12,6 | 7,8 | 0,0 | 3,0 |
| | 700 | 5,1 | 21,4 | 14,2 | 0,4 | 6,7 |
| | 750 | 8,0 | 25,8 | 17,03 | 0,8 | 8,8 |
| | 800 | 15,3 | 24,8 | 35,4 | 2,8 | 15,4 |

Fonte: Autor.

4.1 Análise geral do sistema

O processo de maior eficiência atingiu 61,4%, ocorrido a 700°C com 70% c.m.g, semelhante aos processos encontrados na literatura que operam com reforma a vapor (HAJJAJI *et al.*, 2014a; ORTIZ *et al.*, 2012a; ORTIZ *et al.*, 2012b) e o que opera com sistema autotérmico (HAJJAJI, BACCAR e PONS, 2014b). A Figura 13 demonstra o seu diagrama de exergia encontrado. Também demonstrou ser o processo com a maior contribuição exérgica do metano (40,1%), conforme mostra a Figura 20, enquanto que a contribuição do hidrogênio foi de 11,8%, conforme Figura 21.

Figura 13 - Esquema de exergia para 70% m.g. e 700°C.



Fonte: Autor.

A alta parcela de metano demonstra a possibilidade de utilizar o sistema em processos de produção de combustíveis líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch, visto que:

1. A temperatura de maior contribuição do metano na exergia ocorre na mesma temperatura do estudo de Im-or *et al.* (2016)
2. Permite a reutilização dos gases de escape de uma fonte de calor ao invés de utilizá-la diretamente.
3. Reduz a complexidade do processo, pois água e biomassa reagem em conjunto ao invés de unidades separadas.
4. Os ajustes na proporção hidrogênio-monóxido de carbono podem ser realizados com o simples controle das proporções dos reagentes glicerol-água na entrada do sistema.

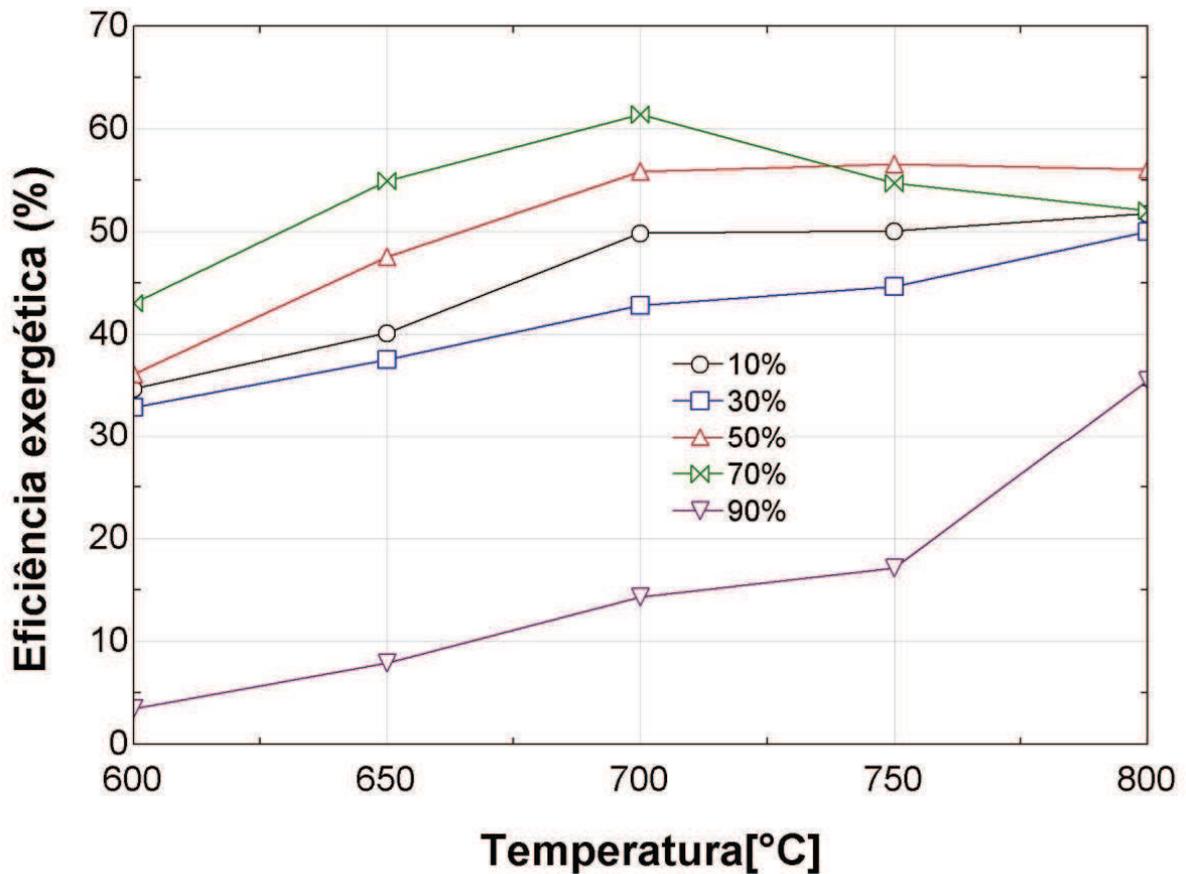
Caso fosse possível utilizar o gaseificador de porposto em temperaturas mais elevadas, na ordem de 1000°C, a expectativa seria de que a eficiência exérgica fosse

elevada, seguindo as tendências demonstradas (YANING, BINGXI e HUI, 2010; HAJJAJI *et al.*, 2014a). Entretanto, não haveria aumento de eficiência no âmbito termo-econômico, pois ocorreria um aumento inviável de custos pela necessidade de fabricar um reator com materiais especiais para suportar o processo (HAJJAJI, BACCAR e PONS, 2014b).

Em quase todos os casos, o metano apresentou a maior contribuição de exergia entre os componentes do gás de síntese (Figura 20). Figura 22, Fonte: Autor.

Figura 24 - Perdas exergéticas devido à formação de hidrocarbonetos à exergia total. Figura 23, Figura 24, Figura 25 demonstram as fontes de perda de exergia identificados.

Figura 14 - Eficiência exergética dos processos analisados.

