



GUSTAVO FURTADO BEZERRA DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE
GLICEROL EM SCWG UTILIZANDO ABORDAGEM
TERMODINÂMICA**

GUSTAVO FURTADO BEZERRA DE SOUSA

**OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE
GLICEROL EM SCWG UTILIZANDO ABORDAGEM
TERMODINÂMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Daltro Carlos de Freitas

São Luís
2022

Sousa, Gustavo Furtado Bezerra de.

Otimização do processo de gaseificação de glicerol em scwg utilizando abordagem termodinâmica / Gustavo Furtado Bezerra de Sousa. - 2022.

45 p.

Orientador(a): Antonio Daltro Carlos de Freitas.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Glicerol. 2. Hidrogênio. 3. Otimização. 4. SCWG.
I. Freitas, Antonio Daltro Carlos de. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS DALTRO FREITAS
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JUNIOR
DEEQ/CCET/UFMA

Profª. Dra. ANNAMARIA DÓRIA SOUZA VIDOTTI
DEEQ/CCET/UFMA

20 de Janeiro de 2022

Dedico este trabalho aos meus avós, que estiveram presentes comigo por um curto período, porém tempos inesquecíveis.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo e em primeiro lugar agradeço a Deus, razão de tudo e de todos nós.

À minha família, em especial meus pais e meu irmão Carlos José, pelo amor, compreensão, confiança, paciência, apoio incondicional e por nunca me deixar fraquejar em momentos difíceis.

Aos meus amigos Maurício Franco, Daniel Santana, Bruno Leonardo e Zeca que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, sendo fonte contínua de apoio e incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Antonio Daltro Carlos de Freitas, pelas oportunidades ofertadas a mim, incentivo, orientação, auxílio, paciência e simpatia.

Ao meu amigo Julles Mitoura dos Santos Junior, pelo auxílio na elaboração do trabalho.

A todos os professores que ministram aulas, no curso de engenharia química, as quais participei, pelo incentivo e a convicção de um trabalho, que não só ajuda a formar toda uma geração, mais que também cumpre seu papel, sendo um mestre e amigo.

*“Direi do Senhor: Ele é o meu Deus, o meu refúgio,
a minha fortaleza, e nele confiarei.”*

Salmos 91:2

SOUSA, B. F. G. **Otimização do processo de gaseificação de glicerol em SCWG utilizando uma abordagem termodinâmica**. 2021. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

Sendo um subproduto da formação do biodiesel, o glicerol mostra um promissor potencial para inovação. Dentro das inúmeras áreas de aplicação, e diferentes métodos para o seu tratamento, algumas alternativas para utilização deste subproduto são os métodos de reforma. O presente trabalho aborda, mais especificamente, a reação de gaseificação em água supercrítica (*Supercritical Water Gasification, SCWG*) visando a geração de hidrogênio (H_2), para isso, o comportamento termodinâmico dessa reação foi avaliado usando rotinas de otimização. Os resultados para a SCWG do glicerol na condição de equilíbrio, foram obtidos utilizando os métodos de minimização da energia de Gibbs para sistemas isotérmicos, e maximização da entropia para sistemas adiabáticos. Os modelos termodinâmicos foram resolvidos utilizando o *software* GAMS 23.9.5 em combinação com o solver CONOPT3. Para avaliar a influência das respostas e seus efeitos sobre a produção de H_2 , um design experimental (DOE), com base em um planejamento do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR) de 2^3 , com um número de moles de água na alimentação fixado em 5 moles para todas as simulações, para isso foi utilizado o *software* STATISTICA STATSOFT®. Como resultado das simulações, as composições finais da fase gasosa e o comportamento térmico para as condições operacionais da reação foram obtidos. A reação foi caracterizada pela formação de hidrogênio, com os limites de temperatura entre 586,64 e 1259 K, pressões na faixa de 216,36 a 283,64 bar e a razão molar de glicerol pela razão molar da água variando de 0,032 a 0,368 na alimentação, de acordo com o planejamento DCCR. Uma formação de hidrogênio significativa, foi observada para condições isotérmicas de operação, os resultados obtidos para os sistemas adiabáticos indicaram que o SCWG do glicerol é por natureza uma reação endotérmica. Para ambos os resultados, o efeito da pressão sobre a formação de hidrogênio não foi estatisticamente significativo a 95% de confiança. A formação de hidrogênio é principalmente influenciada pelos efeitos da temperatura e da composição do glicerol, atingindo a formação máxima de hidrogênio à 2,29 moles operando de maneira isotérmica em altas temperaturas, ao redor de 1123 K e altas razões glicerol / água na alimentação (0,368 mol/mol).

Palavras-chave: SCWG, otimização, hidrogênio, glicerol

SOUSA, G. F. **Optimization of glycerol gasification process in supercritical water using thermodynamic approach.** 2021. 45 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

ABSTRACT

As a by-product of biodiesel formation, glycerol shows promising potential for innovation. Within the application areas and different methods for its treatment, some alternatives to using this by-product are the reforming methods. This research utilized a more specifically Supercritical Water Gasification (SCWG) approach for aiming a hydrogen generation (H_2), for this, the thermodynamic behavior has been evaluated using optimization routines for this reaction. The reactions result for SCWG of glycerol in equilibrium condition were obtained using the methods of Gibbs energy minimization for isotherms systems and entropy maximization for adiabatic systems. The thermodynamic approach had its models solved using the GAMS 23.9.5 software in combination with the CONOPT3 solver. To assess the influence of responses and their effects on H_2 production, through the design of experiments (DOE), based on a central composition rotatable design (CCRD) of 23, with a number of water mols in the feed set at 5 mols for all simulations, for this, was used the STATISTICA STATSOFT® software. As a result of the simulations, the gaseous phase final compositions and thermal behavior, for operational conditions of the reactions were obtained. The reaction was characterized by the formation of hydrogen, with temperature limits between 586.64 and 1259 K, pressures in the range of 216.36 to 283.64 bar, and the molar ratio of glycerol/water in the feed ranging from 0.032 to 0.368, according to the experimental design CCRD. An expressive hydrogen formation was observed for isotherm operational conditions, the results obtained for adiabatic systems showed that the SCWG of glycerol is by nature an endothermic reaction. For both results, the effect of pressure on hydrogen formation was not statistically significant with a reliability of 95%. The Hydrogen formation is mainly influenced by the effects of temperature and glycerol composition, reaching maximum hydrogen formation at 2.29 mols, operating in an isothermal manner at high temperatures about 1123 K and high glycerol/water ratios feed of (0.368 mol/mol).

Keywords: SCWG, optimization, hydrogen, glycerol

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{mi}	número de átomos do elemento m no componente i
B	segundo coeficiente de virial
Cp_i	capacidade calorífica do componente i
G	energia livre de Gibbs para o sistema
$\partial \bar{H}_i^g$	entalpia molar parcial componente i em fase gasosa
\bar{H}_j^k	entalpia molar parcial componente j em fase k
H_j^0	entalpia molar parcial de entrada do componente j
H	entalpia molar total
NC	número de componentes
NF	número de Fases
n_i^g	número de moles do componente i em fase gasosa
n_i^l	número de moles do componente i em fase líquida
n_i^s	número de moles do componente i em fase sólida
n_j^k	número de moles do componente j em fase k
n_i^0	número de moles de entrada do componente i
P	pressão
R	constante universal dos gases
S	entropia global do sistema
\bar{S}_j^k	entropia molar parcial do componente j na fase k
T	temperatura
y_i	fração molar do componente i em fase gasosa
$\hat{\phi}$	coeficiente de fugacidade do componente i em fase gasosa
μ_i^0	potencial químico do componente i puro
μ_i^g	potencial químico do componente i em fase gasosa
μ_i^l	potencial químico do componente i em fase líquida
μ_i^s	potencial químico do componente i em fase sólida

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iii
	AGRADECIMENTOS.....	iv
	EPÍGRAFE.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	SUMÁRIO.....	viii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	02
2.1	Objetivos gerais.....	02
2.2	Objetivos específicos.....	03
3	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	03
3.1	Fontes de biomassa.....	03
3.1.1	Recursos de primeira e segunda geração.....	03
3.1.2	Glicerol como fonte de biomassa.....	04
3.2	Tecnologia e inovações para o aproveitamento de glicerol.....	05
3.2.1	Papel do hidrogênio.....	06
3.3	Produção de hidrogênio através de glicerol.....	07
3.3.1	<i>Water-Gas shift</i>	08
3.3.2	<i>Steam reform</i>	08
3.3.3	<i>Partial oxidation</i>	09
3.3.4	<i>Autothermal reform</i>	09
3.3.5	<i>Aqueous phase reform</i>	10
3.3.6	Supercritical water gasification.....	11
3.4	Análise termoquímica de gasificação de biomassa.....	12
3.4.1	Estudo do equilíbrio termodinâmico.....	12
4	METODOLOGIA.....	14
4.1	Local da pesquisa.....	14
4.2	Softwares utilizados.....	15
4.4	Análises, métodos e procedimentos experimentais.....	18
4.5	Análises estatísticas.....	18

5	RESULTADOS.....	20
6	CONCLUSÃO.....	26
	REFERÊNCIAS.....	27

1 INTRODUÇÃO

O consumo de combustíveis fósseis, somado a uma alta demanda energética, enalteceu debates para o desenvolvimento de soluções, ecologicamente corretas, visando a geração de energia. A natureza finita das fontes energéticas contemporâneas, associado ao seu custo exorbitante, como por exemplo o petróleo, traz consigo um obstáculo social e financeiro, além de adversidades atreladas a poluição ambiental. Por outro lado, também é possível destacar que devido ao contínuo crescimento industrial e econômico, é indispensável a busca por fontes de energia mais eficientes e ecológicas (RODRIGUES; BORDADO; SANTOS, 2017).

Os biocombustíveis trazem uma vantagem aparente, pois devido à natureza de sua matéria-prima, sendo ela orgânica, é possível o reaproveitamento de resíduos. Vários métodos foram desenvolvidos para a conversão de biomassa em combustíveis sólidos, líquidos e gasosos, como rotas de conversão bioquímica e termoquímica (MATTHEWS et al., 2019).

Métodos termoquímicos tradicionais podem envolver a gaseificação, conversão por meio da reação de síntese Fischer – Tropsch e/ou a síntese de metanol. As técnicas de conversão de biomassa são um ponto alto para pesquisa na área de combustíveis sintéticos, destacando o processo de gaseificação como um dos métodos termoquímicos mais viáveis, valiosos e eficientes para a conversão da biomassa em um produto de alto valor agregado (GUIL-LÓPEZ et al., 2015).

