

ENDREW RICHARD BARROS DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE
REATORES PARA A REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM
ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL UTILIZANDO
TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

São Luís
2022

ENDREW RICHARD BARROS DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE
REATORES PARA A REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM
ÁGUA SUPERCRÍTICA DO GLICEROL UTILIZANDO
TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

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. Antônio Carlos Daltro de Freitas

São Luís
2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Barros da Silva, Endrew Richard.

CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA E CINÉTICA DE REATORES
PARA A REAÇÃO DE GASEIFICAÇÃO COM ÁGUA SUPERCRÍTICA DO
GLICEROL UTILIZANDO TÉCNICAS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL /
Endrew Richard Barros da Silva. - 2022.

1 f.

Orientador(a): Antônia Carlos Daltro de Freitas.
Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do
Maranhão, São Luís, 2022.

1. Análise termodinâmica. 2. Glicerol. 3. Modelo
cinético. 4. SCWG. I. Daltro de Freitas, Antônia Carlos.
II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
DEEQ/ CCET/UFMA

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

27 de Julho de 2022

DADOS CURRICULARES**Andrew Richard Barros da Silva**

NASCIMENTO 07/04/2000 – SANTA LUZIA / MA

FILIAÇÃO Dombosco Lima da Silva Filho
Auricelia Barros da Silva

2017/2022 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço a Deus e à minha família por serem os pilares de sustentação em minha jornada.

Agradeço também ao meu orientador, Prof. Dr. Antônio Freitas, pela orientação e auxílio constantes.

“Life isn’t about finding yourself. Life is about creating yourself”

George Bernard Shaw

DA SILVA, Andrew Richard Barros. **Caracterização Termodinâmica E Cinética De Reatores Para A Reação De Gaseificação Com Água Supercrítica Do Glicerol Utilizando Técnicas De Simulação Computacional**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

RESUMO

O desenvolvimento do processo de gaseificação com água supercrítica (SCWG) do glicerol para a produção de hidrogênio como alternativa aos combustíveis fósseis vem ganhando cada vez mais destaque, tendo em vista o problema global de poluição atmosférica. Entretanto, a carência de modelos cinéticos e termodinâmicos definitivos para o processo tornam-se um empecilho para o desenvolvimento de reatores viáveis em escala industrial. Assim, este trabalho tem o objetivo de fazer a caracterização cinética e termodinâmica, através da simulação computacional de modelos existentes na literatura, da reação de SCWG do glicerol, bem como definir os parâmetros operacionais de um reator ideal para o processo. Para tanto, empregou-se o software GAMS® (General Algebraic Modeling System), versão 23.1, para o estudo termodinâmico a partir da metodologia de minimização da energia livre de Gibbs, além do software Matlab®, versão 9.7.0.1190202 (R2019b), para a simulação do modelo cinético proposto por Guo *et al.* (2013). O reator do processo foi simulado no software DWSIM®, versão 6.5.6, seguindo as mesmas condições experimentais dos autores supracitados. A análise termodinâmica mostrou que a quantidade de mols de hidrogênio presentes no equilíbrio é diretamente proporcional à temperatura, chegando a um rendimento máximo de 2,34 mol/mol de glicerol a 600°C. A análise cinética, porém, demonstrou que a temperatura ótima para a condução da reação é 525°C, onde observou-se um rendimento de H₂ de 1,86 mol/mol de glicerol. A análise do reator apresentou os melhores resultados, em termos industriais, com a composição mássica de 10% em glicerol e operando entre 50 e 80 MPa e 517 e 630°C, pois mesmo com um rendimento de 5,01 mol de H₂/mol de glicerol, essa condição gerou um menor consumo energético e maior conversão de reagentes. A formação de CO foi inexpressiva, especialmente nas simulações do modelo cinético e do reator, indicando que o uso dos produtos da reação de SCWG do glicerol não é viável para outros processos como a síntese de Fischer-Tropsch.

Palavras-Chave: SCWG, glicerol, modelo cinético, análise termodinâmica

DA SILVA, Endrew Richard Barros. **Thermodynamic and Kinetic Characterization of Reactors for the Supercritical Water Gasification Reaction of Glycerol Using Computational Simulation Techniques**. 2021. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

ABSTRACT

The development of the supercritical water gasification process (SCWG) of glycerol for the hydrogen production as an alternative to fossil fuels has been gaining more and more attention, given the global problem of atmospheric pollution. However, the lack of definitive kinetic and thermodynamic models for the process becomes an obstacle to the development of viable reactors on an industrial context. Thus, this work aims to make the kinetic and thermodynamic characterization, through the computational simulation of existent models in literature, of the SCWG reaction of glycerol, as well as define the operational parameters of an ideal reactor for the process. For this purpose, the software GAMS® (General Algebraic Modeling System), version 23.1, was used for the thermodynamic study based on the Gibbs free energy minimization methodology, in addition to the Matlab® software, version 9.7.0.1190202 (R2019b), for the simulation of the kinetic model proposed by Guo *et al.* (2013). The process reactor was simulated in DWSIM® software, version 6.5.6, following the same experimental conditions as the aforementioned authors. Thermodynamic analysis showed that the amount of hydrogen moles present in the equilibrium is directly proportional to the temperature, reaching a maximum yield of 2,34 mol/mol of glycerol at 600°C. The kinetic analysis, however, showed that the optimal temperature for conducting the reaction is 525°C, where a H₂ yield 1,86 mol/mol of glycerol was observed. The reactor analysis showed the best results, in industrial terms, using a mass composition of 10% in glycerol and operating between 50 – 80 MPa and 517 – 630°C, because even with a yield of 5.01 mol of H₂/mol of glycerol, this condition generated a lower energy consumption and greater reagent conversion. The formation of CO was insignificant, especially in the kinetic model simulations, indicating that the use of products of glycerol SCWG reaction is not viable for other processes such as Fischer-Tropsch synthesis.

Keywords: SCWG, glycerol, kinetic model, thermodynamic analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma do Processo de SCWG do Glicerol	20
Figura 2 - Quantidade de Mols de H ₂ no equilíbrio por temperatura	24
Figura 3 - Quantidade Molar de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ a 487°C	25
Figura 4 - Quantidade Molar de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ a 525°C	25
Figura 5 - Quantidade Molar de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ a 567°C	26
Figura 6 - Quantidade Molar de H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ a 600°C	26
Figura 7 - Perfil do número de mols de água a 487°C	28
Figura 8 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 25 MPa e 10% Glicerol em massa.....	29
Figura 9 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 250°C e 10% Glicerol em massa	29
Figura 10 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 23 MPa e 15% Glicerol em massa.....	30
Figura 11 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 300°C e 15% Glicerol em massa	30
Figura 12 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 23 MPa e 20% Glicerol em massa.....	31
Figura 13 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 350°C e 20% Glicerol em massa	31
Figura 14 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 23 MPa e 25% Glicerol em massa.....	31
Figura 15 - Fração molar de H ₂ , CH ₄ , CO ₂ e CO a 450°C e 25% Glicerol em massa	32
Figura 16 - Fluxo molar total à temperatura constante na corrente C6 a 10%, 15%, 20% e 25% em massa de glicerol.....	34
Figura 17 - Fluxo molar total à pressão constante na corrente C6 a 10%, 15%, 20% e 25% em massa de glicerol	34
Figura 18 - Simulação do reator no software DWSIM.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - constantes da taxa e parâmetros de Arrhenius do modelo cinético	19
Tabela 2 - Variação da T de entrada da corrente C5 a 10%, 15%, 20% e 25% de glicerol	22
Tabela 3 - Composição de equilíbrio nas temperaturas de 487, 525, 567 e 600°C	23
Tabela 4 - Fluxo molar de H ₂ antes e depois dos degraus	35
Tabela 5 - Consumo energético do reator nas diferentes composições de glicerol	36

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
2.	OBJETIVOS	3
2.1.	OBJETIVO GERAL	3
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1.	MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE H ₂	4
3.2.	PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO DE GLICEROL	6
3.3.	REAÇÃO DE SCWG	9
3.3.1.	Propriedades da água supercrítica.....	9
3.3.2.	Reações do processo.....	10
3.4.	TERMODINÂMICA DO PROCESSO SCWG	11
3.4.1.	Minimização da Energia de Gibbs (G)	11
3.4.2.	Maximização da Entropia (S).....	12
3.5.	MODELO CINÉTICO PARA A REAÇÃO DE SCWG DO GLICEROL	13
3.6.	VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO SCWG.....	15
3.7.	REATORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO SCWG	16
4.	METODOLOGIA.....	18
4.1.	ANÁLISE TERMODINÂMICA	18
4.2.	ANÁLISE CINÉTICA.....	19
4.3.	SIMULAÇÃO DO REATOR NO SOFTWARE LIVRE DWSIM.....	20
5.	RESULTADOS	22
5.1.	SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA	22
5.2.	SIMULAÇÃO CINÉTICA	24
5.3.	SIMULAÇÃO DO REATOR DE SCWG NO SOFTWARE LIVRE DWSIM	28
6.	CONCLUSÕES.....	38
	REFERÊNCIAS	40
	APÊNDICE A – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA A SIMULAÇÃO	
	TERMODINÂMICA.....	44
	APÊNDICE B – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA SIMULAÇÃO CINÉTICA	54
	APÊNDICE C – IMAGEM REPRESENTATIVA DA SIMULAÇÃO DO REATOR.....	56