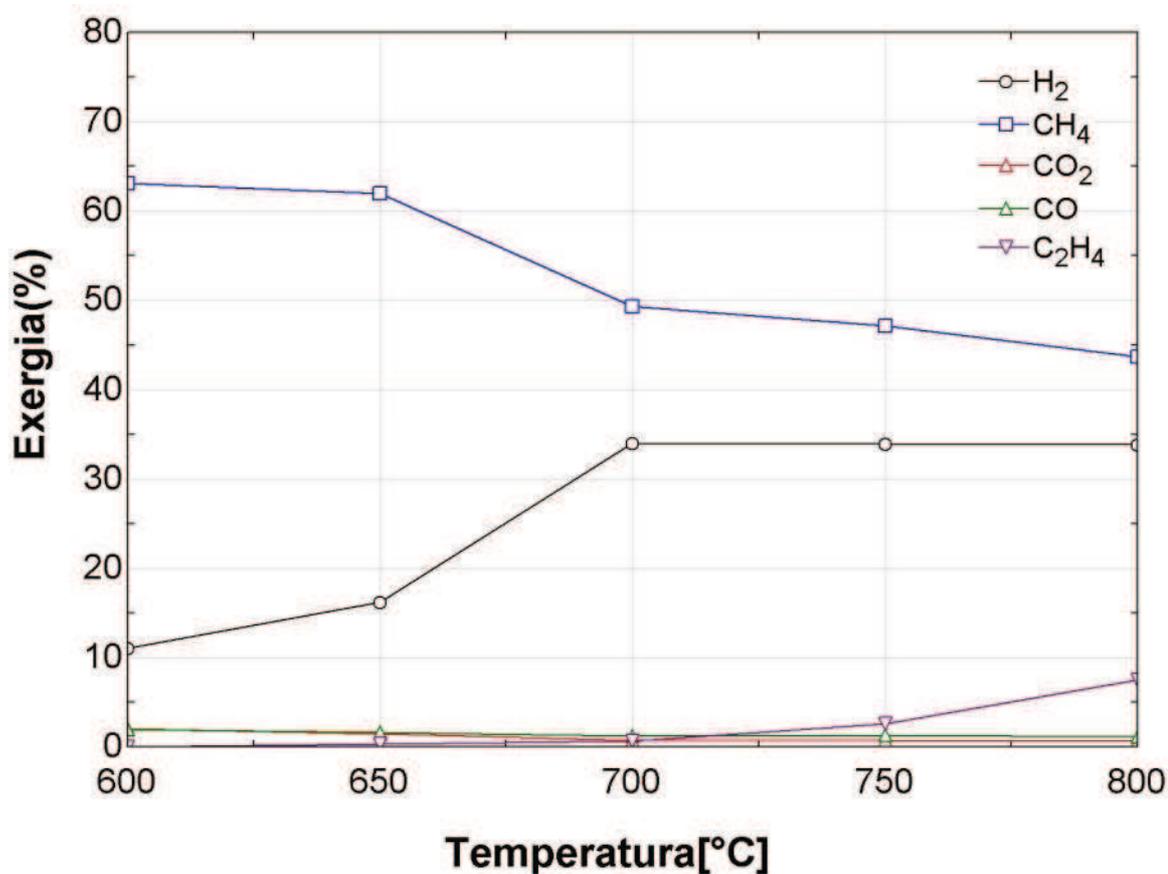


Fonte: Autor.

4.2 Análise detalhada dos processos

No caso de injeção a 10% c.m.g., demonstrado pela Figura 14, a eficiência exergética variou de 34,7% (600°C) a 51,7% (800°C). A maior contribuição exergética do hidrogênio foi de 17,5%, atingida a 800°C, enquanto a maior contribuição exergética do metano foi de 24,9% a 650°C. Comparando com a reforma em fase aquosa (TUZA *et al.*, 2013; DAVDA *et al.*, 2005) e a reforma supercrítica (PAIROJPIRIYAKUL *et al.*, 2014), a conversão de hidrogênio atingida nesse trabalho foi inferior, além do surgimento de produtos indesejados, principalmente nas temperaturas superiores: carbono fixo e hidrocarbonetos, demonstrados, respectivamente, pela Figura 22 e pela Figura 24. A exergia perdida pela formação de carbono fixo foi mínima, inferior a 0,5% em todas as temperaturas analisadas. Entretanto a perda pela formação de hidrocarbonetos foi considerável, atingindo o patamar de 23,6% em 800°C.

Figura 15 - Contribuição exérgica de cada componente em relação à exergia total para o caso de 10% c.m.g.



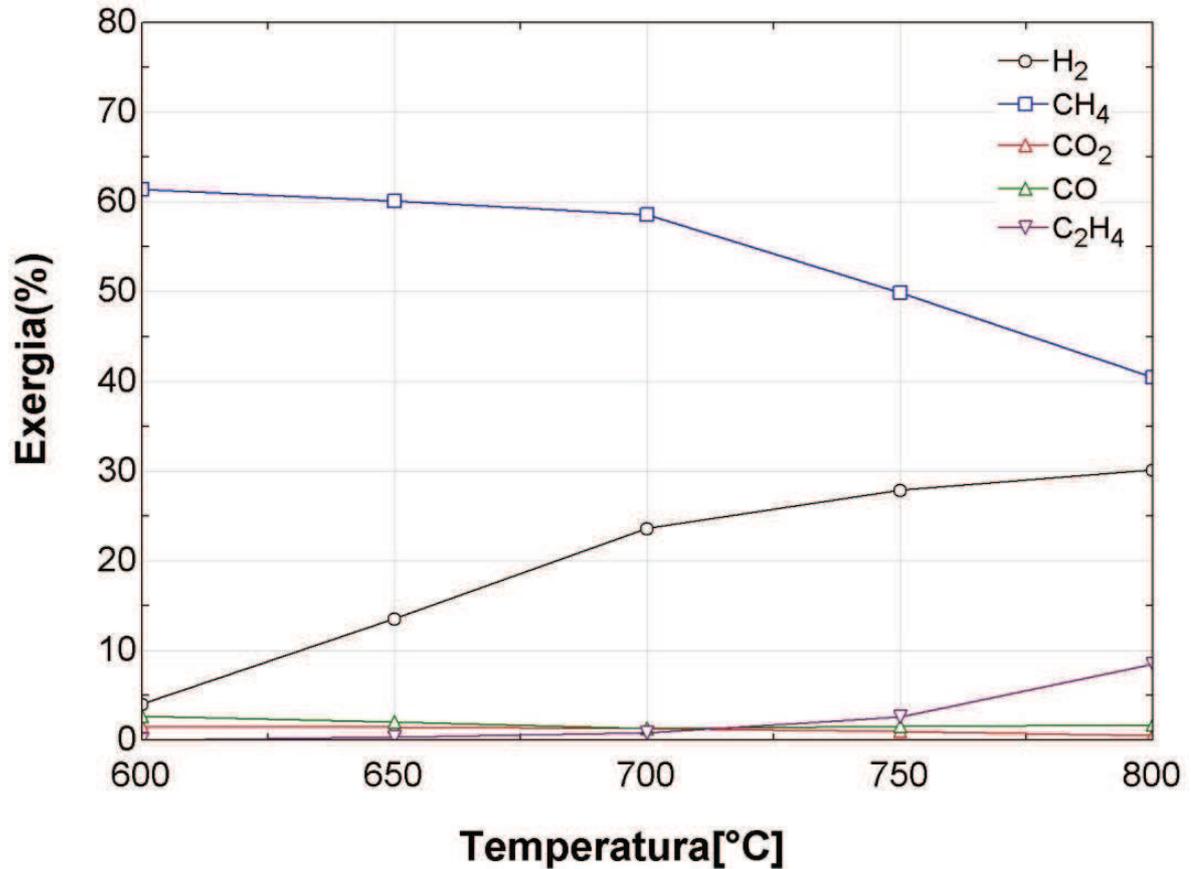
Fonte: Autor.

O processo com 30% c.m.g., Figura 16, apresentou uma variação de eficiência exérgica de 32,8% (600°C) a 50,0% (800°C), onde neste a contribuição exérgica do metano foi de 20,2%, enquanto que o hidrogênio contribuiu com 15,1%, sendo a maior nessa faixa de concentração. A maior contribuição exérgica do metano foi de 25,1%, ocorrido com temperatura de saída de 750°C.

Comparando-se com a reforma a vapor catalítica com concentração de glicerol similar (KAMONSUANGKASEM, THERDTHIANWONG e THERDTHIANWONG, 2013), percebe-se inferioridade do processo proposto quando se utiliza de concentração de 30%. Entretanto, em relação à reforma a vapor catalítica com 38% c.m.g. (DOUETTE *et al.*, 2007), a formação de hidrogênio foi semelhante e, considerando o gás de síntese por completo, o sistema proposto possui maior poder calorífico e maior eficiência exérgica e exergia química, pois gerou razoável quantidade de metano.

Caso a comparação seja apenas exergética, não há ainda como determinar a melhor opção para 30% c.m.g. Poder-se-ia chegar a uma conclusão com uma análise econômica, que permitiria averiguar a viabilidade econômica de aplicar o catalisador (SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988).

Figura 16 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 30% c.m.g.



Fonte: Autor.