A reação de *Supercritical Water Gasification* (SCWG) é um processo termoquímico que explora as propriedades da água em condição supercrítica, visando principalmente a produção de H₂. Nestas condições a água começa a agir como um solvente não polar, devido ao aumento da temperatura, apresentando uma redução de densidade, e provocando uma diminuição na sua constante dielétrica (WILLIAMS et al., 2002).

Esta técnica possui um interesse crescente, devido a sua alta eficiência na produção de H₂, sem a necessidade de uma secagem prévia da biomassa empregada, em comparação com outros métodos de reforma, como por exemplo a reação de reforma a vapor (*Steam Reform*, SR). Desta forma, é possível trabalhar com materiais mais úmidos, favorecendo a reação de *water-gas shift*, e elevando a geração de H₂ ao longo do processo (MONTEIRO et al., 2018).

A SCWG para converter fontes renováveis, como glicerol, em gás rico em hidrogênio, é possível por meio de uma série complexa de reações químicas, esse sistema de reações ainda não está completamente elucidado. O glicerol é obtido como principal subproduto da cadeia produtiva de biodiesel, e encontrar novos usos para o mesmo é muito importante para garantir

a sustentabilidade da produção global de biodiesel. Caso contrário, o glicerol pode se tornar um obstáculo para o aumento da escala de produção do biodiesel, chegando a ameaçar os ganhos da utilização dos combustíveis renováveis como substituto para os combustíveis fósseis (CHILAKAMARRY, 2021).

O glicerol é obtido pela reação de transesterificação de óleos vegetais e metanol, cerca de 10% da massa do produto formado é glicerol bruto. A valorização desta molécula pode ter efeitos positivos na sustentabilidade global e economia das indústrias do biodiesel, tornando o custo do combustível bastante competitivo (CANILLA et al., 2021).

Este tipo de resíduo, geralmente é destinado à produção de glicerina bruta. Como não existe uma norma para o controle e descarte de tal material, o gerenciamento de efluentes industriais fica por responsabilidade das Secretarias Estaduais de Meio Ambiente. É possível destacar, que esse problema também está diretamente ligado a saúde pública, pois o glicerol desidratado pode dar origem a acroleína, uma molécula com caráter cancerígeno (ZHANG et al., 2018).

Ao iniciar o capítulo de resultado, o formato do presente trabalho foi de artigo científico, abaixo está o artigo publicado, *Optimization of glycerol gasification process in supercritical water using thermodynamic approach*, na revista *Chemical Engineering Transactions*, volume 86, páginas 847-852, DOI: <https://doi.org/10.3303/CET2186142>.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo analisar as condições que potencializam a formação de hidrogênio usando a metodologia de superfície de resposta em combinação com técnicas de otimização, por meio de parâmetros como a temperatura, pressão e composição de biomassa na alimentação. Utilizando-se de uma abordagem não estequiométrica, foi calculado a minimização de energia de Gibbs para reações em condição de equilíbrio, em sistemas isotérmicos, e para sistemas adiabáticos o método de maximização de entropia.

2.1 Objetivo geral

Determinar a máxima gaseificação ao longo da reação de SCWG do glicerol visando a produção de hidrogênio, comparando as metodologias termodinâmicas de minimização da energia de Gibbs e a maximização da entropia, avaliando seus efeitos sobre as condições de

equilíbrio do sistema e seu comportamento termodinâmico.

2.1 Objetivos específicos

- Implementar a modelagem do sistema termodinâmico aplicando a minimização da energia de Gibbs global do sistema e maximização da entropia, em simulações, para caracterizar termodinamicamente a reação reforma do glicerol por meio de SCWG;
- Avaliar através de um DCCR 2³ para estudar os efeitos das variáveis operacionais sobre a produção de H₂ ao longo da SCWG do glicerol, visando melhores condições para a produção de hidrogênio, caracterizando o comportamento termodinâmico da reação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fontes de produção de biomassa

Diferentes métodos de abordagem para a redução e aproveitamento de produtos vistos como sobras em processos industriais, são apresentados ao longo dos últimos anos com o objetivo de aprofundar, e adiantar metas estabelecidas para o andamento e criação de uma “bioeconomia”. O princípio da ‘valorização integrada’ pode apresentar rotas viáveis para a exploração de biomassa, primeiro dando prioridade para o setor alimentício, logo em seguida, para fabricação de produtos com alto valor agregado, e por fim, como uma fonte bioenergética, de acordo com o Comitê europeu (2012).

3.1.1 RECURSOS DE PRIMEIRA E SEGUNDA GERAÇÃO

Em geral, as fontes de primeira geração são produzidas a partir de safras alimentares, em outras palavras, produtos destinados ao consumo humano, visto que, possuem altas fontes de amido e açúcar. As matérias-primas incluem cevada, mandioca, milho, batata, trigo e safras que contêm sacarose, como cana-de-açúcar. Todavia, milho e cana-de-açúcar não podem ser levados em consideração para atender às necessidades mundiais de energia, uma vez que ambos são alimentos básicos em muitas partes do mundo. Isso levou a identificar e utilizar insumos que não apresentem o conflito alimento versus combustível (CHOWDHURY; LOGANATHAN, 2019).

A utilização de biocombustível de segunda geração, é uma prioridade a ser tratada quando se considera a conduta de uso inteligente de biomassa, por meio de seu valor energético. Os biocombustíveis de segunda geração usam fontes não alimentares como matéria-prima, normalmente biomassa de resíduos industriais. Tem-se o exemplo da lignocelulose, como uma fonte de carbono sustentável disponível em várias fábricas, esses materiais são relativamente baratos e prontamente disponíveis, especialmente considerando a realidade do Brasil. A biomassa vegetal pode ser obtida a partir de resíduos agrícolas, resíduos de construção e rejeitos de áreas habitacionais. Exemplos de resíduos agrícolas incluem palha de cereais e o bagaço da cana-de-açúcar (BOBOESCU et al., 2019).

Também é possível destacar o óleo vegetal como uma das matérias-primas renováveis mais utilizadas, e seu uso abrange desde o setor alimentício à produção de produtos químicos e biocombustíveis. Este insumo em seu estado bruto é extraído de sementes oleaginosas, como soja, girassol e safras não destinadas a alimentação como o algodão, para depois passar por diferentes tipos de tratamento, sendo eles, polimerização, hidrólise, saponificação e transesterificação (MING-HSUN; BRUCE; DIENVIJAY, 2019).

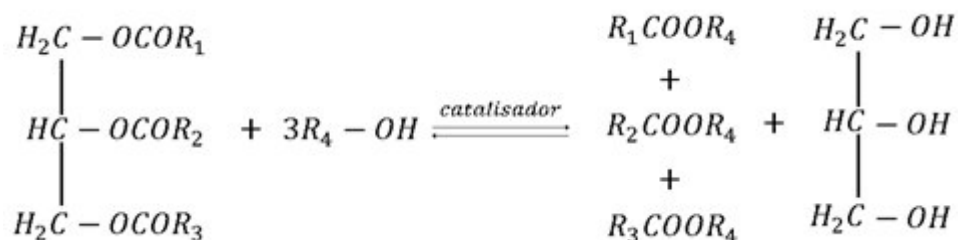
A adoção de combustíveis derivados de óleos e gorduras estimulam o desenvolvimento socioeconômico do Brasil, com a geração de empregos e oportunidades de mercado para o pequeno agricultor, como também, proporciona uma substituição gradual do uso de derivados de petróleo (RAMOS et al., 2017).

3.1.2 GLICEROL COMO FONTE DE BIOMASSA

Existe uma necessidade inerente para o aproveitamento de biomateriais como forma de assegurar, não só uma cadeia de produção mais sustentável, como também uma possível mudança no modelo padrão do uso de combustíveis fósseis. Com tudo, apesar da crescente inovação, os custos para as aplicações de tais estudos, na maioria das vezes, acaba por ser imprescindível por falta de parâmetros de otimização e tecnologias que apresentem resultados satisfatórios, e financeiramente viáveis (HASSAN; WILLIAMS; JAISWAL, 2018).

Um exemplo está presente nas etapas de obtenção do biodiesel. O produto está sendo formado por meio da reação de transesterificação do óleo vegetal, e o subproduto do processo é glicerol bruto (GB). Para cada 100 kg de produção de biodiesel, existe a produção de 10 kg de GB (SIWAL et al., 2021). Logo, é possível perceber que com o aumento da produção de biodiesel há um crescimento proporcional na formação de GB.

Figura 1 - Reação de transesterificação.



Portanto, é razoável a busca por processos eficientes para o tratamento de rejeitos da produção do biodiesel. Diversos meios de utilizar-se o montante em excesso já foram adotados, como seu uso na área de alimentos, com a produção de antioxidantes, pela indústria química utilizando o excedente para a produção de papel e detergente, na indústria farmacêutica para a criação de soluções de regulação da concentração osmótica no sangue, sendo a última a que apresenta tradicionalmente um maior número de aplicações.

Em seu estado puro, o glicerol é solúvel em água, possui uma coloração clara, beirando o incolor, inodoro, viscoso, sem toxicidade, tem capacidade de absorver água e possui um alto ponto de ebulição. A alteração do mesmo em um produto com mais valor é feita, partindo da premissa que em seu estado bruto, tem cerca de 70 - 80% de glicerol, misturado com água, ácidos graxos, sais dissolvidos e etc. Existem diferentes meios para tratar-se esse subproduto da fabricação de biodiesel, como a destilação, acidificação, adsorção e centrifugação (CHOZHAVENDHAN et al., 2018), como também a hidrogenólise para formação de propeno ou oxidando e obtendo ácido glicérico (MOTA; PINTO; LIMA, 2017).

O Brasil possui um crescente consumo de etanol, como também de produção de biocombustíveis. Porém, quando levamos em consideração o número de patentes envolvendo aplicações para glicerol, ele mostra-se inexpressivo quando comparado com outros países (MONTEIRO et al., 2018).

3.2 Tecnologias e inovações para o aproveitamento do glicerol

Na área de biotecnologia o glicerol chama atenção, pois devido ao excesso proveniente da indústria de biodiesel, o preço de substratos caiu drasticamente com o passar dos anos, assim a substância passou a ser uma alternativa atrativa, para conversão do mesmo em produtos de valor agregado, utilizando-se de bactérias, como as da espécie *Pseudomonas sp.* (CASTRO; PABLO; NIKEL, 2019).