1. INTRODUÇÃO

As consequências das ações humanas no ambiente tornaram-se uma pauta recorrente nas discussões do meio acadêmico, científico e governamental. Um aspecto importante disso são os efeitos do aquecimento global decorrentes da ação de gases poluentes, os quais são gerados, em especial, por atividades industriais, geração de energia e queima de combustíveis fósseis para o transporte terrestre. A última atualização, ocorrida em abril de 2021, do relatório publicado pela EPA (United States Environmental Protection Agency) sobre as fontes de emissão de gases do efeito estufa mostrou que em 2019, nos Estados Unidos, aproximadamente 29% do total de emissões teve como origem a queima de combustíveis fósseis, sendo esta a principal fonte poluidora do país, responsável pela emissão de cerca de 1,9 milhões de toneladas métricas de carbono equivalente.

Esse cenário alarmante tem incentivado cada vez mais o uso de combustíveis limpos, como é o caso do hidrogênio, o qual, segundo Jain (2009), apresenta como vantagens a alta quantidade de energia por unidade de massa, abundância no universo, potencial poluidor nulo e conversão direta em energia térmica, mecânica e elétrica. Tais aspectos levaram à necessidade de realização de estudos para o desenvolvimento de técnicas e métodos renováveis para produção de hidrogênio como combustível, dentre os quais pode-se citar a reforma à vapor de gás natural (SHIRASAKI *et al.*, 2008) e a gaseificação com água supercrítica (SCWG) de diferentes matérias-primas, como glucose, etanol e glicerol (SUSANTI *et al.*, 2014).

Segundo Guo *et al.* (2013), no caso do glicerol, observa-se um potencial muito promissor, não só pela possibilidade de obtenção de altos rendimentos na produção de hidrogênio através da reação de gaseificação com água supercrítica, mas também pelo fato de este álcool ser um dos principais subprodutos da produção industrial de biodiesel. De acordo com Gholami, Abdullah e Lee (2014), o volume de glicerol cru produzido mundialmente em 2011 foi estimado em cerca de 2,5 bilhões de litros, ao passo que Zahid *et al.* (2020) apontam que em 2020 esse número saltou para 41,9 bilhões de litros, com uma tendência de crescimento para os próximos anos, constituindo, portanto, um insumo abundante e barato para a produção de combustível renovável.

Apesar disso, a produção de Hidrogênio pela reação de SCWG de glicerol ainda encontra algumas barreiras. Por envolver uma série de reações complexas, boa parte dos intermediários do processo não são conhecidos, o que tem impacto direto no design de reatores para esse fim. Guo *et al.* (2013) afirmam que a maior parte das pesquisas realizadas sobre SCWG do glicerol são focadas nos efeitos dos parâmetros operacionais e no desenvolvimento

de catalisadores para a reação, de modo que observa-se uma falta de dados cinéticos quantitativos a respeito de cada componente do processo.

Assim, faz-se necessária a realização de estudos que possibilitem preencher essas lacunas, contribuindo para tornar o processo de produção de hidrogênio em larga escala mais viável e presente na matriz energética de combustíveis a nível mundial. O desenvolvimento deste trabalho busca fazer uma investigação acerca dos dados operacionais e reacionais da reação de SCWG de glicerol, disponíveis na literatura, de modo a utilizar os mesmos para a caracterização cinética e termodinâmica de reatores específicos para esse processo, empregando para tal ferramentas computacionais.

2. OBJETIVOS

A quantidade relativamente baixa de estudos referentes à aplicação da reação de gaseificação com água supercrítica (SCWG) do glicerol na produção de Hidrogênio como combustível tem sido um empecilho para o escalamento desse processo em um contexto industrial. Em vista disso, o desenvolvimento deste trabalho pode ser útil para o entendimento e parametrização de reatores para esse fim, através da utilização de ferramentas computacionais para a simulação de modelos cinéticos e termodinâmicos da reação, bem como a comparação dos resultados obtidos com aqueles disponíveis na literatura.

2.1. OBJETIVO GERAL

Utilizar ferramentas de simulação computacional para realizar a caracterização cinética e termodinâmica de reatores isotérmicos para a reação de gaseificação com água supercrítica (SCWG) do glicerol.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Comparar os resultados obtidos a partir das simulações do reator isotérmico com modelos cinéticos e termodinâmicos com dados experimentais disponíveis na literatura para a reação de SCWG;
- Simular um dos principais modelos cinéticos da reação de SCWG disponíveis na literatura, para sistemas isotérmicos, utilizando o software Matlab;
- Simular a reação de SCWG utilizando o modelo termodinâmico baseado em uma minimização global da energia de Gibbs do sistema, para sistemas isotérmicos;
- Calcular, com base nas simulações realizadas em DWSIm, parâmetros operacionais para um reator implementado no processo de SCWG do Glicerol.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE H₂

Apesar de atualmente os processos renováveis de produção de hidrogênio não conseguirem gerar esse composto em uma escala e preços competitivos em relação aos combustíveis fósseis, as perspectivas futuras apontam o mesmo como um dos compostos mais promissores a participar de maneira considerável da matriz energética global. Segundo Sharma e Ghoshal (2015), o uso de hidrogênio como fonte de energia possui diversas vantagens, uma vez que este apresenta emissões quase nulas de gases poluentes no processo de queima e a maior energia específica de todos os combustíveis convencionais: o rendimento pode chegar a 122 kJ/kg, isto é, o conteúdo energético de 9,5 kg de hidrogênio equivale ao de 25 kg de gasolina.

Outro ponto muito importante é que diversas matérias-primas, tais como metano, celulose, lignina, microalgas, glicerol, dentre outros, podem ser empregadas para a produção de hidrogênio, ou gás de síntese, o qual, segundo Bredwell *et al.* (1999), consiste em uma mistura de diferentes proporções de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), além de pequenas quantidades de outros gases. O gás de síntese apresenta diversas aplicações na indústria química, sendo o principal insumo da Síntese de Fischer-Tropsch, um processo de conversão desse composto gasoso em combustíveis de alto valor agregado, como gasolina e o próprio hidrogênio.

Como explicitado por Parkinson *et al.* (2018), atualmente o metano é a matéria-prima mais utilizada para a produção de gás de síntese, de modo que a reforma a vapor desse composto é responsável por 90% do hidrogênio disponível no mercado. Entretanto, esse processo possui pontos sensíveis, visto que, além de se utilizar um combustível para a produção de outro, há geração de 9 a 10 toneladas de carbono equivalente por tonelada de hidrogênio, constituindo um processo agressivo ao meio ambiente. Os autores apontam ainda, que uma opção menos poluente é a pirólise do metano, porém um dos desafios enfrentados é que este é um processo catalítico que produz carbono sólido, o qual se deposita na superfície do catalisador, rapidamente desativando-o e reduzindo o rendimento da reação.

Outra matéria-prima bastante empregada na produção de hidrogênio é a celulose, a qual, como afirmado por Hitit, Lazaro e Hallenbeck (2017), constitui um dos tipos de biomassa

mais abundantes e baratas do planeta, sendo uma importante fonte de carbono. Os processos bioquímicos figuram entre as rotas de produção de hidrogênio mais empregadas a partir desse substrato, como pelo uso de coculturas de bactérias celulósicas, objeto de estudo dos autores em questão. Observa-se, porém, alguns entraves econômicos para essa abordagem, principalmente em relação aos baixos rendimentos de hidrogênio no processo.

Ainda no caso da celulose, além dos processos bioquímicos, nota-se também o uso de processos de gaseificação, como reportado por Azadi *et al.* (2021), que estudaram a reação SCWG catalisada por Níquel e Rutênio para a produção de gás de síntese a partir de celulose. Eles observaram que a celulose era rapidamente convertida em glicose, outra matéria-prima também utilizado em processos de produção desse composto, apresentando rendimentos maiores que nos processos bioquímicos, porém ainda com alguns desafios a serem superados, incluindo a baixa seletividade do hidrogênio e desativação dos catalisadores.