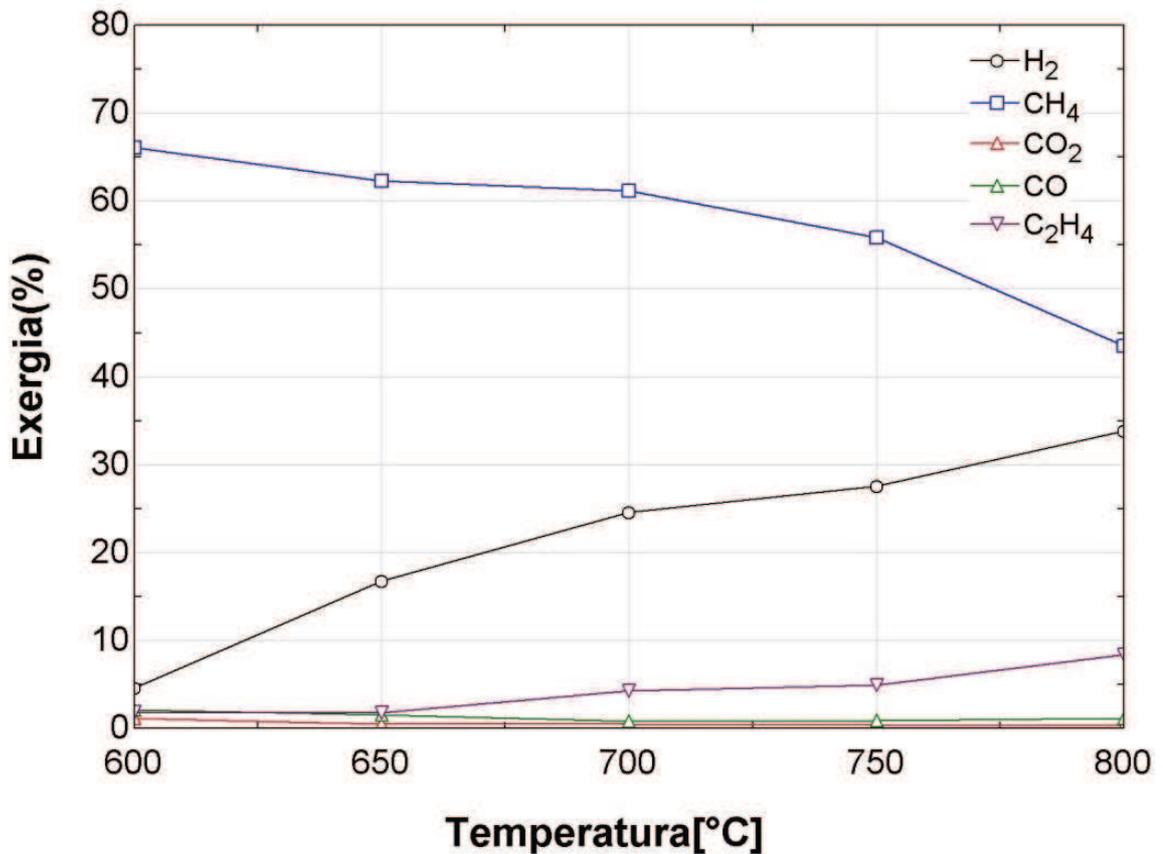
O processo de 50% c.m.g., apresentado na Figura 17, apresentou a maior eficiência exérgica de 56,6% a 750°C, onde o hidrogênio contribuiu com 17,0%, enquanto que o metano contribuiu com 31,62%. A maior contribuição de hidrogênio e metano foram, respectivamente, 19,0% a 800°C e 34,1% a 750°C.

Constatou-se uma conversão de hidrogênio similar à reforma a vapor catalítica Adhikari, Fernando e Haryanto (2008), inferior a Kamonsuangkasem, Therdthianwong e Therdthianwong (2013) e consideravelmente superior ao de Fernandez *et al.* (2010) (casos a seco e pirólise com catalisador), Atong, Pechyen e Aht-Ong (2011), Wang *et al.* (2016). No caso onde o processo com catalisador foi semelhante ao processo proposto, devido a esse fato, a viabilidade econômica questionável.

Nos pontos com essa concentração de 50%, percebe-se semelhança de resultados com os trabalhos de exergia comparados (ORTIZ *et al.*, 2012b; HAJJAJI *et al.*, 2014a). Observando mais especificamente o estudo de Ortiz *et al.* (2012b), que utilizaram pressões a

partir de 200 atm, reator proposto consegue atingir eficiências semelhantes de exergia sem a necessidade de induzir altas pressões, mais onerosas do que elevar a temperatura em faixas de até 800°C. Também é observável que Ortiz *et al.* (2012b) demonstram uma baixa melhoria na eficiência do processo ao buscar pressões ainda mais elevadas.

Figura 17 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 50% c.m.g.



Fonte: Autor.

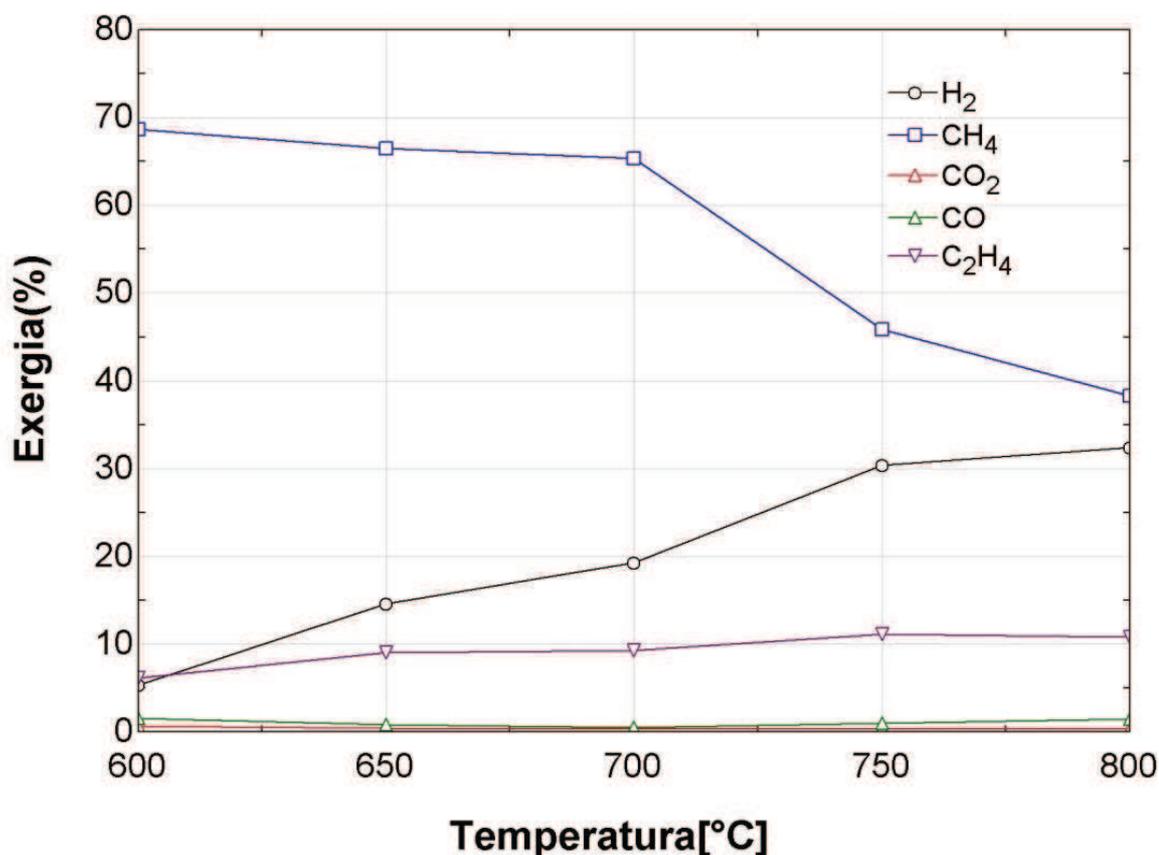
O processo de 70% c.m.g., demonstrado na Figura 18, apresentou a maior eficiência exergética em quase toda a sua faixa quando comparado aos outros processos nas mesmas temperaturas. O ponto de maior eficiência foi atingido a 750°C com o valor de 61,4%. Os pontos com maior eficiência considerando isoladamente hidrogênio e metano foram, respectivamente, 800°C, com 16,9% de eficiência exergética, e 700°C, com 40,1%.

Essa região demonstrou as menores perdas exergéticas por formação de hidrocarbonetos, variando de 1,7% (600°C) a 2,2% (700°C), e de resíduos de uma maneira geral (água, hidrocarbonetos e carbono fixo somados), variando de 5,5% (600°C) a 3,4% (800°C).