Kumar et al. (2020), através de lodo e GB, produziu um polímero por meio de substâncias extracelulares (ESP). Empregando materiais normalmente vistos como resíduos, em meios de cultura para as bactérias, observou em seus resultados uma ligeira redução de custos, quando comparado com modelo padrão normalmente aplicado na lixiviação. Desta maneira, é possível ter expectativas para novas oportunidades econômicas, com a criação de novos materiais procedentes de microrganismos, a partir de biomassa de segunda geração.

3.2.1 PAPEL DO HIDROGÊNIO

A reutilização dos restos industriais, podem abranger diferentes tipos de segmentos do setor industrial, sendo um deles o energético. Os biocombustíveis são substâncias produzidas a partir da biomassa para atender às necessidades de energia, embora seja possível comercializar alguns dos processos existentes, tem surgido um esforço contínuo para produzir biocombustíveis avançados com maior eficiência, incluindo combustíveis líquidos e gasosos, como o hidrogênio.

O hidrogênio detém uma excelente capacidade de queimar, e seu subproduto resultante, sendo ele a água, é ecologicamente seguro. As extensas aplicações do mesmo podem variar entre a indústria para a produção de amônia e metanol, e no processamento de petróleo (SAZALI, 2020).

Veículos operados a hidrogênio têm a capacidade de minimizar a dependência de combustível fóssil, bem como reduzir emissões de gases poluentes (SALVI; SUBRAMANIAN, 2015). Sua aplicação na indústria automotiva como fonte de combustível para carros é considerada para ser suave, pois oferece três vezes mais eficiência em termos de energia sem emissões poluentes (KAMAL; AL-GHAMDI; KOC, 2019).

Atualmente, a produção de hidrogênio é feita de maneira majoritária a partir do gás natural, devido ao baixo custo envolvido pelo aproveitamento de uma infraestrutura já existente, com rotas de distribuição e deslocamento já disponíveis. Porém, como consequência desse tipo de mecanismo, a sua geração está associada a um aumento na emissão de gases de efeito estufa (MIRHASHEMI; SADRNI, 2020).

Com tudo, seu benefício pode ser encontrado tanto para gerar eletricidade, em turbinas a gás ou em células de combustível, e sua mistura com monóxido de carbono é considerada um intermediário bastante útil, denominado *Syngas*. Onde o mesmo é precursor de muitos combustíveis e produtos químicos importantes, no qual por meio da Síntese Fischer-Tropsch, é

plausível adquirir substâncias como metanol e hidrocarbonetos líquidos (NDA-UMAR et al., 2018).

3.3 Produção de hidrogênio através do glicerol

Partindo dessa premissa, encontrar maneiras de expandir a capacidade atual para de produção do hidrogênio, de preferência de maneira sustentável, é o rumo natural para os eventos atuais, visto que a demanda para o gás irá aumentar com o passar dos anos.

Isto posto, métodos como os de reforma, ganharam uma aceitação por pesquisadores e indústrias tendo em vista sua eficiência. Os métodos de reforma incluem *Steam Reforming* (SR), *Partial Oxidation* (PO), *Autothermal Reforming* (AR), *Aqueous Phase Reforming* (APR) e *Supercritical Water Gasification* (SCWG) (SCHWENGBER et al., 2016).

Geralmente um catalisador é necessário para a reforma do glicerol, entre eles, os catalisadores à base de Ni são os mais comumente usados. A deposição de carbono na superfície do catalisador resultará em várias reações de produtos indesejáveis que afetam a pureza do objetivo da reforma. A ocorrência de tais imprevistos, pode surgir devido à decomposição de CO ou CH₄ e reações com CO₂ ou CO (ADHIKAR et al., 2007). As principais reações dos processos de reforma do glicerol estão presentes na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais reações do processo de reforma do glicerol.

Tipo de reação	$\Delta H^{\circ}298k$ (kJ.mol ⁻¹)	Nomenclatura
$C_3H_8O_3 + 3H_2O \leftrightarrow 3CO_2 + 7H_2$	+128	Reação Global (1)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	<i>Water-gas Shift</i> (2)
$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-206	Metanação (3)
$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165	Metanação (4)
$H_2 + CO \leftrightarrow C + H_2O$	-131	Formação de Coke (5)
$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C$	+75	Formação de Coke (6)
$2CO \leftrightarrow CO_2 + C$	-172	Formação de Coke (7)
$C_3H_8O_3 + 0.5O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 4H_2$	-32	Oxidação do Glicerol (8)
$C_3H_8O_3 + O_2 \leftrightarrow CO + 2CO_2 + 4H_2$	-315	Oxidação do Glicerol (9)
$C_3H_8O_3 + 1.5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2$	-598	Oxidação do Glicerol (10)
$C_3H_8O_3 + 3.5O_2 \leftrightarrow 3CO_2 + 4H_2O$	-1565	Oxidação do Glicerol (11)
$C_3H_8O_3 \leftrightarrow 3CO + 4H_2$	+250	Decomposição do Glicerol (12)

Fonte dos dados: SCHWENGBER et al. (2016)

3.3.1 *WATER-GAS SHIFT (WGS)*

A reação de WGS é uma reação importante e comumente empregada na indústria. O hidrogênio é produzido a partir de água ou vapor, enquanto o monóxido de carbono é convertido em dióxido de carbono.

A equação (2), na Tabela 1, indica que a reação química é reversível e exotérmica. O WGS será acionado quando o monóxido de carbono e o vapor coexistirem em um sistema, e a energia de ativação é superada. O comportamento da dinâmica do WGS está altamente relacionado à temperatura e é uma reação de equilíbrio limitado, onde há remoção contínua de produtos (CHEN W.; CHEN C., 2020).

Portanto, uma compreensão das características termodinâmicas da reação química é importante para o projeto de um reator e seu funcionamento. Na prática, catalisadores são essenciais no WGS para aplicações comerciais na indústria atualmente (MI, 2017).

3.3.2 *STEAM REFORMING (SR)*

Hoje em dia, o SR de hidrocarbonetos, o craqueamento e a eletrólise da água são as principais rotas de produção do gás H_2 . O SR é um dos métodos comumente usados pela indústria química para produzir hidrogênio a partir do gás natural, e também é uma alternativa promissora para o glicerol, principalmente por não exigir muitas mudanças nas etapas industriais existentes, para a produção do gás desejado (LIU; CHEN; WANG, 2019).

Neste processo, o glicerol reage com vapor de água na presença de um catalisador, produzindo principalmente H_2 e CO_2 , como mostra a Eq. (1). Esta reação ocorre, em um reator de leito fixo, geralmente a partir 575,15 K ou acima, a uma pressão atmosférica, podendo variar dependendo do catalisador utilizado, também pela proporção de água e biomassa na alimentação (MACEDO; SORIA; MADEIRA, 2021).

Aproveitando-se deste preceito, é possível obter no produto final cerca de 70% de H_2 , como também uma concentração de CO_2 alcançando valores de 20 % ou acima, o que acaba limitando o uso do produto gerado. Veiga et al. (2020) aplicou o catalisador Ni–La–Zr, e o produto sintetizado passou de 80%, a uma temperatura de 923,15 K e pressão de 1 atm, partindo do glicerol como biomassa.

Além disso, o SR também apresenta problemas de alto consumo de energia, um complicado processo de separação de seus produtos, tudo isso somado a um alto custo de

operação. Pesquisadores propuseram *Sorption-Enhanced-Steam-Reforming* (SESR) como um novo método para a produção de hidrogênio que foca na remoção de CO₂ ainda na mistura. Essa retirada de CO₂ contribui para uma mudança no equilíbrio termodinâmico da reação, favorecendo a produção de um fluxo de H₂, assim alcançando maiores rendimentos e valores de pureza (GIULIANO et al., 2017).

3.3.3 *PARTIAL OXIDATION (PO)*

PO é um processo exotérmico, cuja eficiência depende diretamente do controle da quantidade de oxigênio que entra na mistura. Como a reação resulta em grandes quantidades de energia, altas temperaturas são esperadas, chegando próximo a 1273,15 K. Por envolver o rápido consumo de oxigênio em altas temperaturas, é de se esperar um número expressivo de reações paralelas, sendo uma delas, a combustão completa do glicerol, expressa pela Eq. (11) (YANG et al., 2011).

Como resultado, uma vez que a reação é iniciada, não há a necessidade de calor externo para conduzir as reações em PO. Esta reação pode ser conduzida com ou sem catalisadores, e a produção de gás de síntese é favorecida porque, a seletividade do monóxido de carbono é maior no processo de PO, quando comparado com o SR. Embora o PO apresente requisitos mais baixos para o consumo de energia, geralmente opera a temperaturas muito altas em processos não catalíticos (WANG, 2010).

Na última década, alguns estudos analisaram a PO catalítico promovido por diferentes catalisadores metálicos. Catalisadores à base de Ni, Pt e Rh são os mais comumente usados na reação de PO. Foi observado que na PO catalítico, altas conversões são alcançadas, e composições de equilíbrio são observadas em temperaturas acima 1073,15 K (MOREIRA et al., 2019).

3.3.5 *AUTOTHERMAL REFORMING (ATR)*

O ATR é uma combinação de SR Eq. (1) e PO Eq. (8-11), e assim como a PO, não requer um fornecimento de calor adicional, uma vez que a reação é iniciada. Este processo é considerado promissor no gerenciamento de temperatura, e pode ser caracterizado por sua autossuficiência energética, destacando o SR como uma reação endotérmica e PO uma exotérmica. Assim, o próprio reator fornece a quantidade de calor necessário na reação. A

adição de oxigênio no processo aumenta produção de hidrogênio na fase inicial, favorecendo a reforma do glicerol (GHANI; TORABI; IBRAHIM, 2018).

O oxigênio fornece o calor necessário através da reação de oxidação. Os coeficientes estequiométricos na ATR são diferentes daqueles da PO devido à inclusão de vapor d'água na combustão do processo, que aumenta a produção de hidrogênio. As principais vantagens esperadas são, alta eficiência e um sistema gerador de hidrogênio mais compacto. Isso torna possível desenvolver pequenas unidades autônomas para um processo em escala diminuta, descentralizada produção principal (AUTHAYANUN et al. 2010).

Hajjaji, Baccar e Pons (2014), mostraram em sua pesquisa, que em altas temperaturas, grandes quantidades de água vapor e pequenas quantidades de oxigênio são viáveis para este processo. Uma temperatura de 900 ° C, e as proporções de biomassa e oxigênio, com valores de 0,35, fornecem melhores resultados na produção de hidrogênio. A oxidação parcial autotérmica do glicerol também é um atrativo método para produzir gás de síntese, porque o glicerol viscoso com um alto ponto de ebulição pode ser convertido em gás de síntese em um sistema adiabático, resultando em maior produção de H₂.