Assim como a celulose, a lignina representa uma matéria-prima abundante e disponível em praticamente todas as partes do mundo, uma vez que desempenha um importante papel estrutural nos vegetais. Conforme exposto por Wu *et al.* (2013), processos como a pirólise e a gaseificação podem ser empregados para a obtenção de hidrogênio a partir de lignina, a qual chega a representar até 43% da massa de casca de madeira. Porém, um obstáculo observado é a alta resistência térmica apresentada por esse composto, que leva a um consumo energético maior. Uma possível explicação para isso foi apresentada por Furasawa *et al.* (2007), que afirmaram que a existência de unidades estáveis de p-hidroxifenilpropano, molécula presente na estrutura polimérica da lignina, é a responsável pela resistência dessa substância, havendo, portanto, a necessidade do uso de catalisadores no processamento da mesma.

As microalgas, por sua vez, representam uma fonte de hidrogênio bastante promissora. Segundo Oey *et al.* (2016), a utilização desse tipo de biomassa em processos modernos baseados em fotólise oxigenada apresenta diversas vantagens, como o rápido crescimento e renovação da matéria-prima, a possibilidade de operar à pressão e temperatura ambiente, e a produção negativa carbono, haja vista que as microalgas absorvem o mesmo em seu processo de respiração. Ainda assim, há desafios a serem superados, como as dificuldades técnicas de contenção do hidrogênio formado e sua separação do oxigênio contaminante, além do escalamento da produção para que o mesmo possa competir com os combustíveis fósseis.

Já o glicerol configura-se como uma matéria-prima detentora de diversas vantagens sobre as demais. De acordo com Trchounian e Trchounian (2015), o glicerol possui diversas

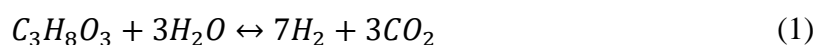
características que o destacam como matéria-prima para a produção de hidrogênio, tais como: baixo custo e alta disponibilidade, devido a ser o principal sub-produto do processo de fabricação de biodiesel (representa 10% em massa do produto final); fonte renovável de carbono, sendo proveniente da transesterificação de óleos vegetais; solubilidade em água e produção de H₂ com alto rendimento, podendo chegar, em teoria, a 7 mols de Hidrogênio por mol de glicerol. Além disso, esse composto apresenta ainda a flexibilidade de poder ser processado de diversas formas para a produção do combustível, desde rotas biológicas, como o processo bacteriano de fermentação explorado pelos autores, até rotas físicas e químicas, como reforma a vapor e gaseificação com água supercrítica.

Nesse contexto, Unlu e Hilmioglu (2020) apontaram o glicerol não só como uma matéria-prima competitiva para a produção de H₂, mas também que pode tornar o processo economicamente viável em escala industrial, uma vez que simulações de produção e combustíveis sintéticos a partir do glicerol apresentaram resultados promissores. Apesar disso, o mecanismo de reação que envolve a geração de gás de síntese a partir do glicerol é complexo e não totalmente compreendidas, o que dificulta o design de reatores para esse processo.

3.2. PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO DE GLICEROL

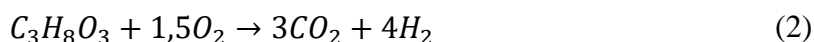
Uma das vantagens do uso de glicerol para a produção de hidrogênio é a possibilidade de trabalhar com diversos tipos de processos, sendo os mais comuns a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma autotérmica, a reforma seca, e a gaseificação com água supercrítica. Como apresentado por Freitas e Guirardello (2014), na reforma a vapor (SR), o glicerol reage com vapor de água na presença de um catalisador para a produção de gás de síntese, tendo como uma das principais vantagens a possibilidade de operar em baixas pressões e altas concentrações de hidrogênio, com elevadas conversões de reagente.

Para Silva, Soria e Madeira (2015), uma outra vantagem desse processo é o fato de ser amplamente utilizado na indústria, especialmente para a produção de H₂ a partir de metano e nafta, podendo ser adaptado para o glicerol em larga escala sem grandes modificações. A reação química que descreve o processo está representada a seguir:

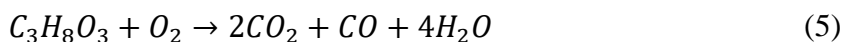
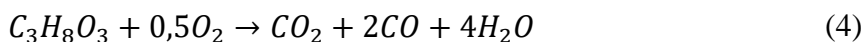
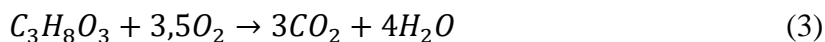


Pela reação, altos rendimentos podem ser obtidos nesse processo. Estequiometricamente, 7 mols de hidrogênio são gerados a cada 1 mol de glicerol, porém termodinamicamente observam-se rendimentos um pouco menores, ficando entre 6,0 e 6,2 mols de H₂ por mol de glicerol, como reportado por Unlu e Hilmioglu (2020), o que ainda é um alto rendimento, quando comparado a outros processos de reforma. Silva, Soria e Madeira (2015), apontam ainda alguns obstáculos na reforma a vapor do glicerol, como a necessidade de altas temperaturas, devido ao fato da reação ser endotérmica e absorver 128 kJ/mol, o que implica em maiores custos operacionais; a desativação dos catalisadores pela deposição do coque formado; e a liberação de uma quantidade relativamente grande de CO₂ para o ambiente.

A oxidação parcial do glicerol (PO) também é frequentemente empregada para a produção de hidrogênio. Freitas e Guirardello (2014) afirmaram que nesse processo a matéria-prima reage com oxigênio ou ar em quantidades abaixo da indicada pela estequiometria para combustão completa, gerando CO₂ e H₂, como expresso na equação a seguir:



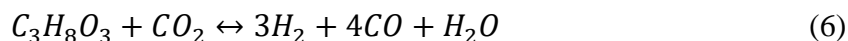
A reação (2) é exotérmica e ocorre com a liberação de grande quantidade de energia, cerca de 598 kJ/mol de glicerol, segundo os autores, de modo que temperaturas próximas de 1000°C podem ser observadas. Por sua vez, Schwengber *et al.* (2016) apontaram que o processo de PO ocorre a baixas pressões, tendo a eficiência diretamente relacionada com o controle da alimentação de oxigênio. Por envolver o rápido consumo de oxigênio em altas temperaturas, a reação de oxidação parcial do glicerol pode criar condições para o surgimento de reações paralelas, todas com a alta exotermicidade, como as seguintes:



Em contrapartida, a reforma autotérmica do glicerol (ATR) apresenta características que a distinguem das demais em relação ao controle de temperatura. Conforme apresentado por Leal, Soria e Madeira (2016), o processo de ATR é uma combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial, onde os reagentes reagem ao mesmo tempo com o vapor de água e com o oxigênio, de modo que, sendo a reação de SR altamente endotérmica e a de PO altamente exotérmica, ocorre uma autorregulação de temperatura, com a absorção do próprio calor

gerado, eliminando a necessidade de uma fonte externa. A economia energética é, portanto, a principal vantagem da reforma autotérmica, mas Freitas e Guirardello (2014) indicaram como outro ponto positivo a possibilidade de evitar a desativação do catalisador e controlar a composição dos produtos por meio de modificações nas composições dos reagentes na alimentação do sistema. Há, contudo, algumas desvantagens nesse processo. Leal, Soria e Madeira (2016) citam que a quantidade de hidrogênio obtida através da ATR é menor do que na SR, uma vez que as reações de oxidação produzem CO₂, o qual, pelo princípio de Le Chatelier, desloca o equilíbrio da reação de Water-Gas Shift no sentido de consumo de H₂.

Outro processo bastante estudado para a produção de gás de síntese é a reforma seca (DR) do glicerol, que, segundo Arif *et al.* (2019), tem como um dos pontos fortes o consumo de dióxido de carbono para a produção de hidrogênio, como expresso na equação a seguir:



A reação (6) é endotérmica e ocorre à pressão atmosférica, sendo catalisado principalmente por catalisadores baseados em níquel e alguns metais nobres, como Ródio (Rh), Platina (Pt) e Paládio (Pd), alcançando rendimentos consideráveis. Wang *et al.* (2009) analisaram termodinamicamente o processo de DR do glicerol, observando que a temperatura de 727°C e composição molar de alimentação com razão CO₂/glicerol igual a 1 constituíam as condições ótimas para a maximização do rendimento de H₂. Apesar disso, Freitas (2015) afirma que uma das principais desvantagens desse processo é a elevada formação de coque, decorrente da baixa razão molar H/C na alimentação da reação, o que leva à desativação dos catalisadores com conseqüente diminuição da produção de hidrogênio.