Comparando com o sistema de pirólise de com concentração de 80% c.m.g. (SKOULOU, MANARA e ZABANIOTOU, 2012), a formação de hidrogênio no sistema proposto foi superior com 70% c.m.g.. Os sistemas de reforma em fase aquosa (DAVDA *et al.*, 2005) e de vapor supercrítico (PAIROJPIRIYAKUL *et al.*, 2014) geraram formação consideravelmente superior de hidrogênio, com proporções superiores a 2 para 1. Entretanto, a baixa concentração de glicerol, na ordem de 2,5% em massa, está relacionada à possível produção inferior de gás de síntese (consequente redução de eficiência exergética) e um possível aumento de custos, visto a grande quantia de água necessária. Portanto, não é possível concluir superioridade desses métodos em relação ao de Bueno e Oliveira (2013) sem aplicação de análise econômica (SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988).

Os valores de eficiência demonstram ser equiparáveis a todos os trabalhos observados com exergia (HAJJAJI, BACCAR e PONS, 2014b; HAJJAJI *et al.*, 2014a; ORTIZ *et al.*, 2012a; ORTIZ *et al.*, 2012b). Seria recomendável para processos onde necessite de gás de síntese de alto poder calorífico ou apenas do metano.

Figura 18 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 70% c.m.g.



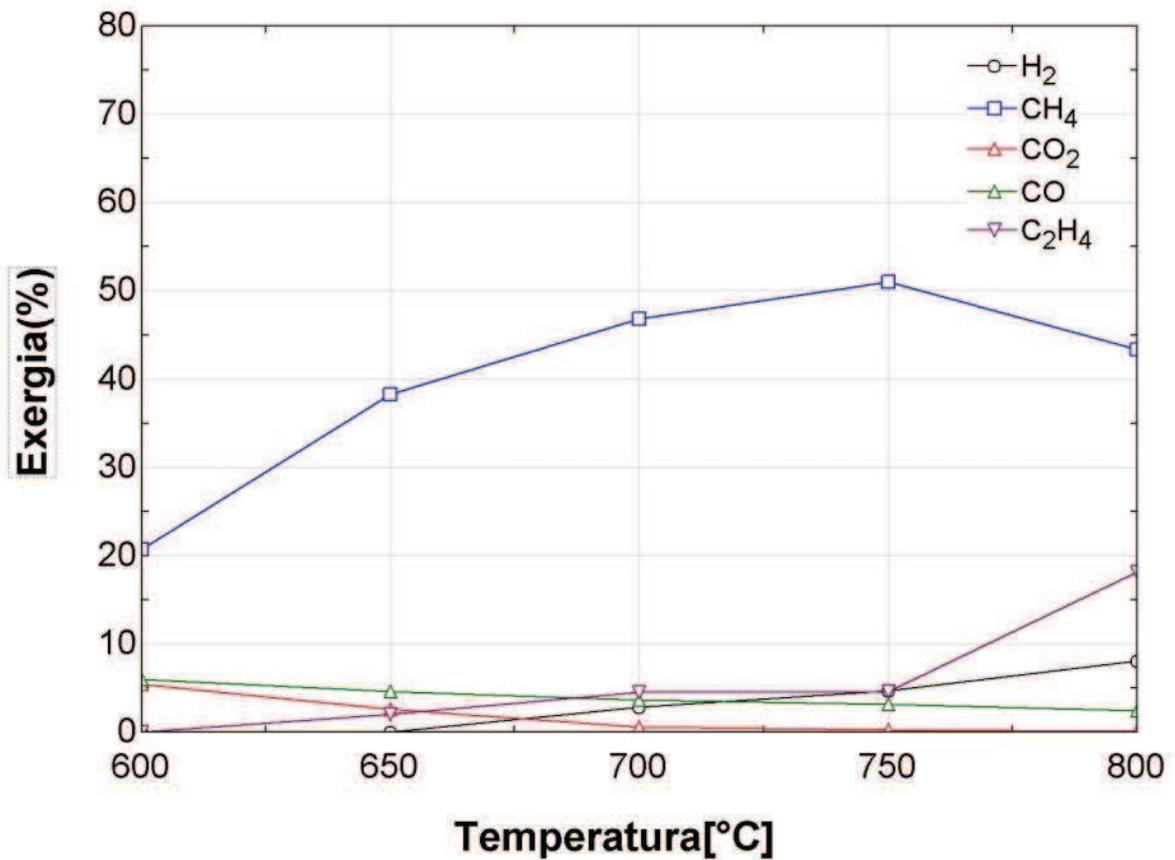
Fonte: Autor.

Os regimes alimentados com 90% c.m.g., apresentados na Figura 19, apresentaram a maior distribuição dos componentes do gás de síntese, incluindo a formação considerável de etileno a partir de 750°C, que atingiu seu pico de contribuição exergética de 18,1% a 800°C. A eficiência exergética do gás de síntese variou de 3,5% (600°C) a 35,4% (800°C). Tal aumento demonstra que, com o aumento da temperatura e devido à baixa quantidade de água na solução, o regime de 90% c.m.g. aproxima-se da reforma autotérmica. Porém, seria necessário temperaturas mais elevadas, superiores a 1000°C, para apresentar eficiência de exergia comparáveis.

A formação de carbono fixo diminuiu com o aumento da temperatura. A formação mais preocupante foi a dos hidrocarbonetos, responsáveis por perdas exergéticas de até 50,2%, ocorridas a 600°C, fator que comprova a não recomendação do uso desse sistema de reforma a vapor em altas concentrações de glicerol.

Os sistemas de reforma, com contrações de glicerol próximas de 90%, por pirólise (SKOULOU, MANARA e ZABANIOTOU, 2012) e por pirólise com catalisador (VALLIYAPAN, BAKHSHI e DALAI, 2008) possuem formações de hidrogênio bastante superiores, confirmando o que é previsto por esse método necessitar de temperaturas bastante elevadas, superiores a 800°C.

Figura 19 - Contribuição exergética de cada componente em relação à exergia total para o caso de 90% c.m.g.

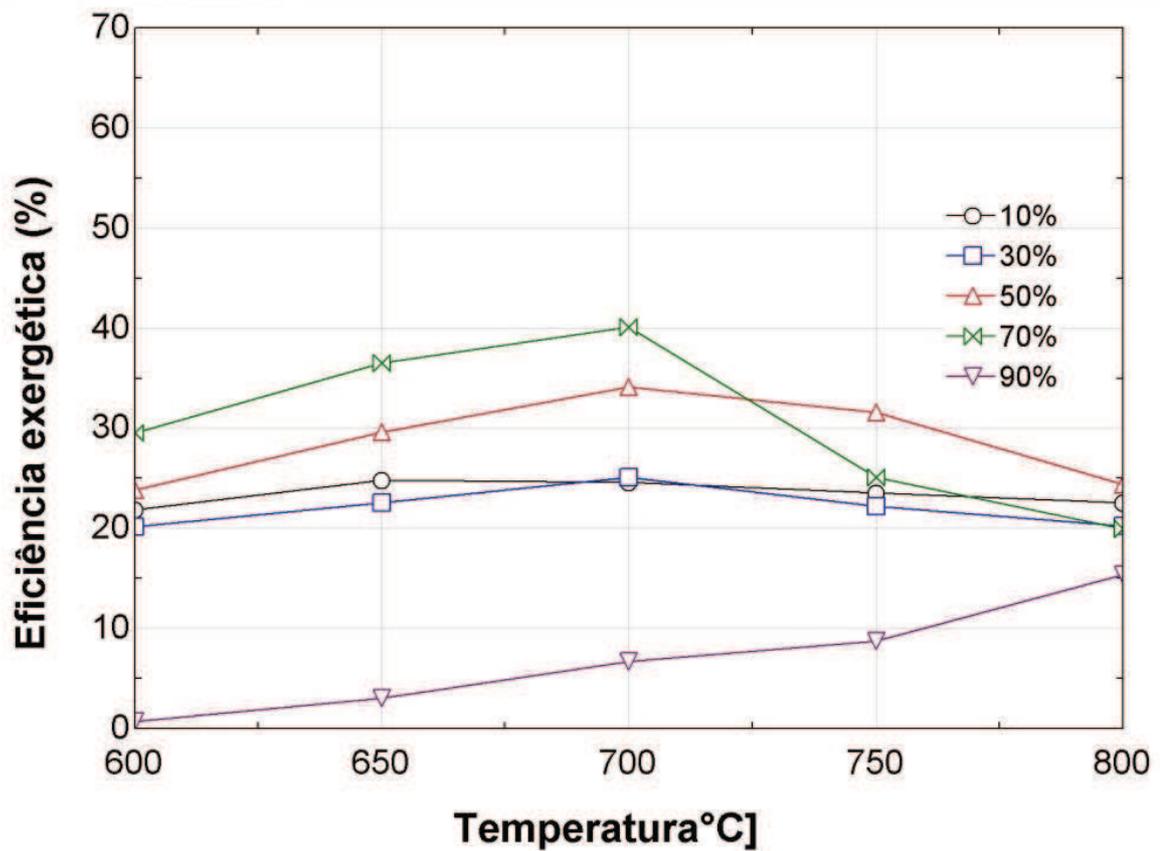


Fonte: Autor.