3.3.5 AQUEOUS PHASE REFORMING (APR)

A APR é geralmente realizada em temperaturas moderadas (500K) e pressões um pouco acima da saturação do líquido, operando em um fluxo contínuo, transformando glicerol em fase aquosa sem uma vaporização prévia. Primeiro, o glicerol é decomposto na Eq. (1), e logo após, pode ser convertido em dióxido de carbono e hidrogênio pela reação de deslocamento *Water-gas shift* Eq. (2) (XIE; BODENSCHATZ; GETMAN, 2018).

Pelo rompimento das ligações entre carbono e hidrogênio (C-H), há a formação dos produtos desejáveis, sendo eles H₂ e CO₂. Outro produto sintetizado por essa separação é o monóxido de carbono, que pode sofrer reações como a hidrogenação, levando à formação de alcanos.

As inúmeras vantagens oferecidas pela APR sobre a SR, sendo elas, baixas temperaturas de operação e a alta densidade do fluido, reduzindo o custo dos reatores, maior eficiência de recuperação de calor, porque a APR não requer um sistema de alimentação por meio de vapor. Uma das desvantagens do APR em comparação com a SR é sua menor seletividade de hidrogênio, devido à baixas temperaturas, que permite a formação de alcanos (BASTAN; KAZEMEINI; LARIMI, 2017).

O grande desafio no desenvolvimento de catalisadores para o APR é garantir seletividade para a produção de H₂ e não para CH₄. Uma alternativa interessante pode ser o uso de catalisadores biometálicos, como Pt – Ni e Cu – Ni (LARIMI; KHORASHEH, 2019).

3.3.6 SUPERCRITICAL WATE GASIFICATION (SCWG)

A reação SCWG ocorre em uma fase aquosa sob condições de temperatura e pressão que excedem o ponto crítico da água, sendo respectivamente 674,15 K e 21,9 bar. Água supercrítica tem características únicas no que diz respeito à sua densidade, constante dielétrica, viscosidade e difusividade (YAN et al., 2016).

Nos últimos anos, o SCWG atraiu um interesse crescente devido a sua alta eficiência e seletividade na produção de H₂ (GADO et al., 2020). Além disso, o hidrogênio é produzido sob alta pressão, logo, pode ser armazenado em cilindros, exigindo menos energia para sua compressão, desta forma, mantendo um aproveitamento de espaço nas instalações e economia de tempo (FARZANEH, 2019).

Em geral, acredita-se que o produto iônico e constante dielétrico da água, abaixo de seu ponto crítico, são os principais fatores que controlam as reações de hidrólise de materiais orgânicos (WILLIAMS et al., 2002). Uma vantagem da SCWG é que não requer processo de secagem anterior, para a transformação de biomassa, onde para outros processos termoquímicos é necessário.

Para Guo et al. 2012 a gaseificação é favorecida por temperaturas mais altas, longos tempos de residência e menor concentração de glicerol. Seus experimentos foram conduzidos em um reator tubular de fluxo contínuo a 718,15- 873,15 K, e 2500 MPa, com um tempo de residência (3.9 - 9.0 s), com diferentes catalisadores alcalinos (NaOH, Na₂CO₃, KOH e K₂CO₃). Os catalisadores alcalinos aumentaram a reação de deslocamento *water-gas shift*, sendo o NaOH o mais ativo.

A desvantagem do processo de SCWR, de acordo com uma revisão de estudos realizados por Gou et al. 2012, é que altos rendimentos de hidrogênio são obtidos com temperaturas de reação acima de 600 ° C, enquanto temperaturas abaixo de 450 ° C favorecem a formação de metano. Desta forma, a necessidade de altas temperaturas e pressões podem tornam o processo pouco atraente.

3.4 Análise termoquímica de gasificação de biomassa

Modelos de equilíbrio são amplamente utilizados para a análise de sistemas térmicos na área de engenharia, especialmente em simulações de processos químicos. São importantes para prever os limites termodinâmicos de reações químicas que descrevem a gaseificação. Em outras palavras, esses modelos permitem estudos de viabilidade preliminares antes de qualquer tentativa de investigação experimental (VITA et al., 2018).

As condições que conduzem e inibem a formação de carbono podem ser determinadas a partir de uma análise termodinâmica. O objetivo é prever as circunstâncias para valores máximos de rendimento de gás hidrogênio em condições de equilíbrio, e parâmetros de aquecimento para a mistura de gás, no entanto, deve-se notar que a análise termodinâmica não inclui o efeito dos catalisadores (CARAPELLUCCI; GIORDANO, 2020).

A reforma do glicerol para produção de hidrogênio envolve reações complexa, como resultado, vários subprodutos intermediários, podem afetar a pureza final do hidrogênio produzido. Além disso, o rendimento do hidrogênio depende dos parâmetros do processo como pressão do sistema, temperatura e a razão atrelada a corrente de alimentação (HARSELI, 2019).

O primeiro passo para compreender os efeitos dos parâmetros mencionados é uma análise termodinâmica completa. A partir deste estudo, as condições ideais de reação para maximizar a transformação de vapor do glicerol em rendimento de hidrogênio e minimizar produtos indesejáveis (WILLIAMS et al., 2002).

3.4.1 ESTUDO DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Para Rao e Wiley (2009) com a otimização é possível obter melhores resultados em condições preestabelecidas, sendo seu objetivo final minimizar o esforço necessário ou maximizar o benefício desejado. A estrutura do problema se resume a encontrar os valores das variáveis de otimização, satisfazendo as restrições impostas, e alcançando grandezas que atinjam o mínimo ou o máximo da função objetivo

A análise do equilíbrio termodinâmico em processos de reforma é realizada por um método não estequiométrico. O conceito de minimização de energia livre de Gibbs, afirma que a energia livre de Gibbs é total, quando o sistema para uma reação atinge seu valor mínimo, na condição de equilíbrio.

Kumar et al. (2018) estudou a SR para uma mistura de butanol-etanol-água para a recuperação de H_2 , utilizando-se de minimização da energia livre de Gibbs, e a equação de estado de Peng-Robison (PR), para o cálculo do coeficiente de fugacidade, considerando uma não-idealidade do sistema. Seus resultados mostraram o aumento da produção de H_2 na temperatura de 973 K, e pressão de 1 atm. Porém elevar ainda mais a temperatura, provoca uma ligeira redução na produção de hidrogênio, isso está associado à reação de *reverse water-gas shift*, apresentando um caráter endotérmico. Também é possível destacar, o efeito da elevação da pressão possuindo consequências negativas na produção do gás, para a pesquisa em questão.

Os cálculos da distribuição do produto de equilíbrio termodinâmico podem ser obtidos a partir das equações de estado (EoS), podendo-se utilizar Peng Robinson (PR), RedlichKwong (RK) e Soave Redlich Kwong (SRK), que explicam a não-idealidade associada à operação de alta pressão (Chillewala et al., 2017). Freitas e Guirardello (2014), mostram que o uso da EoS de Virial, além de apresenta dados semelhantes, em comparação as outras equações de estado, também apresenta uma maior simplificação no cálculo do coeficiente de fugacidade.

Freitas e Guirardello (2012), realizaram uma análise termodinâmica com SCWG para produção de H_2 e *syngas*, utilizando a minimização de Gibbs para determinar as composições de equilíbrio e a maximização da entropia apenas para descrever as temperaturas de equilíbrio. A biomassa em questão era a glicose e celulose, e a equação de estado de virial foi utilizada para o cálculo da fugacidade.

Seus resultados apresentaram uma metodologia confiável, transparecendo uma maior relevância da temperatura e concentração de biomassa na alimentação, em relação aos efeitos da pressão. Todavia, o método de maximização da entropia, pode fornecer informações completas sobre o estado de equilíbrio, à pressão e entalpia conhecidas, ou seja, não se limita à determinação da temperatura de equilíbrio (SOUZA et al., 2014).

SOUZA et al. (2014) realizou uma análise termodinâmica baseada na maximização da entropia, para investigar os efeitos da pressão, temperatura e proporção de entrada de vapor/metano, oxigênio/metano, na produção de hidrogênio através de CH_4 em ATR. Os resultados, deram a entender, um favorecimento do processo em pressões mais baixas, com a entrada de vapor e metano. Trabalhando a 1 bar de pressão, temperatura de entrada de 1273,15 K, a produção de hidrogênio foi maximizada de forma adequada com o ajuste da relação O_2 e CH_4 , com uma razão H_2 e CH_4 , para um equilíbrio máximo, na ordem de 3,2.

Xu et al. (2021) realizou uma análise termodinâmica do processo SCWG para tratamento de águas residuais contendo óleo. Foi mencionado um modelo de duas fases não

estequiométrico. O modelo apresentado foi primeiro validado para ver o ajuste em comparação aos dados experimentais. Posteriormente, o modelo foi usado para investigar os efeitos de várias condições operacionais nas composições do produto. Uma alta temperatura e uma baixa concentração de óleo promovem a produção de hidrogênio, em vez da produção de metano. Com base na análise quantitativa uma concentração de óleo menor que 20% e pressões variando de, 230-250 bar, são adequadas para evitar a formação de *char*. Além disso, em tais condições, o processo SCWG é endotérmico.

Segundo Vieira et al. (2019), em sua avaliação termodinâmica em SCWG usando glicerol como biomassa, a metodologia de minimização de energia de Gibbs, considerando um sistema a pressão e temperatura constantes, mostrou-se confiável para previsões termodinâmicas em sistemas a SCWG de glicerol. A influência da pressão sobre a quantidade de hidrogênio produzida foi desprezível, todavia, a temperatura e a quantidade inicial de glicerol tiveram forte influência na formação de hidrogênio durante a SCWG do glicerol. A quantidade máxima de hidrogênio foi obtida há uma temperatura em 1100 K, pressão de 260 atm e 0,2 mol de glicerol na alimentação.

Como o exposto, é possível determinar parâmetros e variáveis operacionais que demonstrem certo respaldo científico, para a otimização de processos de SCWG, ou outros tipos de reforma. Atualmente, esse tipo de pesquisa voltada especificamente para o glicerol possui poucos resultados para se tirar uma conclusão, necessitando de um aprofundamento na obtenção de dados, e testagem de métodos.

4 METODOLOGIA

4.1 LOCAL DA PESQUISA

O estudo foi realizado em São Luís, na Universidade Federal do Maranhão, Campus do Bacanga, mais especificamente no Laboratório de otimização de processos químicos (LOPQ).