Por sua vez, o processo de gaseificação com água supercrítica (SCWG) do glicerol vem ganhando destaque nos últimos anos, sendo considerada uma tecnologia bastante promissora para a geração de combustível hidrogênio com viabilidade industrial. De acordo com Hu *et al.* (2020), esse processo consiste no contato de um composto com água acima da sua condição supercrítica (374°C e 22,1 MPa), ocorrendo uma série de reações complexas (e não totalmente compreendidas) que levam à formação de gás de síntese. Enquanto as reações de reforma (SR, ATR, DR) e oxidação (PO) requerem que a matéria-prima esteja em um estado seco (geralmente menos de 10% massa de conteúdo de água), a reação de SCWG pode operar com a matéria úmida, pois a água atua tanto como solvente, quanto como reagente, sendo esta uma das principais vantagens desse processo. Devido ao fato de ser um dos focos deste trabalho, a reação de SCWG será melhor discutida a seguir.

3.3. REAÇÃO DE SCWG

3.3.1. Propriedades da água supercrítica

Jin *et al.* (2016) afirmam que em seu estado supercrítico, isto é, a uma temperatura superior a 374°C e pressão acima de 22,1 MPa, a água apresenta mudanças substanciais em suas propriedades, como decréscimo de densidade (de 800 kg/m³ a 300°C para 150 kg/m³ a 450°C) e viscosidade, alta difusividade e baixa constante dielétrica, que, segundo Hu *et al.* (2020), diminui de 78,5 F/m a 25°C e 0,1 MPa para 5,9 F/m a 400°C e 25 MPa. Freitas (2015) aponta esta última como a causa da mudança de comportamento da água, que começa a apresentar características de um solvente não polar, possibilitando que essa substância atue na reação de SCWG tanto como reagente, quanto como solvente, dissolvendo muitos compostos orgânicos, como o próprio glicerol, em uma única fase homogênea, o que resulta em menores tempos de residência.

Devido a essas mudanças de propriedades em condições supercríticas, a água apresenta diversos papéis na reação de gaseificação. Hu *et al.* (2020) afirmam que a água atua como fonte de hidrogênio no processo de SCWG, pois as ligações do tipo ponte de hidrogênio entre as moléculas de H₂O se tornam mais fracas, permitindo a doação de hidrogênio para as reações de conversão. Além disso, observaram que a quantidade de H₂ presente no produto da reação era maior que o conteúdo de hidrogênio da alimentação, sendo este um indício de que essas moléculas eram provenientes de outra fonte, neste caso a água. Os autores observaram que o rendimento de H₂ era proporcional à temperatura, enquanto uma tendência oposta era observada para o caso do CO, indicando que a participação da água na formação de H₂ pode ocorrer a partir da reação de Water-Gas Shift, expressa a seguir:



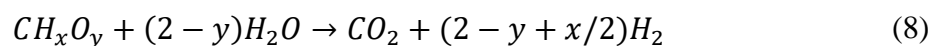
Pela reação (7), nota-se que o aumento na produção de H₂, proveniente das moléculas de H₂O, ocorre com um aumento no consumo de CO, estando de acordo com as tendências observadas. Hu *et al.* (2020) também apontaram a água como uma fonte de radicais livres, pois acima da condição supercrítica as reações de radicais livres são mais proeminentes do que as

iônicas, devido à baixa densidade observada, o que faz com que haja a liberação de hidroxilas (OH^-), radicais oxidantes que afetam consideravelmente a cinética global do processo.

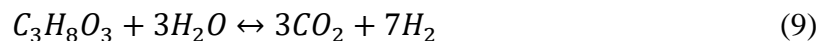
Para Kruse (2008), a água também apresenta um papel de catalisador em algumas partes da reação, tendo em vista que as altas temperaturas e a solvatação dos compostos intermediários dão suporte à ionização da molécula de H_2O , dando origem a H_3O^+ e OH^- , íons que aumentam a degradação de compostos originários dos processos de combustão e a despolimerização da biomassa, o que é especialmente importante quando o substrato é constituído de substâncias lignocelulósicas.

3.3.2. Reações do processo de gaseificação

Como mencionado na sessão anterior, o processo de SCWG é composto por um conjunto de reações ainda não totalmente compreendidas, especialmente quando aumenta-se a complexidade da matéria-prima utilizada. Ciuffi *et al.* (2020) utilizaram a equação (8) para representar a reação geral de SCWG de biomassa:



onde x e y são as razões molares elementais H/C e O/C, respectivamente. A quantidade de gás de síntese produzida depende diretamente dos valores de x e y . No caso do glicerol, mesmo este sendo um composto mais simples em termos de composição, ainda observa-se a ocorrência de diversas reações complexas, porém as mais importantes para esse material, segundo Chakinala *et al.* (2010), são as seguintes:



As reações (9), (10) e (11) correspondem à reforma a vapor do glicerol, Water-Gas Shift e metanação, respectivamente. Os autores reiteram que esse conjunto não está completo, podendo haver a ocorrência de processos laterais como craqueamento, rearranjo de cadeia, condensação e polimerização. Apesar do mecanismo reacional não ser completamente

compreendido, Chakinala *et al.* (2010) apontam que há um consenso entre os pesquisadores de que no meio supercrítico as reações envolvendo radicais livres prevalecem.

3.4. TERMODINÂMICA DO PROCESSO SCWG

Como afirmado por Freitas (2015), a análise termodinâmica é extremamente útil não só para a determinação das composições e temperaturas de equilíbrio para diferentes sistemas reativos, mas também para indicar informações como rendimento máximo e condições ideais de operação. Nesse sentido, duas metodologias são mais utilizadas: a minimização da energia de Gibbs, para sistemas em condições de pressão e temperatura constantes, e a maximização da entropia, para sistemas em condições de pressão e entalpia constantes. Entretanto, ainda observa-se uma necessidade de estudos termodinâmicos mais detalhados sobre os efeitos da composição dos reagentes, da pressão e da temperatura sobre as conversões e rendimentos do processo de SCWG.

3.4.1. Minimização da Energia de Gibbs (G)

De acordo com Rossi *et al.* (2011), a minimização da energia livre de Gibbs (G) corresponde à condição de equilíbrio termodinâmico de um sistema fechado com múltiplos componentes, como é o caso do processo de SCWG, desde que a temperatura e pressão sejam mantidas constantes. Essa condição pode ser expressa por:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \mu_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \mu_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \mu_i^s \quad (12)$$

onde, NC representa a quantidade de componentes do sistema, n representa o número de mols do componente i , μ representa o potencial químico do componente i e os sobrescritos g , l e s representam as fases gasosa, líquida e sólida, respectivamente. Os autores enfatizam, porém, para que essa relação seja válida é necessário atender a duas restrições: não negatividade no número de mols e balanço de matéria. Para a primeira, tem-se o seguinte:

$$n_i^g, n_i^l, n_i^s \geq 0 \quad (13)$$

Já a restrição do balanço de matéria pode ser dividida entre dois casos:

Para sistemas não reativos:

$$n_i^g + n_i^l + n_i^s = n_i^0, \quad i = 1, \dots, NC \quad (14)$$

Para sistemas reativos:

$$n_i^g + n_i^l + n_i^s = n_i^0 + \sum_{j=1}^{NR} v_{ij} \xi_j, \quad i = 1, \dots, NC \quad (15)$$

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} (n_i^g + n_i^l + n_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^0, \quad m = 1, \dots, NE \quad (16)$$

onde, NR é o número de reações; NE representa o número de elementos que possuem o átomo em questão em sua composição; n_i^0 é a quantidade inicial de mols do componente i; v_{ij} corresponde ao número de mols produzidos/consumidos do componente i na reação j; ξ_j representa o avanço da reação j; a_{mi} é o número de átomos do elemento m no componente i. As Equações (15) e (16) representam respectivamente os balanços estequiométrico e atômico, de modo que, como o processo de SCWG corresponde a um sistema reativo com um conjunto de reações não completamente conhecidas, somente as Equações (14) e (16) são utilizadas como restrição da Equação (12).