O metano, demonstrado pela Figura 20, apresentou, de uma maneira geral, um crescimento na contribuição exergética nas faixas inferiores de temperatura, atingindo seu patamar em 700°C. Em temperaturas superiores, sua contribuição tende a cair principalmente no regime de 70% c.m.g. A exceção ocorre no regime de 90% c.m.g., onde a contribuição

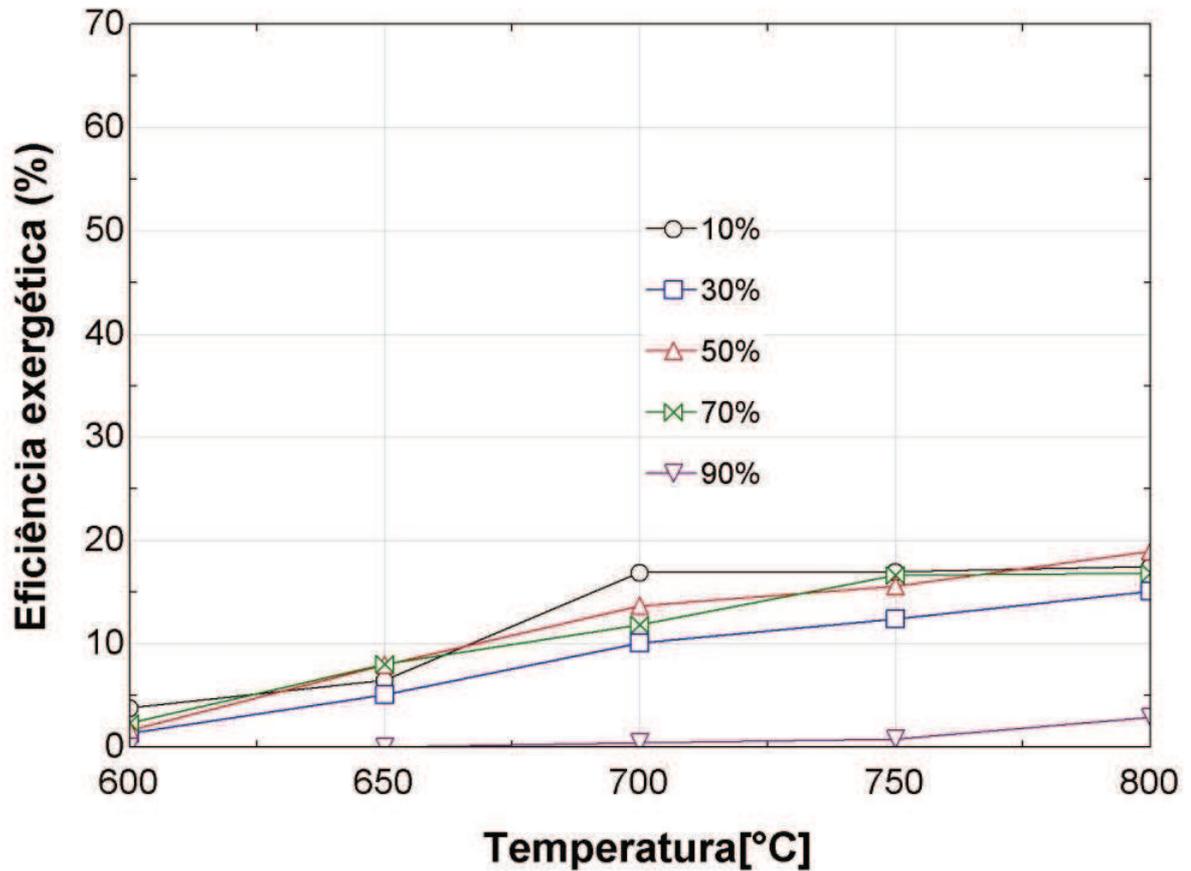
crece em função da temperatura em toda a faixa analisada, mas não atinge valores superiores a 20%. Os regimes de 10% c.m.g. e 30% c.m.g. apresentaram as menores variações.

Figura 20 - Contribuição exergética do metano em relação à exergia total.



Fonte: Autor.

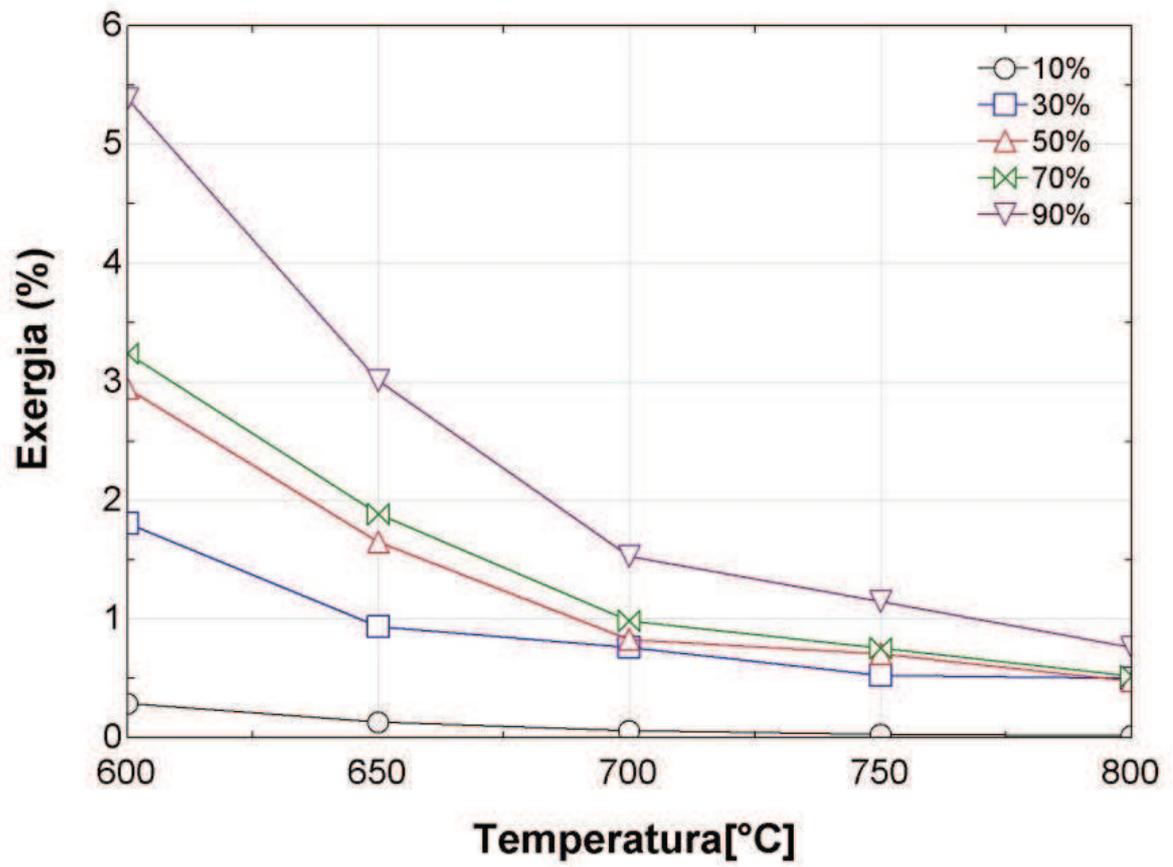
Figura 21 - Contribuição exergética do hidrogênio em relação à exergia total.



