



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Análise Termodinâmica da Reforma com Vapor de Água de um Composto Modelo de Bio-óleo para Produção de Hidrogênio

IVO JUNIOR TREVISAN

ORIENTADOR: Prof.^o Dr.^o Thiago Leandro de Souza
COORIENTADOR: Prof.^o Dr.^o Cristian Gonsalves Alonso

DISSERTAÇÃO

GOIÂNIA – 2018

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE
TESES E
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

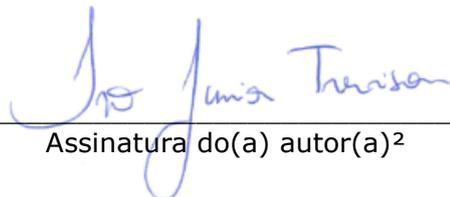
Nome completo do autor: IVO JUNIOR TREVISAN

Título do trabalho: ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA COM VAPOR DE ÁGUA DE UM COMPOSTO MODELO DE BIO-ÓLEO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 01 / 12 / 2018

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Análise Termodinâmica da Reforma com Vapor de Água de um Composto Modelo de Bio-óleo para Produção de Hidrogênio

IVO JUNIOR TREVISAN

ORIENTADOR: Prof.^o Dr.^o Thiago Leandro de Souza

COORIENTADOR: Prof.^o Dr.^o Cristian Gonçalves Alonso

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de processos.

GOIÂNIA – 2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Trevisan, Ivo Junior

Análise Termodinâmica da Reforma com Vapor de Água de um Composto Modelo de Bio-óleo para Produção de Hidrogênio [manuscrito] / Ivo Junior Trevisan. - 2018.

91 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza; co-orientador Dr. Cristian Gonçalves Alonso.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Goiânia, 2018.

Bibliografia. Anexos. Apêndice.

Inclui siglas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Reforma com Vapor de água. 2. Bio-óleo. 3. Análise Termodinâmica. 4. Minimização de Gibbs. I. Souza, Thiago Leandro de, orient. II. Título.

CDU 66.01



Universidade Federal de Goiás
Instituto de Química
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química do Instituto de Química da
Universidade Federal de Goiás.

Ao dia 28 (vinte e oito) de Setembro do ano de 2018 (dois mil e dezoito), com início às 14:00 hs (quatorze horas) no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza, Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso, Prof. Dr. Lucio Cardozo Filho, Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira e a Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski, sob a presidência do primeiro, para julgar a dissertação de Ivo Júnior Trevisan intitulada: "Análise termodinâmica da reforma com vapor de água de um composto modelo de bio-óleo para produção de hidrogênio" como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra ao candidato para que o mesmo fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, o candidato foi arguido pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza: Aprovado
Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso: Aprovado
Prof. Dr. Lucio Cardozo Filho: Aprovado
Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira: Aprovado
Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski: Aprovado

A seguir, na presença do público e do candidato, o presidente da Banca Examinadora declarou que Ivo Júnior Trevisan, candidato ao título de Mestre em Engenharia Química foi:

Aprovado(✓); Reprovado ().

Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o Senhor Presidente cumprimentou o candidato e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Prof. Dr. Dyrney Araújo dos Santos, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora.

Goiânia, 28 de Setembro de 2018.

Prof. Dr. Thiago Leandro de Souza (UFG)

Prof. Dr. Christian Gonçalves Alonso (UFG)

Prof. Dr. Lucio Cardozo Filho (UEM)

Prof. Dr. Sérgio Botelho de Oliveira (IFG)

Profª. Drª. Indianara Conceição Ostroski (UFG)

“A termodinâmica é um assunto cômico. Na primeira vez que você estuda você não compreende nada. Na segunda vez, você pensa que compreende... à exceção de um ou dois pequenos pontos. Na terceira vez, você sabe que não a compreende mais, à essa altura, isto não incomoda mais.”

Arnold Sommerfeld (1868-1951)

Dedico a Quem me deu o dom da vida, Deus;

E minha esposa Suellen pelo apoio nos diversos momentos e a minha família.

AGRADECIMENTOS

Obrigada a Deus por presentear-me a cada dia com o dom da inteligência permitindo sair aos poucos da ignorância que nasci, com os dons da resiliência, esperança, paciência, gratidão e amor.

Agradeço a minha amada e maravilhosa esposa, Suellen Silva Santos Trevisan, por me ajudar em todos os momentos, me incentivando na busca pelo conhecimento e inclusive sacrificando períodos de sono.

Agradeço a minha família, pai, mãe, irmã que mesmo longe mantiveram o incentivo em sempre continuar a estudar. A minha família de Goiânia, meu sogro e sua esposa, meus cunhados e todos da comunidade do Solange Park.

Ao professor, orientador e veterano, Dr^o. Thiago Leonardo de Souza, por toda paciência, confiança, incentivo e imensa calma, muita calma, para a realização dessa etapa tão importante na minha vida.

O coorientador professor Dr^o. Cristian Gonçalves Alonso, por todo suporte ofertado e que cordialidade ajudou nas interpretações dos dados.

A Cargill por aceitar minha mudança de turno para que pudesse participar das aulas. Em especial ao Leandro Paulino, Camila Pavezzi e Mauricio Bonetti que tornaram realizadade essa mudança de turno e deram todo o suporte nos dias de ausência.

A UFG pela estrutura e recursos oferecidos para a realização deste trabalho.

E aos professores Dr.^o Dyrney Araujo dos Santos e Dr.^a Caridad Noda Perez pelas orientações durante os seminários.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| LISTA DE FIGURAS..... | xi |
| LISTA DE TABELAS..... | xiii |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS..... | xiv |
| LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURA..... | xv |
| RESUMO | xvii |
| ABSTRACT | xviii |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 19 |
| 2 OBJETIVOS | 22 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 22 |
| 3.1 OS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS COMO FONTES DE ENERGIA | 22 |
| 3.2 BIOMASSA: UMA OPÇÃO AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS | 25 |
| 3.3 BIO-ÓLEO PROVENIENTE DE BIOMASSA..... | 27 |
| 3.4 REAÇÕES DE REFORMA | 32 |
| 3.5 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO..... | 34 |
| 3.6 EQUILÍBRIO QUÍMICO | 38 |
| 3.6.1 Condições Necessárias para o Equilíbrio Termodinâmico | 39 |
| 3.6.2 Condições Suficientes para o Equilíbrio Termodinâmico | 41 |
| 3.7 SOLUÇÃO DE PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO | 43 |
| 4 MATERIAL E MÉTODOS..... | 46 |
| 4.1 MODELO DE BIO-ÓLEO..... | 46 |
| 4.2 SOFTWARES UTILIZADOS | 47 |
| 4.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA | 48 |
| 4.4 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS..... | 56 |
| 4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL | 57 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 57 |
| 5.1 FORMAÇÃO DE PRODUTOS DA REAÇÃO..... | 57 |
| 5.1.1 Hidrogênio | 58 |
| 5.1.2 Dióxido e Monóxido de Carbono | 60 |
| 5.1.3 Metano | 62 |
| 5.1.4 Carbono Sólido (coque)..... | 64 |
| 5.1.5 Consumo de Água | 65 |
| 5.2 ANÁLISE DO CALOR DE REAÇÃO..... | 66 |

| | |
|--|-----------|
| 5.3 RELAÇÕES IMPORTANTES PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE | 69 |
| 6 CONCLUSÕES..... | 75 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 77 |
| APÊNDICES | 89 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Matriz Energética por continente referente ao Ano de 2016 (Adaptado da Revisão Estatística de Energia da BP, 2018)..... | 23 |
| Figura 2 - Porcentagem de emissões de CO ₂ | 25 |
| Figura 3 - Classificação da Biomassa conforme Balanço Energético Nacional (2017) | 26 |
| Figura 4 - Bio-óleo pesquisado pela Embrapa | 27 |
| Figura 5 - Tipos de Processos para produção de Bio-óleo (Adaptado Guedes <i>et al.</i> , 2018; Yang <i>et al.</i> , 2015; Su <i>et al.</i> , 2018)..... | 29 |
| Figura 6 - Fluxograma de produção do Bio-óleo (Adaptado de Papari e Hawboldt, 2015)..... | 31 |
| Figura 7 - Processo de obtenção de syngás através de biomassa (Adaptado de Lan <i>et al.</i> (2015)..... | 36 |
| Figura 8 - Matérias-primas para a produção de hidrogênio (Adaptado de Nabgan <i>et al.</i> , 2017) | 37 |
| Figura 9 - Fluxograma da obtenção de hidrogênio através do propano ou gás natural (Shreve e Brink Jr, 2012) | 38 |
| Figura 10 – Formação de hidrogênio como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 58 |
| Figura 11 - Rendimento da produção de Hidrogênio (16 moles é o máximo estequiométrico) como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 59 |
| Figura 12 - Formação de Dióxido de Carbono como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 61 |
| Figura 13 Formação de monóxido de carbono como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e a temperatura. | 61 |
| Figura 14 – Formação de metano como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 63 |
| Figura 15 – Formação de Carbono sólido como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 65 |
| Figura 16 - Moles de água como função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 66 |
| Figura 17 - Calor de reação como função da razão molar H ₂ O(v)/C(ent) e temperatura. | 68 |
| Figura 18 - Determinação das regiões Endotérmica e Exotérmica em função da razão molar H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura..... | 68 |
| Figura 19 - Relação H ₂ /CO como função da razão H ₂ O _(v) /C ^(ent) e temperatura | 70 |

| | |
|--|----|
| Figura 20 - Razões ótimas de H_2/CO como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ pela temperatura. | 71 |
| Figura 21 - Número total de moles de H_2 e CO como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ pela temperatura..... | 72 |
| Figura 22 - Relação $H_2/(2CO+3CO_2)$ por como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ pela temperatura..... | 73 |
| Figura 23 - Razão Ótima de $H_2/(2CO+3CO_2)$ como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ pela temperatura..... | 73 |
| Figura 24 - Número de moles somados de H_2 , CO_2 e CO como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ pela temperatura..... | 74 |
| Figura 25 – Ajuste dos parâmetros de C_p para o Ácido Acético..... | 90 |
| Figura 26 - Ajuste dos parâmetros de C_p para o Fenol | 90 |
| Figura 27 - Ajuste dos parâmetros de C_p para o acetato de metila | 90 |
| Figura 28 - Ajuste dos parâmetros de C_p para a água | 90 |
| Figura 29 - Ajuste nos parâmetros de C_p para o oxigênio..... | 90 |
| Figura 30 - Ajuste dos parâmetros de C_p para o Metano | 90 |
| Figura 31 - Ajuste dos parâmetros de C_p para o gás carbônico..... | 91 |
| Figura 32 - Ajuste dos parâmetros de C_p para o Monóxido de Carbono | 91 |
| Figura 33 - Ajuste dos parâmetros de C_p para o hidrogênio | 91 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Propriedades do Bio-óleo. Adaptado de Baloch <i>et al.</i> (2018) | 28 |
| Tabela 2 - Diferenciação entre os tipos de pirólise (Su <i>et al.</i> , 2018 e Saber <i>et al.</i> , 2016)..... | 30 |
| Tabela 3 - Reações que acompanham a reforma com vapor d'água | 33 |
| Tabela 4 - Reações de Reforma de um hidrocarboneto | 34 |
| Tabela 5 - Composição do composto modelo para o Bio-óleo | 46 |
| Tabela 6 - Composição mássica e molar | 47 |
| Tabela 7 - Etapas da reforma com vapor de água do etanol | 67 |
| Tabela 8 - Dados Termodinâmicos utilizados | 89 |
| Tabela 9 - Parâmetros ajustados de Cp e valores dos coeficientes de determinação segundo o modelo $Y=Cpa+Cpb.X+Cpc.X^2+Cpd.X^3$ | 92 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------|---|
| FT | <i>Fischer-Tropsch</i> |
| RVM | <i>Reforma com Vapor de água do Metano</i> |
| EUA | <i>Estados Unidos da America</i> |
| EIA | <i>Agência Norte-America de Administração de Informações de Energia</i> |
| AICHE | <i>Instituto Americano de Engenheiros Químicos</i> |
| OAPEC | <i>Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo</i> |
| Proálcool | <i>Programa Nacional do Álcool</i> |
| CIS | <i>Comunidades dos Estados Independentes</i> |
| BP | <i>British Petroleum</i> |
| COP | <i>Conferencias das Partes</i> |
| Embrapa | <i>Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária</i> |
| Syngás | <i>Gás de Síntese</i> |
| FTLT | <i>Fischer-Tropsch em Baixas Temperaturas</i> |
| FTHT | <i>Fischer-Tropsch em Altas Temperaturas</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS E NOMENCLATURA

Símbolos

| | |
|------------------------|--|
| $C_xH_yO_z$ | <i>Fórmula geral para Bio-óleo</i> |
| x | <i>Número de átomos de Carbono</i> |
| y | <i>Número de átomos de Hidrogênio</i> |
| z | <i>Número de átomos de Oxigênio</i> |
| a | <i>Número estequiométrico</i> |
| b | <i>Número estequiométrico</i> |
| c | <i>Número estequiométrico</i> |
| d | <i>Número estequiométrico</i> |
| e | <i>Número estequiométrico</i> |
| $CO/C^{(ent)}$ | <i>Razão de Monóxido de Carbono por Carbono do substrato de entrada</i> |
| $CO_2/C^{(ent)}$ | <i>Razão de Dióxido de Carbono por Carbono do substrato de entrada</i> |
| $H_2/C^{(ent)}$ | <i>Razão de Hidrogênio por Carbono do substrato de entrada</i> |
| $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ | <i>Razão de Vapor de Água por Carbono do substrato de entrada</i> |
| U | <i>Energia Interna</i> |
| S | <i>Entropia</i> |
| H | <i>Entalpia</i> |
| V | <i>Volume</i> |
| P | <i>Pressão</i> |
| G | <i>Energia Livre de Gibbs</i> |
| μ | <i>Potencial químico molar</i> |
| T | <i>Temperatura</i> |
| n | <i>Número de moles</i> |
| C_p | <i>Capacidade calorífica</i> |
| C_{pa} | <i>Constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do componente</i> |
| C_{pb} | <i>Constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do componente</i> |
| C_{pc} | <i>Constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do componente</i> |
| C_{pd} | <i>Constante da equação da capacidade calorífica à pressão constante do componente</i> |
| R | <i>Constantes dos Gases perfeitos</i> |
| NC | <i>Número de componentes no sistema</i> |
| NP | <i>Número de elementos no sistema</i> |
| Φ | <i>Coefficiente de fugacidade</i> |

| | |
|---------------------|--|
| x_i | <i>Fração molar da espécie i na fase líquida</i> |
| y_i | <i>Fração molar da espécie i na fase sólida</i> |
| z_i | <i>Fração molar da espécie i na fase sólida</i> |
| f_i | <i>Fugacidade da espécie i</i> |
| a_i | <i>Atividade da espécie i</i> |
| Subscritos | |
| s | <i>Fase sólida</i> |
| g | <i>Fase gasosa</i> |
| l | <i>Fase líquida</i> |
| v | <i>Fase vapor</i> |
| i | <i>i-ésimo componente da fase</i> |
| j | <i>j-ésima fase do sistema</i> |
| m | <i>m-ésimo elemento do componente</i> |
| j | <i>j-ésima fase do sistema</i> |
| viz | <i>Vizinhança</i> |
| $-$ | <i>Propriedade parcial</i> |
| Sobrescritos | |
| α | <i>Descrição da Fase</i> |
| 1, 2, 3,... | <i>Número utilizado para descrever a fase</i> |
| t | <i>Valor total</i> |
| o | <i>Valor Inicial</i> |
| (ent) | <i>Valor de entrada</i> |
| (sai) | <i>Valor de Saída</i> |
| * | <i>Valor ótimo</i> |
| sat | <i>Saturação</i> |
| \wedge | <i>Indica uma propriedade em solução</i> |

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA REFORMA COM VAPOR DE ÁGUA DE UM COMPOSTO MODELO DE BIO-ÓLEO PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

AUTOR: IVO JUNIOR TREVISAN

ORIENTADOR: PROF. DRº. THIAGO LEANDRO DE SOUZA

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Federal de Goiás; Campus II Samambaia – bloco IQ I – Caixa Postal 131 – Goiânia/Goiás – CEP 74.001-970

RESUMO

Palavras-chave: Reforma com Vapor de água, Bio-óleo, Análise Termodinâmica, Minimização de Gibbs.

Neste trabalho foi realizada uma análise termodinâmica da reação de reforma com vapor de água de um composto modelo do bio-óleo com o objetivo de produzir hidrogênio por meio de uma fonte alternativa aos combustíveis fósseis. O composto modelo do bio-óleo foi considerado como sendo uma mistura de fenol, ácido acético e hidroxiketona na proporção molar de 1:1:1 e os dados termodinâmicos utilizados foram obtidos no software DIPPR® versão 1.2.0. O equilíbrio químico e de fases foram calculados pelo método de minimização de energia de Gibbs. Pressão constante de 1 bar, temperatura de 673,15K a 1273,15K e proporção de água e carbono do substrato ($H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$) de 0,01 a 3,00 foram utilizados para a construção do problema de otimização e o software GAMS® versão 2.0.29.8 para resolução. A fase gasosa foi considerada com comportamento de gás ideal e a fase sólida foi considerada com carbono sólido. Dados da formação de hidrogênio, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, carbono sólido e metano foram coletados após a resolução do problema de otimização e o calor de reação e a produção de syngás também foram analisados. A produção máxima de hidrogênio obtida foi de 1,3 moles na região de 1100 K com 1 mol de água por carbono do substrato ($H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$). Observou-se também que a maior quantidade de syngás acontece na região 950 K e 1,2 da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$. Uma região endotérmica e uma região exotérmica foram observadas na análise do calor de reação, sendo que na região exotérmica há maior incidência da geração de coque e metano e na região endotérmica maior incidência da geração de hidrogênio e monóxido de carbono.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF STEAM REFORMING REACTION OF BIO-OIL MODEL COMPOUND TO HYDROGEN PRODUCTION

AUTHOR: IVO JUNIOR TREVISAN

SUPERVISOR: PROF. DRº. THIAGO LEANDRO DE SOUZA

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Federal University of Goiás. Campus II Samambaia – bloco IQ I – Caixa Postal 131 – Goiânia/Goiás – CEP 74.001-970

ABSTRACT

Key words: Steam Reforming, bio-oil, thermodynamic analysis, Gibbs minimization.

In this work, a thermodynamic analysis of the water vapor reforming reaction of a bio-oil model compound was performed and the objective is producing hydrogen through an alternative source of fossil fuels. The bio-oil model compound was considered to be a molar fraction of 1:1:1 mixture of phenol, acetic acid and hydroxyketone and the thermodynamic data were obtained in DIPPR® software version 1.2.0. The chemical and phase equilibrium were calculated by the Gibbs energy minimization method. Constant pressure of 1 bar, temperature ratio from 673.15K to 1273.15K and water and carbon ratio of the substrate ($H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$) of 0.01 to 3.00 were used to construct the optimization problem and the software GAMS® version 2.0.29.8 was used by optimization problem resolution. The gas phase was considered with behavior of ideal gas and the solid phase was considered with solid carbon. Hydrogen, water, carbon monoxide, carbon dioxide, solid carbon and methane formation data were collected after solving the optimization problem and the reaction heat and syngas production were also analyzed. The maximum hydrogen yield obtained was 1.3 moles in the 1100 K region with 1 mole water per carbon of the substrate ($H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$). It was also observed that the greater amount of syngas occurs in the 950 K region and 1,2 of the $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ ratio. An exothermic region and an endothermic region were observed in the reaction heat analysis and in the exothermic region there is a higher incidence of coke and methane generation and in the endothermic region a higher incidence of hydrogen and carbon monoxide generation.

1 INTRODUÇÃO

A partir da Revolução Industrial a energia tem sido uma parte importante de nosso cotidiano. Ela fornece suporte inerente em serviços, manufaturas, comunicações, transportes entre outros. Aproveitar ao máximo as fontes de energia é de extrema importância (Dincer e Acar, 2017; Lin *et al.*, 2017).

Há uma relação direta entre o desenvolvimento econômico e a demanda de energia (Kannan e Vakeesa, 2016). Segundo o levantamento estatístico realizado pela British Petroleum (2018) o consumo global por energias primárias aumentou 2,2% em 2017 quando comparado com o consumo em 2016 e o petróleo continua sendo a principal fonte de combustível do mundo, respondendo por um terço do consumo global de energia em 2017.

Devido a questões crescentes relacionadas à utilização de combustíveis fósseis, como o aquecimento global e a crescente poluição do ar, é essencial desenvolver sistemas de energia confiáveis, acessíveis e limpos. Existem vários recursos energéticos alternativos, por exemplo, geotérmica, hidrelétrica, solar e eólica (Dincer e Acar, 2017). Na conferência de Paris de 2015 sobre as mudanças climáticas, a comunidade internacional se comprometeu a limitar a temperatura do planeta, na qual não pode ultrapassar o limite de 2 °C acima em relação aos níveis de temperatura da era pré-industrial e isso implica na redução dos gases do efeito estufa (Zoundi, 2017).

O interesse pelo hidrogênio é resultado não apenas da expectativa de que o hidrogênio é a energia do futuro, mas também do aumento da demanda por hidrogênio como matéria-prima para a indústria. Segundo os fabricantes Praxair (2018) e Air Liquide (2018) o hidrogênio pode ser usado em indústrias automotivas onde reage com oxigênio para dar acabamento brilhante em peças e gás de têmpera, também pode ser usado como fonte de energia para veículos através de células a combustível, na indústria petroquímica em refino de óleos pesados, na indústria metal-mecânica em soldas de plasma e cortes e por fim em indústrias alimentícias nas reações de hidrogenação de óleos com a finalidade de produção de gorduras vegetais. Assim, apesar do fato de que o hidrogênio possui algumas desvantagens, como a questão de seu custo e formas de armazenamento adequado, ele continua sendo um atraente vetor de energia limpa. Segundo

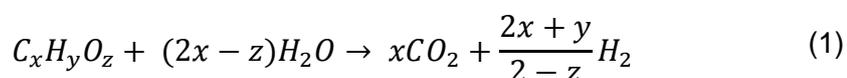
Boudries (2017) ele oferece a renovabilidade e a compatibilidade ambiental das energias renováveis.

Existem diferentes formas de produção de hidrogênio em escala industrial das quais se destacam: tecnologia de eletrólise da água e processos de reforma como: gaseificação, oxidação parcial ou pirólise de hidrocarbonetos. Há pesquisas científicas que utilizam métodos híbridos e métodos biológicos (Luo *et al.*, 2017; Çelik e Yıldız, 2017). A reforma com vapor de água do metano (RVM) é hoje a tecnologia mais utilizada para a produção de H₂ em escala industrial, corresponde a 48% de toda produção mundial. As demais fontes para a produção de hidrogênio são: reforma de óleo ou nafta (30%), gaseificação de carvão (18%) e outros processos (4%) (Veras *et al.*, 2017). Assim a inovação na produção de hidrogênio é extremamente necessária para enfrentar os desafios energéticos e ambientais de uma forma limpa, eficiente, eficaz, confiável e acessível (Dincer e Acar, 2017).

A produção de hidrogênio a partir da gaseificação do carvão e da reforma do gás natural geram níveis significativos de CO₂ e CO, assim uma alternativa é a produção de hidrogênio a partir do bio-óleo. Este óleo é obtido da pirólise rápida de biomassa (Mujeebu, 2016) e tem como característica ser um líquido marrom escuro viscoso e se aproxima da composição elementar da biomassa de origem. O processo de pirólise utilizado na obtenção de bio-óleo é uma decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio. Os processos de pirólise são usados já há 200 anos para a produção de carvão e se mostram atuais (Bridgwater, 2012).