3.4.2. Maximização da Entropia (S)

Já no caso de sistemas fechados de múltiplos componentes com uma dada composição inicial, mantendo pressão e entalpia constantes, Freitas e Guirardello (2015) explicam que a maximização da entropia (S) representa a condição de equilíbrio termodinâmico, como expresso abaixo:

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g S_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l S_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s S_i^s \quad (17)$$

onde S é a entropia do componente i em determinada fase do sistema. No caso da reação de SCWG, a Equação (17) deve atender também às restrições (14) e (16). Os autores enfatizaram que como propriedades físicas geralmente são determinadas em função de composição, pressão e temperatura, não de entalpia, uma restrição adicional deve ser atendida: o balanço de entalpia:

$$\sum_{i=1}^{NC} (n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s) = \sum_{i=1}^{NC} (n_i^0 H_i^0) = H^0 \quad (18)$$

onde H representa a entalpia parcial molar do componente i em determinada fase e H^0 representa a entalpia padrão. Freitas e Guirardello (2015) apontam, ainda, que a entropia de cada componente e o balanço de entalpia podem ser determinados a partir das seguintes relações termodinâmicas:

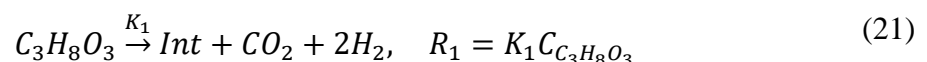
$$S_i^k = - \left(\frac{\partial \mu_i^k}{\partial T} \right)_{P, n_i^k} \quad i = 1, \dots, NC \quad (19)$$

$$\frac{H_i^k}{T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^k}{T} \right)_{P, n_i^k} \quad i = 1, \dots, NC \quad (20)$$

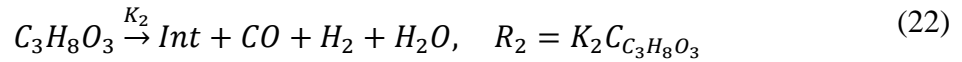
3.5. MODELO CINÉTICO PARA A REAÇÃO DE SCWG DO GLICEROL

Apesar da complexidade do mecanismo reacional, diversos modelos foram propostos para explicar o comportamento cinético do processo de SCWG do glicerol, sendo o de Guo *et al.* (2013) o modelo base para este trabalho. Os autores propuseram um caminho simplificado para a reação, agrupando todos os intermediários do processo em um único composto teórico denominado “Int”, cuja fórmula molecular era C_2H_2O . Eles consideraram que os componentes do gás de síntese vieram de 3 fontes: pirólise do glicerol, reforma a vapor dos intermediários e pirólise dos intermediários. Quando a matéria-prima sofria aquecimento pela ação da água e do reator, as reações de pirólise I e II do glicerol ocorriam, conforme expresso a seguir, sendo R a equação da taxa de cada reação:

Pirólise do glicerol I:

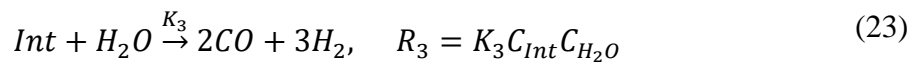


Pirólise do glicerol II:

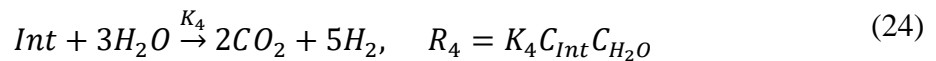


A reforma a vapor dos intermediários foi considerada também a partir de duas reações:

Reforma a vapor dos intermediários I:



Reforma a vapor dos intermediários II:



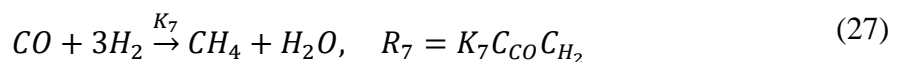
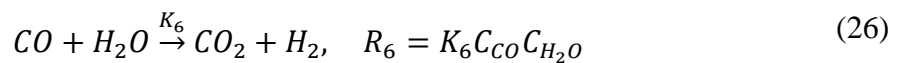
Tem-se também a pirólise dos intermediários, que ocorre em uma única reação, segundo o modelo:

Pirólise dos produtos intermediários:



Guo *et al* (2013) ainda consideraram que após a formação do gás de síntese as reações de Water-Gas Shift e metanação poderiam ocorrer, de modo que as mesmas foram anexadas ao modelo:

Water-Gas Shift:



A partir disso, considerando todas as reações como sendo de primeira ordem em relação a cada componente, os autores propuseram o seguinte conjunto de equações diferenciais:

$$\frac{dC_{C_3H_8O_3}}{dt} = -R_1 - R_2 \quad (28)$$

$$\frac{dC_{Int}}{dt} = R_1 + R_2 - R_3 - R_4 - R_5 \quad (29)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = 2R_1 + R_2 + 3R_3 + 5R_4 + R_6 - 3R_7 \quad (30)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = R_2 + 2R_3 + R_5 - R_6 - R_7 \quad (31)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = R_1 + 2R_2 + R_6 \quad (32)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = R_5 + R_7 \quad (33)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = R_2 + R_3 - 3R_4 - R_6 + R_7 \quad (34)$$

A partir da análise das taxas das reações, conduzidas a 478, 525, 567 e 600°C, os autores verificaram que a reforma a vapor é mais sensível a temperatura do que a pirólise, além de que a pirólise do glicerol I e a reforma I e II dos intermediários foram as principais fontes de hidrogênio no processo, enquanto a reação de Water-Gas Shift demonstrou baixas taxas nas temperaturas analisadas.

3.6. VANTAGENS E DESVANTAGENS DO PROCESSO SCWG

Assim como os outros processos de gaseificação, a SCWG também possui pontos positivos e negativos que devem ser levados em consideração durante sua implementação em escala industrial. Dentre os positivos, destaca-se:

- Economia energética no pré-tratamento da matéria-prima, uma vez que a reação admite um substrato com alta umidade, não necessitando de gastos energéticos com secagem (FREITAS, 2015);
- As elevadas temperaturas e pressões fazem com que altas taxas de reação e conversões próximas ao equilíbrio sejam alcançadas, resultando em uma maior concentração do produto de interesse (FREITAS, 2015);
- A atuação da água como reagente e fonte de hidrogênio faz com que o rendimento de H₂ seja elevado, em comparação com outros processos de gaseificação (CIUFFI *et al.*, 2020);

- As altas pressões dos produtos gasosos permitem o transporte, uso, captura de carbono e posterior purificação dos mesmos (CIUFFI *et al.*, 2020);
- A temperatura da reação é menor do que aquela observada em processos convencionais de gaseificação e pirólise (CIUFFI *et al.*, 2020);
- A formação de coque é inibida, o que resulta em um aumento do tempo de vida dos catalisadores (CIUFFI *et al.*, 2020).

Contudo, há também pontos negativos, dentre os quais pode-se citar:

- A razão molar H_2/CO do produto gasoso é elevada, devido à baixa produção de CO, o que prejudica a síntese de Fisher-Tropsch a partir do gás de síntese formado (FREITAS, 2015);
- É necessário despende energia nas etapas de compressão (FREITAS, 2015);
- Sob certas condições reacionais, particularmente na presença de íons halogênicos e oxigênio, ocorre uma forte corrosão do material do reator, além de instabilização de catalisadores heterogêneos (KRUSE, 2008).

3.7. REATORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO SCWG

O design de reatores é essencial para tornar economicamente viável o processo de obtenção de hidrogênio a partir da reação de SCWG. Porém, conforme exposto por Jin *et al.* (2016), as extremas condições de operação fazem com que pouca informação possa ser coletada sobre o fluxo interno, reações secundárias e transferência de calor e massa no reator a partir de métodos experimentais. Isso faz com que algumas dificuldades sejam encontradas na modelagem do processo de SCWG, como entendimento pouco profundo da termodinâmica e das propriedades de transporte da mistura reacional, falta de um modelo apropriado para transferência turbulenta de calor e massa na água supercrítica e falta de um modelo cinético definitivo.

Os vários tipos de reagentes utilizados para a obtenção de H_2 podem exigir diferentes aparatos experimentais para o processamento. Porém, Jin *et al.* (2016) apontaram que é comum o uso de reatores em escala de bancada ou mesmo microrreatores para o estudo das reações de SCWG, uma vez que um processo em escala industrial ainda não é viável. Além disso, tendo o glicerol como matéria-prima, geralmente emprega-se reatores tubulares devido à maior facilidade de manutenção da condição supercrítica, à exemplo de Guo *et al.* (2012), que

utilizaram um sistema contínuo com onde uma alimentação composta de 10% em massa de glicerol e fluxo de 5 kg/h, inserido em um reator tubular de dimensões de 17,15 mm de diâmetro externo, 10,85 mm de diâmetro interno e 1,24 m de comprimento, aquecido por forno elétrico. A temperatura operacional variou entre 445 e 600°C e a pressão foi mantida constante a 25 MPa, de modo que a 600°C observou-se um rendimento de hidrogênio igual a 3,47 mol/mol de glicerol, além de uma eficiência de gaseificação de carbono e hidrogênio, respectivamente iguais a 89% e 105% (devido à contribuição da água supercrítica).