Fonte: Autor.

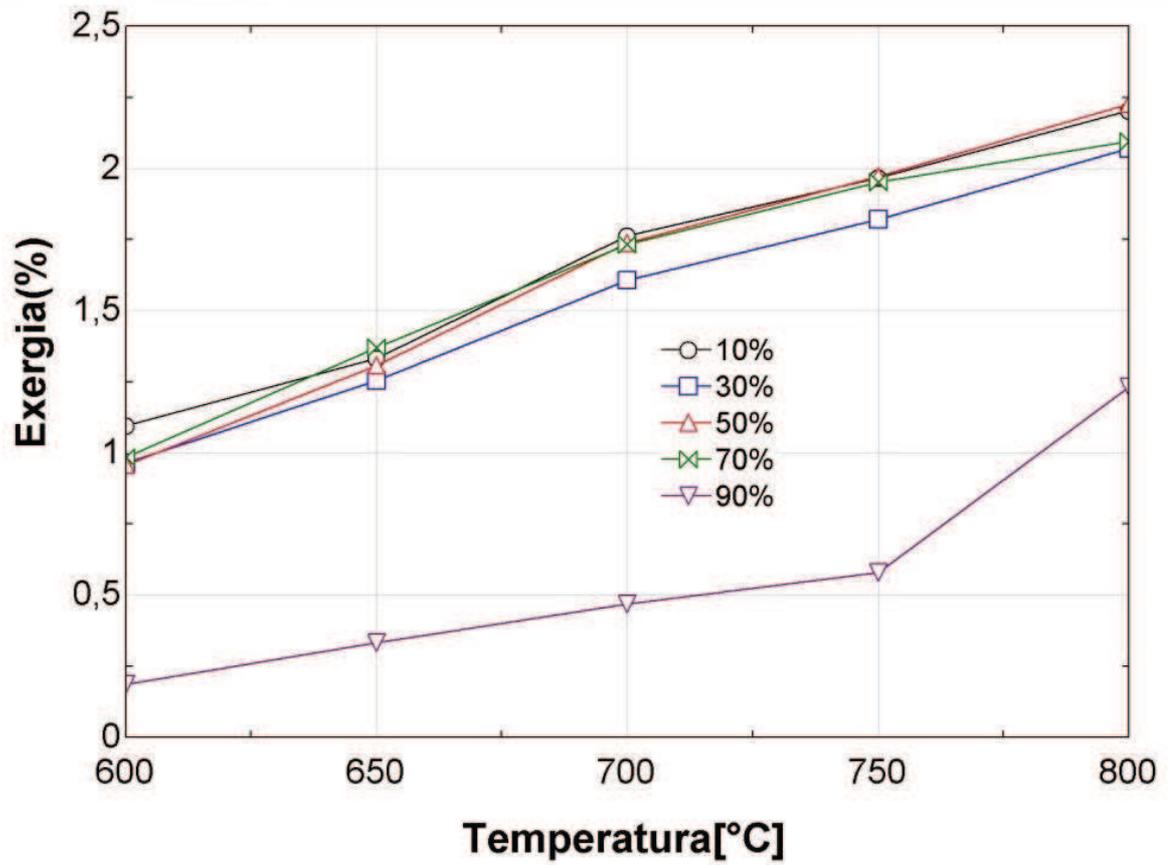
A Figura 23 demonstra a perda exergética devido às trocas térmicas do gás de síntese com o meio após sair do reator de reforma. Apesar de a exergia ter a temperatura como uma de suas variáveis, conforme demonstrado na Equação (2), a exergia química demonstrou ser a parcela de maior influência. A perda variou de 1,60%, caso de 10% c.m.g. a 750°C, até 9,23%, caso de 30% c.m.g. a 600°C. Portanto, a busca por reutilizar o calor para aumentar a eficiência exergética do sistema seria inconveniente.

Figura 22 - Perdas exergéticas devido à formação de carbono fixo em relação à exergia total.



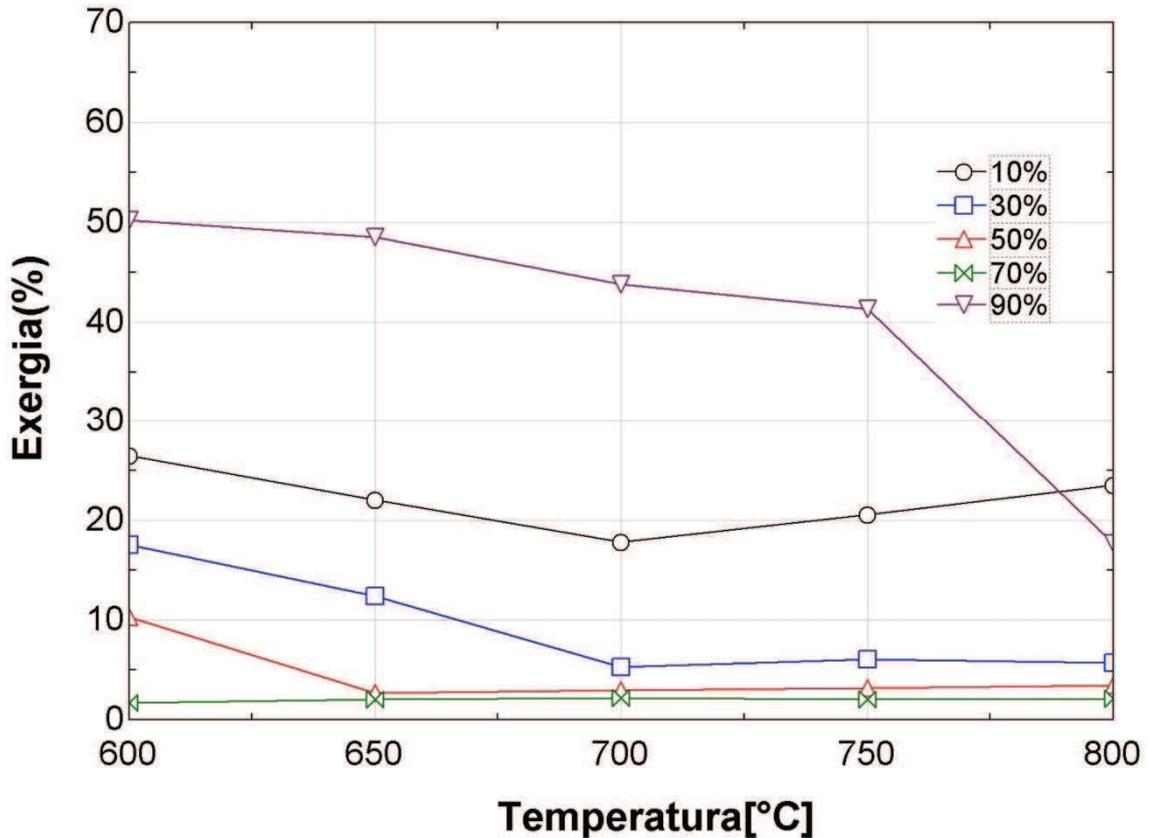
Fonte: Autor.

Figura 23 - Perdas exergéticas devido às trocas térmicas do sistema com o meio em relação à exergia total.



Fonte: Autor.

Figura 24 - Perdas exergéticas devido à formação de hidrocarbonetos à exergia total.