Do bio-óleo, a produção de hidrogênio pode ser obtida por processos termoquímicos, como a reforma com vapor de água, a reforma autotérmica e a oxidação parcial (Mujeebu, 2016). A reforma com vapor de água tem sido aplicada em várias indústrias para produção de gás de síntese (Shahhosseini *et al.*, 2017). O mecanismo de reação da reforma do bio-óleo é complexo e é composto de numerosos estágios individuais e reações secundárias sendo que este se assemelha a reforma com vapor de água de etanol (Montero *et al.*, 2015).

A reação global de reforma de um composto genérico de bio-óleo com vapor de água pode ser descrita na Equação 1:



A gaseificação do carvão, do gás natural, da biomassa vegetal ou a pirólise de resíduos orgânicos produzem syngás de forma abundante e barata (Islam *et al.*, 2017). Syngás ou gás de síntese é uma mistura rica de CO₂, CO e H₂ (Tamosiunas *et al.*, 2017). O syngás pode ser usado para produzir combustíveis através da síntese de Fischer-Tropsch (Ren *et al.*, 2017). Além disso, o syngás pode ser usado como combustível para motores de combustão interna, em turbinas a gás e células de combustível de alta temperatura, como matéria-prima para a produção de amônia, metanol, álcoois superiores, detergentes, combustíveis sintéticos e produção de hidrogênio a partir de fontes de hidrocarbonetos (Mujeebu, 2016). Estudos recentes indicam que o uso da tecnologia de Fischer-Tropsch (FT) para conversão de syngás obtidos da biomassa em hidrocarbonetos sintéticos pode oferecer uma alternativa promissora ao diesel e a gasolina (Campanario e Ortiz, 2017).

As condições ótimas para o processo de reforma com vapor de água podem ser definidas com base na análise termodinâmica. Um grande número de trabalhos recentes descrevem a aplicação da minimização da energia livre de Gibbs na investigação do equilíbrio termodinâmico com alguns tipos de produtos (Demidov *et al.*, 2011). Portanto, um problema de equilíbrio químico pode ser elegantemente definido como um problema de minimização e isso requer encontrar o mínimo global do problema de otimização (Néron *et al.*, 2012).

O método de minimização de Gibbs pode ser aplicado em uma abordagem não estequiométrica, a qual não requer o conhecimento de qualquer mecanismo de reação, tão somente se faz necessário que se especifiquem as espécies químicas (moléculas e átomos) presentes nos reagentes e os possíveis produtos. Portanto, a abordagem não estequiométrica para o método é particularmente adequada para o estudo de reações químicas complexas, onde o mecanismo de reação não é claro (Solsvik *et al.*, 2016; Souza *et al.*, 2014).

2 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é de realizar uma análise termodinâmica da reforma com vapor de água de um composto modelo para o bio-óleo (uma mistura de fenol, ácido acético e hidroxiketona). Pretende-se obter as melhores condições operacionais para a produção de hidrogênio e gás de síntese empregando a análise termodinâmica.

Para atingir o objetivo principal foi necessário alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Propor um composto modelo de Bio-óleo com base na literatura científica e caracteriza-lo.
- Realizar uma análise termodinâmica do sistema reacional estudados para o cálculo do equilíbrio químico e de fases simultâneos;
- Desenvolver um programa computacional para o cálculo do equilíbrio químico e de fases do sistema reacional segundo o método de minimização de Gibbs que se constitui na solução de um problema de otimização não linear;
- Analisar os dados resultantes das simulações realizadas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

De acordo com o Departamento de Energia dos Estados Unidos (EUA, 2018) o hidrogênio é o elemento mais simples da Terra e pode fornecer energia utilizável que pode ser usada em carros, casas, e como energia portátil e em muitas outras aplicações. Para a sua produção são utilizados combustíveis fósseis que são geradores de gases do efeito estufa, porém existem fontes alternativas de produção de hidrogênio como a biomassa e o bio-óleo.

3.1 OS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS COMO FONTES DE ENERGIA

A economia moderna demanda muita energia e embora fontes alternativas existam os combustíveis fósseis ainda são mais baratos para serem produzidos e

comercializados (Barreto, 2018). Segundo a Agência Americana de Administração de informações sobre Energia (EIA, 2018) combustível fóssil é todo combustível formado na crosta terrestre a partir de material orgânico em decomposição. Ainda segunda EIA (2018) os combustíveis fósseis mais comuns são petróleo, carvão e gás natural.

Ju e colaboradores (2015) afirmam que desde a década de 70 o preço do petróleo flutua e isso causa sérios impactos na economia global e na sociedade. De acordo com Balmaceda (2017) a crise da década de 70 foi motivada devido ao embargo que a OPAEC (Organização dos Países Árabes Exportadores de Petróleo) em forma de retaliação pela guerra entre árabes e israelitas. Segundo Xiu e Shahbaz (2012) a década de 1970, época que ocorreu a maior crise do petróleo, foi determinante para o desenvolvimento de combustíveis alternativos.

De acordo Bennertz e Rip (2018) nesse contexto de crise do petróleo o Brasil criou em 1975 o programa Proálcool com o intuito de desenvolver o etanol como fonte de energia para carros em substituição ao petróleo.

Conforme observado na Figura 1, o petróleo corresponde de 30 a 40% da matriz energética dos continentes, exceto na região denominada CIS (da sigla em inglês de Comunidades dos Estados Independentes do Leste Europeu).

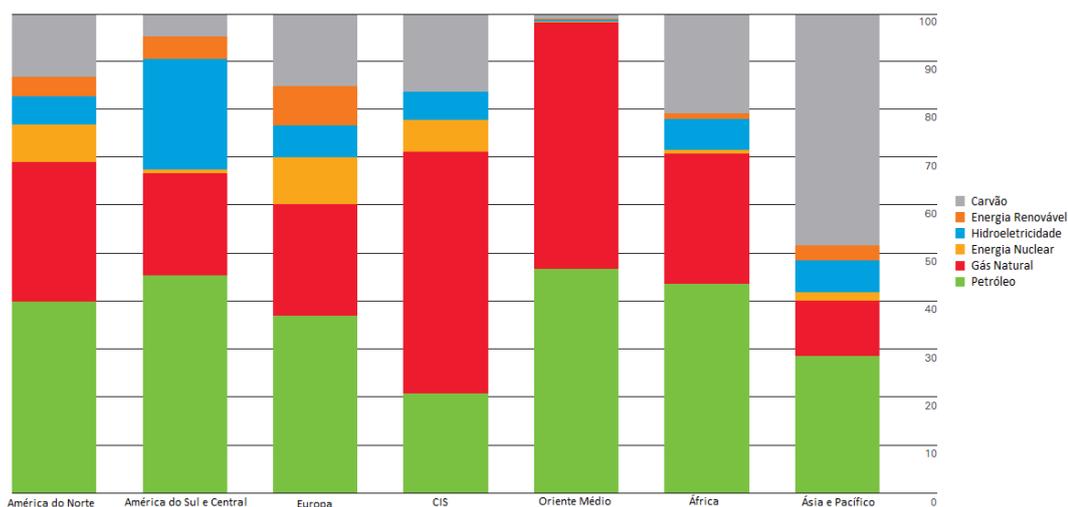


Figura 1 - Matriz Energética por continente referente ao Ano de 2016 (Adaptado da Revisão Estatística de Energia da BP, 2018).

Segundo Valero e Valero (2012) o desenvolvimento econômico está firmemente associado ao consumo de energia. Atualmente a energia mais utilizada é a não renovável oriunda dos combustíveis fósseis. Entretanto há um problema ambiental relacionado ao consumo dos combustíveis fósseis principalmente relacionados aos gases do efeito estufa e aumento da temperatura do planeta. Essa situação seguirá ainda por muito tempo ou pelo menos até que o custo das energias renováveis se iguale ao dos combustíveis fósseis.

Segundo a EIA (2018), gases do efeito estufa são gases, como vapor de água, dióxido de carbono, óxido nitroso, metano, hidrofluorcarbonos (HFCs), perfluorcarbonos (PFCs) e hexafluoreto de enxofre, transparentes à radiação solar (ondas curtas), mas opacos à radiação de ondas longas (infravermelho), que evitam assim que a energia radiante de ondas longas saia da atmosfera terrestre. O efeito disso é uma radiação absorvida e uma tendência para aquecer a superfície do planeta (EIA, 2018).

Há tempos os organismos internacionais tentam frear o aquecimento gerado pelos gases do efeito estufa. Os últimos importantes eventos foram em 2009 na Dinamarca, onde a Convenção das Nações Unidas para as mudanças climáticas (COP 15) estabeleceu a meta limite para o aquecimento global de 2°C (Lenferna, 2018). Outro importante evento foi em 2015 na França, onde aconteceu a Conferência sobre Mudanças Climáticas com a participação de 197 países que ao final assinaram o acordo para redução de gases do efeito estufa com o objetivo de controlar a temperatura do planeta, inclusive Estados Unidos e China que somados correspondem a 35% das emissões dos gases de efeito estufa. Entretanto em 2017 o presidente norte-americano Donald Trump anunciou que iria retirar os Estados Unidos do acordo (Nong e Siriwardana, 2018). A Figura 2 mostra o impacto de cada região do mundo na emissão de gás Carbônico. Quase a metade está na Ásia-pacífico aonde se encontra a China.

Segundo Morgan e colaboradores (2018) existem muitas fontes de energia renováveis e entre elas podem ser incluídas solar, geotermal, hidro, ventos e biomassa. Entre as energias mencionadas somente a biomassa tem a capacidade de criar produtos sólidos, líquidos ou gasosos.

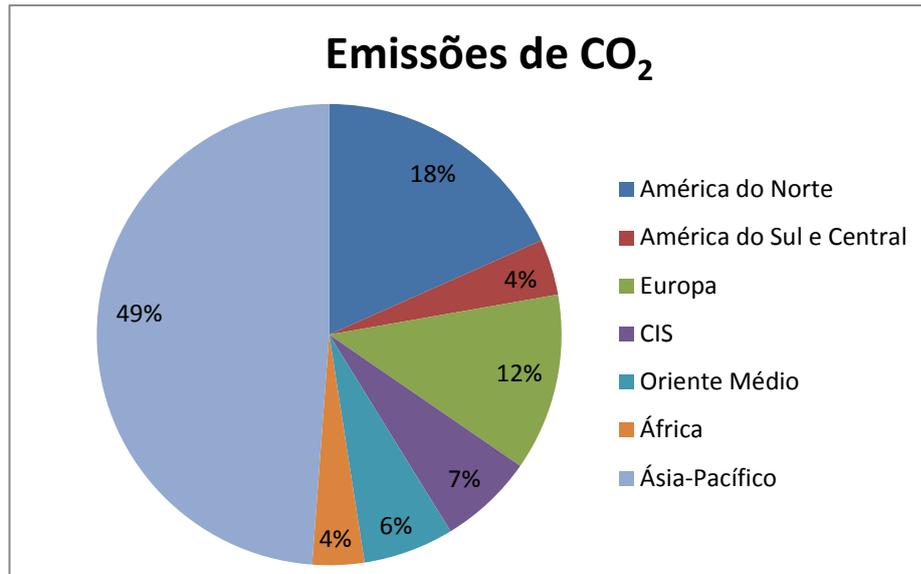


Figura 2 - Porcentagem de emissões de CO₂

3.2 BIOMASSA: UMA OPÇÃO AOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Bridgwater (2012) define a biomassa como toda matéria viva na terra que de alguma maneira armazena a energia proveniente do sol. De acordo com Xiu e Shahbaz (2012) a biomassa é proveniente de plantas que convertem a luz do sol com o carbono da atmosfera em matéria através de um processo conhecido como fotossíntese, dessa forma o ciclo do carbono se fecha e não há aumento de gás carbônico (CO₂) na atmosfera.

Segundo Lv *et al.* (2007) a grande vantagem da utilização de biomassa é que ela é uma fonte neutra em relação à emissão de CO₂ e é uma fonte com extensa distribuição no mundo. De acordo com Bridgwater (2003) há três maneiras principais de converter biomassa de forma termal: combustão, pirólise ou gaseificação.

Segundo o Balanço Energético Nacional (2017) a biomassa pode ser dividida conforme mostra a Figura 3:

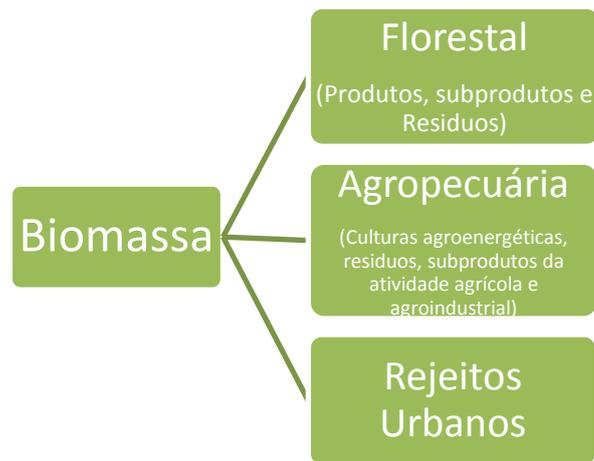


Figura 3 - Classificação da Biomassa conforme Balanço Energético Nacional (2017)

Segundo a revisão estatística mundial sobre energia da empresa British Petroleum (BP, 2018) o consumo de combustíveis renováveis (energia dos ventos, geotermal, solar, biomassa) no mundo aumentou 17% em 2017, uma média maior que a média de crescimentos dos últimos dez anos.

No Brasil segundo o último balanço energético nacional de 2017 com ano base de 2016, 8,2% da produção de energia elétrica é proveniente da utilização de biomassa e há capacidade instalada de 9,4%. O Brasil manteve a média dos últimos três anos com 43,5% de participação de energia renováveis na matriz energética enquanto o resto do mundo apresenta 13,7%.

Segundo Lucena *et al.* (2016), que usou modelos matemáticos para alguns cenários futuros, afirma que a partir de 2050 a biomassa será a maior fonte energética do Brasil. Ainda de acordo com Lucena *et al.* (2016), 88% da biomassa será formada por resíduos de cana de açúcar, soja e milho.

Segundo Morgan e colaboradores (2018) a biomassa é a única fonte de energia que possui a capacidade de se transformar em produtos sólidos, líquidos ou gasosos. Entre os produtos da biomassa, pode-se destacar o bio-óleo.

3.3 BIO-ÓLEO PROVENIENTE DE BIOMASSA

De acordo com Bridgwater (2012) bio-óleo é o líquido resultante da pirólise rápida ou fast-pirólise da biomassa. Posmanik e colaboradores (2016) relataram que indústrias de alimentos produzem uma variedade de resíduos e estes têm um grande potencial energético como exemplos podem ser citados as indústrias que processam vegetais e frutas que produzem resíduos de peles, folhas, cascas, bagaço. A Figura 4 mostra um exemplo de bio-óleo estudado pela Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária).

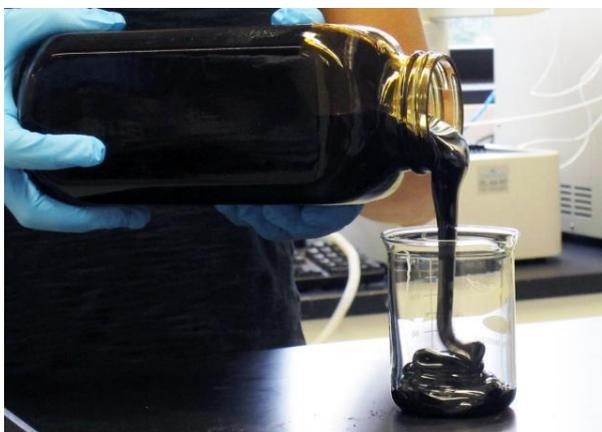


Figura 4 - Bio-óleo pesquisado pela Embrapa

De acordo com Baloch e colaboradores (2018) o bio-óleo possui um valor de pH entre 2 e 5,8, isso ocorre devido ao considerável volume de ácidos carboxílicos em sua composição como ácido acético e ácido fórmico. Baloch e colaboradores (2018) descrevem também que o bio-óleo tem um poder calorífico entre 20 e 35 MJ/kg e esse poder calorífico depende de vários fatores. Outras propriedades são mostradas na Tabela 1.

Segundo Medrano e colaboradores (2011) o bio-óleo é uma mistura complexa de componentes orgânicos tais como: cetonas, aldeídos, ácidos, álcoois, fenóis e tantos outros componentes que derivam da lignina. Ainda segundo Medrano e colaboradores (2011) o bio-óleo pode ser dividido em duas frações: fração aquosa (fase aquosa) composta por carboidratos e uma fração não solúvel (fase orgânica) formada pelos compostos derivados da lignina. Ele pode conter compostos hidrocarbonetos com cadeias entre 4 e 20 carbonos. De acordo com

Zhang e colaboradores (2017) essa composição varia conforme o tipo de biomassa utilizada.

Tabela 1 - Propriedades do Bio-óleo. Adaptado de Baloch *et al.* (2018)

| PROPRIEDADE | VALOR |
|--------------------|-----------|
| pH | 2-5,8 |
| Viscosidade a 50°C | 40-100 cp |
| % de Carbono | 54-58 |
| % de Oxigênio | 35-40 |
| % de Nitrogênio | 0,3 |
| % de Hidrogênio | 5,5-7 |
| % de Sólidos | 0,2-1 |

Segundo Goyal e colaboradores (2008) o bio-óleo pode ser usado para as seguintes aplicações: geração de energia elétrica, geração de potência, combustível, produção de compostos químicos e resinas, substituto do óleo diesel na forma de mistura ou puro, entre outras aplicações. Segundo Jacobson e colaboradores (2013) devido o bio-óleo ter elevada corrosividade, elevada viscosidade e ter uma instabilidade termal não é recomendado o uso direto.

Segundo Guedes e colaboradores (2018) a biomassa pode ser convertida em bio-óleo de três métodos: biológica, termal e mecânica. De acordo com Yang e colaboradores (2015) entre esses métodos pode-se destacar o termal ou termoquímico que compreende os seguintes tipos de processo: combustão, gaseificação e pirólise. O método termal se destaca por ser a maneira mais eficiente e conveniente de converter biomassa em combustível.

No método termal se destaca a pirólise. Brassard e colaboradores (2017) definem a pirólise como sendo um processo de decomposição de biomassa com

temperaturas entre 350°C e 700°C e com limitação de oxigênio. De acordo com Bridgwater (2012) este é um processo utilizado há mais de 200 anos para obtenção de carvão vegetal e nos últimos 30 anos a pirólise rápida há temperaturas moderadas vem apresentando um interesse considerado. Bridgwater (2012) explicou que pirólises lentas a temperaturas inferiores a 450°C favorecem a produção de carvão e pirólises rápidas a temperatura em torno de 500°C favorecem a produção de bio-óleo.

Na Figura 5 é apresentado um esquema que resume os principais métodos para a produção de bio-óleo. Su e colaboradores (2018) diferenciaram os quatro tipos de pirólises conforme descrito na Tabela 2.

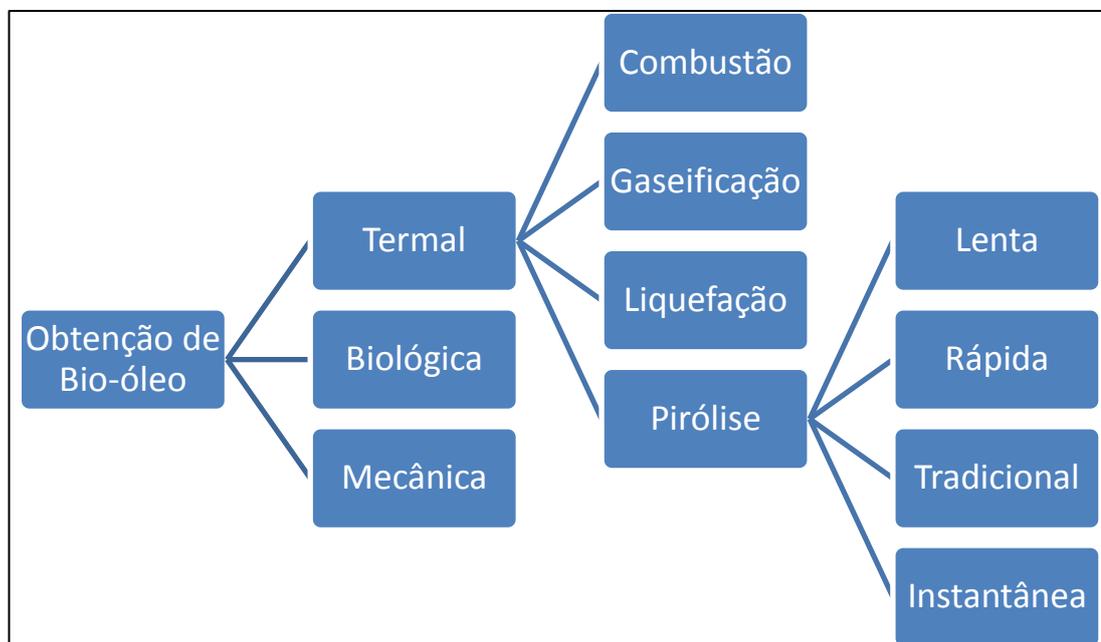


Figura 5 - Tipos de Processos para produção de Bio-óleo (Adaptado Guedes et al., 2018; Yang et al., 2015; Su et al., 2018)

Qureshi e colaboradores (2018) descreveram em seu trabalho a classificação em três tipos de processos de pirólise, caracterizados pelo fluxo: Batelada, semi-contínuo e contínuo. Papari e Hawboldt (2015) também descreveram os principais reatores para pirólise, que são: Reator de leito fluidizado, de plasma, de queda livre, de leito fixo, de cone rotativo, de micro-ondas e helicoidal.

Tabela 2 - Diferenciação entre os tipos de pirólise (Su *et al.*, 2018 e Saber *et al.*, 2016).

| Tipo de Pirólise | Temperatura (°C) | Taxa de Aquecimento (°C/min) | Tempo de Residência (min) | % Carvão | % Líquido | % Gás |
|------------------|------------------|------------------------------|---------------------------|----------|-----------|-------|
| Lenta | <400 | ~260 | >900 | 35 | 30 | 35 |
| Tradicional | <500 | 10-100 | 0,5-5 | * | * | * |
| Rápida | ~500 | 16,7-166,7 | ~0,5 | 20 | 50 | 30 |
| Instantânea | 500-650 | >166,7 | <1 | 2 | 75 | 13 |

***Dados não encontrados**

Papari e Hawboldt (2015) descreveram que o processo para pirólise de biomassa consiste nas seguintes etapas: Secagem, redução da partícula, pirólise, condensação. Na Figura 6 é apresentado um fluxograma do processo básico de produção de bio-óleo. No Brasil a empresa Bioware® dimensiona e comercializa processos para pirólise de biomassa com objetivo de obtenção de bio-óleo.

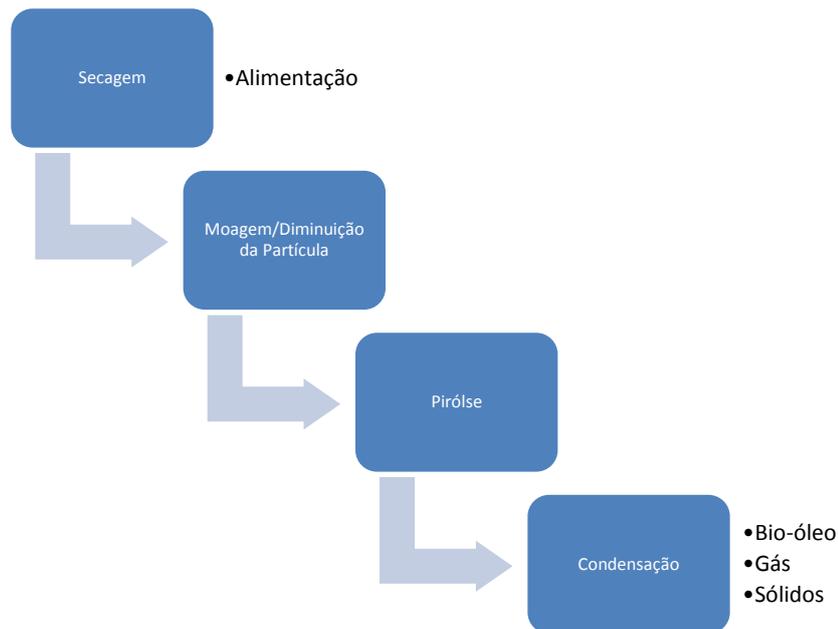


Figura 6 - Fluxograma de produção do Bio-óleo (Adaptado de Papari e Hawboldt, 2015).