Já no caso dos estudos de SCWG de álcoois simples realizados por Stefanko, Rusková e Jelemensky (2020), foi utilizado um reator tubular espiral feito de aço inoxidável 316, com diâmetro interno de 4 mm e volume total de 69 mL. Em sua análise, os pesquisadores assumiram o equipamento como sendo um reator de fluxo pistonado não-isotérmico, de modo que medições ao longo do comprimento do tubo, evidenciaram temperaturas em uma faixa de 600°C a 820°C. Foram empregadas porcentagens mássicas de alimentação em uma faixa de 5-45% para o metanol, 5-30% para o etanol e 5-10% para o isopropanol, com rendimentos de hidrogênio próximos de 3 mol/mol de metanol, 1,25 mol/mol de etanol e 0,5 mol/mol de isopropanol, atingindo uma eficiência de gaseificação de carbono de mais de 93% a 800°C.

Os experimentos de gaseificação do glicerol com água supercrítica realizados por Chikanala *et al.* (2010) foram conduzidos através da injeção do reagente, variando a vazão entre 0,01 e 0,12 mL/min, em um reator tubular de fluxo contínuo com diâmetro interno de 0,2 cm, diâmetro externo de 0,6 cm e comprimento de 143 cm, cujas paredes eram compostas de uma liga de níquel, cromo e ferro, sendo aquecidas por fornos elétricos. O equipamento operava em 550, 600 e 650°C, e 250 bar, admitindo 10% de porcentagem mássica de glicerol na alimentação, chegando a um rendimento de gás de síntese de 5,16 mol/mol de alimentação e 96% de eficiência de gaseificação a 650°C e 8 s de tempo de residência.

4. METODOLOGIA

4.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA

Como explanado por Freitas (2015), os métodos de formulação e resolução de problemas de equilíbrio químico em sistemas multifásicos podem ser agrupados em 2 categorias genéricas: resolução de sistemas de equações e minimização da energia de Gibbs total. Tais sistemas de equações, advindos do balanço de massa e das condições de equilíbrio das fases, geralmente exigem uma abordagem de resolução não linear, o que pode levar a dificuldades computacionais como problemas numéricos e de convergência, devido ao fato de o número de fases em equilíbrio não ser conhecido.

Por esse motivo, a análise termodinâmica do processo de SCWG do glicerol foi realizada utilizando-se o método da minimização da energia livre de Gibbs com respeito ao número de mols de cada componente em cada fase do sistema, representando a condição de equilíbrio à pressão e temperatura constantes, cujo equacionamento, proposto por Rossi *et al.* (2011), foi apresentado na seção de Revisão Bibliográfica. Para o caso específico da reação de SCWG, Freitas (2015) aponta que as fases líquida e sólida podem ser excluídas devido às quantidades muito baixas formadas, resultando na seguinte equação para a energia livre de Gibbs:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left(\mu_i^0 + RT(\ln P + \ln y_i + \ln \phi_i) \right) \quad (35)$$

onde NC representa o número de componentes do sistema, n_i representa o número de mols do componente i, μ_i^0 representa o potencial químico padrão do componente i, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de operação, P é a pressão de operação, y_i representa a composição do componente i na fase gasosa e ϕ_i corresponde ao coeficiente de fugacidade do componente i nas condições estabelecidas. Este último pode ser calculado a partir da equação do virial, como expresso a seguir:

$$\ln \phi_i = \left[2 \sum_j^m y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (36)$$

onde, B é o segundo coeficiente do virial, calculado a partir das propriedades críticas apresentadas no Apêndice A.

A partir disso, a análise foi executada através de uma simulação computacional – cujo código completo está no Apêndice A – no software GAMS® (General Algebraic Modeling System), versão 23.1, por meio do solver CONOPT3, o qual utiliza o algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG) para solucionar os problemas de otimização como programações não lineares, como é o caso aqui descrito, para obtenção das concentrações de equilíbrio dos produtos da reação. Maiores informações sobre o software GAMS e o solver CONOPT podem ser encontradas em Brooke *et al.* (1998). As simulações foram realizadas em um notebook Lenovo® modelo ideapad S145, com processador Intel® Core™ i7-8565U (8ª geração) CPU @ 1.80GHz 1.99 GHz e 8GB de memória RAM, resultando em tempos de execução entre 0,5 e 1 segundo.

4.2. ANÁLISE CINÉTICA

O modelo cinético adotado neste trabalho foi apresentado por Guo *et al.* (2013), já descrito na Revisão Bibliográfica. Os autores encontraram os valores de um conjunto de 7 constantes de cinéticas, uma para cada reação do modelo, analisadas em 4 temperaturas diferentes, como mostrado na tabela a seguir:

Tabela 1 - constantes da taxa e parâmetros de Arrhenius do modelo cinético

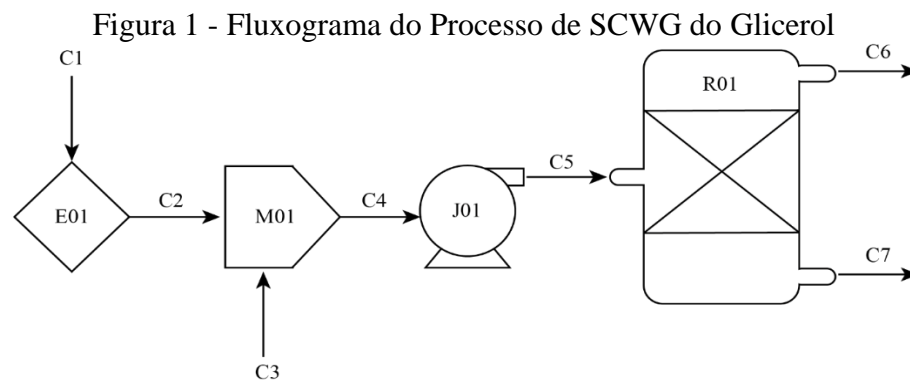
Constante da taxa	487°C	525°C	567°C	600°C	E _a (kJ/mol)	ln(A)
K ₁ (s ⁻¹)	0,0857	0,1219	0,200	0,254	53,3±1,7	6,00±0,25
K ₂ (s ⁻¹)	0,0450	0,0681	0,105	0,158	59,8±2,8	6,37±0,42
K ₃ (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	0,0618	0,1273	0,372	0,612	114,1±4,1	15,28±0,61
K ₄ (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	0,0425	0,0886	0,215	0,409	109,6±1,8	14,18±0,27
K ₅ (s ⁻¹)	0,350	0,550	0,928	1,40	66,7±1,7	9,51±0,26
K ₆ (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	7,17E-04	1,20E-03	2,20E-03	3,50E-03	76,5±1,7	4,86±0,26
K ₇ (Lmol ⁻¹ s ⁻¹)	0,208	0,347	0,600	0,988	74,3±3,3	10,19±0,49

Fonte: Guo *et al.* (2013)

A construção do modelo e as simulações – cujo código completo está no Apêndice B – foram realizadas no software Matlab®, versão 9.7.0.1190202 (R2019b), de modo que o sistema de equações diferenciais foi solucionado utilizando a função ODE45, a qual utiliza o método Runge Kutta de 4ª ordem para resolver as EDOs. As simulações foram conduzidas em um notebook Lenovo® modelo ideapad S145, com processador Intel® Core™ i7-8565U (8ª geração) CPU @ 1.80GHz 1.99 GHz e 8GB de memória RAM, resultando em tempos de execução entre 4 e 5 segundos.

4.3. SIMULAÇÃO DO REATOR NO SOFTWARE LIVRE DWSIM

Para a simulação do reator – cuja imagem representativa está no Apêndice C – empregou-se o software DWSIM®, versão 6.5.6, com água e glicerol como componentes iniciais, adotando-se o pacote de propriedades Raoult's Law e o sistema de unidades C5. Reatores tubulares são os mais encontrados para esse tipo de aplicação na literatura (CHAKINALA *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2012; STEFANKO; RUSKOVÁ; JELEMENSKY, 2020), porém optou-se pela utilização do reator de Equilíbrio, que utiliza a energia de Gibbs das reações para calcular as quantidades de produto formadas, implementando o sistema reacional proposto por Guo *et al.* (2013) como modelo de equilíbrio para facilitar as simulações, sem, contudo, prejudicar os resultados. O fluxograma do processo está apresentado a seguir:



Equipamentos	
E01	Aquecedor
M01	Misturador
J01	Bomba
R01	Reator

Correntes	
C1	Água
C2	Água Aquecida
C3	Glicerol
C4	Alimentação
C5	Alimentação Pressurizada
C6	Produtos
C7	Resíduos

A simulação foi conduzida da seguinte maneira: inicialmente, adotou-se um fluxo mássico total constante de 10000 kg/h, com composição mássica de glicerol variando entre 10%, 15%, 20% e 25%, a partir da manipulação das correntes C1 e C3. A corrente de água a pressão e temperatura ambiente foi aquecida em um trocador de calor (E01) cuja temperatura de saída variou de 100°C até o máximo permitido pelo software para cada composição mássica (250, 300, 350 e 450°C, respectivamente). Em seguida, um misturador (M01) foi empregado para homogeneizar a corrente de água com a de glicerol puro, inicialmente resultando em uma solução com 10% de glicerol em massa, mesma proporção utilizada por Guo *et al.* (2013) para a construção de seu modelo cinético, porém estendendo para as proporções de 15%, 20% e 25%. A corrente de alimentação foi então direcionada a uma bomba (J01) para elevar sua pressão de 23 MPa até o valor máximo permitido pela simulação, isto é, até o software parar de convergir, em cada condição implementada. O reator (R01), por sua vez, foi operado em condições isotérmicas com o conjunto de reações propostas por Guo *et al.* (2013). Considerou-se como saída do reator uma corrente de produtos gasosos e outra de resíduos.