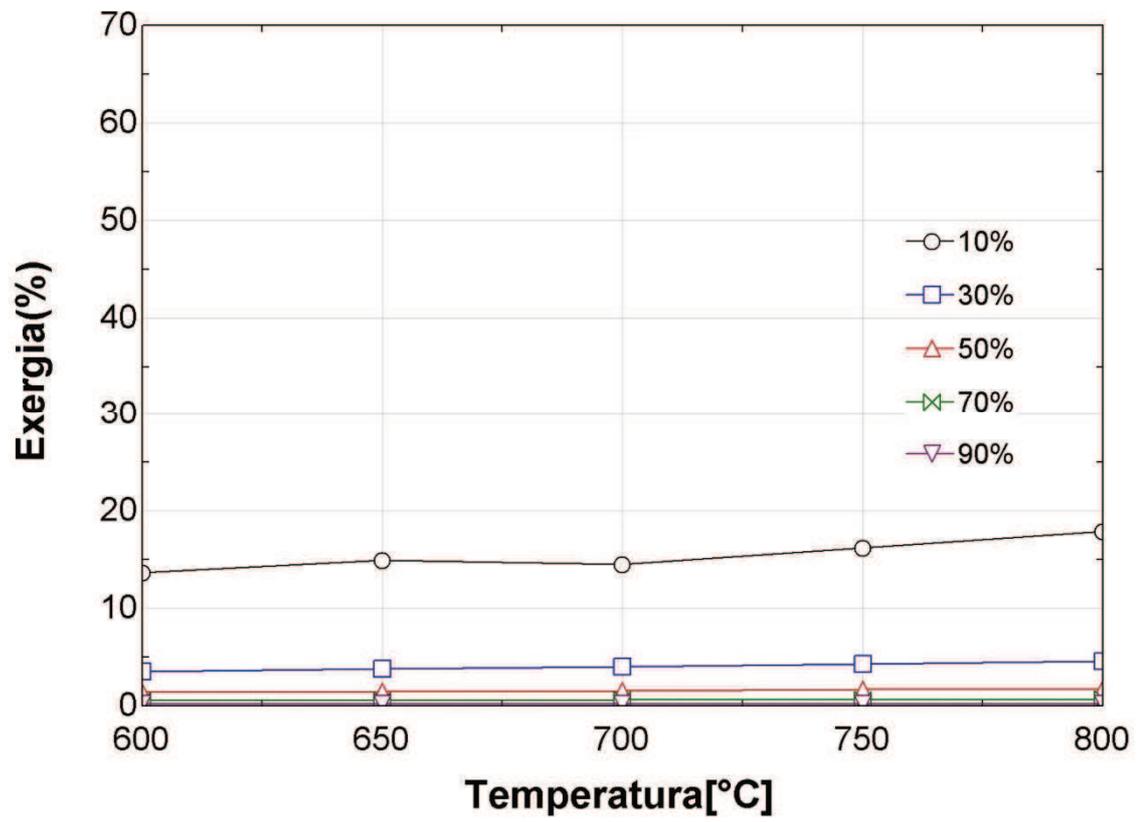
Fonte: Autor.

A perda de exergia devido à formação de água é apresentada na Figura 25. Variou na faixa de 0,56% (caso de 90% c.m.g. a 700°C) até 16,47% (10% c.m.g. a 600°C). Em regiões de altas eficiências exergéticas, 50% c.m.g. e 70% c.m.g., e nos processos de 90%, a formação de água gerou perdas mínimas, inferiores a 5,00% em todos os pontos de temperatura.

Portanto, a tentativa de reaproveitar a exergia perdida na formação de água não seria conveniente para aumentar a eficiência exergética do reator em suas faixas recomendadas de operação, mesma conclusão atingida após analisar as perdas exergéticas ocorridas pelas trocas térmicas do gás de síntese com o meio.

O mesmo não deve ocorrer com os sistemas de reforma que operam com altas concentrações de água (PAIROJPIRIYAKUL *et al.*, 2014; DAVDA *et al.*, 2005; TUZA *et al.*, 2013).

Figura 25 - Perdas exergéticas devido à formação de água em relação à exergia total.



Fonte: Autor.

5 CONCLUSÃO

Um reator de reforma a vapor, com recuperação de calor proveniente de gases de escape de um motor diesel, alimentado com biodiesel de soja, foi analisado em termos de exergia para verificar a eficiência exergética do processo. Fatores como concentração, pressão e temperatura foram utilizados para melhor comparar o sistema com outros da literatura.

Considerando todos os componentes do gás de síntese como úteis, encontrou-se uma eficiência exergética máxima de 61,4% a 700°C e 70% c.m.g., onde o metano também apresentou a maior eficiência exergética (34,1%) e o hidrogênio 11,8%. Esse nível de eficiência demonstra viabilidade para aplicação industrial. Considerando o hidrogênio o único componente desejado, a maior eficiência exergética foi de 19,0%, atingida a 800°C com 70% c.m.g.

A fonte de perda exergética mais expressiva no sistema foi a formação de hidrocarbonetos, apresentando-se em uma margem de 0% (800°C e 10% c.m.g.) até 50% (600°C e 90% c.m.g.). A formação de carbono fixo e as trocas térmicas com o ambiente, esta apesar das altas temperaturas, induziram perdas pouco expressivas. A perda exergética devido à água atingiu valores máximos com 10% c.m.g..

O aumento da contribuição do hidrogênio está ligado diretamente ao aumento da temperatura. Concentrações entre 50% e 70% apresentaram os melhores resultados. Apesar da possibilidade de elevar a eficiência utilizando-se de temperaturas mais elevadas, pontos superiores a 800°C não são economicamente viáveis pela necessidade de utilizar materiais onerosos. Para utilização de metano, a operação mais adequada está na região de 70% c.m.g. e 750°C, além de ser uma das regiões com baixa participação exergética dos resíduos.

Confirmando o previsto na literatura, a maior fonte de perda de exergia está nas reações químicas que ocorrem no reator, o que justifica o aumento de trabalhos na área de catalisadores voltados para reforma a vapor. Catalisadores devem ser utilizados para conseguir aumentar, de forma eficiente, a concentração de hidrogênio sem a necessidade de elevar a temperatura para valores superiores a 800°C.

REFERÊNCIAS

- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts. **Renewable Energy**, v. 33, p. 1097-1100, 2008.
- ADHIKARI, S.; FERNANDO, S. D.; HARYANTO, A. Hydrogen production from glycerol: an update. **Energy Conversion Management**, v. 50, n. 10, p. 2600-2604, 2009.
- AGARWAL, A. K. Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 2, p. 233-271, 2007.
- ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen technologies from biogas and the application in fuel cells. **International journal of hydrogen energy**, v. 38, n. 13, p. 5215-25, 2013.
- AMELIO, A. et al. Comparison between exergy and energy analysis for biodiesel production. **Energy**, v. 98, p. 135-145, 2016.
- ANEEL. **Atlas de energia elétrica do Brasil**. [S.l.]: [s.n.], 2002.
- ANIKEEV, V.; YAKOVLEVA, E. Biofuel synthesis from vegetable oils with supercritical methanol. **The journal of supercritical fluids**, v. 77, p. 100-2, 2013.
- ATONG, D.; PECHYEN, C.; AHT-ONG, D. S. V. Synthetic olivine supported nickel catalysts for gasification of glycerol. **Applied Clay Science**, v. 53, n. 2, p. 244-253, 2011.
- AUTHAYANUN, S. et al. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. **International journal of hydrogen energy**, v. 35, n. 13, 2010.
- BANERJEE, A.; CHAKRABORTY, R. Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production: a review. **Resource, conservation and recycling**, v. 53, n. 9, p. 490-7, 2009.
- BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized bed**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- BOLOY, R. A. M. et al. Thermo-economic analysis of hydrogen incorporation in a biodiesel plant. **Applied thermal engineering**, v. 113, p. 519-28, 2017.
- BUENO, A. V.; OLIVEIRA, M. L. M. O. Glycerol steam reforming in a bench scale continuous flow heat recovery reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 32, p. 13991-14001, 2013.
- BUENO, A. V.; VELÁSQUEZ, J. A.; MILANEZ, L. F. Heat release and engine performance effects of soybean oil ethyl ester blending into fuel diesel. **Energy**, v. 36, n. 6, p. 3907-16, 2011.