Não foram encontrados muito trabalhos na literatura que utilizam uma mistura como modelo de composição para o bio-óleo, já que é difícil estabelecer um modelo devido à alta complexidade dos compostos. A seguir são citados alguns trabalhos que utilizaram modelos de bio-óleo.

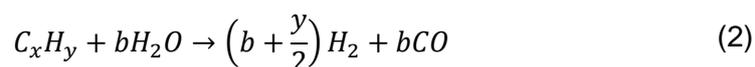
Chen e colaboradores (2018) realizaram um estudo de craqueamento catalítico e como composto modelo de bio-óleo utilizaram, de forma isolada, compostos como ácido acético, guaiacol, n-heptano, ciclo-hexano, acetol, furfural e etil-acetato. Yu e colaboradores (2015) estudaram a reforma catalítica de bio-óleo sendo utilizados como composto modelo, também de forma isolada, ácido acético, etanol, acetona, e fenol.

Ma e colaboradores (2017), em um trabalho de reforma catalítica, utilizaram como composto modelo para o bio-óleo uma mistura de ácido acético, m-cresol, furfural e acetona. Liu e colaboradores (2016) utilizaram como composto modelo o m-cresol também para estudos de reforma. Bizkarra e colaboradores (2016) realizaram estudos de reforma catalítica para produção de hidrogênio, sendo utilizados dois modelos para bio-óleo: o primeiro com base m-xileno e o segundo com base em uma mistura equimolar de m-xileno, 1-butanol e furfural.

3.4 REAÇÕES DE REFORMA

Gao e colaboradores (2018) apresentaram três tipos de tecnologias de reforma no qual utilizaram como reagente o metano e tinha como objetivo a produção de hidrogênio. As tecnologias citadas foram a de reforma com vapor de água, reforma a seco e reforma por oxidação parcial. Ainda pode-se citar outras tecnologias de reforma como a reforma autotérmica e a reforma com água supercrítica que podem ser utilizadas para a produção de hidrogênio por meio de glicerol (Charisiou *et al.*, 2018).

Zheng e colaboradores (2018) descrevem a reação geral de reforma com vapor de água de um hidrocarboneto segundo a Equação 2:



A reação de reforma com vapor de água sempre vem acompanhada de outras reações como formação do metano, formação do carbono, reação de deslocamento gás-água (reação de shift) e reação de consumo de carbono. Descritas respectivamente pelas equações 3, 4, 5 e 6 listadas na tabela 3.

Liu e colaboradores (2016) afirmam que na reforma com vapor de água de um bio-óleo há a produção de hidrogênio, monóxido de carbono, metano, gás carbônico, coque e alguns hidrocarbonetos de baixa massa molecular.

Tabela 3 - Reações que acompanham a reforma com vapor d'água

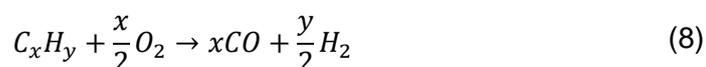
| | | |
|------------------------------|--|-----|
| Formação do metano | $CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ | (3) |
| Formação do carbono | $C_xH_y \rightarrow xC + \frac{y}{2}H_2$ | (4) |
| Reação de Shift | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | (5) |
| Reação de consumo de carbono | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | (6) |

Com relação à reforma a seco, Gao e colaboradores (2018) descrevem como a reação que combina um substrato, em seu trabalho ele utilizou metano, reagindo com gás carbônico, demonstrado na Equação 7:

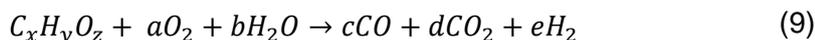


Segundo Fu e colaboradores (2016) o gás carbônico é costumadamente utilizado como agente gaseificante na geração de gás com elevado valor agregado. São muitas as pesquisas de gaseificação com gás carbônico ou reforma a seco com substratos como etanol, carvão e metano, porém há pouca literatura sobre a reforma a seco de bio-óleo.

De acordo com Zheng e colaboradores (2018) há alguns estudos sobre a gaseificação de bio-óleo. Em sua maioria esses estudos usam como agente gaseificante oxigênio puro, ar enriquecido com oxigênio, ar e vapor de água. Dutta e colaboradores (2013) apresentaram dois modelos para oxidação parcial. O primeiro representa a oxidação parcial de um hidrocarboneto, representado pela equação 8 e um segundo modelo que é a oxidação parcial de um combustível oxigenado.



Vagia e Lemonidou (2008) definiram a reforma autotérmica como sendo a combinação da reforma com vapor de água e da oxidação parcial. Nessa combinação a oxidação parcial funciona como uma fonte de energia para a reforma com vapor de água. Considerando $C_xH_yO_z$ com a fórmula genérica do bio-óleo, a reação genérica para a reforma Autotérmica é demonstrada na Equação 9:



A Tabela 4 apresenta um resumo das reações de reforma de um hidrocarboneto genérico.

Tabela 4 - Reações de Reforma de um hidrocarboneto

| TIPO | REAÇÃO |
|---------------------------|--|
| Reforma com Vapor de água | $C_xH_y + bH_2O \rightarrow \left(b + \frac{y}{2}\right)H_2 + bCO$ |
| Reforma a Seco | $C_xH_y + xCO_2 \rightarrow 2xCO + \frac{y}{2}H_2$ |
| Reforma Autotérmica | $C_xH_yO_z + aO_2 + bH_2O \rightarrow cCO + dCO_2 + eH_2$ |
| Oxidação Parcial | $C_xH_y + \frac{x}{2}O_2 \rightarrow xCO + \frac{y}{2}H_2$ |

3.5 PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO

O hidrogênio é chamado de combustível do futuro. Seu uso na produção de energia pode se dar em processos de combustão interna, em turbinas e em células combustíveis. A grande vantagem do hidrogênio é sua elevada densidade energética, visto que um quilo de hidrogênio equivale a 2,7 kg de gasolina e 6 kg de metanol (Kucharska *et al.*, 2018). Abdalla e colaboradores (2018) ainda completaram dizendo que a grande vantagem do hidrogênio é a geração de zero de gases do efeito estufa em seu uso final.

De acordo com Sinigaglia e colaboradores (2017) o hidrogênio é o elemento mais abundante na natureza, porém na forma de compostos. A fonte primária de hidrogênio pode ser biomassa, água, gás natural, carvão entre outros. Segundo Dutta (2013) é possível a produção de hidrogênio utilizando glicerol, subproduto da produção do biodiesel, por meio das tecnologias de reforma. Outras formas menos usuais são a eletrólise e a termo-eletrólise. Dutta (2013) ainda afirmou que o método mais promissor é a obtenção de hidrogênio através de biomassa, seja por meio de fermentação ou por meio das tecnologias de reforma de produtos. Segundo Abdalla e colaboradores (2018) a produção industrial de hidrogênio se dá por meio da reforma de hidrocarbonetos na qual há uma etapa intermediária que é a produção do syngás.

Woolcock e Brown (2013) definem o syngás ou gás de síntese como uma mistura de hidrogênio e gás carbônico e sua produção pode se dar por meio de processos de gaseificação de biomassa. O termo syngás é costumadamente usado na indústria para se referir a qualquer gás proveniente do processo de gaseificação, porém tecnicamente syngás é a mistura de hidrogênio e gás carbônico.

Segundo Peng e colaboradores (2017) o syngás é frequentemente usado para alimentar turbinas a gás ou outros equipamentos que possuem essa alimentação. Também é uma matéria-prima para a conversão de biodiesel ou metano por meio do processo de Sabatier ou para a produção de combustíveis sintéticos através do processo de Fischer-tropsch.

O processo de Sabatier possui dois passos. O primeiro consiste na queima do syngás para geração de eletricidade. O segundo passo consiste na produção do substituto do gás natural através de uma reação na qual há conversão de gás carbônico com parte do syngás para a produção de metano (Jürgensen *et al.*, 2014). Já o processo de Fischer-Tropsch consiste na reação entre hidrogênio e monóxido de carbono, provenientes de um syngás, em uma superfície metálica (catalisador) com o objetivo da produção de hidrocarbonetos de cadeia pesada (Abbaslou *et al.*, 2009).

De acordo com Dry (2002) há uma preferência pelo metano para a geração de gás de síntese, pois comparado com carvão o metano é mais eficiente. Com uso de carvão cerca de 50% do carbono é convertido em gás carbônico, enquanto que com o metano esse número é de aproximadamente 20%.

Segundo Lan e colaboradores (2015) a produção de syngás pode ser realizada de quatro maneiras que são: oxidação parcial e reforma com vapor de água de bio-óleo, gaseificação de biomassa ou de carvão, hidrogaseificação de biomassa conjugada com reforma com vapor de água do metano e gaseificação de biomassa e de derivados de origem animal.

A Figura 7 mostra um fluxograma para obtenção de gás de síntese.

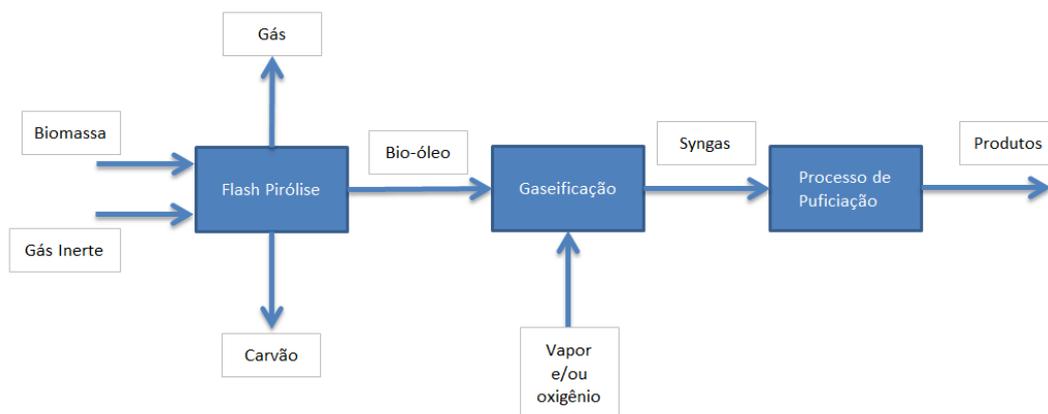


Figura 7 - Processo de obtenção de syngás através de biomassa (Adaptado de Lan *et al.* (2015)).

Lan e colaboradores (2015) também descreveram quais são os reatores mais utilizados para a gaseificação de biomassa: reatores de leito fixo ou fluidizado. Os reatores de leito fixo podem ser de fluxo ascendente ou descendente e os de leito fluidizado podem ser borbulhante ou circulante.

Vários são os artigos que relatam os cuidados com contaminantes para a produção de syngás. De acordo com Abdoulmoumine e colaboradores (2015) são contaminantes as substâncias como alcatrão, compostos nitrogenados, compostos de enxofre, ácidos halogêneos, metais como sódio e potássio. Segundo Fogler (2009) a formação de coque causa desativação do catalisador através de bloqueio ou *fouling*. Ainda segundo Fogler (2009) esse tipo de desativação é muito comum em reações envolvendo hidrocarbonetos.

Dry (2002) também descreveu sobre razões molares ótimas de hidrogênio e monóxido de carbono para utilização em reações de Fischer-Tropsch. Dry (2002) afirmou que em reações que usam catalisador a base de cobalto é recomendada

uma razão H_2/CO igual a 1,7 e para reações com catalisador a base de ferro uma razão H_2/CO igual a 2,15. Em baixas temperaturas (FTLT) a razão típica é de 1,7; em alta temperatura (FTHT) a razão utilizada é uma razão molar entre hidrogênio, monóxido de carbono e gás carbônico. Essa razão é descrita como $\frac{H_2}{(2CO+3CO_2)}$ e possui um valor de 1,05 para que a conversão seja total.

Segundo Shreve e Brink Jr (2012) a produção industrial de hidrogênio através de reforma catalítica de metano inicia-se com a reação de reforma acompanhada de uma reação de deslocamento gás-água. A composição típica na saída do reformador é de 75% de hidrogênio, 8% de monóxido de carbono, 15% de gás carbônico e o restante são nitrogênio e metano não convertido. Ainda segundo Shreve e Brink Jr (2012) para produção de mais hidrogênio há um estágio posterior à reação de reforma na qual há um favorecimento da reação de deslocamento gás-água através da injeção de mais vapor de água e uma diminuição da temperatura.

A reforma com vapor de água é o principal método de obtenção do hidrogênio contando com 48% da produção mundial, sendo que 95% da produção do hidrogênio são provenientes de combustíveis fósseis e 4% de eletricidade (Sinigaglia *et al.*, 2017). Na Figura 9 é mostrada a distribuição das principais matérias-primas utilizadas mundialmente na produção de hidrogênio em escala industrial.

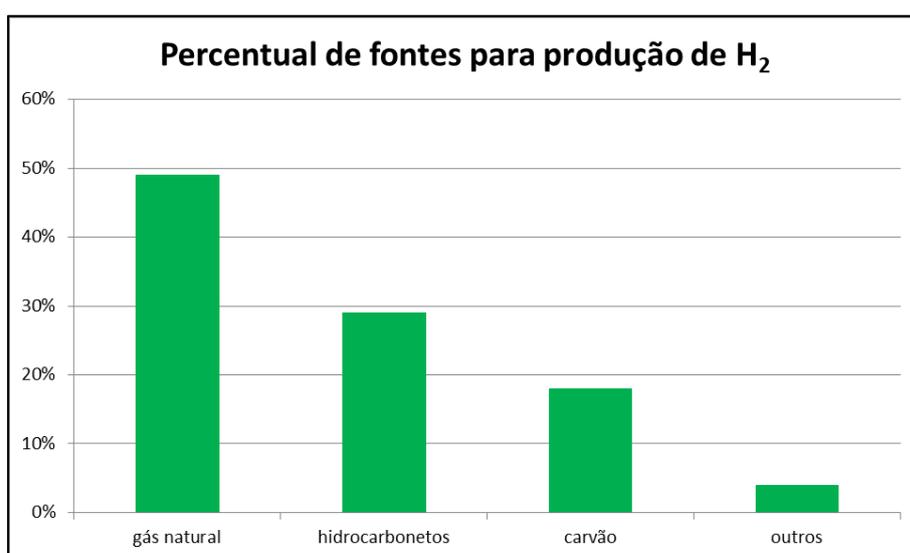


Figura 8 - Matérias-primas para a produção de hidrogênio (Adaptado de Nabgan *et al.*, 2017).

Uma instalação industrial de reforma é formada de três grandes seções: dessulfurização, unidade de reforma e uma unidade de purificação (Nikolaidis e Poullikkas, 2016). Segundo Shreve e Brink Jr. (2012) na prática industrial é mais comum o uso de hidrocarbonetos leves como o gás natural, propano e butano e também a Nafta, desde que com um catalisador adequado. A Figura 9 mostra um fluxograma da obtenção de hidrogênio através de propano ou gás natural:

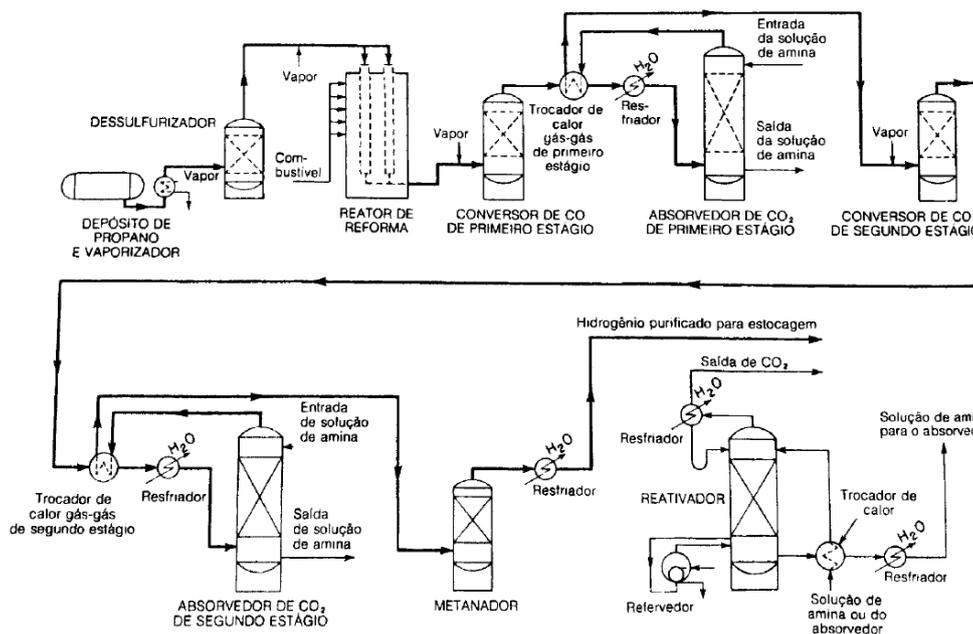


Figura 9 - Fluxograma da obtenção de hidrogênio através do propano ou gás natural (Shreve e Brink Jr, 2012)

3.6 EQUILÍBRIO QUÍMICO

Segundo Smith, Van Ness e Abbott (2007) o equilíbrio existe em condições nas quais nenhuma modificação de estado pode ocorrer e assim todas as forças motrizes encontram-se perfeitamente equilibradas. Dessa forma podemos também afirmar que o equilíbrio pode ser definido como a condição na qual as propriedades que caracterizam o sistema não variam com o tempo.

3.6.1 Condições Necessárias para o Equilíbrio Termodinâmico

Considerando um sistema isolado em relação à vizinhança e com π fases e m componentes, assim a energia interna total é igual à zero, como mostrado na Equação 10:

$$dU^t = 0 \quad (10)$$

A energia interna pode ser expressa pela relação fundamental conforme a Equação 11:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i \quad (11)$$

Em que no sistema T é a temperatura, P é a pressão, μ_i é o potencial químico do componente i e n_i é o número de moles do componente i . Como o sistema possui várias fases e a energia interna total é a somatória da energia interna de todas as fases, pois esta é uma propriedade conservativa, a equação 11 pode ser assim reescrita para a Equação 12:

$$dU = \sum_{\alpha=1}^{\pi} T^{\alpha} dS^{\alpha} - \sum_{\alpha=1}^{\pi} P^{\alpha} dV^{\alpha} + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{i=1}^m \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (12)$$

Na Equação 13 os somatórios da Equação 12 foram abertos:

$$\begin{aligned} dU = & T^1 dS^1 - P^1 dV^1 + \mu_1^1 dn_1^1 + \dots + \mu_m^1 dn_m^1 + \\ & + T^2 dS^2 - P^2 dV^2 + \mu_1^2 dn_1^2 + \dots + \mu_m^2 dn_m^2 + \\ & (\dots) \\ & + T^{\pi} dS^{\pi} - P^{\pi} dV^{\pi} + \mu_1^{\pi} dn_1^{\pi} + \dots + \mu_m^{\pi} dn_m^{\pi} + \end{aligned} \quad (13)$$

O sistema é isolado, sendo assim o fluxo de massa e de energia é nulo entre o sistema e as vizinhanças. Logo se pode afirmar que a variação da energia

interna total é zero e a variação do número de moles é zero. Pela segunda lei da termodinâmica e considerando que os processos no inteiro do sistema sejam reversíveis, pode-se afirmar que a entropia total é nula. Assim têm-se três restrições descritas nas equações 14, 15 e 16:

$$dU = dU^1 + dU^2 + \dots + dU^\pi = 0 \quad (14)$$

$$dn_i = dn_i^1 + dn_i^2 + \dots + dn_i^\pi = 0 \quad (15)$$

$$dS = dS^1 + dS^2 + \dots + dS^\pi = 0 \quad (16)$$

Assim isolando dU^1 , dn_i^1 e dS^1 e têm-se as equações 17, 18 e 19:

$$dU^1 = dU - dU^2 - \dots - dU^\pi \quad (17)$$

$$dn_i^1 = dn_i - dn_i^2 - \dots - dn_i^\pi \quad (18)$$

$$dS^1 = dS - dS^2 - \dots - dS^\pi \quad (19)$$

E substituindo na Equação 13, tem-se que:

$$\begin{aligned} dU = & (T^2 - T^1)dS^2 - (P^2 - P^1)dV^2 + (\mu_1^2 - \mu_1^1)dn_1^2 + \dots \\ & + (\mu_1^2 - \mu_1^1)dn_1^2 + (T^\pi - T^1)dS^\pi - (P^\pi - P^1)dV^\pi \\ & + (\mu_1^\pi - \mu_1^1)dn_1^\pi + \dots + (\mu_m^2 - \mu_m^1)dn_m^\pi \end{aligned} \quad (20)$$

Como a energia interna total é zero e as variáveis dS , dV e dn são independentes a solução trivial não pode ser a solução do sistema, sendo assim isso implica nas igualdades das equações 21, 22 e 23.

$$T^2 = T^1 = \dots = T^\pi \quad (21)$$

$$P^2 = P^1 = \dots = P^\pi \quad (22)$$

$$\mu^2_i = \mu^1_i = \dots = \mu^\pi_i \quad (23)$$

Assim sendo, pode-se afirmar que um sistema multifásico, multicomponente e fechado em equilíbrio cada fase possui a mesma temperatura (Equação 21) e por consequência não há transferência de calor entre elas. No sistema cada fase também possui a mesma pressão (Equação 22) e por fim cada componente i possui o mesmo potencial químico entre cada uma das fases (Equação 23) e assim há um equilíbrio na força motriz que pode transferir um componente de uma fase para outra.

3.6.2 Condições Suficientes para o Equilíbrio Termodinâmico

As equações 21, 22 e 23 embora necessárias para o equilíbrio, não são suficientes.

Considere um sistema multifásico, multicomponente e fechado e em um estado de não equilíbrio, assim pode-se haver somente transferência de massa entre as fases e as reações químicas. A temperatura e a pressão são uniformes porém, não constantes. Qualquer mudança no sistema é considerada irreversível e levam o sistema mais perto do equilíbrio. O sistema está em equilíbrio térmico e mecânico com a vizinhança. A transferência de calor e trabalho de expansão são reversíveis, assim a entropia entre o sistema e a vizinhança é:

$$dS_{viz} = \frac{dQ_{viz}}{T_{viz}} = \frac{-dQ}{T} \quad (24)$$

Pela segunda lei da termodinâmica temos:

$$dS^t + dS_{viz} \geq 0 \quad (25)$$

Aonde o sobrescrito t significa total e o sobrescrito viz significa vizinhança. Combinando as equações 24 e 25 resulta na Equação 26:

$$dQ \leq TdS^t \quad (26)$$

A primeira lei da termodinâmica fornece a Equação 27:

$$dU^t = dQ + dW = dQ - PdV^t \quad (27)$$

Combinando as equações 26 e 27, resulta na Equação 28:

$$dU^t + PdV^t - TdS^t \leq 0 \quad (28)$$

A Equação 28 é tão geral que a sua utilização em problemas práticos é muito difícil. Sendo assim quando aplicada alguma restrição ela se torna útil em análises termodinâmicas. A restrição mais usual é quando se considera um sistema com temperatura e pressão constante, assim a Equação 28 pode ser reescrita na Equação 29:

$$d(U^t + PV^t - TS^t)_{T,P} \leq 0 \quad (29)$$

Em que a energia de Gibbs é definida por $U^t + PV^t - TS^t = G^t$, assim substituindo na Equação 29, temos a 30:

$$(dG^t)_{T,P} \leq 0 \quad (30)$$

Um sistema fechado, multicomponente e multifásico a uma temperatura constante e uma pressão constante possui a energia de Gibbs total (G^t) sendo um mínimo e sua diferencial é zero (Equação 30). Esse é o critério para o equilíbrio e a esse método chamamos de minimização da energia livre de Gibbs.