As simulações foram conduzidas variando-se a temperatura de saída do aquecedor (E01) e pressão de saída da bomba (J01), de tal modo que a temperatura mudava enquanto a pressão era mantida no valor mínimo para a condição supercrítica (23 MPa). Ao atingir a temperatura máxima permitida – a temperatura a partir da qual a corrente que entrava na bomba (C4) apresenta apenas a fase de vapor, impossibilitando o funcionamento desta – fixou-se este valor no aquecedor e deu-se início à variação da pressão, a qual atingia o valor máximo de 80 MPa, quando a simulação parava de convergir. Cabe ressaltar que a temperatura da corrente de entrada do reator (C5) variou ao longo de todos os pontos das simulações, haja vista de que a mesma é influenciada tanto pelas alterações nos valores da temperatura do aquecedor quanto da pressão da bomba. Os valores máximo e mínimo para cada composição mássica estão descritos na tabela a seguir:

Tabela 2 - Variação da T de entrada da corrente C5 a 10%, 15%, 20% e 25% de glicerol

Composição mássica de Glicerol	Temperatura mínima de entrada da corrente C5 (°C)	Temperatura máxima de entrada da corrente C5 (°C)
10%	397,50	630,05
15%	386,25	567,73
20%	387,56	562,1
25%	384,83	571,06

Fonte: próprio autor (2022)

As simulações foram conduzidas em um notebook Lenovo® modelo ideapad S145, com processador Intel® Core™ i7-8565U (8ª geração) CPU @ 1.80GHz 1.99 GHz e 8GB de memória RAM, resultando em tempos de execução entre 11 e 20 segundos.

5. RESULTADOS

5.1. SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

Para as simulações termodinâmicas conduzidas no software GAMS, foram empregadas as seguintes condições: 250 atm, ausência de fase sólida (coque), 49958,36 e 1085,85 mols iniciais de água e glicerol, respectivamente. Esses valores, correspondem a uma proporção de alimentação de 10% em massa de glicerol, assumindo uma base de cálculo de 1000 kg. Inicialmente a simulação foi realizada com 10000 kg como base de cálculo, de modo a aproximar ainda mais os resultados de uma escala industrial, porém devido às limitações do próprio software foi necessário considerar um efeito de diluição, mantendo a mesma proporção mássica entre glicerol e água, para reduzir o espectro de busca do ponto mínimo global de energia livre de Gibbs.

Além disso, foram realizadas um total de 4 simulações, mantendo fixas as condições expostas acima, porém em diferentes temperaturas: 487, 525, 567 e 600°C, conforme adotado

por Guo *et al.* (2013). A composição de equilíbrio para cada temperatura está expressa na tabela a seguir:

Tabela 3 - Composição de equilíbrio nas temperaturas de 487, 525, 567 e 600°C

Componente	Composição a 487°C (mol)	Composição a 525°C (mol)	Composição a 567°C (mol)	Composição a 600°C (mol)
H ₂ O	50021,5702	49809,16333	49519,06211	49254,43839
CO ₂	1593,43198	1696,09206	1834,19848	1957,75125
CH ₃ COOH	0,00005	0,00006	0,00007	0,00008
H ₂	966,98257	1398,8797	1992,96359	2539,72124
CO	7,50421	14,58881	28,47401	45,9891
C ₂ H ₆	0,02827	0,02915	0,02857	0,02676
CH ₄	1656,57764	1546,82908	1394,83546	1253,76812
CH ₃ OH	0,00352	0,00561	0,00877	0,01184

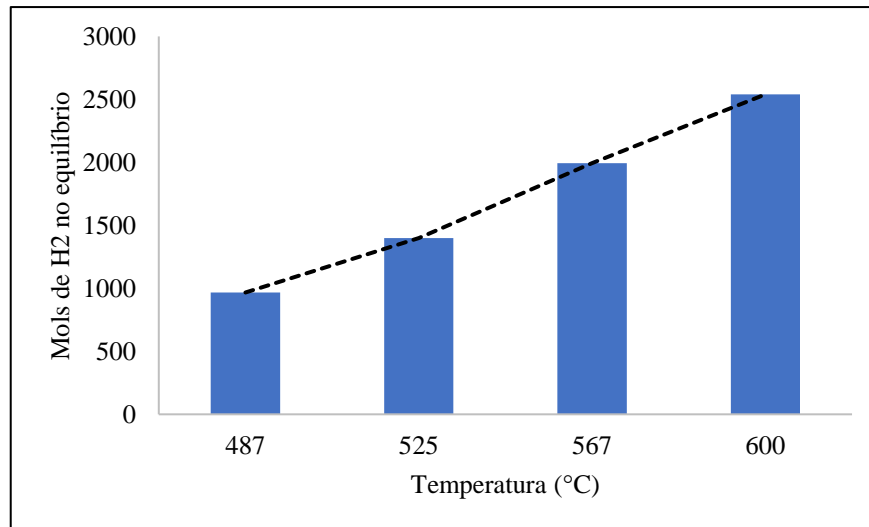
Fonte: Próprio Autor (2022)

A partir da análise dos resultados da simulação, apresentados na tabela 1, nota-se que houve a formação de ácido acético (CH₃COOH), etano (C₂H₆) e metanol (CH₃OH), o que pode ser associado ao fato de que o processo de SCWG apresenta a ocorrência de reações intermediárias complexas ainda não totalmente compreendidas. Contudo, em comparação com os outros gases formados, as quantidades desses 3 compostos são tão pequenas que podem ser desprezadas.

Além disso, o aumento da temperatura fez com que a quantidade de mols no equilíbrio para CO₂, H₂ e CO aumentasse, enquanto que para o CH₄ observou-se uma diminuição, o que está apoiado no fato da reação de metanação ser exotérmica e ter uma variação de entalpia padrão de -206 kJ/mol, conforme apresentado por Cáceres *et al.* (2017).

Os dados da tabela 1 permitem analisar a correlação entre o aumento da temperatura e a quantidade de mols de hidrogênio na condição de equilíbrio termodinâmico, como explicitado no gráfico a seguir:

Figura 2 - Quantidade de Mols de H₂ no equilíbrio por temperatura



Fonte: Próprio Autor (2022)

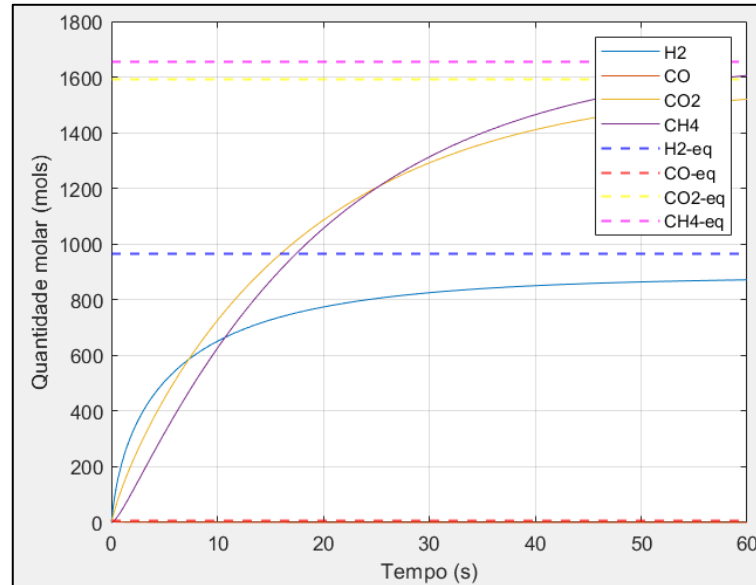
A figura 1 mostra um aumento praticamente linear da quantidade de mols de H₂ no equilíbrio termodinâmico com o aumento da temperatura de 487°C a 600°C, o que serve como um indicativo de que elevadas temperaturas podem beneficiar processos industriais que visem a obtenção de hidrogênio a partir desta rota. É necessário reiterar, contudo, que altas razões molares H₂/CO, como as observadas na reação de SCWG do glicerol, não são benéficas para alguns processos importantes de produção de hidrocarbonetos, como no caso da síntese de Fischer-Tropsch, pois, como explicado por Freitas (2015), o aumento da razão molar H₂/CO para além do valor ideal de 2:1, o qual é decorrente da estequiometria da reação, faz com que a conversão desses dois gases em hidrocarbonetos de cadeia longa seja reduzida, sendo esse efeito é ainda mais acentuado quando combinado com temperaturas superiores a 400 K. Os dados termodinâmicos, demonstraram ainda que o efeito da pressão pode ser desconsiderado dentro da reação de SCWG do glicerol, sendo que resultados similares, para essa reação e esse efeito, são reportados em Freitas e Guirardello (2014).