4.2 SOFTWARES UTILIZADOS

Os problemas foram desenvolvidos em uma forma não linear de programação, e solucionados no *software* GAMS (*General Algebraic Modeling System*) 23.9.5, por meio do

uso do solver CONOPT3, utilizando o algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), para a obtenção dos dados de simulação dos sistemas de SCWG do glicerol. Como também o uso do *software* STATISTICA STATSOFT®, para os cálculos estatísticos, por um *desing of experiments* (DOE), que consiste em um planejamento, análise, modelagem e otimização de experimentos.

4.3 ANÁLISES, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Os cálculos realizados nos softwares apresentados tiveram como base as propriedades termodinâmicas dos compostos químicos utilizados, apresentadas na Tabela 2 (BROOKE et al., 1996).

Tabela 2 – Propriedades termodinâmicas dos compostos químicos usados na simulação.

Componente	$V_c \left[\frac{m^3}{Kmol} \right]$	$P_c [bar]$	$T_c [K]$	ω
H ₂ O	0.056	220.600	647.300	0.344
C ₃ H ₈ O ₃	0.264	75.000	850.000	0.513
O ₂	0.073	50.400	154.600	0.222
H ₂	0.064	13.000	33.000	0.000
N ₂	0.089	34.000	126.200	0.038
CH ₂ O ₂	0.125	58.100	588.000	0.316
CH ₃ COOH	0.171	57.900	594.500	0.445
CH ₄	0.099	45.800	191.100	0.011
CH ₃ OH	0.118	81.000	512.600	0.565
C ₂ H ₆	0.146	48.700	305.300	0.099
C ₂ H ₆ O	0.167	64.500	513.900	0.649
C ₃ H ₈	0.200	42.500	369.800	0.152
C ₄ H ₁₀	0.255	38.000	425.100	0.200
CO	0.058	64.800	180.000	0.582
CO ₂	0.082	101.500	431.002	0.851

Fonte dos dados: Poling et al. (2001)

A metodologia de mínima energia de Gibbs foi aplicada à temperatura e pressão constante. Minimizar a energia livre de Gibbs (G) do sistema é o objetivo principal da rotina de otimização, minimizando a equação (13), onde μ_i indica o potencial químico da espécie i , e n_i

representa o número de mols do componente i . n_i deve ser encontrado para minimizar o valor global de G .

Existem duas abordagens termodinâmicas para resolver este problema que são os métodos estequiométricos e não-estequiométricos. Neste último, a minimização da energia de Gibbs encontra a composição de equilíbrio para o conjunto assumido a variabilidade do número de mols de todas as espécies consideradas na abordagem termodinâmica (compostos apresentados na Tabela 2). A abordagem não-estequiométrica tem muitas vantagens, tais como: não há a necessidade de definir as reações, não é preciso estimar valores iniciais para a composição de equilíbrio (MOJAVER et al., 2020).

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \mu_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \mu_i^s \quad (13)$$

Para que essa relação apresente relevância física, precisa estar relacionada com duas restrições fundamentais, a primeira se alinha com dois princípios (SMITH; MISSEN, 1982):

- Não-negatividade em relação ao número de moles dos componentes considerados:

$$n_i^g, n_i^l, n_i^s \geq 0 \quad (14)$$

- Conservação de massa, dada por um balanço atômico para os sistemas reativos:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} (n_i^g + n_i^l + n_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0 \quad m = 1, \dots, NE \quad (15)$$

Os valores do potencial químico no estado de referência (μ_i^0) podem ser obtidos em bancos de dados termodinâmicos, já que são dados relacionados com condições previamente estabelecidas, para isso é necessário utilizar as seguintes relações termodinâmicas:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i^g}{\partial T}\right)_p = C_{p_i^g} \quad i=1, \dots, NC \quad (16)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^g}{RT}\right)_p = -\frac{\bar{H}_i^g}{R \cdot T^2} \quad i=1, \dots, NC \quad (17)$$

A nossa abordagem considera apenas a fase gasosa (representando a fase supercrítica) e uma possível fase sólida (representando a possibilidade de formação de carbono sólido ao longo da reação), com base nessa consideração a energia de Gibbs total do sistema pode ser expressa como:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g (\mu_i^0 + RT(\ln P + \ln y_i + \ln \varphi)) \quad (18)$$

A metodologia empregada neste trabalho, foi a utilização da equação Virial, com o coeficiente de fugacidade sendo determinado, pela equação do Virial, através da Eq. (19) para representar a não-idealidade da fase supercrítica. Freitas e Guirardello (2014) apresentam uma comparação entre dados experimentais e previstos usando a equação Virial para glicerol SCWG mostrando boa concordância desse modelo na representação de sistemas reais.

$$\ln \hat{\varphi} = \left[\sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (19)$$

Em condições de pressão e entalpia constantes, o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia do sistema (CASTIER, 2009).

O equilíbrio químico e de fase de um sistema de reação isobárico e isentálpico fechado, com uma dada composição de entrada, podem ser obtidos pela maximização da entropia total do sistema.

$$\max S = \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_j^k \bar{S}_j^k \quad (20)$$

Onde (S) é a entropia total, NC é o número de componentes no sistema, NP é o número de fases, n_j^k é o número de moles de componente na fase k, \bar{S}_j^k é a entropia molar parcial da componente na fase k. A dependência da pressão molar parcial entrópica não é explicitamente considerada na Eq. (20) por que a maximização da entropia é realizada a pressão constante.

As propriedades físicas são frequentemente dadas como funções de composição, pressão e temperatura, aplicando-se geralmente uma condição isobárica para esse tipo de caso. No entanto, para manter a entalpia do sistema constante uma restrição adicional deve ser satisfeita (Eq. 21), além claro, das restrições de não-negatividade do número de mols (Eq. 14) e balanço de átomos (Eq. 15), previamente apresentadas.

$$\sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_j^k \bar{H}_j^k - \sum_{j=1}^{NC} n_j^0 H_j^0 = H \quad (21)$$

Em que \bar{H}_j^k é a entalpia molar parcial de componente j na fase k, H_j^0 é a entalpia molar parcial de entrada de componente j e H é a entalpia molar total de entrada do sistema.

4.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A etapa de análise estatística dos dados simulados foi realizada após a obtenção dos resultados das simulações realizadas no *software* GAMS para a análise termodinâmica do processo, por meio das metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia.

A avaliação estatística dos dados foi realizada no *software* STATISTICA STATSOFT®, por meio do planejamento experimental (DOE), com base em um planejamento composto central rotacional (DCCR) de 2^3 . Os três parâmetros que influenciam a formação de hidrogênio e seus níveis experimentais, foram avaliadas no presente trabalho, com um número de moles de água na alimentação fixado em 5 moles para todas as simulações. Os valores obtidos no DCCR estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores reais e codificados para as variáveis temperatura, pressão e número de moles de alimentação.

Valores Codificados	-1,682	-1,000	0,000	1,000	1,682
Temperatura	586,641	723,000	923,000	1123,000	1259,359
Pressão	216,364	230,000	250,000	270,000	283,636
Nº de mols inicial	0,159	0,500	1,000	1,500	1,841

Fonte dos dados: próprio autor (2021).

5 RESULTADOS

O presente trabalho foi desenvolvido no formato de artigo científico, publicado na revista *Chemical Engineering Transactions* (ISBN 978-88-95608-84-6; ISSN 2283-9216), volume 86 no ano de 2021. Os resultados obtidos são apresentados na versão do artigo publicado na revista (<https://doi.org/10.3303/CET2186142>).



CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS

VOL. 86, 2021

Guest Editors: Sauro Pierucci, Jiří Jaromír Klemeš

Copyright © 2021, AIDIC Servizi S.r.l.

ISBN 978-88-95608-84-6; ISSN 2283-9216



The Italian Association
of Chemical Engineering
Online at www.cetjournal.it

Optimization of glycerol gasification process in supercritical water using thermodynamic approach

Julles Mitoura dos Santos Junior^a, Gustavo Furtado Bezerra de Souza^b, Annamaria Dória Souza Vidotti^b, Antonio Carlos Daltro de Freitas^b, Reginaldo Guirardello^{a*}

^aSchool of Chemical Engineering, University of Campinas (UNICAMP), Av. Albert Einstein 500, 13083-852, Campinas-SP, Brazil

^bChemical Engineering Department, Exact Sciences and Technology Center, Federal University of Maranhão (UFMA), Av. dos Portugueses, 1966, Bacanga, 65080-805, São Luís-MA
guira@feq.unicamp.br7

Glycerol is a byproduct of biodiesel production. An alternative to use of this byproduct is the gasification with supercritical water (SCWG) for hydrogen generation. This work aims to analyze the conditions that enhance the formation of hydrogen using the response surface methodology in combination with optimization techniques. The results of the reaction in the equilibrium condition were obtained using Gibbs energy minimization method for isothermic systems and entropy maximization method for adiabatic systems. The proposed thermodynamic models were solved using GAMS 23.9.5 software in combination with CONOPT3 solver. As a result of the simulations, the final compositions of the gaseous phase and the thermal behavior for the operational conditions of the reaction are presented. The reaction was characterized by the formation of hydrogen, evaluating the temperature between 586.64 and 1259 K, pressures in the range of 216.36 to 283.64 bar and the glycerol / water molar ratio varying from 0.032 to 0.368 in the feeding according to the planning experimental. Higher hydrogen formation was observed for isothermic reaction conditions, indicating that glycerol SCWG was an endothermic reaction, this fact is justified by the results of adiabatic reactors. Hydrogen formation is mainly influenced by the effects of temperature and glycerol composition, reaching the maximum hydrogen formation (2.29 moles) operating in an isothermal manner for high temperatures (1123 K) and high glycerol/water ratios in the feed (0.368). For both results, the pressure pressure on the amount of internal hydrogen was not statistically significant at 95%.

1. Introduction

The conversion of biomass into energy, fuels or chemicals with high added value can be accomplished in a number of ways. Biochemical and thermochemical conversion routes are possible ways to obtain biofuels through the conversion of biomass. The thermochemical routes, such as gasification, pyrolysis and combustion, deal with the conversion of biomass into gases, either directly by burning or using chemicals as intermediates, these are more favorable because they present better efficiency in destroying organic compounds in less reaction time (Lachos-Perez *et al.*, 2015). An alternative route for converting biomass into clean combustible gases is the gasification reaction with supercritical water (SCWG), this process has high levels of hydrogen formation with a high degree of purity and does not require the pre-drying treatment that would be necessary for the conventional gasification process (Freitas and Guirardello, 2014).

The interest in using supercritical water as a reaction medium is in its transport and solubilization properties (Calzavara *et al.*, 2005). Supercritical water has the viscosity of the gas phase and density of the liquid phase, approximately. The increase in temperature provides a decrease in its density, which causes the reduction of its dielectric constant, which causes water to behave similarly to a non-polar solvent, making it a good solvent for organic compounds (Houcinat *et al.*, 2018).