No entanto existem processos que não ocorrem necessariamente em condições de temperatura e pressão constantes. Para estes casos tem-se a equação 31 a partir da inequação expressa pela equação 28:

$$dU_{H,P}^t + PdV_{H,P}^t - TdS_{H,P}^t \leq 0 \quad (31)$$

A definição de entalpia é dada pela Equação 32:

$$U = H - PV^t \quad (32)$$

Derivando a Equação 32 para P e H constantes, tem-se:

$$dU_{H,P}^t = -PdV_{H,P}^t \quad (33)$$

Assim, a relação da inequação 31 se torna a Inequação 34:

$$dS_{H,P}^t \geq 0 \quad (34)$$

Assim um sistema fechado, multicomponentes, a pressão e entalpia constantes possuem o seguinte critério para o equilíbrio: A entropia total é um máximo e a diferencial da entropia é zero (Equação 34). A esse método chamamos de maximização da entropia.

Problemas relacionados ao equilíbrio podem ser formulados e resolvidos, pois se tratam de um problema de otimização. Nesse trabalho foi utilizado o primeiro método chamado de minimização da energia livre de Gibbs.

3.7 SOLUÇÃO DE PROBLEMA DE OTIMIZAÇÃO

A fundamentação teórica para problemas de otimização foi realizada com base no livro de Edgar, Himmelblau e Lasdon (2001).

Os problemas típicos em processos químicos estão relacionados ao desenho do processo ou condições operacionais. Isso se deve as várias soluções para esses problemas. Segundo o autor a otimização surge para selecionar a melhor resposta por meio de vários métodos quantitativos.

Todo processo de otimização contém as seguintes partes:

- a) Ao menos uma função a ser otimizada
- b) Restrições de igualdade
- c) Restrições de desigualdade

Assim pode-se resumir da seguinte forma conforme as equações 33a, 33b e 33c:

$$\begin{array}{llll}
\text{Minimizar} & f(X) & X = (x_1, \dots, x_n) & (32a) \\
\text{Sujeito a:} & h_i(X) = b_i & i = (1, \dots, m) & (32b) \\
& g_j(X) \leq c_j & j = (1, \dots, l) & (32c)
\end{array}$$

A função f é usualmente chamada de função objetivo. Cada uma das restrições $h_i(X) = b_i$ é chamada de restrição de igualdade, e cada uma das restrições $g_j(X) \leq c_j$ é chamada de uma restrição de inequação. Alguns casos não apresentam nenhuma restrição, consistem apenas da função objetivo, estes são denominados problemas de otimização irrestritos.

Em alguns casos a descontinuidade de uma função pode trazer dificuldades em sua otimização, assim uma função de uma variável (x) será contínua se atender aos requisitos das equações 33a, 33b e 33c:

$$f(x_0) \text{ Existe} \quad (33a)$$

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) \text{ Existe} \quad (33b)$$

$$\lim_{x \rightarrow x_0} f(x) = f(x_0) \quad (33c)$$

Em geral, as problemas que serão otimizados podem ser lineares ou não lineares. Para ser considerado um problema linear a função objetivo e suas restrições precisam ser lineares. Para ser considerado um problema não linear ao menos uma função (objetivo ou restrições) precisa ser não linear

Em um problema de otimização não linear geralmente as funções possuem um comportamento imprevisível. Pode haver vários pontos de máximos e de mínimos locais, ponto de sela, a região factível pode ser convexa em um intervalo e côncava em outro e assim por diante. Os pontos ótimos para um programa não linear, em geral, não estão localizados nos vértices da região factível e podem não estar nos limites. A resolução de um problema de otimização não linear requer técnicas robustas e eficientes.

O conceito de convexidade é de grande importância no estudo de problemas de otimização (Bazarra *et al.*, 2006), pois a determinação da convexidade ou concavidade auxilia a estabelecer se uma solução ótima local é também a solução ótima global, a melhor dentre todas as soluções.

O problema de otimização gerado pelo método da minimização de Gibbs pode ser resolvido pelo software GAMS IDE. Segundo Babu e Singh (2015) o software GAMS IDE é um sistema de modelagem algébrica de alto nível para uma larga escala de otimizações. É especificamente recomendado para otimização de

modelo lineares, não-lineares e programação mista-inteira. O GAMS é uma combinação de um sistema de modelagem e com uma biblioteca de algoritmos de soluções, além disso, ele tem sua própria sintaxe de linguagem de programação.

Entre as várias soluções encontradas na biblioteca de soluções do GAMS, a utilizada neste trabalho foi a CONOPT. Esse algoritmo de solução tem por objetivo encontrar a solução de problemas não lineares. Na biblioteca do sistema existem três tipos e em todos eles o objetivo é encontrar um ótimo local. Esse algoritmo é recomendado para ser usado em problemas com muitas restrições não lineares.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MODELO DE BIO-ÓLEO

Segundo Bertero e colaboradores (2012) o bio-óleo é uma mistura de compostos e sua composição varia conforme a biomassa de origem. Ainda segundo Bertero e colaboradores (2012) há alguns reportes que o bio-óleo possui aproximadamente 35-40% (m/m) de oxigênio, 55-60% (m/m) de carbono, um pH ácido, uma densidade de aproximadamente 1,2 g/cm³ e 15-60% (m/m) de água.

Nesse trabalho o bio-óleo será considerado um composto modelo. O modelo utilizado foi o de Wang *et al.* (2014) no qual foram considerados os compostos citados na Tabela 5:

Tabela 5 - Composição do composto modelo para o Bio-óleo

| COMPOSTO | FORMULA MOLECULAR |
|---------------|-------------------|
| Ácido Acético | $C_2H_4O_2$ |
| Fenol | C_6H_6O |
| Hidroxiketona | $C_3H_6O_2$ |

Para uma análise mais detalhada foi considerada a porcentagem mássica e foram feitos cálculos para determinar a porcentagem molar, isso está demonstrado na Tabela 6:

Tabela 6 - Composição mássica e molar

| COMPOSTO | PORCENTAGEM MÁSSICA | PORCENTAGEM MOLAR |
|---------------|---------------------|-------------------|
| Ácido Acético | 19% | 34% |
| Fenol | 30% | 34% |
| Hidroxiketona | 21% | 30% |

A fração molar é aproximadamente a mesma, assim foi considerada uma relação molar de 1:1:1 de cada composto. Dessa forma podemos afirmar que na corrente de entrada há 11 moles de Carbono.

4.2 SOFTWARES UTILIZADOS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes softwares:

- a) DIPPR na versão: 1.2.0. O software DIPPR foi utilizado para extração dos dados termodinâmicos. Todos os dados obtidos estão vinculados a uma bibliografia e todas estão citadas na referência bibliográfica. DIPPR significa Design Institute for Physical Properties. Ele foi criado em 1978 com apoio do Instituto Americano de Engenheiros Químicos e se tornou a principal fonte de dados de propriedades físicas para os engenheiros de processo. Atualmente possui dados de mais de 2200 compostos (AIChE, 2018).
- b) LAB Fit Curve Fitting Software na versão: 7.2.49. O software Labfit foi utilizado para realizar os ajustes de parâmetros do modelo polinomial de 3º grau do Cp (Calor específico).
- c) GAM IDE na versão: 2.0.29.8. O software GAM (General Algebraic Modeling System) foi utilizado para realizar os cálculos da composição no equilíbrio. A utilização desse software depende da confecção de um

algoritmo. A solução do problema acontece pelo método do Gradiente reduzido por meio do algoritmo de programação não linear chamado de Conopt.

- d) Microsoft Excel na versão: 14.0.7208.5000. O software foi utilizado para a gestão dos dados e também para construção de gráfico 2D.
- e) MATLAB na versão: 7.5.0.342. O software foi utilizado para confecção de gráficos 3D.

4.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

O modelo para cálculo do calor específico utilizado neste trabalho foi o de um polinômio de 3º grau, conforme Equação 35:

$$C_p = C_{pa} + C_{pb}.T + C_{pc}.T^2 + C_{pd}.T^3 \quad (35)$$

O modelo do polinômio de 3º grau foi utilizado por ser o modelo estabelecido no tratamento de dados do software DIPPR.

Os dados de temperatura e calor específico foram obtidos por meio do software DIPPR. A temperatura utilizada em Kelvin (K) e o valor de C_p em J/kmol.K. Todos os dados utilizados respeitaram a faixa de temperatura estabelecida no item 4.5 deste trabalho.

Para a fase gasosa, foi utilizado o modelo de gás ideal. A Equação de estado para o gás ideal esta mostrada na Equação 36:

$$P.V = n.R.T \quad (36)$$

A energia livre total de Gibbs de um sistema pode ser calculada segundo a Equação 37.

$$G^t = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{j=1}^{NP} n_{ij} \mu_{ij}(P.T.x_{ij}) \quad (37)$$

Em que n_{ij} é o número de moles e μ_{ij} é o potencial químico. O subscrito i significa o componente e o sobescrito j significa a fase. O potencial químico μ é definido como função da pressão, temperatura e composição da fase j .

O potencial químico é definido pela Equação 38:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial nG}{\partial n_i} \right)_{P,T} = \underline{G}_i \quad (38)$$

Onde G é a energia livre de Gibbs total e \underline{G}_i é a energia livre parcial molar do componente i .

Diferenciando $\frac{G}{T}$ em relação a T :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{(H - TS)}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (39)$$

Em que $G = H - TS$ e $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$.

Diferenciando o resultado da Equação 39 em relação à n_i e usando a Equação 38, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_P = -\frac{H_i}{T^2} \quad (40)$$

Na qual $\underline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{P,T,n_{i \neq j}}$.

Sendo $\mu(P_o, T_o)$ o potencial químico em uma temperatura T_o e a pressão P_o conhecida, então integrando a Equação 39 em uma temperatura T qualquer, resulta na Equação 41:

$$\frac{\mu(P_o, T)}{T} = \frac{\mu(P_o, T_o)}{T_o} + \int_{T_o}^T \frac{-H_i(P_o, T')}{T'^2} dT' \quad (41)$$

Conhecendo $\mu(P_o, T)$ a pressão a pressão P_o e a temperatura T , o valor de $\mu(P, T)$ para uma pressão P' qualquer, pode ser obtido pela Equação de Gibbs-Duhem (41):

$$d\mu = -SdT + VdP \quad (42)$$

Integrando a Equação 42 em P', tem-se a Equação 43:

$$\mu(P, T) = \mu(P_o, T) + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' \quad (43)$$

Substituindo a Equação 41 em 43, resulta na Equação 44:

$$\mu(P, T) = \left(\frac{T}{T_o}\right) \mu(P_o, T_o) + \int_{P_o}^P V(P', T) dP' + \int_{T_o}^T \frac{-H_i(P_o, T')}{T'^2} dT' \quad (44)$$

Para o gás ideal a entalpia é função apenas da temperatura. Logo o potencial químico para um componente puro i é dado pela Equação 45:

$$\mu_i(P, T) = \left(\frac{T}{T_o}\right) \mu_i(P_o, T_o) + \int_{P_o}^P V_i(P', T) dP' + T \int_{T_o}^T \frac{-H_i(T')}{T'^2} dT' \quad (45)$$

Para gás ideal o C_{pi} pode ser expresso pela Equação 46:

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i = Cp_a + Cp_b T + Cp_c T^2 + Cp_d T^3 \quad (46)$$

Onde os parâmetros C_{pa} , C_{pb} , C_{pc} e C_{pd} são obtidos em banco de dados termodinâmicos.

Integrando a Equação 45 de T' a T_o conhecido, obtém-se a Equação 47:

$$\begin{aligned} \underline{H}_i(T) = \underline{H}_i(T_o) + \left(Cp_a T + \frac{Cp_b}{2} T^2 + \frac{Cp_c}{3} T^3 + \frac{Cp_d}{4} T^4 \right) \\ - \left(Cp_a T_o + \frac{Cp_b}{2} T_o^2 + \frac{Cp_c}{3} T_o^3 + \frac{Cp_d}{4} T_o^4 \right) \end{aligned} \quad (47)$$

Substituindo a Equação 47 na Equação 45, obtém-se a Equação 48:

$$\begin{aligned}
& \mu_i(P, T) \\
&= \left(\frac{T}{T_o}\right) \mu_i(P_o, T_o) \\
&+ \int_{P_o}^P V_i(P', T) dP' \\
&+ T \int_{T_o}^T \frac{\left(\underline{H}_i(T_o) + \left(Cp_a T' + \frac{Cp_b}{2} T'^2 + \frac{Cp_c}{3} T'^3 + \frac{Cp_d}{4} T'^4\right)\right)}{T'^2} dT' \quad (48) \\
&+ T \int_{T_o}^T \frac{\left(Cp_a T_o + \frac{Cp_b}{2} T_o^2 + \frac{Cp_c}{3} T_o^3 + \frac{Cp_d}{4} T_o^4\right)}{T'^2} dT'
\end{aligned}$$

Integrando a Equação 47 de T1 para qualquer To' conhecido, obtém-se a Equação 49:

$$\begin{aligned}
\mu_i(P, T) &= \left(\frac{T}{T_o}\right) \mu_i(P_o, T_o) + \left(1 - \frac{T}{T_o}\right) \cdot \underline{H}_i(T_o) \\
&+ \int_{P_o}^P V_i(P1, T) dP' - Cp_a \cdot \left(T \cdot \ln \frac{T}{T_o} - T + T_o\right) \\
&- \frac{Cp_b}{2} \cdot (T - T_o)^2 - \frac{Cp_c}{6} (T^3 - 3T_o^2 \cdot T + 2T_o^3) \quad (49) \\
&- \frac{Cp_d}{12} \cdot (T^4 - 4T_o^3 \cdot T + 3T_o^4)
\end{aligned}$$

Escolhendo o estado padrão de forma proposital como sendo $T_o=298,15K$ e $P_o=1$ bar, assim $\mu(P_o, T_o) = \Delta G_{fi}^o$ e $H_i(T_o) = \Delta H_{fi}^o$ que são respectivamente a energia livre de Gibbs de formação i-ésimo componente e a entalpia molar padrão de formação do i-ésimo componente. Substituindo essas definições na Equação 49, tem-se a Equação 50:

$$\begin{aligned}
\mu_i(P, T) = & \left(\frac{T}{T_o}\right) \Delta G_{fi}^o + \left(1 - \frac{T}{T_o}\right) \cdot \Delta H_{fi}^o \\
& + \int_{P_o}^P V_i(P', T) dP' - C p_a \cdot \left(T \cdot \ln \frac{T}{T_o} - T + T_o\right) \\
& - \frac{C p_b}{2} \cdot (T - T_o)^2 - \frac{C p_c}{6} (T^3 - 3T_o^2 \cdot T + 2T_o^3) \\
& - \frac{C p_d}{12} \cdot (T^4 - 4T_o^3 \cdot T + 3T_o^4)
\end{aligned} \tag{50}$$

Sendo:

$$\begin{aligned}
\mu_i^*(T) = & \left(\frac{T}{T_o}\right) \Delta G_{fi}^o + \left(1 - \frac{T}{T_o}\right) \cdot \Delta H_{fi}^o + C p_a \cdot \left(T \cdot \ln \frac{T}{T_o} - T + T_o\right) \\
& - \frac{C p_b}{2} \cdot (T - T_o)^2 - \frac{C p_c}{6} (T^3 - 3T_o^2 \cdot T + 2T_o^3) \\
& - \frac{C p_d}{12} \cdot (T^4 - 4T_o^3 \cdot T + 3T_o^4)
\end{aligned} \tag{51}$$

E substituindo a definição da Equação 51 na Equação 50, obtém-se a Equação 52:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^*(T) + \int_{P_o}^P V_i(P', T) dP' \tag{52}$$

Sendo o estado gasoso representado pela equação do gás ideal, assim define-se $V_i = \frac{RT}{P_i}$, assim pode-se substituir na Equação 52. Após essa substituição integra-se de P' qualquer para $P_o=1\text{bar}$. O resultado é a Equação 53:

$$\mu_i^g(P, T) = \mu_i^*(T) + R \cdot T \cdot \ln(P_i) \tag{53}$$

A Equação 42 mostra o potencial químico para um gás puro i . Pela lei de Raoult temos que $P_i = y_i \cdot P$, assim tem-se o potencial químico do componente i na fase gasosa:

$$\mu_i^g(P, T, y_i) = \mu_i^*(T) + R.T.\ln(y_i.P) \quad (54)$$

Da mesma forma, integrando a Equação 52 para a fase líquida e sólida (nesse caso o volume é considerado constante e há somente um componente), obtêm-se as equações 55 e 56:

$$\mu_i^l(P, T) = \mu_i^*(T) + V_i^l(P - P_o) \quad (55)$$

$$\mu_i^s(P, T) = \mu_i^*(T) + V_i^s(P - P_o) \quad (56)$$

Uma relação fundamental da termodinâmica é dada pela equação 57:

$$dG = VdP - SdT \quad (57)$$

Considerando uma mistura de gases ideais a temperatura constante pode-se reescrever a equação 57 na equação 58:

$$dG_i^{id} = V_i^{id}dP \quad (58)$$

Substituindo o volume pela definição $V_i = \frac{RT}{P_i}$ na equação 58 e integrando a equação 58, obtemos a equação 59:

$$G_i^{id} = \Gamma_i(T) + R.T.\ln P \quad (59)$$

Na qual Γ é a constante da integração e é uma função somente da temperatura. Por definição a Equação 59 é para o gás ideal, assim pode-se reescrever a Equação 59 para um gás real.

$$G_i = \Gamma_i(T) + R.T.\ln \hat{f}_i \quad (60)$$

O termo \hat{f}_i é definido como sendo a fugacidade.

Reescrevendo a Equação 60, sendo a primeira para um estado genérico a temperatura e pressão e a segunda a mesma T porem a uma pressão P_o (pressão no estado padrão) e subtraímos uma na outra, temos a Equação 61:

$$G_i - G_i^o = R.T. \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \quad (61)$$

O termo $\frac{\hat{f}_i}{f_i^o}$ é definido como sendo a atividade (a_i).

A integração da Equação 61 a uma temperatura constante de P_o para P de um sólido ou líquido, fornece a Equação 62:

$$G_i - G_i^o = V_i(P - P_o) \quad (62)$$

Combinando as equações 61, 62 e a definição de atividade, tem-se a Equação 63:

$$V_i(P - P_o) = R.T. \ln \hat{a}_i \quad (63)$$

Substituído a Equação 63 nas equações 55 e 56, temos como resultado as equações 64 e 65:

$$\mu_i^l(P, T, x_i) = \mu_i^*(T) + R.T. \ln \hat{a}_i \quad (64)$$

$$\mu_i^s(P, T, z_i) = \mu_i^*(T) + R.T. \ln \hat{a}_i \quad (65)$$

Em que x_i e z_i são as frações molares nas fases líquidas e sólidas respectivamente.

No equilíbrio líquido-vapor de água os potenciais químicos da fase líquida e da fase gasosa são iguais. Assim tem-se a Equação 66:

$$\mu_i^*(T) + R.T. \ln \hat{a}_i = \mu_i^*(T) + R.T. \ln(y_i \cdot P_i) \quad (66)$$

Considerando a lei de Raoult dada por $y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^{sat}$, substituindo na Equação 66 e isolando o potencial químico na fase líquida ideal, resulta na Equação 67:

$$\mu_i^l(P, T, x_i) = \mu_i^*(T) + R.T.\ln(x_i.P_i^{sat}) \quad (67)$$

Já no equilíbrio sólido vapor de água só existe uma espécie em equilíbrio (devido a consideração que a fase sólida é formada somente por Carbono). Assim a seguinte relação pode ser escrita:

$$y_1P = 1.P_1^{sat}F_1 \quad (68)$$

Em que F_1 é descrito na Equação 69:

$$F_1 \cong \frac{\Phi_1^{sat}}{\Phi_1} \exp\left(\frac{V_1^s(P - P_1^{sat})}{RT}\right) \quad (69)$$

A Equação F_1 reflete a não idealidade na fase vapor de água através dos termos Φ_1^{sat} e Φ_1 . Em pressões suficientemente baixas F_1 pode ser considerado aproximadamente 1. Sendo assim a Equação 68 se transforma na Equação 70:

$$y_1P = 1.P_1^{sat} \quad (70)$$

No equilíbrio sólido-vapor de água os potenciais químicos são iguais, logo juntando as equações 65, 67 e 70 tem-se a Equação 71:

$$\mu_i^*(T) + R.T.\ln(P^{sat}) = \mu_i^*(T) + R.T.\ln(y_i.P_i) \quad (71)$$

Assim o potencial químico na fase sólida é dado pela Equação 72:

$$\mu^s(P, T, 1) = \mu_i^*(T) + R.T.\ln(P^{sat}) \quad (72)$$

Como a fase sólida foi considerada conter somente carbono e assim a fração molar do carbono puro na fase gasosa pode ser considerada desprezível e o termo $R.T.\ln(P^{sat})$ pode ser desconsiderado, logo:

$$\mu^s(P, T, 1) = \mu_i^*(T) \quad (73)$$

Assim combinando as equações 73, 67, 53 na Equação 36, resulta na Equação 74:

$$G^t = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \cdot (\mu_i^*(T) + RT(\ln P + \ln y_i)) + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \cdot (\mu_i^*(T) + RT(\ln P_i^{sat} + \ln x_i)) + n^s \cdot \mu_i^*(T) \quad (74)$$

4.4 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

O cálculo da composição no equilíbrio foi calculado nesse trabalho com a utilização do método da minimização da energia livre de Gibbs. A fase gasosa foi considerada com comportamento de gás ideal e a fase sólida foi considerada como sendo coque ou carbono sólido. Segundo Montero *et al.* (2015), o método da minimização de Gibbs possui uma abordagem não estequiométrica, assim não há necessidade de se conhecer as etapas da reação. Segundo Freitas e Guirardello (2014) as condições para o equilíbrio termodinâmico para um sistema fechado, multicomponentes a pressão e temperatura constante podem ser calculadas com a minimização de Gibbs.

O cálculo de equilíbrio químico e de fase é obtido pela minimização da energia livre de Gibbs da Equação 74.

Na minimização da energia livre de Gibbs ainda devem ser observadas duas restrições:

- a) Não negatividade do número de moles
- b) Conservação da massa. O balanço de massa de cada átomo deve ser respeitado de acordo com as reações globais.

4.5 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nesse trabalho foram realizados cálculos de equilíbrio nas seguintes condições: 1) A faixa de temperatura foi de 673,15K a 1273,15K. 2) a pressão do sistema foi considerada de 1 bar. 3) A fase gasosa foi descrita como comportamento de gás ideal. A Fase sólida foi admitida com composição de carbono sólido ou coque. 4) A corrente de vapor de água foi estabelecida através de uma relação com a quantidade de carbono do bio-óleo. Foi utilizada a faixa de 0 (zero) a 3.