- CINTAS, P. et al. A new pilot flow reactor for high-intensity ultrasound irradiation: application to the synthesis of biodiesel. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, p. 985-9, 2010.
- CRUDO, D. et al. Biodiesel production process intensification using a rotor-stator type generator of hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 33, 2016.
- DAVDA, R. R. et al. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts,. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 56, p. 171-186, 2005.
- DEMIRBAS, A. Progress and recent trends in biofuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 33, n. 1, p. 1-18, 2007.
- DOU, B. et al. Activity of nickel based catalyst for renewable hydrogen production from steam reforming of glycerol. **Energy conversion and management**, v. 78, p. 253-9, 2014.
- DOUETTE, A. M. D. et al. Experimental investigation of hydrogen production from glycerin. **Energy and Fuels**, v. 21, p. 3499-3504, 2007.
- EIA. **International Energy Outlook 2016**. [S.l.]: U.S. Energy Information Administration, 2016a.
- EIA. **Energy and air pollution: world energy outlook 2016**. [S.l.]: U.S. Energy Information Administration, 2016b.
- EISERMANN, W.; JOHNSON, P.; CONGER, W. L. Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash. **Fuel processing technology**, Amsterdam, v. 3, p. 39-53, 1980.
- FERNÁNDEZ, Y. et al. Comparative study of conventional and microwave-assisted pyrolysis, steam and dry reforming of glycerol for syngas production, using a carbonaceous catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 155-159, 2010.
- FERNANDO, S. D. et al. Glycerol based automotive fuels from future biorefineries. **Fuel**, v. 86, p. 2806-2809, 2007.
- GALLO, W.; MILANEZ, L. Choice of reference state for exergetic analysis. **Energy**, v. 15, n. 2, p. 113-21, 1990.
- GRABOSKI, M. S.; MCCORMIK, R. L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 24, n. 2, p. 125-164, 1998.
- GUO, F.; XIU, Z. L.; LIANG, Z. X. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using lignin-derived carbonaceous catalyst. **Applied energy**, v. 98, p. 47-52, 2012.
- HAJJAJI, N. et al. A comprehensive energy-exergy-based assesment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming. **Energy**, v. 64, p. 473-483, 2014a.

- HAJJAJI, N.; BACCAR, I.; PONS, M. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming. **Renewable energy**, v. 71, p. 368-380, 2014b.
- HYMAN, D.; KAY, W. B. Heat capacity and content of tars and pitches. **Ind. Eng. Chem.**, v. 41, n. 8, p. 1764-1768, 1949.
- IM-ORB, K.; SIMASATITKUL, L.; ARPORNWICHANOP, A. Techno-economic analysis of the biomass gasification and Fischer-Tropsch integrated process with off-gas recirculation. **Energy**, v. 94, p. 483-496, 2016.
- KAMONSUANGKASEM, K.; THERDTHIANWONG, S.; THERDTHIANWONG, A. Hydrogen production from yellow glycerol via catalytic oxidative steam reforming. **Fuel processing technology**, v. 106, p. 695-703, 2013.
- KEERA, S.; SABAGH, S. E.; TAMAN, A. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v. 90, n. 1, p. 42-7, 2011.
- LEONETI, A. B.; LEONETI, V. A.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by product of biodiesel production in Brazil: alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v. 45, p. 138-145, 2012.
- LOZANO; A., M.; VALERO, A. Theory of the exergetic cost. **Energy**, v. 18, n. 9, p. 939-960, 1993.
- MME. **Matriz energética nacional 2030**. [S.l.]: Ministério de Minas e Energia, 2007.
- MORAN, M. J.; SHAPIRO, H. N. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- ORTIZ, F. J. G. et al. Process integration and exergy analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water. **Energy**, v. 42, p. 192-203, 2012a.
- ORTIZ, J. F. G. et al. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 209-226, 2012b.
- ÖZENER, O. et al. Effects of soybean biodiesel on a diesel engine performance, emission and combustion characteristics. **Fuel**, v. 115, p. 875-883, 2014. ISSN 0016-2361.
- PACHAURI, N.; HE, B. Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities. **ASABE**, 2006. ISSN 066223.
- PAIROJPIRIYAKUL, T. et al. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol in an empty inconel 625 reactor. **International journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 1, p. 159-70, 2014.
- PEDUZZI, E.; BOISSONET, G.; MARCHAL, F. Biomass modeling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition. **Fuel**, v. 181, p. 207-17, 2016.

- RAHMAT, N.; ABULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 987-1000, 2010.
- RATHORE, V.; NEWALKAR, B. L.; BADONI, R. Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes. **Energy and sustainable development**, v. 31, p. 24-49, 2016.
- SALADINI, F. et al. Guidelines for energy evaluation of first, second and third generation biofuels. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 66, p. 221-7, 2016.
- SARMA, S. J. et al. Microbial hydrogen production by conversion of crude glycerol: a review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p. 6437-6490, 2012.
- SCHWENGBER, C. A. et al. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 58, p. 259-66, 2016.
- SENSENI, A. Z.; MESHKANI, F.; REZAEI, M. Steam reforming of glycerol on mesoporous nanocrystalline Ni/Al₂O₃ catalysts for H₂ production. **International journal of hydrogen energy**, v. 44, n. 41, p. 20137-46, 2016.
- SHI, A. et al. Production and evaluation of biodiesel and bioethanol from high oil corn using three processing routes. **Bioresource technology**, v. 128, p. 100-6, 2013.
- SILVA, G. P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: a promising and abundant carbon source for industrial microbiology. **Biotechnology Advances**, v. 27, p. 30-39, 2009.
- SKOULOLOU, V.; MANARA, P.; ZABANIOTOU, A. H₂ enriched fuels from co-pyrolysis of crude glycerol with biomass. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, v. 97, p. 198-204, 2012.
- SOLOMON, B. D. Biofuels and sustainability. **Annals of the New York Academy of Sciences**, New York, 2010. 119-34.
- SONG, G. et al. An unified correlation for specific chemical exergy of solid and liquid fuels. **Energy**, v. 40, n. 1, p. 164-73, 2012.
- STEIN, Y. S.; ANTAL JUNIOR, M. J.; JONES JUNIOR, M. A study of the gas-phase pyrolysis of glycerol. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 4, n. 4, p. 283-296, 1983.
- SWAIN, P. K.; DAS, L. M.; NAIK, S. N. Biomass to liquid: A prospective challenge to research and development in 21st century. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 15, p. 4917-4933, 2011.
- SZARGUT, J.; MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

TAMOSIUNAS, A. et al. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. **International journal of hydrogen energy**, p. In prelo, 2017.

TODIC, B. N.; L. NIKACEVIK, N.; BUKUR, D. B. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. **Catalysis today**, v. 261, p. 28-39, 2016.

TUZA, P. V. et al. Production of renewable hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol over nicu catalysts derived from hydrotalcite precursors. **Renewable energy**, v. 50, p. 408-14, 2013.

VALERO, A.; LOZANO, M. A.; MUÑOS, M. A general theory of exergy savings: Part I. On the exergetic cost. Part II. On the thermoeconomic cost. Part III. Energy savings and thermoeconomics. In: GAGGIOLI, R. A. **Computer-aided engineering of energy systems**. New York: The American Society of Mechanical Engineers., v. 3, 1986. p. 1-22.

VALLIYAPAN, T.; BAKHSHI, N.; DALAI, A. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syngas. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 4476-83, 2008.

VALLIYAPPAN, T. et al. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Topics in Catalysis**, v. 49, p. 59-67, 2008.

WANG, S. et al. Dry autothermal reforming of glycerol with in situ hydrogen separation via thermodynamic evaluation. **International journal of hydrogen energy**, 2016.

WANG, T. et al. Comparisons of system benefits and thermo-economics for exhaust energy recovery applied on a heavy duty diesel engine and a light-duty vehicle gasoline engine. **Energy conversion and management**, v. 84, p. 97-107, 2014.

YANING, Z.; BINGXI, L. H. L.; HUI, L. **Exergy analysis of biomass gasification with steam/air: a comparison study**. International Conference on Digital Manufacturing and Automation. [S.l.]: [s.n.]. 2010. p. 678-681.

YOON, S. J. et al. Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 4, p. 1227-1232, 2010.