The gasification reaction with supercritical water has the advantage of a high rate of hydrogen formation, an effect resulting from the possibility of operating with biomass sources with a high moisture content. This trend occurs because the addition of water that favors the displacement of the *water gas shift* reaction, thus generating more hydrogen.

Glycerol is a substrate of great potential for application in SCWG, since it is the by-product generated in greater quantity in the production of biodiesel, making up approximately 10% of the volume of biodiesel formed. The amount of this substance that forms as industrial waste is hardly fully utilized in traditional ways such as the production of cosmetics and animal feed (Castello and Fiori, 2011). Through gasification, glycerol can be converted into hydrogen and other by-products.

This work uses the response surface methodology to verify the results of the glycerol SCWG simulations. The equilibrium compositions were obtained with the aid of the GAMS 23.9.5 *software*, using the Gibbs thermodynamic energy minimization and entropy maximization methods. This study aims to verify the operational conditions that maximize the formation of hydrogen throughout the glycerol SCWG.

2. Methodology

2.1. Thermodynamic models

Under conditions of constant pressure (P) and temperature (T), the condition of thermodynamic equilibrium can be formulated as a problem of minimizing Gibbs energy. The total Gibbs minimization problem of the system can be described according to Equation 1.

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \mu_i^k \quad (1)$$

The system in the condition of Gibbs minimum energy must satisfy the condition of non-negativity of the number of moles (Eq.2) and the conservation of the number of atoms (Eq.3).

$$n_i^k \geq 0 \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^o, m = 1, \dots, NE \quad (3)$$

Under constant pressure (P) and enthalpy (H) conditions, equilibrium can be determined by the maximum entropy (Castier, 2009). An entropy maximization problem can be written according to Equation 4. The formulation of equilibrium as an entropy maximization problem is interesting for determining the system equilibrium temperature (T_{eq}) mainly in exothermic reactions (Freitas and Guirardello, 2012).

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k S_i^k \quad (4)$$

In addition to the restrictions imposed on the system in the condition of minimum Gibbs energy, the maintenance of the enthalpy (Eq.5) of the system must be added as a restriction.

$$\sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k H_i^k = \sum_{i=1}^{NC} n_i^o H_i^o = H^o \quad (5)$$

The Gibbs energy minimization methodology provides as a result the equilibrium compositions of a reaction system in a reactor operating in an isothermal way and the methodology of maximizing entropy represents the operation of an adiabatic reactor.

To obtain the fugacity coefficients of the system components, the equations of the virial truncated in the second term were used. The calculation of the second virial coefficient will be made using the correlation of Pitzer and Curl (1957), modified by Meng *et al.* (2004) according to Equation 6.

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (6)$$

The methodology used in this work, using the virial equation to represent the non-ideality of systems of interest, has been used by our research group to verify SCWG from several sources of biomass and previous works from our research group present the validation of this methodology comparing the predictive capacity of the virial equation with experimental data. Freitas and Guirardello (2014) presents a comparison between experimental and predicted data using the virial equation for glycerol SCWG showing good agreement.

The thermodynamic models covered in this work will be solved by the GRG (Generalized Reduced Gradient) search method, using the CONOPT 3 solver, in the GAMS software.

Table 1 shows the thermodynamic properties of the chemical components involved and considered as possible to form in the SCWG reaction of glycerol, over the simulations performed in the GAMS software.

Table 1: Thermodynamic properties of the chemical components used in the simulations

Component	$V_c \left(\frac{m^3}{kmol} \right)$	$P_c (bar)$	$T_c (K)$	ω
H ₂ O	0.056	220.600	647.300	0.344
C ₃ H ₈ O ₃	0.264	75.000	850.000	0.513
O ₂	0.073	50.400	154.600	0.222
H ₂	0.064	13.000	33.000	0.000
N ₂	0.089	34.000	126.200	0.038
CH ₂ O ₂	0.125	58.100	588.000	0.316
CH ₃ COOH	0.171	57.900	594.500	0.445
CH ₄	0.099	45.800	191.100	0.011
CH ₃ OH	0.118	81.000	512.600	0.565
C ₂ H ₆	0.146	48.700	305.300	0.099
C ₂ H ₆ O	0.167	64.500	513.900	0.649
C ₃ H ₈	0.200	42.500	369.800	0.152
C ₄ H ₁₀	0.255	38.000	425.100	0.200
CO	0.058	64.800	180.000	0.582
CO ₂	0.082	101.500	431.002	0.851

Font: Poling et al. (2001)

The SCWG reaction of different sources of biomass produces various components such as methanol, methane, ethanol, ethane and others besides hydrogen. It was chosen to analyze the formation of hydrogen in view of the fact that it presents a major part in the formation of the synthesis gas (syngas), in addition to being a product of high interest for application in the Fischer-Tropsch synthesis reaction to obtain fuels or for use direct into fuel cells.

2.2. Statistical analysis

The statistical treatment of the results presented in this work was done with the aid of the TIBCO® STATISTICA™ software, using the response surface methodology applied to the results of the simulations made in GAMS for the glycerol SCWG. The reaction was characterized for the formation of hydrogen by evaluating temperatures between 586 and 1259 K, pressures in the range of 216.36 to 283.64 bar and the glycerol/water molar ratio varying from 0.032 to 0.368 in the feeding (ranges determined by the planning carried out in the STATISTICA software).

3. Results and discussion

The results of Table 2 were obtained through simulations made in the GAMS software using methods of Gibbs energy minimization and entropy maximization for hydrogen formation during the reaction and the system equilibrium temperature (T_{eq}), for the conditions established in the planning matrix provided by the STATISTICA software.

For both methodologies, the results presented in Table 2 indicate that the formation of hydrogen is favored with the increase in temperature. The yield of hydrogen production increases with increasing temperature, mainly above 873 K, similar results have been reported by Withag et al. (2012). It is possible to conclude that lower rates of hydrogen formation are observed with the increase in system pressure, however, this difference has an insignificant value, at a 95% confidence level (F test). Similar results for temperature and pressure effects are reported in the

literature for the glucose and cellulose SCWG reaction (Freitas and Guirardello, 2012). Figure 1 presents the results for the effects of temperature and glycerol feeding under the formation of hydrogen throughout the reaction for Gibbs energy minimization and entropy maximization method by fixing the pressure at 250 bar.

Table 2: Experimental design and results of simulations of hydrogen formation and equilibrium temperature of the system fixing the equal water supply to 5 moles

Temperature (K)	Pressure (bar)	Glycerol (moles)	H_2 (moles)		T_{eq} (K)
			<i>minG</i>	<i>maxS</i>	
723.000	230.000	0.500	8.62E-02	6.13E-02	687.340
723.000	230.000	1.500	1.19E-01	6.39E-02	661.290
723.000	270.000	0.500	7.48E-02	5.68E-02	687.680
723.000	270.000	1.500	1.05E-02	5.92E-02	661.500
1123.000	230.000	0.500	1.48E+00	3.30E-01	972.730
1123.000	230.000	1.500	2.29E+00	2.61E-01	836.980
1123.000	270.000	0.500	1.38E+00	3.07E-01	973.680
1123.000	270.000	1.500	2.11E+00	2.42E-01	837.630
586.641	250.000	1.000	1.25E-02	2.73E-02	607.930
1259.359	250.000	1.000	3.90E+00	3.90E-01	987.450
923.000	216.364	1.000	6.57E-01	1.58E-01	780.070
923.000	283.636	1.000	5.53E-01	1.39E-01	780.980
923.000	250.000	0.159	3.83E-01	1.85E-01	876.040
923.000	250.000	1.841	7.48E-01	1.31E-01	739.630
923.000	250.000	1.000	6.00E-01	1.48E-01	780.570
923.000	250.000	1.000	6.00E-01	1.48E-01	780.570

The results presented in Figure 1 indicate greater efficiency of the Gibbs energy minimization methodology when compared to the entropy maximization for hydrogen formation. Under conditions of temperature equal to 923K, pressure equal to 250 bar and molar ratio of glycerol/water equal to 0.2 in the feed, the values of gas formation found were 0.60032 and 0.14783 moles of H_2 , respectively for each method. This result indicates a better operationalization of the reactors in isothermal mode in comparison to adiabatic reactors, being still a proof of the endothermic behavior of this reaction.

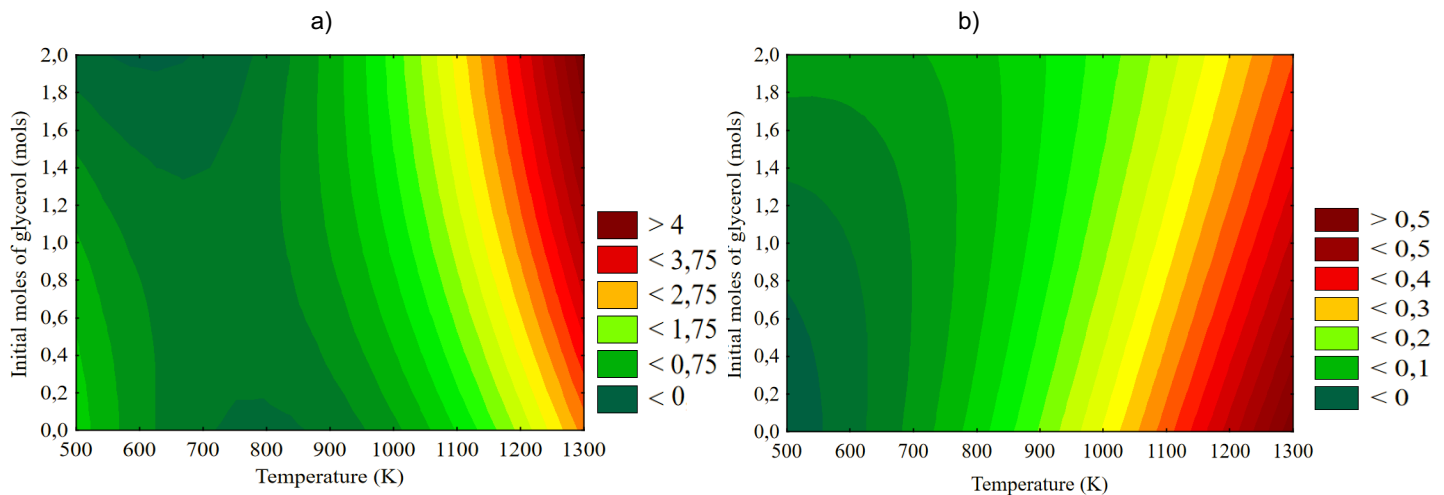


Figure 1: Hydrogen formation along the glycerol SCWG using Gibbs energy minimization methodologies (a) and entropy maximization (b)

Figure 2 shows the system equilibrium temperature as a function of the biomass concentration to be fixed at 250 bar. The results indicate that a glycerol SCWG presents a slightly endothermic behavior for both conditions analyzed. For this reason, a glycerol SCWG presents better rates of H_2 formation operating in isothermal reactors, as the temperature support offered by the system compensates for the endothermic effect of the reaction. This behavior is an indication that the reactions that result in the formation of hydrogen during a glycerol SCWG are mostly endothermic, probably associated with the glycerol decomposition routes.