A utilização do método de minimização da Energia Livre de Gibbs segundo possui uma abordagem não estequiométrica e assim não há necessidade de se conhecer as etapas da reação. Foram estabelecidos os produtos do sistema como sendo gás carbônico, monóxido de carbono, metano, água, hidrogênio e carbono sólido. Para esse trabalho foram considerados como entrada do sistema o modelo de bio-óleo estabelecido no item 5.1 e uma corrente de vapor de água (Montero *et al.*, 2015; Fu *et al.*, 2016).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 FORMAÇÃO DE PRODUTOS DA REAÇÃO

Uma análise termodinâmica baseada na minimização da energia livre de Gibbs da reforma com vapor de água do bio-óleo foi realizada para a investigação dos efeitos das variáveis de processo (temperatura e razão molar de alimentação de vapor de água/carbono do substrato, $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$) na produção de hidrogênio e outros produtos e também na produção de gás de síntese. As temperaturas e razões de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ consideradas na avaliação termodinâmica foram de 673,15K a 1273,15K e 0,01 a 3,00, respectivamente. Os intervalos foram definidos segundo a literatura (Montero *et al.*, 2015; Wang *et al.*, 1996; Aktasx *et al.* 2009; Oladokun *et al.*, 2017). A fase gasosa foi considerada com comportamento de gás ideal e a fase sólida foi considerada como sendo constituída somente de carbono sólido (coque).

5.1.1 Hidrogênio

A Figura 10 mostra o comportamento da produção de hidrogênio. É possível observar que a quantidade de hidrogênio produzida aumenta com o aumento da temperatura, mas o aumento chega a um máximo a partir do qual é observado um platô. Chen e colaboradores (2011) realizaram um estudo experimental de reforma com vapor de água de bio-óleo proveniente de casca de arroz e observaram o mesmo comportamento com relação à temperatura, na qual a quantidade de hidrogênio produzida aumenta com o aumento da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ até atingir o platô. Este patamar ocorre em temperaturas acima de 1000 K e na razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ acima de 1. O máximo de hidrogênio por carbono de substrato é em torno de 1,3 moles sendo que a mistura considerada como composto modelo para o bio-óleo possui uma quantidade de 1,45 de $H_2/C^{(ent)}$.

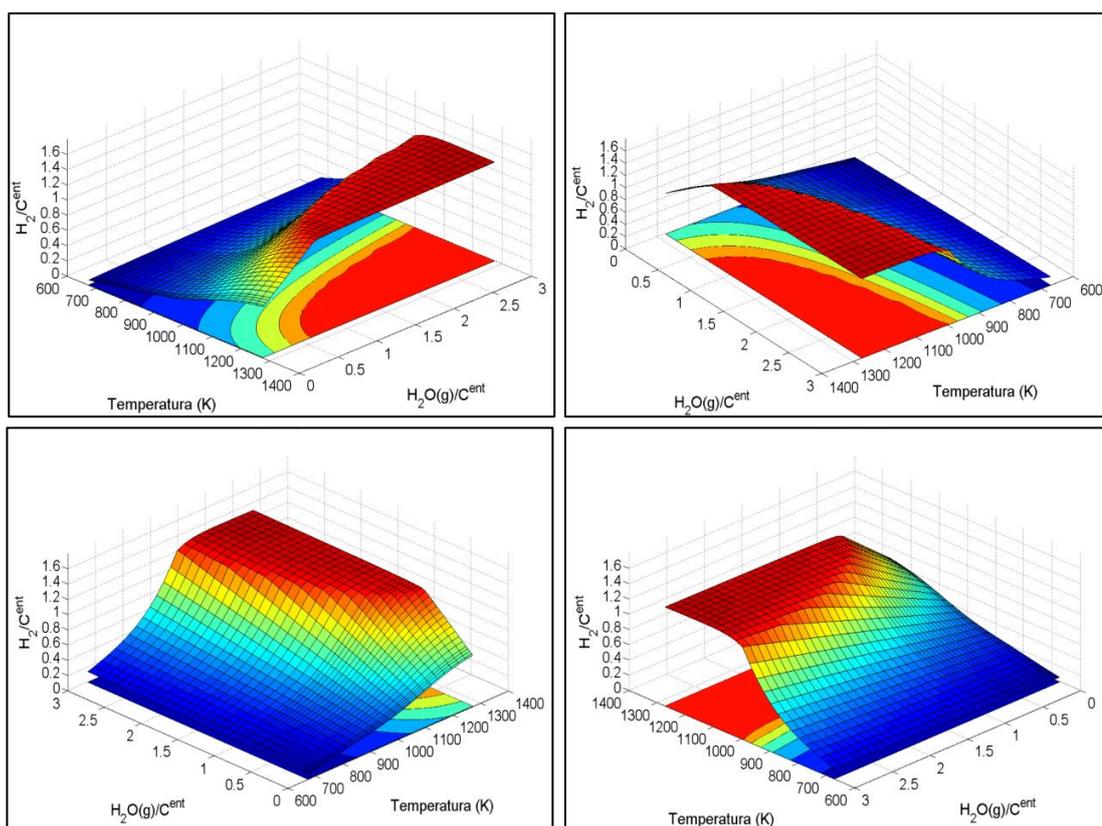


Figura 10 – Formação de hidrogênio como função da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e temperatura

A diferença entre o hidrogênio alimentado e aquele produzido no sistema reacional, observado na Figura 10, se deve à formação de outros produtos como o metano. Vale a pena destacar que para esta análise é levado em consideração

apenas o hidrogênio de origem do substrato. Vale ressaltar que o vapor alimentado é uma possível fonte de hidrogênio.

Uma boa estimativa da eficiência da produção de hidrogênio pode ser obtida a partir do cálculo do rendimento da formação de hidrogênio em base da quantidade de hidrogênio presente no substrato. Realizou-se o cálculo com a razão entre a quantidade de hidrogênio formado pelo valor estequiométrico máximo de hidrogênio presente no bio-óleo. Assim foi construído o gráfico da Figura 11, que mostra o comportamento deste rendimento da produção de hidrogênio. Obviamente o comportamento da superfície deste gráfico é o mesmo da Figura 10. O rendimento de hidrogênio máximo observado é de aproximadamente 90%.

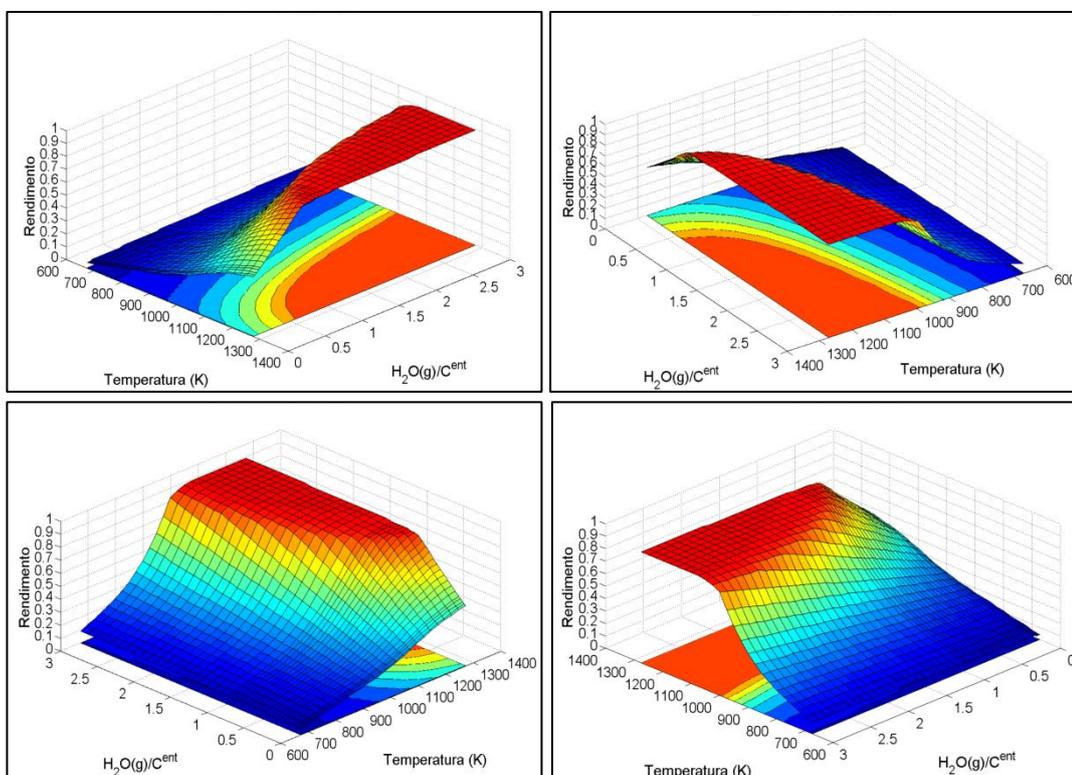


Figura 11 - Rendimento da produção de Hidrogênio (16 moles é o máximo estequiométrico) como função da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{ent}$ e temperatura

Yao e colaboradores (2014) realizaram um estudo experimental de reforma com vapor de água em um bio-óleo obtido por meio da pirólise de biomassa. No estudo observaram que para um rendimento de 55,3% na produção de hidrogênio foi necessário uma razão 3,54 de vapor por carbono do substrato e também uma temperatura acima de 800 K. Quando comparamos o resultado de Yao e

colaboradores (2014) com o apresentado nesse trabalho é observado uma diferença de 35 pontos percentuais no rendimento, isso pode estar associado à escolha do modelo de bio-óleo, tendo em vista que o bio-óleo é uma mistura complexa de substâncias.

5.1.2 Dióxido e Monóxido de Carbono

As Figuras 12 e 13 mostram, respectivamente, o número de moles de dióxido de carbono e monóxido de carbono produzidos em relação ao carbono de substrato em função da temperatura e da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$. A concentração de monóxido de carbono é um parâmetro importante a ser avaliado na produção de hidrogênio a partir de reações de reforma, pois a mistura de hidrogênio e monóxido de carbono (syngás) pode ser utilizada como fonte para o processo de Fischer-Tropsch. Por outro lado, o monóxido de carbono é extremamente prejudicial a algumas aplicações de células de combustível, como a célula de combustível do tipo PEMFC que é uma das mais estudadas (Liu *et al.*, 2010). A Figura 13 tem o mesmo comportamento da Figura 10. A quantidade máxima de $CO/C^{(ent)}$ produzido é 0,97 mol e o máximo estequiométrico é de 1,0 $CO/C^{(ent)}$, então cerca de 0,03 mol é direcionado para a formação de outros produtos. Neste gráfico há um máximo em platô e este patamar ocorre em uma temperatura acima de 1000 K e acima de 0,5 $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$.

Para o dióxido de carbono, o número máximo de moles produzido é de cerca de 0,07 moles de $CO_2/C^{(ent)}$. O gráfico da Figura 12 tem um comportamento diferente das Figuras 10 e 13. O máximo da produção de CO_2 ocorre na faixa de temperatura entre 900K e 1000K e a 3 moles de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$. Segundo a Figura 12 a formação de dióxido de carbono tende a aumentar com o aumento da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e exibe um comportamento de máximo em relação à temperatura. O valor máximo observado da formação de dióxido de carbono é de cerca de 0,07 $CO_2/C^{(ent)}$, nas condições de temperatura entre 900 K e 1000 K e na condição máxima da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$.

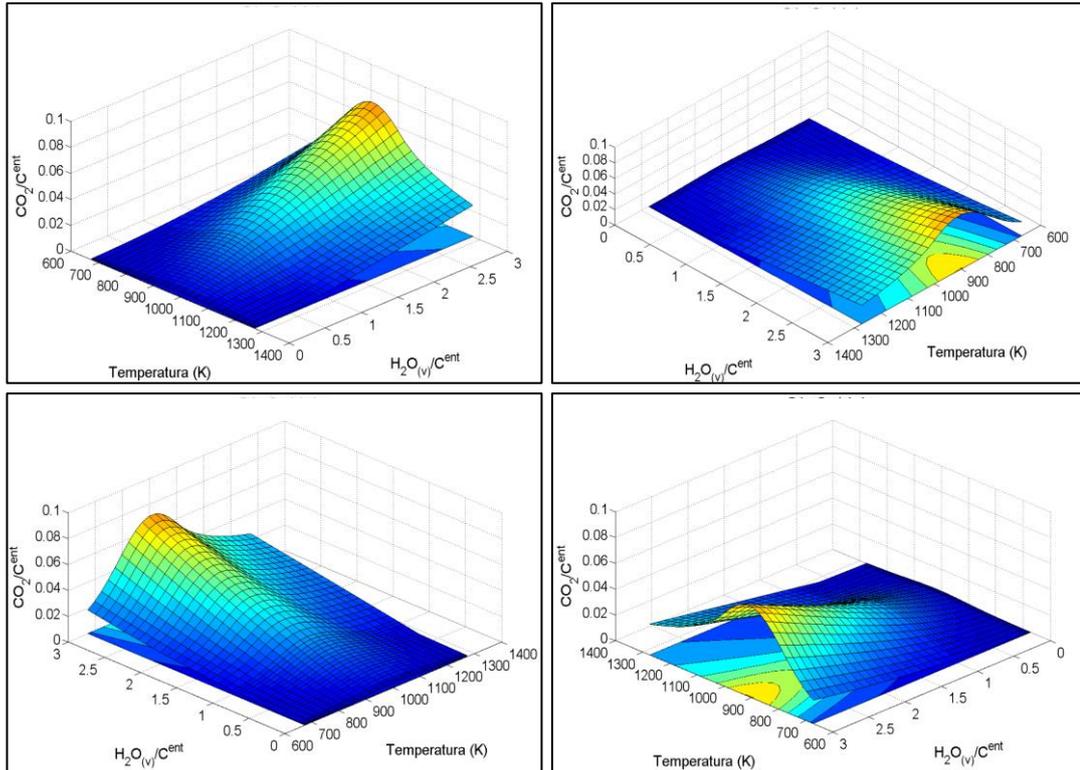


Figura 12 - Formação de Dióxido de Carbono como função da razão molar $\text{H}_2\text{O}_{(v)}/\text{C}^{\text{ent}}$ e temperatura

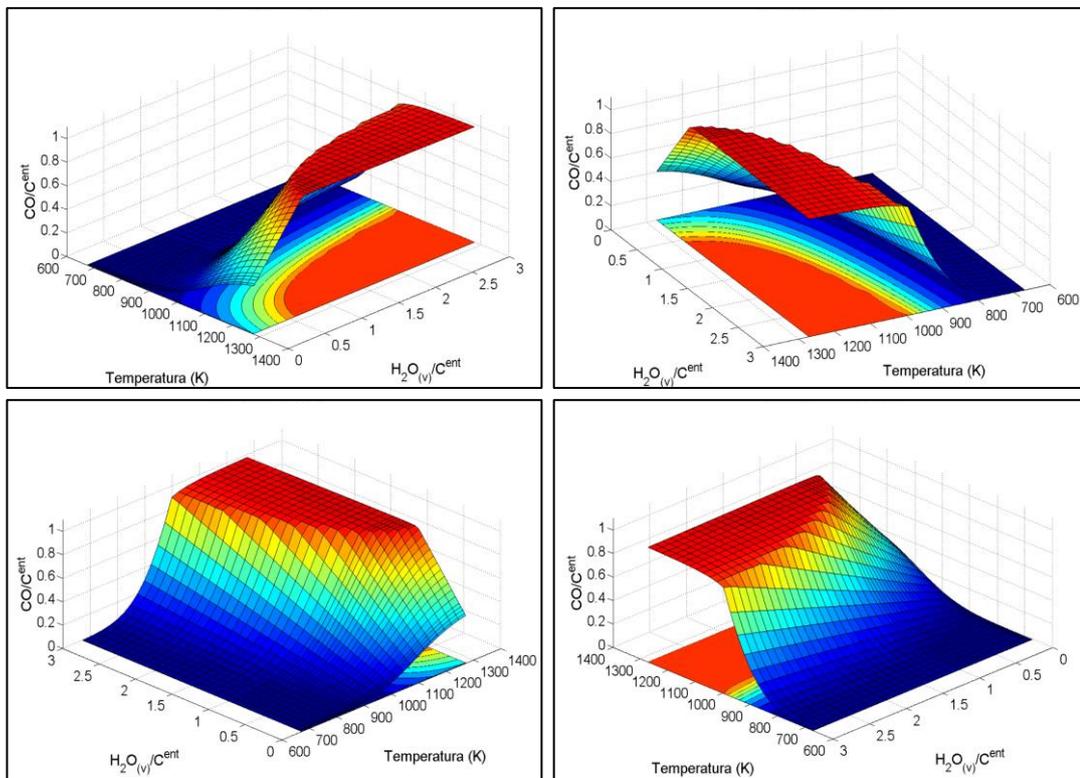


Figura 13 Formação de monóxido de carbono como função da razão molar $\text{H}_2\text{O}_{(v)}/\text{C}^{\text{ent}}$ e a temperatura.

Como pode ser observado pela comparação dos gráficos das Figuras 10 e 13 a formação de monóxido de carbono tem o mesmo comportamento da produção de hidrogênio. No caso da formação do monóxido de carbono, a formação do platô ocorre em uma temperatura acima de 1000 K e $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ acima de 0,5, sendo que a quantidade máxima de monóxido de carbono produzido é de 0,97 $CO/C^{(ent)}$. O máximo estequiométrico da formação de monóxido de carbono possível é de 1,0 $CO/C^{(ent)}$, isso em termos da quantidade de carbono presente na mistura considerada como composto modelo do bio-óleo alimentado. Desta forma, nas condições em que a formação de monóxido de carbono é máxima, cerca de 0,03 mol de carbono é direcionado para a formação de outros produtos, principalmente dióxido de carbono e metano.

Ma e colaboradores (2017) realizaram estudos experimentais de reforma com vapor de água em um modelo de bio-óleo composto de ácido acético, m-cresol, furfural e acetona. Para uma razão fixa de alimentação de vapor, a produção de monóxido de carbono apresenta um comportamento parabólico com um máximo em 850 K, um pouco diferente do gráfico da figura 13. Por sua vez o dióxido de carbono apresenta também um comportamento parabólico, porem com um mínimo em 850K e idêntico ao da figura 12.

5.1.3 Metano

A Figura 14 mostra a formação de metano ($CH_4/C^{(ent)}$). O metano é um produto de algumas reações de reforma com vapor de água de hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Entretanto este é um subproduto indesejado tanto na produção de hidrogênio quanto na produção de gás de síntese, com exceção no caso da produção de um gás de combustão. Segundo os gráficos da Figura 14, de forma geral, a formação de metano aumenta com a redução da temperatura e com a redução da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$, o que é interessante do ponto de vista técnico, pois este comportamento é oposto ao observado em relação à produção de hidrogênio e monóxido de carbono. A máxima quantidade de metano observada é de $CH_4/C^{(ent)} = 0,1$, isto nas condições mínimas de temperatura e da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$. Também é observado um comportamento peculiar, a formação de dois platôs: o primeiro platô se forma em altas temperaturas (1200 - 1330K) e altas razões molares de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ (1,5 - 3), apresentando um valor de $CH_4/C^{(ent)}$ de

aproximadamente zero. O segundo platô ocorre em temperaturas médias de cerca de 900K a 1100K e nas mesmas razões molares de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ do primeiro platô, apresentando um valor de $CH_4/C^{(ent)}$ de aproximadamente 0,05.

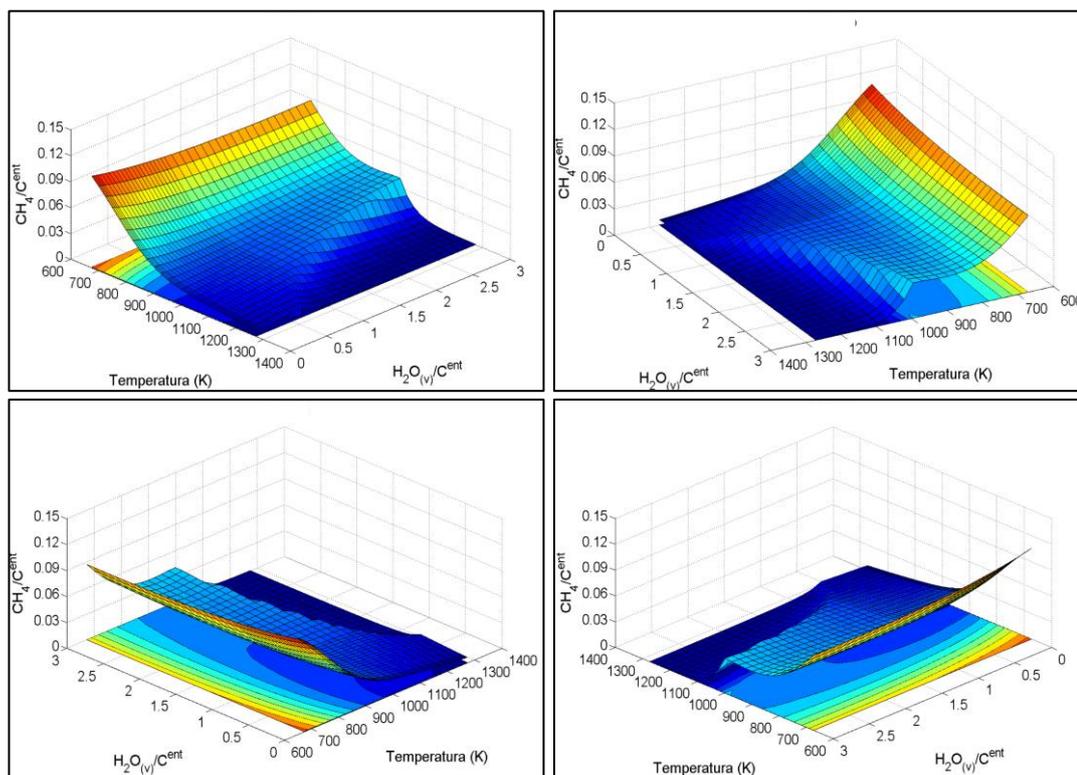


Figura 14 – Formação de metano como função da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e temperatura

Ma e colaboradores (2017) realizaram estudos experimentais de reforma com vapor de água em um modelo de bio-óleo composto de ácido acético, m-cresol, furfural e acetona. No estudo foi observado que o comportamento é similar ao analisado por meio da análise termodinâmica deste trabalho. Para uma razão de fixa de alimentação de vapor, o aumento da temperatura faz diminuir a produção de metano. Em 900 K a produção de metano é praticamente zerada.

5.1.4 Carbono Sólido (coque)

As reações de reforma com vapor de água em escala industrial são realizadas em reatores catalíticos. Estes catalisadores podem ser envenenados com coque, isto é, carbono sólido (Gil *et al.*, 2014). Portanto, a formação de carbono é um parâmetro importante a ser avaliado.

A Figura 15 apresenta a formação de carbono sólido ($C_{(s)}/C^{(ent)}$). De forma geral, segundo os gráficos desta figura, a formação de coque aumenta com a redução da temperatura e a redução da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$, entretanto pode se observar que a influência da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ é significativa somente na região de maior temperatura, ou seja, a formação de carbono é praticamente independente da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ na região de baixa temperatura. O valor máximo da formação de carbono produzido observado é de $C_{(s)}/C^{(ent)} = 0,9$ o que é um valor muito alto tendo em vista que o valor máximo estequiométrico deste parâmetro é de 1,0. Por outro lado é possível observar uma região em que a formação de carbono é nula. Esta região é identificada em temperaturas acima de 1000K razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ acima de 0,5. Portanto, a formação de coque é evitada termodinamicamente nesta região, o que é interessante do ponto de vista técnico, pois, como observado nas seções 5.1.1 e 5.1.2, a produção de hidrogênio e monóxido de carbono é favorecida em condições de alta temperatura e alta razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$.

Chen e colaboradores (2011) em seu estudo experimental de reforma com vapor de água de um bio-óleo proveniente de casca de arroz mostraram que com o aumento da temperatura há uma diminuição do carbono sólido depositado assim como o aumento da razão de vapor de água pelo carbono de substrato, porém esse valor não zera como no estudo termodinâmico. Bizkarra e colaboradores (2016) por meio de trabalho experimental da reforma com vapor de água de um composto modelo de bio-óleo observou o mesmo comportamento.

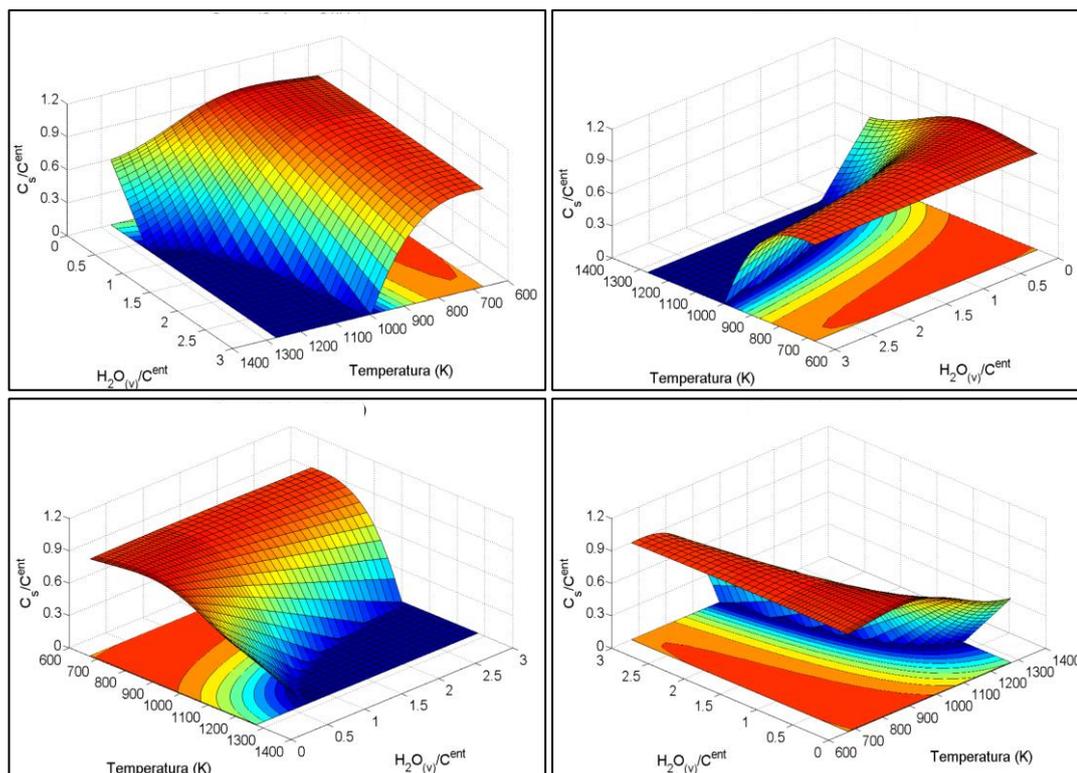


Figura 15 – Formação de Carbono sólido como função da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{ent}$ e temperatura

5.1.5 Consumo de Água

A Figura 16 mostra o consumo de água, ou seja, a diferença entre a água que sai do processo e a água que entra no processo.

A figura 16 observa-se que a máxima quantidade é de 3,5 moles de $H_2O_{(L)}/C^{ent}$. Esse valor máximo é observado em entre as temperaturas de 700 K e 900 K e elevadas razões de vapor de água (2,5 a 3).

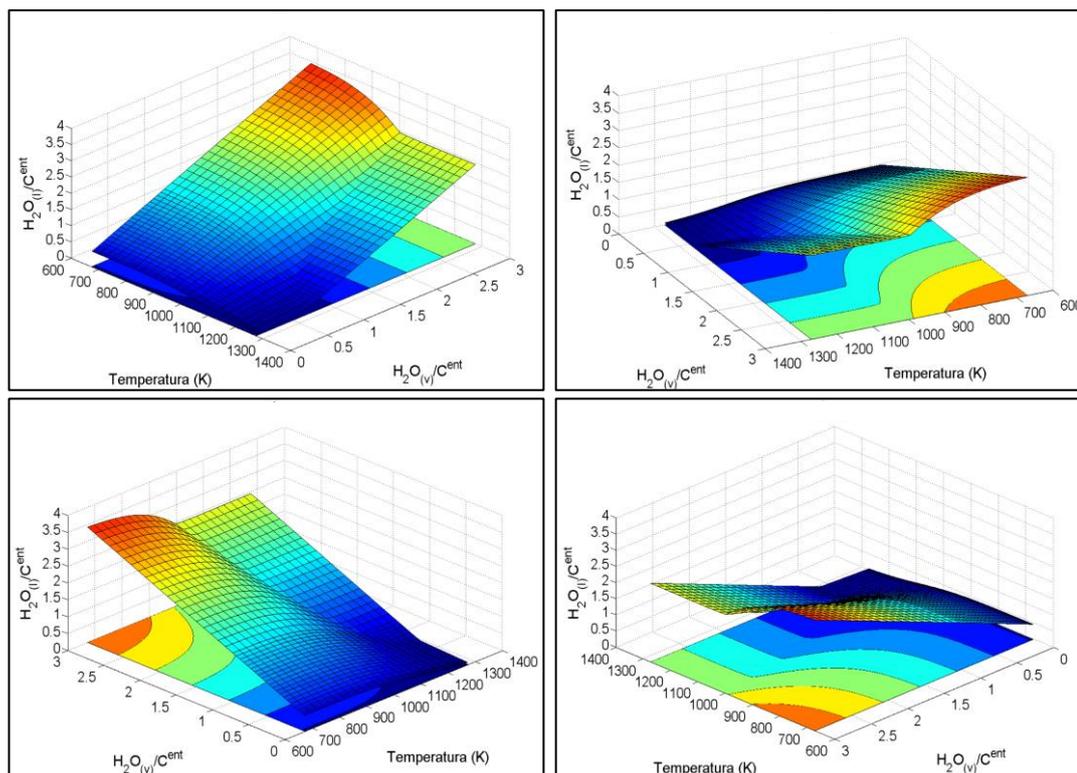


Figura 16 - Moles de água como função da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{ent}$ e temperatura

O comportamento da água difere do comportamento gráfico dos outros produtos da reação. A água tem uma relação direta com a razão de entrada de vapor de água, porém a mesma relação não é observada com a temperatura. Isso se justifica pela estequiometria da reação de reforma, na qual com o aumento da razão de vapor de água faz aumentar a quantidade de água que não reagiu.

5.2 ANÁLISE DO CALOR DE REAÇÃO

O processo de reforma com vapor de água pode ser descrito por várias reações. Tendo em vista o sistema reacional proposto, a Tabela 7 apresenta as principais reações que envolvem os reagentes e produtos considerados, sendo estas: reação de reforma com vapor de água do metano (Equação 75), fenol (Equação. 76) e acetol (Equação 77); reação de mudança de deslocamento gás-água (Equação 78); reação de metanação de monóxido de carbono (Equação 79) e dióxido de carbono (Equação. 80); decomposição térmica do ácido acético

(equações 81 e 82) e acetol (Equação 83) decomposição ou reação de Boudouard (Equação 84) e gaseificação de coque (Equação 85).

Tabela 7- Etapas da reforma com vapor de água do etanol

| | | |
|---|---|------|
| $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ | $\Delta H_R^0 = 249.99 \text{ kJ/mol}$ | (75) |
| $C_6H_5OH + 5H_2O \rightarrow 6CO + 8H_2$ | $\Delta H_R^0 = 931.53 \text{ kJ/mol}$ | (76) |
| $C_3H_6O_2 + H_2O \rightarrow 3CO + 4H_2$ | $\Delta H_R^0 = 368.62 \text{ kJ/mol}$ | (77) |
| $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$ | $\Delta H_R^0 = 2.91 \text{ kJ/mol}$ | (78) |
| $CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ | $\Delta H_R^0 = -249.99 \text{ kJ/mol}$ | (79) |
| $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ | $\Delta H_R^0 = -252.90 \text{ kJ/mol}$ | (80) |
| $CH_3COOH \rightarrow 2CO + 2H_2$ | $\Delta H_R^0 = 263.56 \text{ kJ/mol}$ | (81) |
| $CH_3COOH \rightarrow CH_4 + CO_2$ | $\Delta H_R^0 = 16.47 \text{ kJ/mol}$ | (82) |
| $C_3H_6O_2 \rightarrow 2CO + CH_4 + H_2$ | $\Delta H_R^0 = 118.63 \text{ kJ/mol}$ | (83) |
| $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ | $\Delta H_R^0 = -172.45 \text{ kJ/mol}$ | (84) |
| $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | $\Delta H_R^0 = 175.36 \text{ kJ/mol}$ | (85) |

Dados de calor padrão de reação calculados pelo autor.

A Figura 17 mostra a variação de entalpia do sistema reacional estudado em função da temperatura e razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$. Esta variação da entalpia é chamada de calor de reação. Como pode ser observado nos gráficos dessa figura existem duas regiões distintas que se diferem termicamente. A primeira é uma região exotérmica e a segunda é uma região endotérmica. A Figura 18 apresenta de forma detalhada as condições de temperatura e de razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ em que são formadas cada uma destas regiões. Em todas as condições avaliadas o sistema reacional foi considerado isotérmico, a curva da Figura 18 apresenta as condições em que o sistema reacional apresenta um comportamento isotérmico e adiabático, nestas condições existe o perfeito balanço entre as reações exotérmicas e endotérmicas.

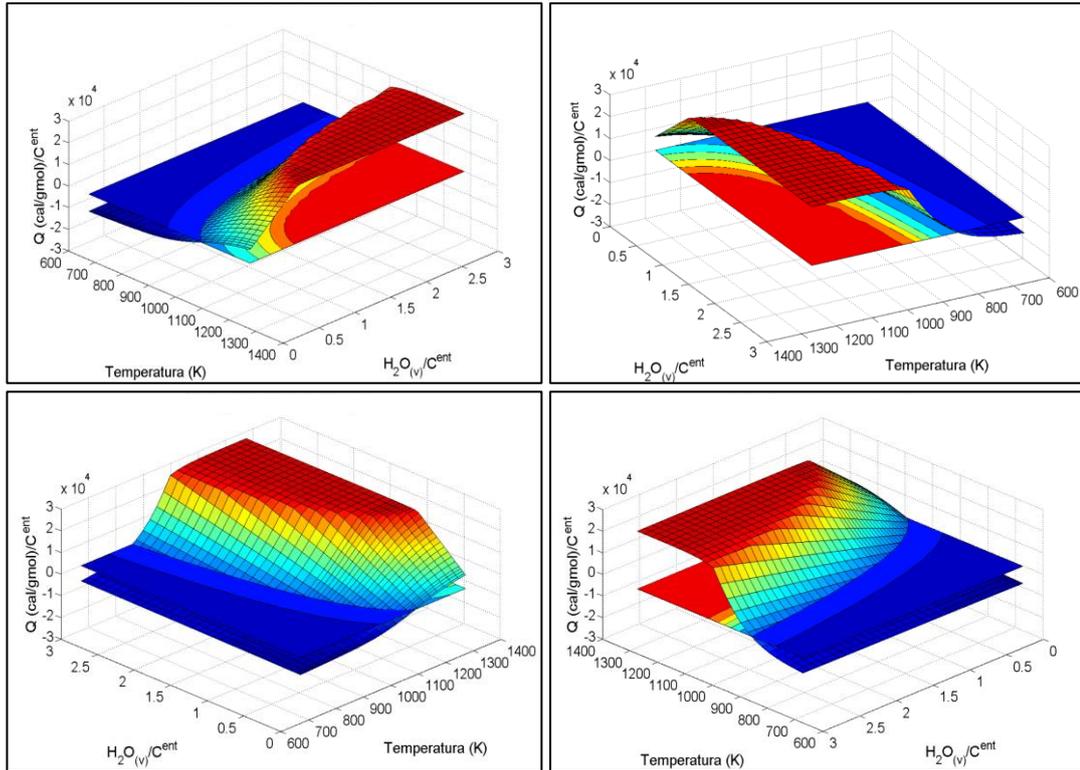


Figura 17 - Calor de reação como função da razão molar $\text{H}_2\text{O}_{(v)}/\text{C}^{\text{ent}}$ e temperatura.

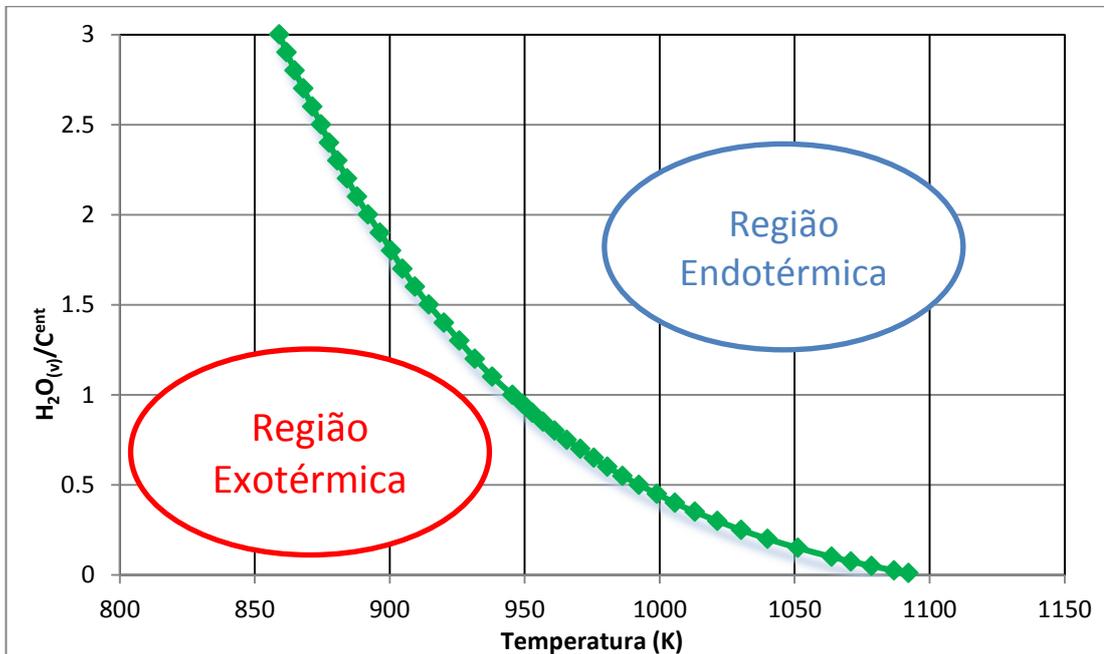


Figura 18 - Determinação das regiões Endotérmica e Exotérmica em função da razão molar $\text{H}_2\text{O}_{(v)}/\text{C}^{\text{ent}}$ e temperatura.

De acordo com a Figura 17 e 18, existem duas regiões distintas que diferem termicamente. A primeira é uma região exotérmica e a segunda é uma região endotérmica.

Nas regiões de baixa temperatura o comportamento do sistema é exotérmico; é necessário remover o calor para manter constante a temperatura do sistema. De acordo com as seções anteriores, nessa mesma região há uma maior formação de coque e metano e uma baixa produção de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Isso indica que, nessas condições, há uma preponderância de reações de metanação (equações 79 e 80) e de formação de coque (equações 84 e inverso 85). Essas são reações exotérmicas promovem a formação de metano e carbono sólido.

Para altas temperaturas, o comportamento é endotérmico; é necessário fornecer calor para manter a temperatura do sistema constante. De acordo com as seções anteriores, nesta região há uma alta produção de hidrogênio e monóxido de carbono e uma baixa produção de metano, coque e dióxido de carbono. Isso indica que, nessas condições, há uma predominância de reações de reforma com vapor de água (Equações 75-77), degradação térmica (Equações 81-83) e gaseificação de coque (Equação 85). São reações endotérmicas que promovem principalmente a formação de hidrogênio e monóxido de carbono. A formação de dióxido de carbono pouco influencia no comportamento do calor de reação, e isso se deve a soma de dois fatores: a baixa proporção de sua formação e a baixa magnitude do calor das reações 78 e 82 em comparação com as demais. Também é possível observar que há uma predominância da região endotérmica e esta é fortemente influenciada pela formação de hidrogênio e monóxido de carbono, isso explica a semelhança entre os gráficos das Figuras (11) (13) e (18).

5.3 RELAÇÕES IMPORTANTES PARA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese ou syngás é uma rica mistura de dióxido de carbono, monóxido de carbono e hidrogênio (Tamosiunas *et al.*, 2017). O syngás pode ser usado para produzir combustíveis verdes através da síntese de Fischer-Tropsch (Ren *et al.*, 2017). Alguns parâmetros são necessários para analisar a produção de syngás. Um dos parâmetros mais utilizados é a razão molar H_2/CO , segundo Wang *et al.* (2014), para a reação de Fischer-Tropsch a baixa temperatura (FTLT) seu

valor ideal deve ser de 2,15 para a utilização de catalisador de cobalto e 1,7 para o catalisador de ferro. Outro parâmetro é a relação molar $H_2/(2CO+3CO_2)$, utilizada para avaliar a reação de Fischer-Tropsch em alta temperatura (FTHT), segundo Dry (2002), o valor ideal para este parâmetro é 1,05.

A Figura 19 mostra a razão molar H_2/CO como função da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e da temperatura. Segundo os gráficos desta figura este parâmetro é maior na região com baixa temperatura, em torno de 700 K e 800 K e baixa razão de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ em torno de 0 e 0,5.

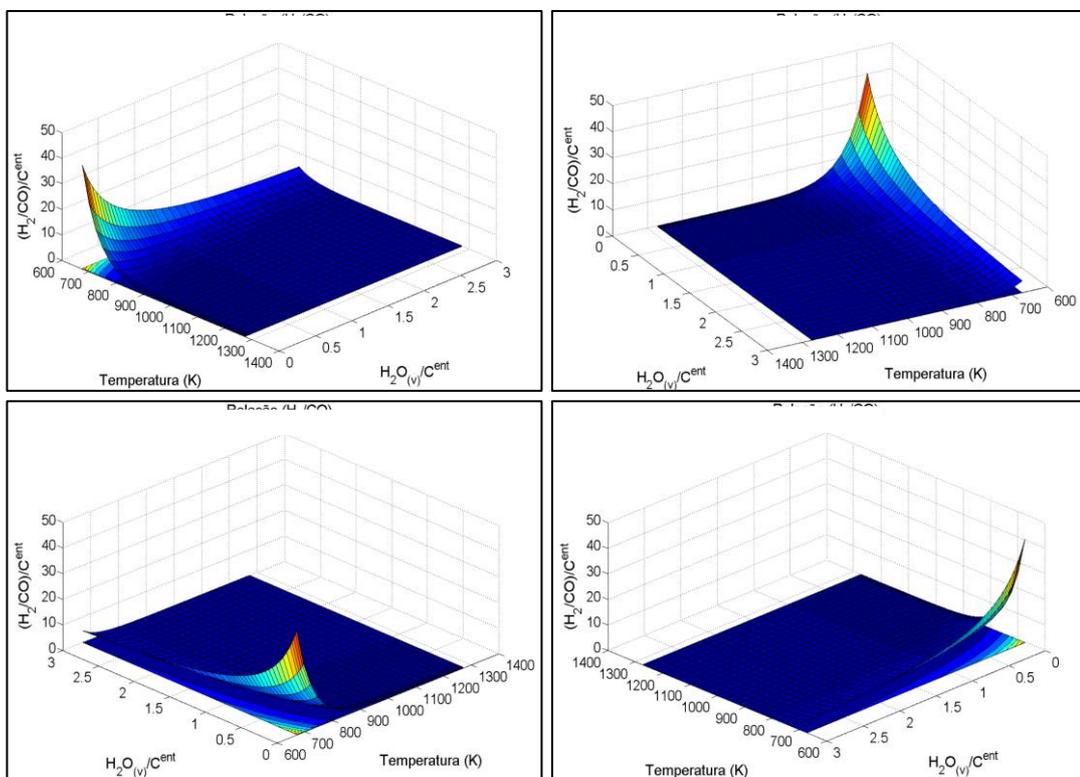


Figura 19 - Relação H_2/CO como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e temperatura

A Figura 20 mostra as condições operacionais, razão de alimentação $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e temperatura, para atingir valores de H_2/CO dentro dos valores ótimos para FTLT, mais especificamente para valores entre 1,70 e 2,15. Nestas condições, é observado que a razão molar H_2/CO diminui com o aumento da razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e com o aumento da temperatura, ou seja, conforme se aumenta a temperatura é necessário que se reduza a razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ para que a razão molar H_2/CO se mantenha constante.

A Figura 21 apresenta a quantidade total de gás de síntese, representada pela soma de H₂ e CO - (H₂+CO)/C^(ent), em função da temperatura. Nesta figura observa-se que acima de uma temperatura específica, para cada valor de H₂/CO avaliado a produção de gás de síntese permanece aproximadamente constante. Para H₂/CO = 1,7 esta temperatura está em torno de 950K e para H₂/CO = 2.5 esta temperatura é de aproximadamente de 925K. Abaixo dessas temperaturas a produção de gás de síntese aumenta com a diminuição da temperatura. Para todas as temperaturas a produção de gás de síntese aumenta com a diminuição da razão molar H₂/CO. Nestas condições para os valores ideais das razões molares H₂/CO, o valor máximo da produção de gás de síntese obtido foi de aproximadamente 1,2. Desta análise observa-se que as melhores condições para produzir syngás ideal para o uso direto em LTFT são baixa temperatura e alta razão molar H₂O_(v)/C^(ent). No entanto, em altas temperaturas são observadas, individualmente, a produção de altas quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono, individualmente, de forma que é possível produzir syngás com valores de (H₂+CO)/C^(ent) entre 1,82 e 2,06 dentro da faixa praticável de H₂/CO entre 1,7 e 2,5 ao utilizar em conjunto um processo de separação para CO, o que representa uma um aumento maior do que 50%.

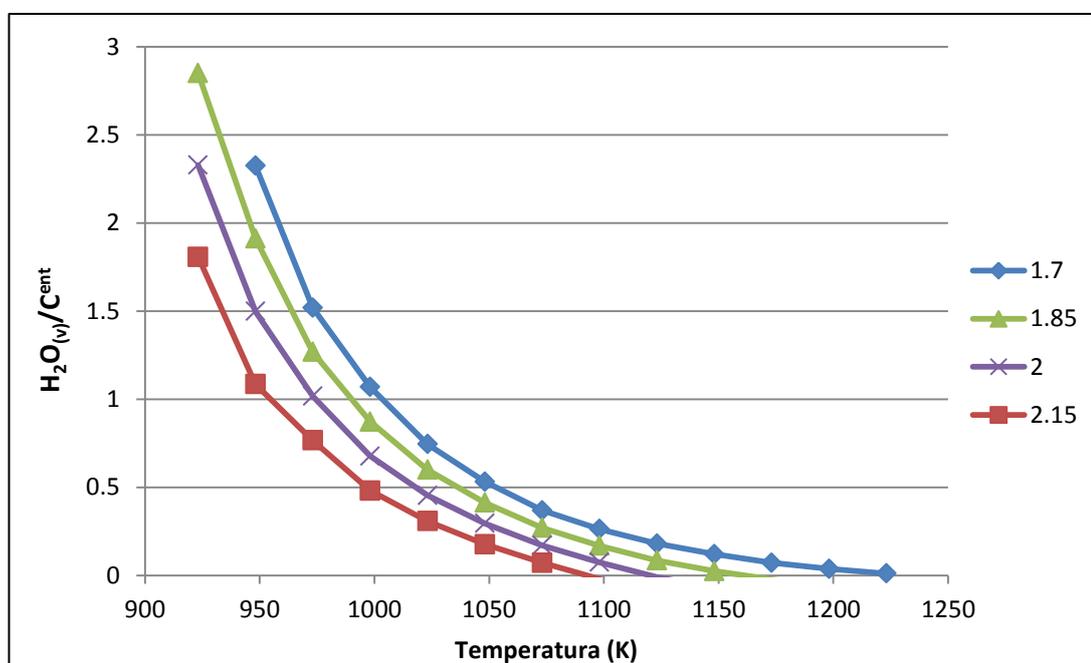


Figura 20 - Razões ótimas de H₂/CO como função da razão H₂O_(v)/C^(ent) pela temperatura.