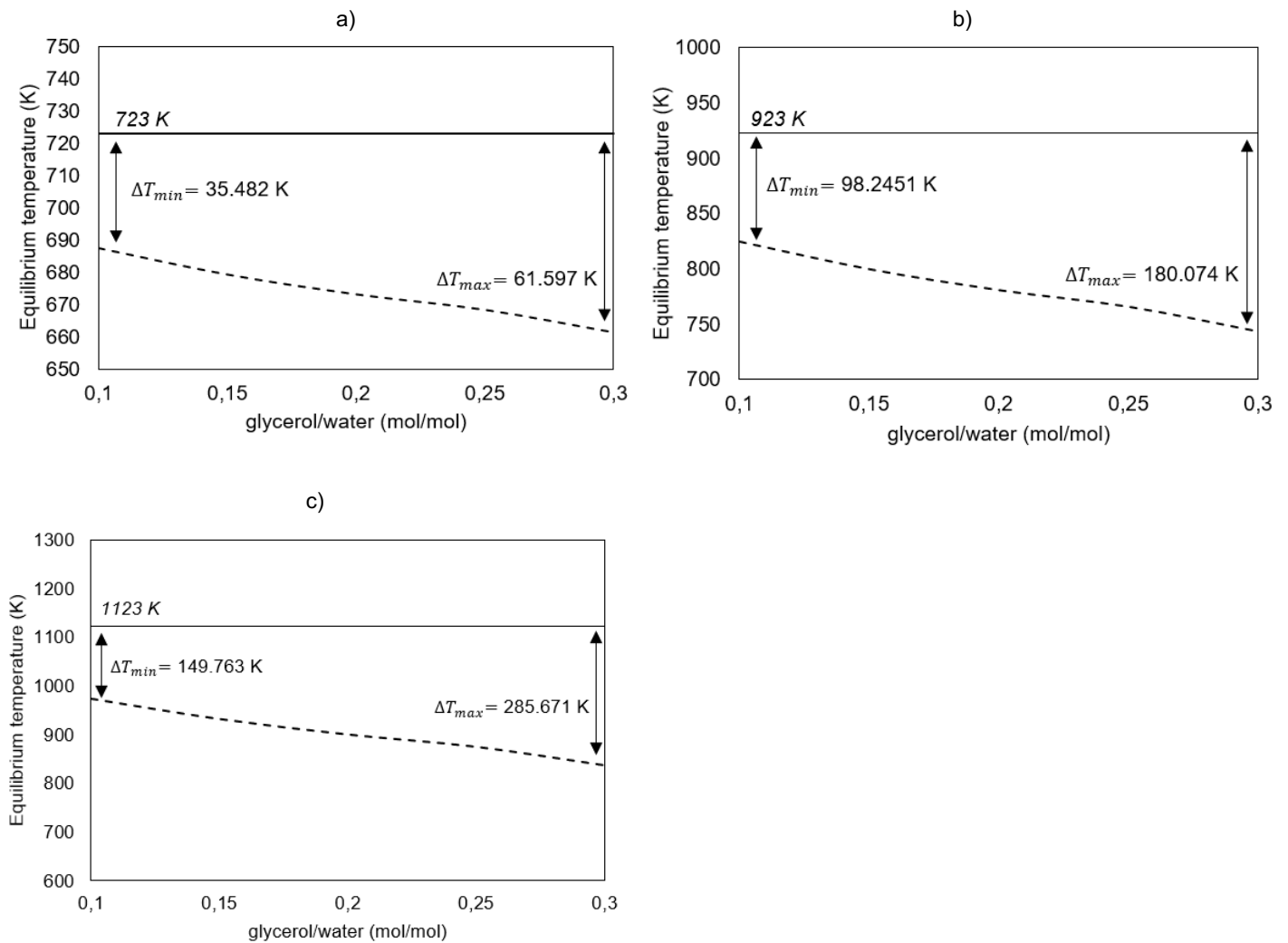


Figure 2: Equilibrium temperature as a function of the biomass concentration (a: 723 K; b: 923 K; c: 1123 K)

4. Conclusions

The Gibbs energy minimization and entropy maximization methods proved to be efficient for solving the equilibrium calculations during SCWG of glycerol. The thermodynamic models solved in the GAMS 23.9.5 software with the aid of the CONOPT solver are presented as a quick and effective way to solve the proposed thermodynamic problems, with computational time less than 1 second in all cases prevented by this work.

The temperature and composition of glycerol in the feed have a major influence on the formation of hydrogen throughout the reaction. Conversely, pressure is not significant under this result, at a level of 95% statistical confidence. The results indicate that the highest hydrogen formation rates are obtained during a glycerol SCWG when the system is conditioned at constant temperatures, which means, when an equilibrium condition is solved as a Gibbs energy minimization problem. This result is justified by the endothermic behavior of the glycerol SCWG when the isothermal reactor provides the thermal support favoring the formation of products throughout the reaction, compensating for its endothermic effect.

Under similar conditions of pressure, temperature and glycerol composition in the reactor supply, the results of hydrogen formation obtained by the Gibbs energy minimization methodology are on average 63.82% higher than the results obtained by the entropy maximization methodology for the formation of this product, indicating better operationalization of the reactors in isothermal mode compared to adiabatic reactors for an SCWG glycerol.

In an isothermal reactor, higher rates of hydrogen (2.29 moles) are formed during the SCWG reaction of glycerol when the system is conditioned to the high temperatures (1123K) and high glycerol/water ratios in the feed (0.368). Thus, the glycerol SCWG reaction proved to be an effective route for the production of hydrogen.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support from CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Brazil (Processes: 402882/2016-4 and 830535/1999-3).

References

CALZAVARA, Y. et al. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. v. 46, n. 4, p. 615-631, 2005. ISSN 0196-8904.

CASTELLO, D.; FIORI, L. J. B. T. Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic constraints. v. 102, n. 16, p. 7574-7582, 2011. ISSN 0960-8524.

CASTIER, M. Solution of the isochoric–isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. Fluid Phase Equilibria, v. 276, n. 1, p. 7-17, 2009. ISSN 0378-3812.

FREITAS, A.; GUIRARDELLO, R. J. C. E. T. Supercritical water gasification of glucose and cellulose for hydrogen and syngas production. v. 27, p. 361-366, 2012. ISSN 2283-9216.

FREITAS, A. C.; GUIRARDELLO, R. J. I. J. O. H. E. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. v. 39, n. 31, p. 17969-17984, 2014. ISSN 0360-3199.

HOUCINAT, I.; OUTILI, N.; MENAI, A. H. J. B. Optimization of gas production and efficiency of supercritical glycerol gasification using response surface methodology. v. 9, n. 5, p. 625-633, 2018. ISSN 1759-7269.

LACHOS-PEREZ, D. et al. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production: Variable of the process. v. 5, n. 3, p. 92-101, 2015.

MENG, L.; DUAN, Y.-Y.; LI, L. Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids. Fluid phase equilibria, v. 226, p. 109-120, 2004. ISSN 0378-3812.

PITZER, K. S.; CURL JR, R. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids.: III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. In: (Ed.). Molecular Structure And Statistical Thermodynamics: Selected Papers of Kenneth S Pitzer: World Scientific, 1957. p.311-312.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The properties of gases and liquids. Mcgraw-hill New York, 2001.

WITHAG, J. A. et al. System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water–a thermodynamic analysis. v. 61, p. 157-166, 2012. ISSN 0896-8446.

6 CONCLUSÃO

Os métodos de minimização da energia livre de Gibbs, e maximização da entropia provaram ser eficientes para resolver os cálculos de equilíbrio durante a SCWG de glicerol. Os modelos termodinâmicos, resolvidos no GAMS 23.9.5 *softwares* com o auxílio do solver CONOPT, são apresentados como uma forma rápida e eficaz de solucionar os problemas termodinâmicos, com tempo computacional inferior a 3 segundos em todos os casos avaliados por este trabalho.

A temperatura e a composição do glicerol na alimentação têm grande influência na formação de hidrogênio ao longo da reação. Por outro lado, a variação da pressão não se mostrou significativa, dentro dos limites operacionais estabelecidos, com confiança a um nível estatístico de 95%.

Os resultados para a SCWG do glicerol indicam que, quando o sistema é condicionado a temperaturas constantes, é possível obter as maiores taxas de formação de hidrogênio, ou seja, quando uma condição de equilíbrio é resolvida como um problema de minimização de energia de Gibbs.

Este resultado é justificado pelo comportamento endotérmico do glicerol quando em um processo de SCWG, levando-se em consideração um reator isotérmico, o suporte térmico favorece a formação de produtos ao longo da reação, compensando o efeito endotérmico da reação. Sob condições semelhantes de pressão, temperatura e composição de glicerol na alimentação do reator, os resultados de formação de hidrogênio obtidos pela metodologia de minimização da energia de Gibbs é em média 63,82% superior, quando comparados com os obtidos pela metodologia de maximização de entropia para a formação deste produto, indicando melhor operacionalização dos reatores em modo isotérmico em comparação com reatores adiabáticos para a SCWG do glicerol.

Em um reator isotérmico, dentro dos limites operacionais estabelecidos, taxas mais altas de hidrogênio (2,29 moles) são formadas durante a reação SCWG de glicerol quando o sistema é condicionado a altas temperaturas (1123K) e altas razões glicerol / água na alimentação (0,368). Como o exposto, a reação de SCWG do glicerol mostrou-se um mecanismo eficaz para a produção de hidrogênio dentro das condições estudadas nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

SIWAL, S. S.; ZHANG, Q.; DEVI, N.; SAINI, A. K.; SAINI, V.; PAREEK, B.; GAIDUKOV, S.; THAKUR, V. A. Recovery processes of sustainable energy using different biomass and wastes, The Netherlands. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.150, p. 111483, 2021.