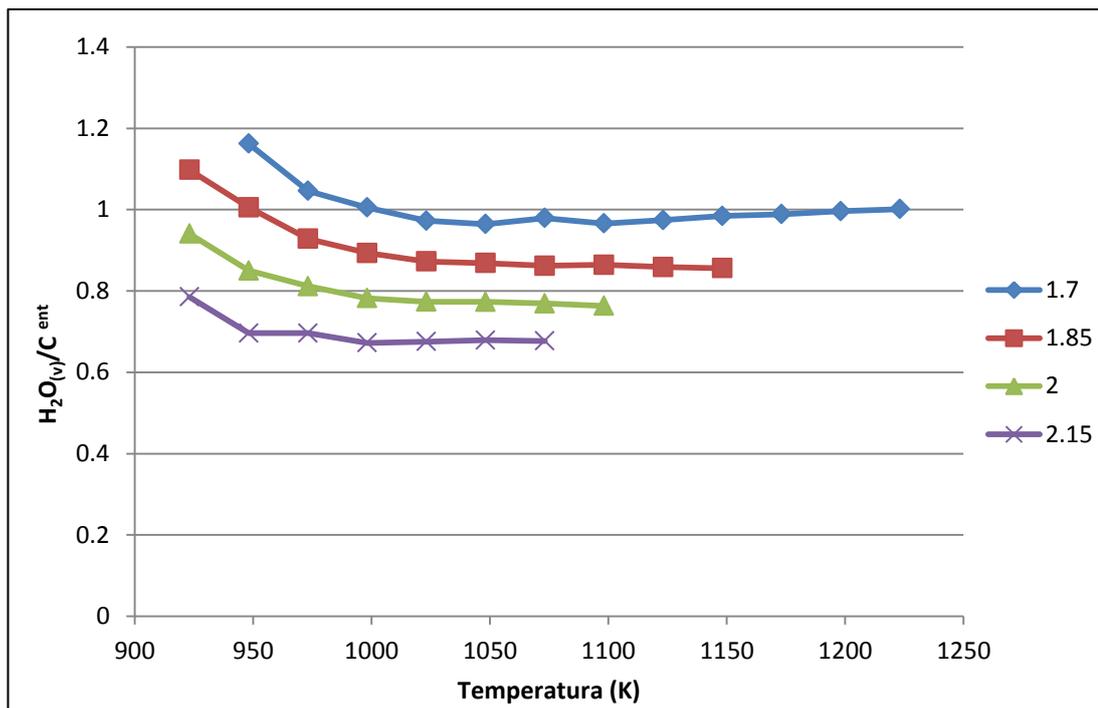


Figura 21 - Número total de moles de H₂ e CO como função da razão H₂O_(v)/C^(ent) pela temperatura.

A Figura 22 mostra a relação molar H₂/(2CO+3CO₂) em função da temperatura e da razão molar H₂O_(v)/C^(ent). Este parâmetro apresenta um comportamento similar ao observado para a razão molar H₂/CO, o que pode ser comprovado pela comparação entre os gráficos das Figuras 19 e 22.

A Figura 23 mostra as condições operacionais, razão molar H₂O_(v)/C^(ent) e temperatura, para atingir valores de razão molar H₂/(2CO+3CO₂) próximos ao valor ótimo para FTHT, mais especificamente para valores em torno de 1,05. Como pode ser observado nesta figura, a razão molar H₂/(2CO+3CO₂) aumenta com a diminuição da temperatura e a razão molar H₂O_(v)/C^(ent). Portanto, à medida que a temperatura aumenta a razão molar H₂O_(v)/C^(ent) deve ser reduzida para manter a relação molar H₂/(2CO+3CO₂) constante.

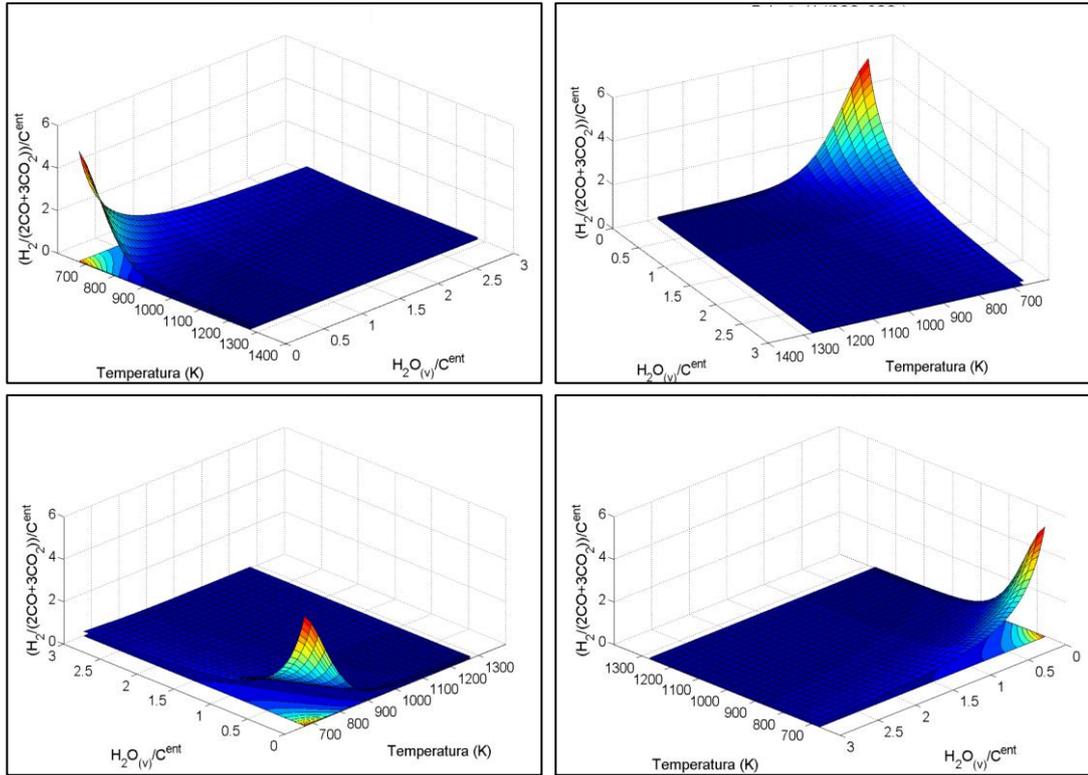


Figura 22 - Relação $H_2/(2CO+3CO_2)$ por como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{ent}$ pela temperatura.

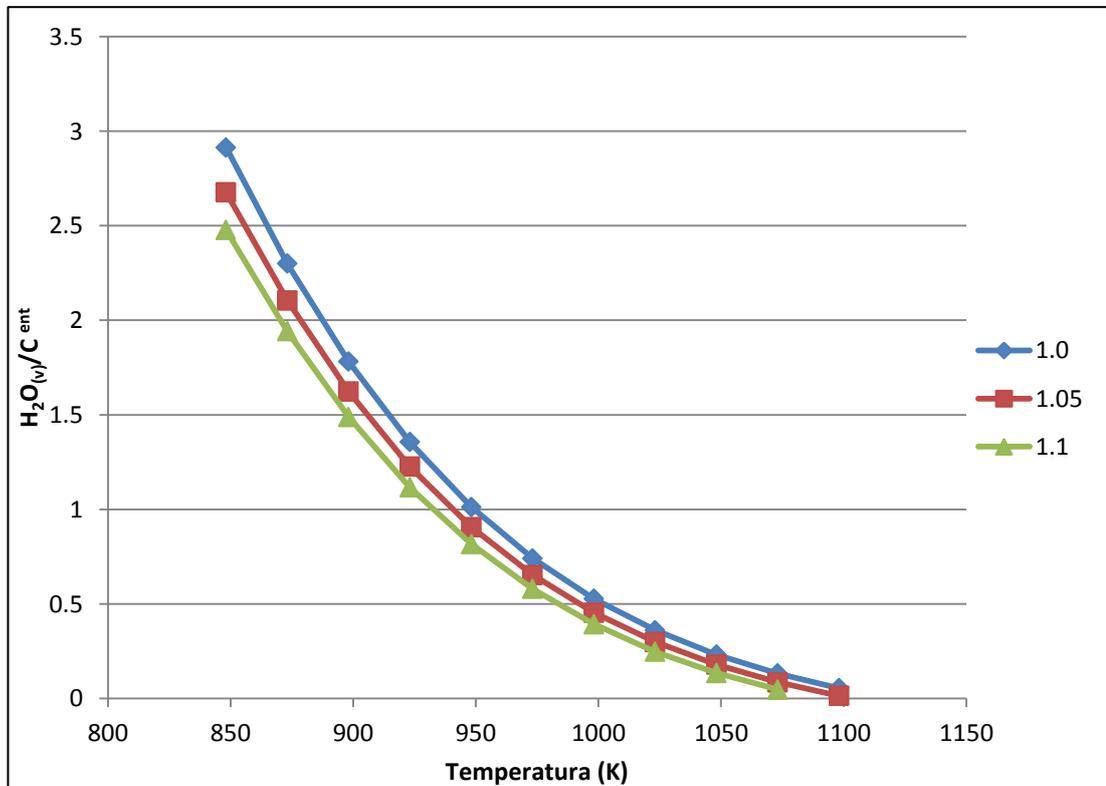


Figura 23 - Razão Ótima de $H_2/(2CO+3CO_2)$ como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{ent}$ pela temperatura.

A Figura 24 mostra a produção total de gás de síntese apropriado para FTHT, representada pela soma de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono - $(H_2+CO+CO_2)/C^{(ent)}$, em função da temperatura nas mesmas condições descritas pela Figura 21.

De acordo com a Figura 24 a produção de gás de síntese considerado aumenta ligeiramente à medida que a temperatura aumenta e com a redução da relação molar $H_2/(2CO+3CO_2)$. A produção de gás de síntese máxima para as condições avaliadas foi de aproximadamente $(H_2+CO+CO_2)/C^{(ent)} = 0,75$. Desta forma as condições ótimas para a produção de gás de síntese apropriado para o uso direto na FTHT são altas temperaturas e baixa razão molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$, como pode ser comprovado pela Figura 24. No entanto, visto que a formação de dióxido de carbono como um todo é baixa, nas condições que maximizam a produção de hidrogênio e monóxido de carbono (alta temperatura e alta taxa de alimentação de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$) é possível produzir syngás com valores de $(H_2+CO+CO_2)/C^{(ent)}$ de em torno de 1,92 mantendo um valor de $H_2/(2CO+3CO_2) = 1,05$ a partir da utilização de um processo de separação para a remoção de CO e/ou CO_2 , o que representa um aumento maior do que 150%.

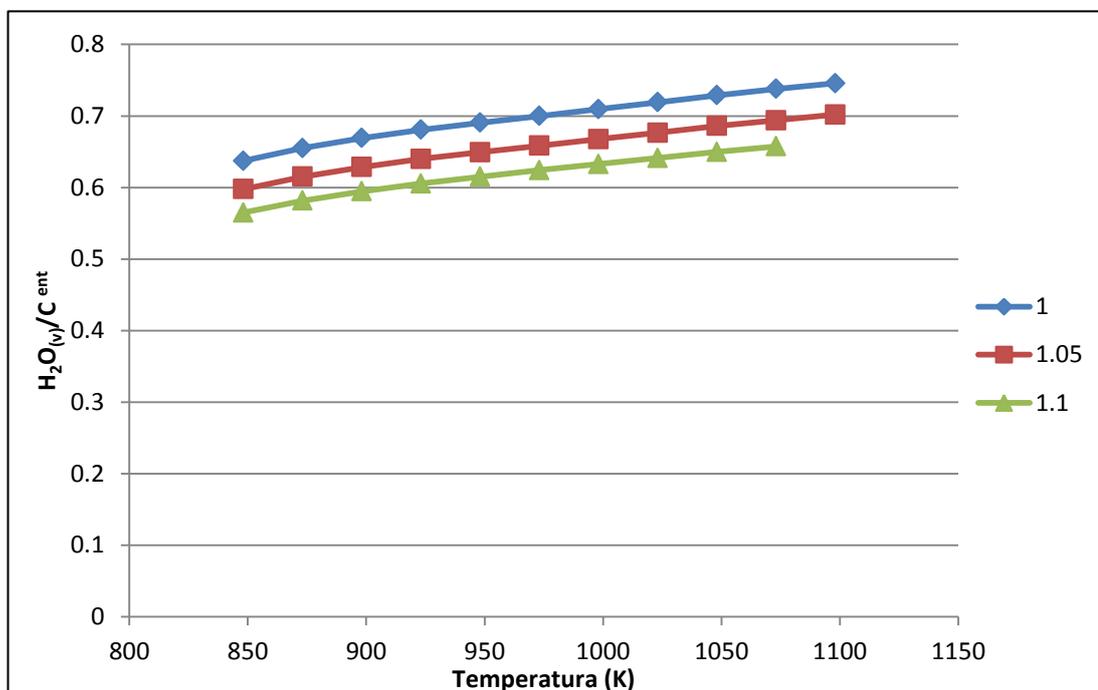


Figura 24 - Número de moles somados de H_2 , CO_2 e CO como função da razão $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ pela temperatura.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma análise termodinâmica da reforma com vapor de água do bio-óleo. Utilizou-se um composto modelo para o bio-óleo formado por uma mistura equimolar de ácido acético, fenol e hidroxiketona. O método utilizado para o cálculo do equilíbrio químico e de fases foi a minimização da energia livre de Gibbs. Os cálculos consideraram simultaneamente o equilíbrio químico e de fase. Considerou-se que a fase gasosa se comporta como gás ideal e a fase sólida como carbono sólido puro. O software GAMS® versão 2.0.29.8 foi utilizado para resolver o problema de otimização. Os parâmetros utilizados para montar o problema de otimizações foram: pressão constante 1 bar, temperatura de 673,15 K a 1273,15 K e proporção de água e substrato de carbono (relação de alimentação molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$) de 0,01 a 3,00.

As principais realizações e conclusões obtidas no presente estudo são as seguintes:

a) Formação de produtos da reação de reforma:

- Alta temperatura, alta taxa de alimentação molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ favorece a produção de hidrogênio e monóxido de carbono.
- A formação de monóxido de carbono pode ser minimizada pela diminuição da taxa de alimentação molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e menor temperatura. No entanto, essas condições não favorecem a produção de hidrogênio. Isto indica a necessidade de processos de separação para a obtenção de hidrogênio com baixo teor de monóxido de carbono.
- A formação de dióxido de carbono pode ser minimizada pela diminuição da razão de alimentação molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e menor temperatura, mas tem um comportamento diferente em comparação com o monóxido de carbono.
- A formação de coque pode ser inibida termodinamicamente, aumentando a taxa de alimentação molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e em alta temperatura.
- A formação de metano pode ser minimizada pelo aumento da razão de alimentação molar $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ e aumento da temperatura.

b) Formação de gás de síntese:

- Foram identificadas as condições para produzir syngás adequados para FTLT e FTHT. Portanto, em ambos os casos, a reforma com vapor de água a alta temperatura e a alta concentração de $H_2O_{(v)}/C^{(ent)}$ seguido por um processo de separação produziria mais syngás do que uma reforma com vapor de água ajustada diretamente.

c) Análise do Calor de Reação

- Por meio da análise de reação ao calor identificaram-se regiões exotérmicas e endotérmicas. A linha termo-neutra é uma linha parabólica entre 850K e 1100K.
- Na região endotérmica, ocorrem em altas temperaturas e há predominância de reações de reforma e gaseificação.
- Na região exotérmica, ocorrem em baixas temperaturas e há predominância de reações de metanação e formação que coque.

d) Trabalhos futuros

A metodologia proposta pode ser aplicada para uma série de sistemas reacionais, desde que as condições de pressão e temperatura sejam constantes. Neste sentido são sugeridas as seguintes possibilidades de trabalhos futuros

- Conduzir análise termodinâmica considerando um Bio-óleo real.
- Avaliar outras metodologias de análise termodinâmica, tais como a maximização de entropia.
- Avaliar o processo de forma integrada, com todas as etapas anteriores e posteriores ao processo de reforma.
- Propor um modelo genérico para o bio-óleo e assim desenvolver um sistema na qual somente a informação da origem do bio-óleo seja suficiente para uma análise completa.
- Avaliar a utilização industrial e em larga escala do processo, haja visto o potencial de geração de biomassa que o Brasil possui.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbaslou, R. M. M.; Mohammadzadeh, J. S. S.; Dalai, A. K. Review on Fischer–Tropsch synthesis in supercritical media. *Fuel Processing Technology*. 2009. P 849–856

Abdalla, A. M.; Hossaina, S.; Nisfindy, O.; Azad, A. T.; Dawood, M.; Azad, A. K. Hydrogen production, storage, transportation and key challenges with applications: A review. *Energy Conversion and Management*. 2018. P. 602-627.

Abdoulmoumine, N.; Adhikari, S.; Kulkarni, A.; Chattanathan, S. A review on biomass gasification syngas cleanup. *Applied Energy*. 2015. P 294–307

AICHE. American Institute of Chemical Engineers. Pagina institucional sobre DIPPR. Disponível em: <<https://www.aiche.org/dippr/about>>, acesso 15 set. 2018.

Air Liquide. Página institucional sobre Hidrogênio. Disponível em: <<https://industrial.airliquide.com.br/hidrogenio-1>>, acesso 15 set. 2018

Aktasx, S., Karakaya, M., Avci, A. K. Thermodynamic analysis of steam assisted conversions of bio-oil components to synthesis gas. *International journal of hydrogen energy*. 2009. P 1752–1759

Arku, P.; Regmi, B.; Dutta, A. A review of catalytic partial oxidation of fossil fuels and biofuels: Recent advances in catalyst development and kinetic modelling. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018. P 385–402.

Babu, P. V.; Singh, S. P. Optimal Placement of DG in Distribution network for Power loss minimization using NLP & PLS Technique. *Energy Procedia*. 2016. P 441–454

Balmaceda, M. M. Differentiation, materiality, and power: Towards a political economy of fossil fuels. *Energy Research & Social Science*. 2018. P 130–140

Baloch, H. A.; Nizamuddin, S.; Siddiqui, M.T.H.; Riaz, S.; Jatoi, A. S.; Dumbre, D. K.; Mubarak, N.M., Srinivasan, M.P., Griffin, G.J. Recent advances in production and upgrading of bio-oil from biomass: A critical overview. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. P 5101–5118

Barreto, R. A. Fossil fuels, alternative energy and economic growth. *Economic Modelling*. 2018. P 1–25

Bazarra, M. S.; Sherali, H. D.; Shetty, C. M. *Nonlinear Programming: Theory and Algorithms*. 3th ed. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.

Bennertz, R.; Rip, A. The evolving Brazilian automotive-energy infrastructure: Entanglements of national developmentalism, sugar and ethanol production, automobility and gasoline. *Energy Research & Social Science*. 2018. P 109–117

Bertero, M.; Puente, G.; Sedran, U. Fuels from bio-oils: Bio-oil production from different residual sources, characterization and thermal conditioning. *Fuel*. 2012. P 263-271.

Bioware. *Soluções para Biomassa e outros Resíduos*. Campinas, SP. Disponível em: em <www.bioware.com.br> acesso em 15 set. 2018.

Bizkarra, K.; Barrio, V.L.; Arias, P.L.; Cambra, J.F. Sustainable hydrogen production from bio-oil model compounds (meta-xylene) and mixtures (1-butanol, meta-xylene and furfural). *Bioresource Technology*. 2016. P 287–293

Borges, R. P., Ferreira, R. A. R., Rabelo-Neto, R. C., Noronha, F. B., Hori, C. E. Hydrogen production by steam reforming of acetic acid using hydrotalcite type precursors. *International Journal Of Hydrogen*. 2018. P 7881-7892.

Boudries, R. Techno-economic study of hydrogen production using CSP technology. *International journal of hydrogen energy*. 2017. P 1-12.

BP. *BP statistical review of world energy* June 2012; London, 2012.

Brassard, P.; Godbout, S.; Raghavan, V. Pyrolysis in auger reactors for biochar and bio-oil production: A review. *Biosystems engineering*. 2017. P 80-92.

Bridgwater, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*. 2003. P 87–102.

Bridgwater, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and bioenergy*. 2012. P 68-94.

Campanario, F. J.; Ortiz, F. J. G. Fischer-Tropsch biofuels production from syngas obtained by supercritical water reforming of the bio-oil aqueous phase. *Energy Conversion and Management*. 2017. P 599–613.

Çelik, D.; Yıldız, M. Investigation of hydrogen production methods in accordance with green chemistry principles. *International journal of hydrogen energy*. 2017. P 1-7

Chao, J., Zwolinski, B.J., Ideal Gas Thermodynamic Properties of Methanoic and Ethanoic Acids, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 7, 363 (1978)

Charisiou, N. D.; Polychronopoulou, K.; Asif, A.; Goula, M.A. The potential of glycerol and phenol towards H₂ production using steam reforming reaction: a review. *Surface & Coatings Technology*. 2018.

Chen, G.; Zhang, R.; Ma, W.; Liuc, B.; Li, X.; Yanb, B.; Zhanjun Cheng, Z.; Wang, T. Catalytic cracking of model compounds of bio-oil over HZSM-5 and the catalyst deactivation. *Science of the Total Environment*. 2018. P 1611–1622.

Chen, T., Wu, C., Liu, R. Steam reforming of bio-oil from rice husks fast pyrolysis for hydrogen production. *Bioresource Technology*. 2011. P 9236–9240.

CODATA Task Group, "CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, 1977," *J. Chem. Thermo.*, 10, 903 (1978)

Demidov, D.V.; Mishin, I.V.; Mikhailov, M.N. Gibbs free energy minimization as a way to optimize the combined steam and carbon dioxide reforming of methane. *International journal of hydrogen energy*. 2011. P 5941-5950.

DIADEM Public v. 1.2 - DIPPR® - Design Institute for Physical Property Data. Information and Data Evaluation Manager, 2000.

Dincer, I.; Acar, C. Innovation in hydrogen production. International Journal of hydrogen energy. 2017. P 14843-14864

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950 – 2000. Catalysis Today, v. 71, p. 227-241, 2002.

Dutta, S. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. P 1148–1156.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. Optimization of Chemical Processes. 2ª Edição. McGraw-Hill, New York, 2001.

EIA, U.S. Energy Information Administration. Washington, EUA. Disponível em: <<https://www.eia.gov/tools/glossary>>, acesso em 10 set. 2018.

Empresa de Pesquisa Energética. Balanço Energético Nacional 2017: Ano base 2016. Rio de Janeiro. 2017

EUA, U. S. Energy Department, Washington, EUA. Disponível em: <<https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production>>, acesso em 15 set. 2018.

Fogler, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. 4ª edição. LTC. Rio de Janeiro. 2009

Freitas, A. C. D.; Guirardello, R. Thermodynamic analysis of methane reforming with CO₂, CO₂ + H₂O, CO₂ + O₂ and CO₂ + air for hydrogen and synthesis gas production. Journal of CO₂ Utilization. 2014. P 30–38.

Fu, M.; Qi, W.; Xu, Q.; Zhang, S.; Yan, Y. Hydrogen production from bio-oil model compounds dry (CO₂) reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst. *International journal of hydrogen energy*. 2016. P 1494-1501.