GANZEVLES, J.; ASVELD, L.; OSSEWEIJER, P. Extending bioenergy towards smart biomass use Issues of social acceptance at Park Cuijk, The Netherlands. **Energy, Sustainability and Society**, v. 5, n. 22, n.p, 2015.

EUROPEAN COMMISSION. Innovating for Sustainable Growth: a Bioeconomy for Europe, Committee of the Regions, draft opinion. Bruxelas, 2012. Disponível em: http://ec.europa.eu/research/bioeconomy/pdf/conferences/partnering_regions_20121012/draft_opinion_of_the_cor_on_the_bioeconomy_strategy_2012.pdf. Acesso em 19 nov. 2021.

HASSAN, S. S.; WILLIAMS, G. A.; JAISWAL, A. K. Emerging technologies for the pretreatment of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 262, p. 310-315, 2018.

MONTEIRO, M. R. et al. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p. 109-122, 2018.

SCHWENGBER, C. A. Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p; 259-266, 2016.

CHILAKAMARRY, C. R. Technological perspectives for use of waste glycerol for the production of biofuels: A review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101902, 2021.

NDA-UMAR, U. I. An Overview of Recent Research in the Conversion of Glycerol into Biofuels, Fuel Additives and other Bio-Based Chemicals. **Catalysts**, v. 9, n.p., 2020.

CHOZHAVENDHAN S. et al. Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Industry for the Production of Value-Added Bioproducts. In: SINGHANIA R., AGARWAL R., KUMAR R., Sukumaran R. (org) **Waste to Wealth. Energy, Environment, and Sustainability**.1. ed. Singapore, 2018, p. 65-82.

KUMAR, L. R. et al. Techno-economic analysis for extracellular-polymeric substances (EPS) production using activated sludge fortified with crude glycerol as substrate and its application in leachate treatment. **Bioresource Technology**, v. 303, p. 122954, 2020.

SAZALI, N. Emerging technologies by hydrogen: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 18753-18771, 2020.

CHEN, W.; CHEN, C. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. **Applied Energy**, v. 258, p. 114078, 2020.

MIRHASHEMI, F. S; SADRNIA, H. NOX emissions of compression ignition engines fueled with various biodiesel blends: A review. **Journal of the Energy Institute**, v. 93, p. 129-151, 2020.

LIU, C. et al. Chemical looping steam reforming of bio-oil for hydrogen-rich syngas production: Effect of doping on LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite. **International Journal of Hydrogen Energy**, Volume 45, n. 41, p. 21123-21137, 2020.

LARIMI A.; KHORASHEH, F. Renewable hydrogen production over Pt/Al₂O₃ nano-catalysts: Effect of M-promoting (M=Pd, Rh, Re, Ru, Ir, Cr). **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 8243-8251, 2019.

MACEDO, M. S.; SORIA, M. A.; MADEIRA, L. M. Process intensification for hydrogen production through glycerol steam reforming. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 146, p. 111151, 2021.

VEIGA, S. et al. Utilization of waste crude glycerol for hydrogen production via steam reforming over Ni–La–Zr catalysts. **Biomass and Bioenergy**, v. 135, p. 105508, 2020.

GIULIANO, A. D. et al. Courson, Sorption enhanced steam methane reforming by Ni–CaO materials supported on mayenite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 19, p. 13661-13680, 2017.

XIE, T.; BODENSCHATZ, C. J.; GETMAN, R. B. Insights into the roles of water on the aqueous phase reforming of glycerol. **Reaction Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 2, p. 283-292, 2019.

BASTAN, F.; KAZEMEINI, M.; LARIMI, A. S. Aqueous-phase reforming of glycerol for production of alkanes over Ni/CexZr1-xO2 nano-catalyst: Effects of the support's composition. **Renewable Energy**, v. 108, 2017, p. 417-424, 2017.

FREITAS, A.C.D.; GUIRARDELLO, R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: Thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, p. 571- 580, 2012.

FREITAS, A.C.D.; GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, p. 17969-17984, 2014.

WANG, X. et al. Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 12, p. 1812-1818, 2010.

YAN, Q. et al. The exergy release mechanism and exergy analysis for coal oxidation in supercritical water atmosphere and a power generation system based on the new technology. **Energy Conversion and Management**, v. 129, p. 122-130, 2016.

GADO, A. A.; MUTHUKUMAR, A.; MUTHUCHAMY, M.; THOMPSON, T. M. Supercritical Water Gasification (SCWG) Technology for Municipal Solid Waste (MSW) Treatment. In: JEROLD, M.; AROCKIASAMY, S.; SIVASUBRAMANIAN, V. (ops)

Bioprocess Engineering for Bioremediation. The Handbook of Environmental Chemistry, v. 104. Springer, Cham, 2020.

FARZANEH, H. Design of a Hybrid Renewable Energy System Based on Supercritical Water Gasification of Biomass for Off-Grid Power Supply in Fukushima. **Energies**, v.12, n. 14, p. 2708, 2019.

WILLIAMS, J. R.; CLIFFORD, A. A.; AL-SAIDI, S. H. R. Supercritical fluids and their applications in biotechnology and related areas. **Molecular Biotechnol**, v.22, n. 3, p. 263-287 (2002).

GUO, S. et al. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, p. 5559-5568, 2012.

VITA, A. et al. Methanol synthesis from biogas: A thermodynamic analysis. **Renewable Energy**, v. 118, p. 673-684, 2018.

CARAPPELLUCCI, R.; GIORDANO, L. Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. **Journal of Power Sources**, v. 469, p. 228391, 2020.

KUMAR, B.; KUMAR, SHASHI; KUMAR, SURENDA. Thermodynamic analysis of H₂ production by oxidative steam reforming of butanol-ethanol-water mixture recovered from Acetone:Butanol:Ethanol fermentation. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 13, p. 6491-6503, 2018.

SOUZA, T. L. et al. Thermodynamic analysis of autothermal reforming of methane via entropy maximization: Hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 16, p. 8257-8270, 2016.

CHOWDHURY, H.; LOGANATHAN, B. Third-generation biofuels from microalgae: a review. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 20, p. 39-44, 2019.

BOBOESCU, I. High-efficiency second generation ethanol from the hemicellulosic fraction of softwood chips mixed with construction and demolition residues. **Bioresource Technology**, v. 266, p. 421-430, 2018.

MING-HSUN, C.; BRUCE, S. D.; VIJAY, S. Economics of plant oil recovery: A review. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 18, p. 101056, 201.

RAMOS, L. et al. Biodiesel: Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. *Revista Virtual de Química*, v. 9, p. 317-369, 2017.

KAMAL, A.; AL-GHAMDI, S. G.; KOC, M. Revaluing the costs and benefits of energy efficiency: A systematic review. **Energy Research & Social Science**, v. 54, p. 68-84, 2019.

XU, J. et al. Model-based thermodynamic analysis of supercritical water gasification of oil-containing wastewater. **Fuel**, v. 306, p.121767, 2021.

WANG, W. Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n.11, p. 1401-1408, 2010.

YANG, G. et al. Thermodynamic analysis of hydrogen generation via oxidative steam reforming of glycerol. **Renewable Energy**, v. 36, n. 8, p. 2120-2127, 2011.

MOREIRA, R. et al. Syngas production via catalytic oxidative steam reforming of glycerol using a Co/Al coprecipitated catalyst and different bed fillers. **Fuel Processing Technology**, v. 189, p. 120-133, 2019.

GHANI, A. A.; TORABI, F.; IBRAHIM, H. Autothermal reforming process for efficient hydrogen production from crude glycerol using nickel supported catalyst: Parametric and statistical analyses. **Energy**, v. 144, p. 129-145, 2018.

AUTHAYANUN, S. ET AL. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 13, p. 6617-6623, 2010.

HAJJAJI, N.; BACCAR, I.; PONS, M. Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming. **Renewable Energy**, v. 71, p. 368-380, 2014.

MOJAVER, P. et al. Investigation and optimization of a Co-Generation plant integrated of gasifier, gas turbine and heat pipes using minimization of Gibbs free energy, Lagrange method and response surface methodology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 38, p. 19027-19044, 2020.

RODRIGUES, A.; BORDADO, J.C.; SANTOS, R.G. Upgrading the Glycerol from Biodiesel Production as a Source of Energy Carriers and Chemicals—A Technological Review for Three Chemical Pathways. **Energies**, v. 10, n. 11, p. 1817, 2017.

GUIL-LÓPEZ, R. et al. Methanol Synthesis from CO₂: A Review of the Latest Developments in Heterogeneous Catalysis. **Materials**, v. 13, n. 23, n.p., 2019.

MATTHEWS, L. R. et al. Biomass to Liquid Transportation Fuels via Biological and Thermochemical Conversion: Process Synthesis and Global Optimization Strategies. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.55, n. 12, p. 3203-3225, 2016.

CANNILLA, C. et al. Techno-economic feasibility of industrial production of biofuels by glycerol etherification reaction with isobutene or tert-butyl alcohol assisted by vapor-permeation membrane. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 98, p. 413-424, 2021.

ZHANG, J. et al. Gut Microbial Glycerol Metabolism as an Endogenous Acrolein Source. **mBIO**, v.9, n. 1, n.p., 2018.

VIEIRA, R. P.; VIDOTTI, A. D. S.; GUIRARDELLO, R.; FREITAS, ANTONIO C. D. Use of the surface methodology in the thermodynamic evaluation of glycerol supercritical water gasification systems. **Chemical engineering transactions**, v. 74, p. 1225-1230, 2019.

Ravindran, A., Ragsdell, K. M., Reklaitis, G. V. **Engineering Optimization: methods and applications**. 2.ed. 2006.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Apesar do bom desempenho do modelo, a pesquisa em questão foi somente para a molécula de glicerol. Estudos envolvendo o uso de outros agentes vistos como rejeitos para a indústria, para produção de biocombustíveis de segunda geração, como a lignocelulose, bagaço-de-cana, resíduos oleosos e lodo, podem ser interessantes para fins comparativos, de forma a se obter resultados e verificar a viabilidade de valoração desses compostos.

Outro ponto que é possível destacar, seria a utilização dos demais métodos de reformas usando rotinas de otimização, para o estudo da molécula de glicerol, como por exemplo, o método de *Sorption-Enhanced-Steam-Reforming*.

O sistema de SCWG do glicerol foi representado por um modelo termodinâmico nesse trabalho. Os resultados desse trabalho, que apresentam 95% de confiança com base no tratamento estatístico aplicado, servem como parâmetro inicial para implementação da reação em estudos experimentais, visando compreender melhor o mecanismo da reação bem como desenvolver catalisadores para o processo de SCWG do glicerol.