Gao, Y.; Jiang, J.; Meng, Y.; Yan, F.; Aihemaiti, A. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming. *Energy Conversion and Management*. 2018. P 133–155.

Gil, M.V.; Esteban-Díez, G.; Pevida, C.; Chen, D.; Rubiera, F. H₂ production by steam reforming with in situ CO₂ capture of biomass-derived bio-oil. *Energy Procedia*. 2014. P 6815–6823.

Goodwin, R.D., "Carbon Monoxide Thermophysical Properties from 68 to 1000K at Pressures to 100 MPa," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14, 849 (1985)

Goyal, H. B.; Seal, D.; Saxena, R.C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008. P 504–517.

Guedes, R. E., Luna, A. S., Torres, A. R. Operating parameters for bio-oil production in biomass pyrolysis: A review. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. P 134-149.

Haar, L., Gallagher, J.S., Kell, G.S., "NBS/NRC Steam Tables. Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Steam and Liquid States of Water in SI Units.," Hemisphere Publishing Corporation, Washington (1984)

Isa, Y. M.; Ganda, E. T. Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. P 69–75.

Islam, A. A.; Hadadi, N.; Ataman, M.; Hatzimanikatis, V.; Stephanopoulos, G. Exploring biochemical pathways for mono-ethylene glycol (MEG) synthesis from synthesis gas. *Metabolic Engineering*. 2017. P 173–181.

Jacobson, K.; Maheria, K. C.; Dalai, A. K. Bio-oil valorization: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. P 91–106.

JANAF Thermochemical Table, Third Edition, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14 (1985); Supplement No. 1

Joback, K. G.: A Unified Approach to Physical Property Estimation Using Multivariate Statistical Techniques, S.M. Thesis, Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 1984.

Ju, K.; Su, B.; Zhou, D.; P. Zhou, P., Zhang, Y. Oil price crisis response: Capability assessment and key indicator identification. Energy. 2015. P 1353-1360.

Jürgensen, L.; Ehimen, E. A.; Born, J.; Holm-Nielsen, J. B. Dynamic biogas upgrading based on the Sabatier process: Thermodynamic and dynamic process simulation. Bioresource Technology. 2015. P 323–329.

Kannan, N.; Vakeesan, D. Solar energy for future world: - A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. P 1092–1105.

Kudchadker, S.A., Kudchadker, A.P., Wilhoit, R.C., Zwolinski, B.J., "Ideal Gas Thermodynamic Properties of Phenols and Cresols," J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 417 (1978)

Kudchadker, S.A., Kudchadker, A.P., Wilhoit, R.C., Zwolinski, B.J., "Ideal Gas Thermodynamic Properties of Phenols and Cresols," J. Phys. Chem. Ref. Data, 7, 417 (1978)

Lan, W.; Chen, G.; Zhu, X.; Wang, X.; Xu, B. Progress in techniques of biomass conversion into syngas. Journal of the Energy Institute. 2015. P 151-156

Lenferna, G. A. Can we equitably manage the end of the fossil fuel era? Energy Research & Social Science. 2018. P 217–223.

Li, Q.; Qian Wang, Q.; Kayamori, A.; Zhang, J. Experimental study and modeling of heavy tar steam reforming. Fuel Processing Technology. 2018. P 180–188.

Lin, B.; Ankrah, I.; Manu, A. S. Brazilian energy efficiency and energy substitution: A road to cleaner national energy system. *Journal of Cleaner Production*. 2017. P 1275-1284.

Lucena, A. F. P.; Clarke, L.; Schaeffer, R.; Szklo, A.; Rochedo, P. R. R. ; Nogueira, L P P.; Daenzer, K.; Gurgel, A.; Kitous, A. K.; Kober, T. Climate policy scenarios in Brazil: A multi-model comparison for energy. *Energy Economics*. 2016. P 564–574.

Łukajtisa, R.; Hołowacza, I.; Kucharskaa, K.; Glinkaa, M.; Rybarczyka, P.; Przyjaznyc, A.; Kamińska, M. Hydrogen production from biomass using dark fermentation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. P 665–694.

Luo, M.; Yi, Y.; Wang, S.; Wang, Z.; Du, M.; Pan, J.; Wang, Q. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017.

Lv, P.; Yuan, Z.; Wu, C.; Ma, L.; Chen, Y.; Tsubaki, N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy Conversion and Management*. 2007. P 1132–1139.

Ma, Z., Xiao, R., Zhang, H. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen-rich gas production using bio-char as catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2017. P 3579-3585.

Ma, Z.; Xiao, R.; Zhang, H. Catalytic steam reforming of bio-oil model compounds for hydrogen-rich gas production using bio-char as catalyst. *International journal of hydrogen energy*. 2017. P 3579-3585.

McDowell, R.S., Kruse, F.H., "Thermodynamic Functions of Methane," *J. Chem. Eng. Data*, 8, 547 (1963)

Medrano, J. A.; Oliva, M.; Ruiz, J.; García, L.; Arauzo, J. Hydrogen from aqueous fraction of biomass pyrolysis liquids by catalytic steam reforming in fluidized bed. *Energy*. 2011. P 2215-2224

Mei, Y.; Wu, C.; Liu, R. Hydrogen production from steam reforming of biooil model compound and byproducts elimination. *International journal of hydrogen energy*. 2016. P 9145-9152.

Montero, C.; Oar-Arteta, L.; Remiro, A.; Arandia, A.; Bilbao, J.; Gayubo, A. G. Thermodynamic comparison between bio-oil and ethanol steam reforming. *International journal of hydrogen energy*. 2015. P 15963-15971.

Morgan Jr., H. M.; Liang, J.; Chen, K.; Yan, L.; Wang, K.; Mao, H.; Bu, Q. Bio-oil production via catalytic microwave co-pyrolysis of lignin and low density polyethylene using zinc modified lignin-based char as a catalyst. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018. P 107–116.

Mujeebu, M. A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review. *Applied Energy*. 2016. P 210–224

Nabgan, W.; Abdullah, T. A. T.; Mat, R.; Nabgan, B.; Gambo, Y.; Ibrahim, M.; Ahmad, A.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Saeh, I. Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. P 347–357.

Néron, A.; Lantagne, G.; Marcos, B. Computation of complex and constrained equilibria by minimization of the Gibbs free energy. *Chemical Engineering Science*. 2012. P 260–271.

Nikolaidis, P.; Poullikkas, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. P 597–611.

Nong, D.; Siriwardana, M. Effects on the U.S. economy of its proposed withdrawal from the Paris Agreement: A quantitative assessment. *Energy*. 2018. P 621-629.

O'CONNELL, J. P. & HAILE, J. M. *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. Cambridge University Press, New York, 2005.

Oladokun, O., Ahmad, A., Abdullah, T. A. T., Nyakuma, B. B., Kamaroddin, M. F. A., Nor, S. H. M. Biohydrogen production from Imperata cylindrical bio-oil using non-

stoichiometric and thermodynamic model. International journal of hydrogen energy. 2017. P 9011-9023

Papari, S.; Hawboldt, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. P 1580–1595.

Pedley, J.B., Naylor, R.D., Kirby, S.P., "Thermochemical Data of Organic Compounds," Chapman and Hall, London (1986)

Peng, W.X.; Wang, L.S.; Mirzaee, M.; Ahmadi, H.; Esfahani, M. J.; Fremaux, S. Hydrogen and syngas production by catalytic biomass gasification. Energy Conversion and Management. 2017. P 270–273.

Posmanik, R.; Cantero, D.A.; Malkani, A.; Sills, D.L.; Tester, J.W. Biomass conversion to bio-oil using sub-critical water: Study of model compounds for food processing waste. J. of Supercritical Fluids. 2017. P 26–35.

Praxair Pagina institucional sobre Hidrogênio. Disponível em: <<http://www.praxair.com.br/gases/buy-compressed-hydrogen-gas-or-liquid-hydrogen/?tab=ind%C3%BAstrias>>, acesso 15 set. 2018.

Predicted by Project Staff at The Pennsylvania State University using either published or internal methods

Qureshi, K. M.; Lup, A. N. K.; Khan, S.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W. A technical review on semi-continuous and continuous pyrolysis process of biomass to bio-oil. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2018. P 52–75.

Rossi, C. C. R. S.; Cardozo-Filho, L.; Guirardello, R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. Fluid Phase Equilibria. 2009. P 117–128

Saber, M.; Nakhshiniev, B.; Yoshikawa, K. A review of production and upgrading of algal bio-oil. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. P 918–930.

Selected Values of Hydrocarbons and Related Compounds, Hydrocarbon Project, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, TX (1984)

Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Data Project, Thermodynamics Research Center, Texas A&M University, College Station, Texas (1980-extant); loose-leaf data sheets

Shahhosseini, H. R.; Saeidi, S.; Najari, S.; Gallucci, F. Comparison of conventional and spherical reactor for the industrial auto-thermal reforming of methane to maximize synthesis gas and minimize CO₂. *International journal of hydrogen energy*. 2017. P 1-12.

Shreve, R. N.; Brink Jr, J. A. *Indústria de Processos Químicos*. 4th ed. Guanabara Koogam, Rio de Janeiro, 2012.

Sinigaglia, T.; Lewiski, F.; Martins, M. E. S.; Siluk, J. C. M. Production, storage, fuel stations of hydrogen and its utilization in automotive applications-a review. *International journal of hydrogen energy*. 2012. P 24597-24611.

Smith, J.M., Van Ness, H.C. & Abbott, M. M. *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*. 5^ª Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro. 2007.

Solsvik, J.; Haug-Warberg, T.; Jakobsen, H. A. Implementation of chemical reaction equilibrium by Gibbs and Helmholtz energies in tubular reactor models: Application to the steam–methane reforming process. *Chemical Engineering Science*. 2016. P 261–278.

Souza, T. L.; Rossi, C. C. R. S.; Alonso, C. G.; Guirardello, R.; Cabral, V. F.; Fernandes-Machado, N. R. C.; Specchia, S.; Marcelo Santiago Zabaloy, M. S.; Cardozo-Filho, L. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. *International journal of hydrogen energy*. 2014. P 8257-8270.

Su, N.; Xiao, F.; Wang, J.; Cong, L.; Amirkhani, S. Productions and applications of bio-asphalts – A review. *Construction and Building Materials*. 2018. P 578–591.

Tamosiunas, A.; Valatkevicius, P.; Gimzauskaite, D., Valincius, V.; Jeguirim, M. Glycerol steam reforming for hydrogen and synthesis gas production. *International journal of hydrogen energy*. 2017. P 12896-12904.

TRC Thermodynamic Tables -Non-Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System, College Station, TX (1985)

TRC Thermodynamic Tables-Hydrocarbons, Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System, College Station, TX (1985)

Vagia, E., Lemonidou, A. A. Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction. *International journal of hydrogen energy*. 2008. P 2489–2500.

Valero, A.; Valero, A. What are the clean reserves of fossil fuels? *Resources, Conservation and Recycling*. 2012. P 126–131.

Vay, P.M., "Tables des Fonctions Thermodynamiques du Formiate de Methyle et de L'Acetate de Methyle Gazeaux," (in French) *J. Chim. Phys. Physico-Chim. Biol.*, 68, 1757 (1971)

Veras, T. S.; Mozer, T. S.; Santos, D. C. R. M., Cesar, A. S. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide. *International journal of hydrogen energy*. 2017. P 2018-2033.

Wang, D., Montané, D., Chornet, E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde. *Applied Catalysis A: General*. 1996. P 245-270

Wang, S.; Cai, Q.; Zhang, F.; Li, X.; Zhang, L.; Luo, Z. Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: Acetic acid, phenol and hydroxyacetone. *International journal of hydrogen energy*. 2014. P 18675-18687.

Woolcock, P. J.; Brown, R. C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and bioenergy*. 2013. P 54-84.

Xie, H.; Yu, Q.; Yao, X.; Duan, W.; Zuo, Z.; Qin, Q. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil model compounds over supported nickel catalysts. *Journal of Energy Chemistry*. 2015. P 299–308.

Xiu, S.; Shahbazi, A. Bio-oil production and upgrading research: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. P 4406–4414.

Yang, Z.; Kumar, A.; Huhnke, R. L. Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015. P 859–870.

Yao, D., Wu, C., Yang, H., Hu, Q., Nahil, M. A., Chen, H., Williams, P. T. Hydrogen production from catalytic reforming of the aqueous fraction of pyrolysis bio-oil with modified NiAl catalysts. *International Journal of hydrogen energy*. 2014. P 14642-14652.

Younas, R.; Hao, S.; Zhang, L.; Zhang, S. Hydrothermal liquefaction of rice straw with NiO nanocatalyst for bio-oil production. *Renewable Energy*. 2017. P 532-545

Zhang, M.; Xue, W.; Su, B.; Bao, Z.; Wen, G.; Xing, H.; Ren, Q. Conversion of glycerol into syngas by rotating DC arc plasma. *Energy*. 2017. P 1-8.

Zheng, J.; Zhu, Y.; Zhu, M., Hai-Tang Wu, H.; Sun, R. Bio-oil gasification using air - Steam as gasifying agents in an entrained flow gasifier. *Energy*. 2018. P 426-435.

Zoundi, Z. CO₂ emissions, renewable energy and the Environmental Kuznets Curve, a panel cointegration approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. P 1067–1075

APÊNDICES

i. Dados Termodinâmicos

Os dados termodinâmicos utilizados neste trabalho estão na tabela 7:

Tabela 8 - Dados Termodinâmicos utilizados

| Composição | Fórmula | Massa Molar (g/mol) | Entalpia padrão de formação do gás ideal (cal/mol) | Energia livre de Gibbs de formação (cal/mol) |
|---------------------|--|---------------------|--|--|
| Ácido Acético | C ₂ H ₄ O ₂ | 60,053 | -103442,000 | -92973,000 |
| Fenol | C ₆ H ₆ O | 94,113 | -23040,000 | -12048,000 |
| Hidroxiketona | C ₃ H ₆ O ₂ | 74,079 | -98446,000 | -78585,000 |
| Água | H ₂ O | 18,015 | -57795,000 | -56695,000 |
| Gás Oxigênio | O ₂ | 31,999 | 0,000 | 0,000 |
| Gás Metano | CH ₄ | 16,043 | -17811,000 | -12067,000 |
| Gás Carbônico | CO ₂ | 44,010 | -94051,000 | -94051,000 |
| Monóxido de Carbono | CO | 28,010 | -26417,000 | -32780,000 |
| Gás Hidrogênio | H ₂ | 2,016 | 0,000 | 0,000 |

ii. Ajuste de Parâmetros de Cp

O cálculo de Cp foi ajustado em uma Equação polinomial de 3º grau. A modelagem foi realizada no software LABFIT.

Os dados foram obtidos do software DIPPR como explicado na sessão 4.2. O levantamento dos dados de Cp foi realizado respeitando a faixa de temperatura de análise (entre 400°C a 1000°C). Para os casos em que os dados de Cp estavam fora da faixa de temperatura foram realizados ajustes conforme modelos estudados na literatura. Entre os métodos utilizados estão: Método de Joback, Método de Constantinou e Gani e Método de Benson.

O ajuste resultou em um gráfico para cada composto conforme mostra da Figura 26 até 34:

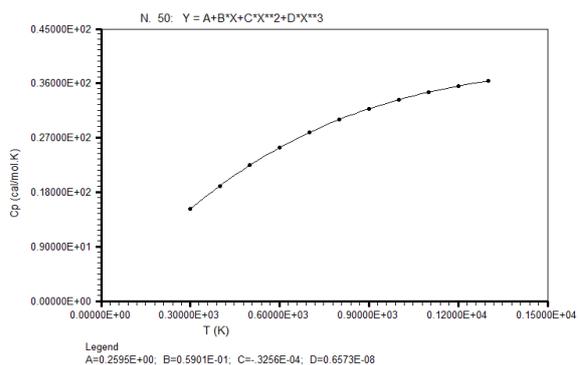


Figura 25 – Ajuste dos parâmetros de Cp para o Ácido Acético

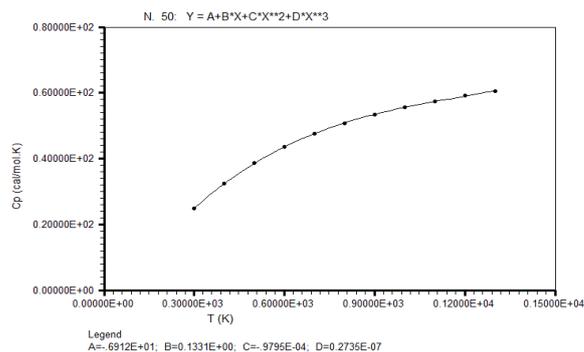


Figura 26 - Ajuste dos parâmetros de Cp para o Fenol

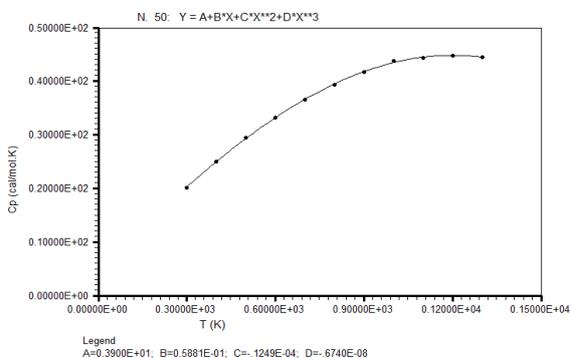


Figura 27 - Ajuste dos parâmetros de Cp para o acetato de metila

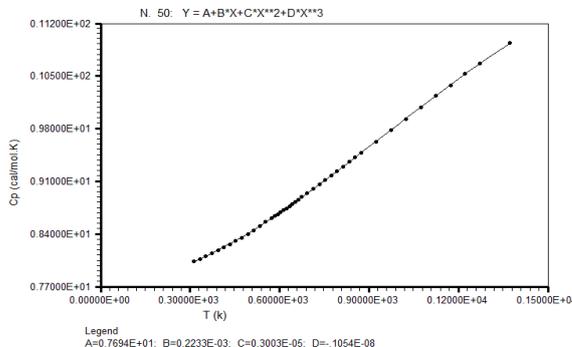


Figura 28 - Ajuste dos parâmetros de Cp para a água

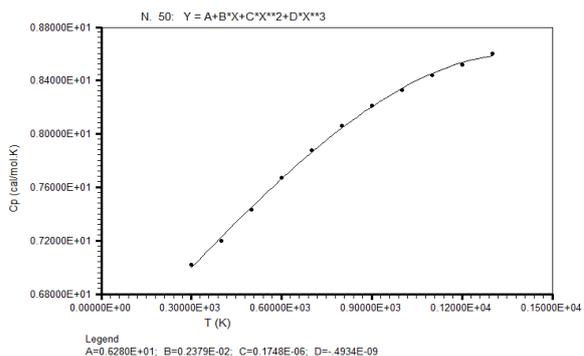


Figura 29 - Ajuste nos parâmetros de Cp para o oxigênio

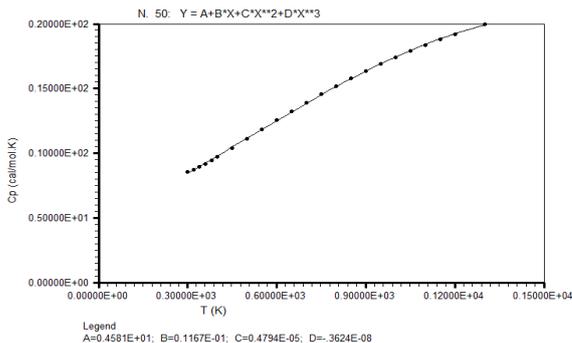


Figura 30 - Ajuste dos parâmetros de Cp para o Metano

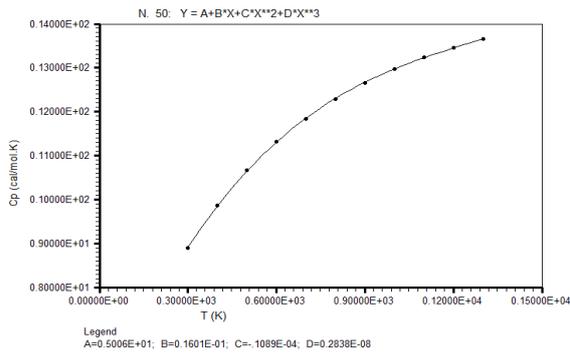


Figura 31 - Ajuste dos parâmetros de Cp para o gás carbônico

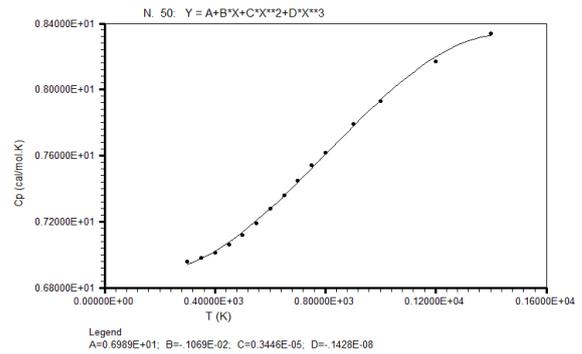


Figura 32 - Ajuste dos parâmetros de Cp para o Monóxido de Carbono

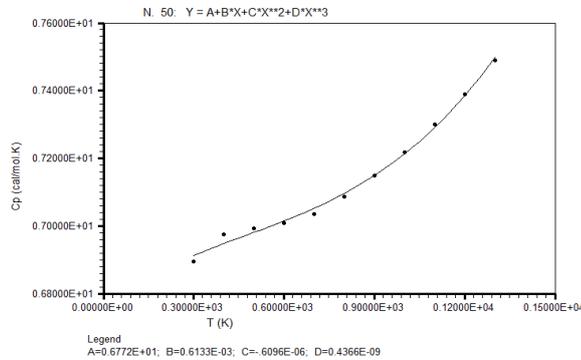


Figura 33 - Ajuste dos parâmetros de Cp para o hidrogênio

Os ajustes geraram os valores dos parâmetros e valor do coeficiente de determinação (R^2). Esses resultados estão mostrados na Tabela 9:

Tabela 9 - Parâmetros ajustados de Cp e valores dos coeficientes de determinação segundo o modelo $Y=Cpa+Cpb.X+Cpc.X^2+Cpd.X^3$.

| SUBSTÂNCIA | Cpa | Cpb | Cpc | Cpd | R ² |
|---------------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|
| Ácido Acético | $2,60.10^{-1}$ | $5,90.10^{-2}$ | $-3,26.10^{-5}$ | $6,57.10^{-9}$ | 0,9999959 |
| Fenol | -6,91 | $1,33.10^{-1}$ | $-9,80.10^{-5}$ | $2,74.10^{-8}$ | 0,9999043 |
| Acetato de Metila | 3,90 | $5,88.10^{-2}$ | $-1,25.10^{-5}$ | $-6,74.10^{-9}$ | 0,9997477 |
| Água | 7,69 | $2,23.10^{-4}$ | $3,00.10^{-6}$ | $-1,05.10^{-9}$ | 0,9999515 |
| Oxigênio | 6,28 | $2,38.10^{-3}$ | $1,75.10^{-7}$ | $-4,93.10^{-10}$ | 0,9989178 |
| Metano | 4,58 | $1,17.10^{-2}$ | $4,79.10^{-6}$ | $-3,62.10^{-9}$ | 0,9997968 |
| Gás Carbônico | 5,01 | $1,60.10^{-2}$ | $-1,09.10^{-5}$ | $2,84.10^{-9}$ | 0,9999263 |
| Monóxido de Carbono | 6,99 | $-1,07.10^{-3}$ | $3,45.10^{-6}$ | $-1,43.10^{-9}$ | 0,9988167 |
| Hidrogênio | 6,77 | $6,13.10^{-4}$ | $-6,10.10^{-7}$ | $4,37.10^{-10}$ | 0,9947643 |