5.2. SIMULAÇÃO CINÉTICA

Para as simulações em MATLAB, o modelo cinético foi construído de modo a permitir alternar entre os valores das constantes cinéticas para as 4 temperaturas estudadas por Guo *et al.* (2013). Assim como na simulação termodinâmica, considerou-se uma alimentação de 1000

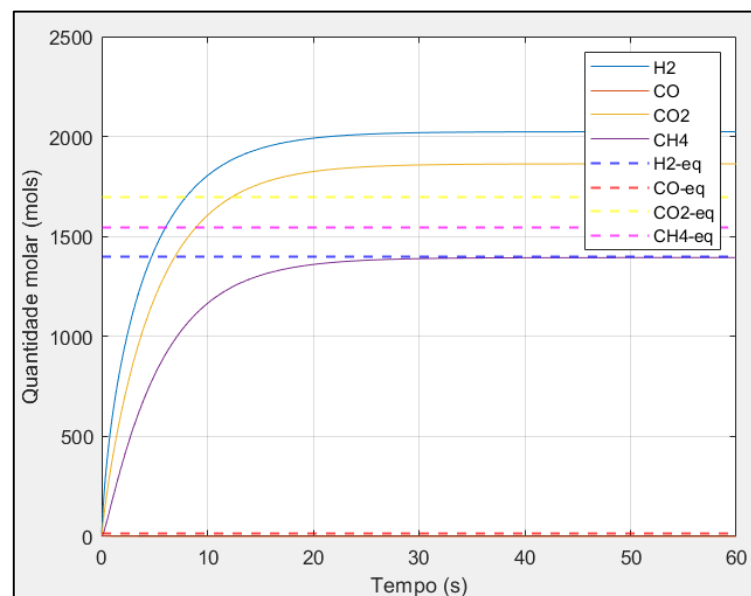
kg composta de 10% de glicerol e 90% de água em massa, isto é, 1085,89 mols de glicerol e 49972,23 mols de água, de modo que a reação foi analisada entre 0 e 60 segundos. Os resultados obtidos, bem como as retas representantes do equilíbrio termodinâmico, estão expressos nas figuras a seguir:

Figura 3 - Quantidade Molar de H₂, CO, CO₂ e CH₄ a 487°C



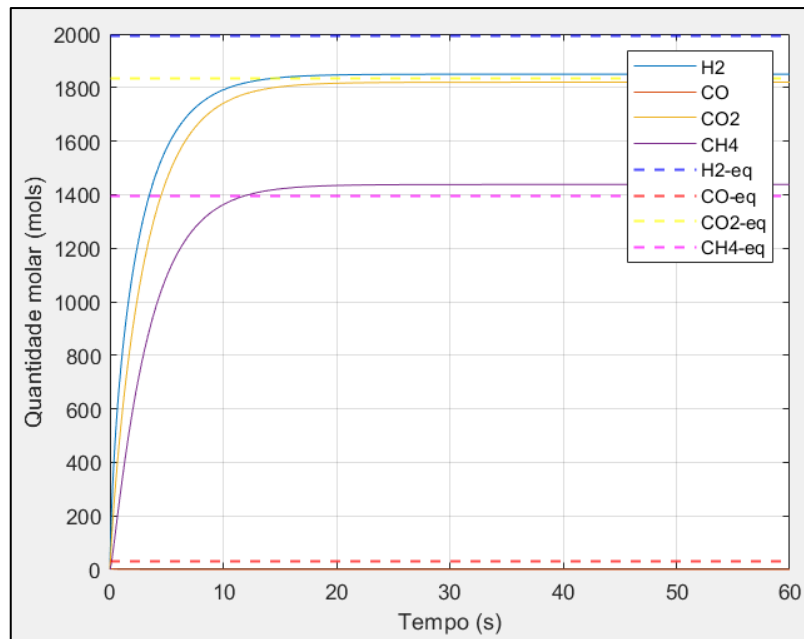
Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 4 - Quantidade Molar de H₂, CO, CO₂ e CH₄ a 525°C



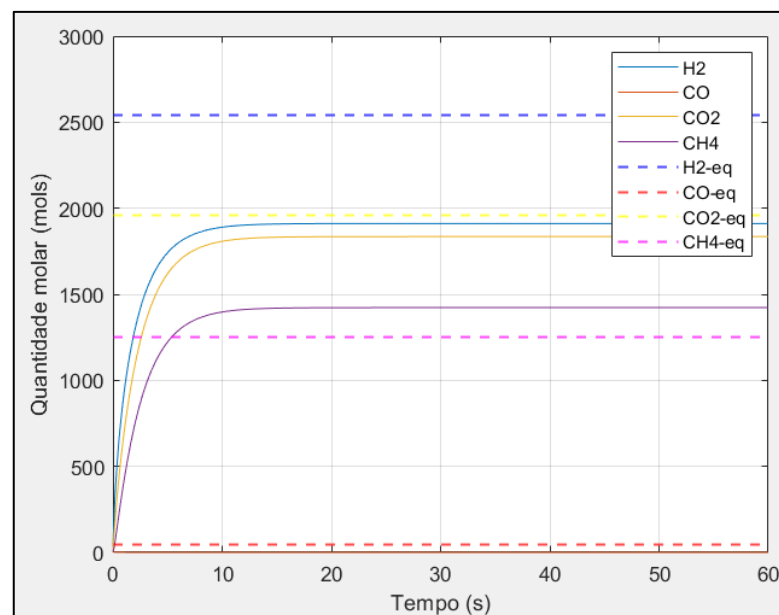
Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 5 - Quantidade Molar de H₂, CO, CO₂ e CH₄ a 567°C



Fonte: Próprio Autor (2022)

Figura 6 - Quantidade Molar de H₂, CO, CO₂ e CH₄ a 600°C



Fonte: Próprio Autor (2022)

A análise das figuras 3 a 6 deixa evidente as tendências de comportamento dos produtos gasosos no decorrer da reação. Na figura 3 observa-se que em 60 segundos ainda há uma certa taxa de crescimento para os compostos, indicando que a 487°C é necessário mais do

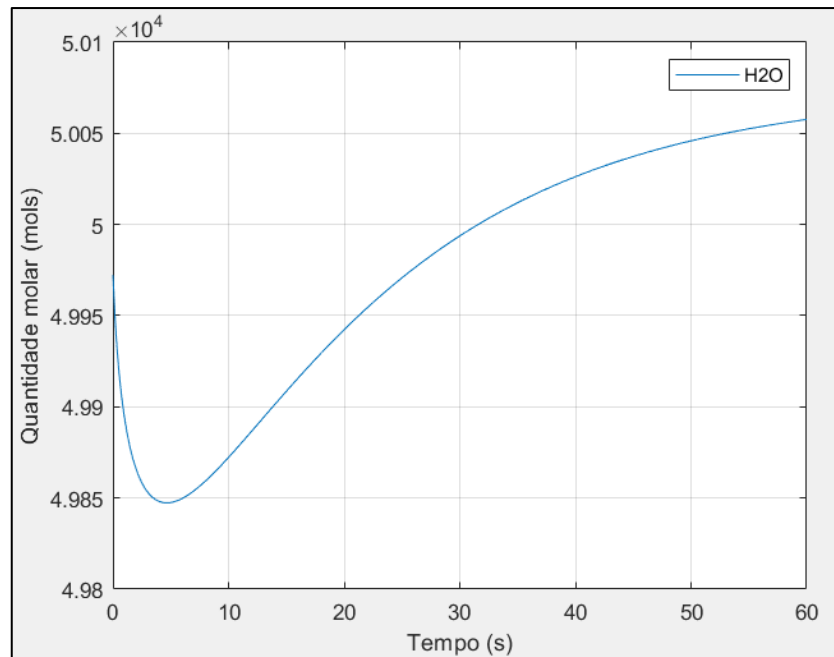
que 1 minuto para se atingir a condição de equilíbrio. Além disso, observa-se uma quantidade molar relativamente baixa de H_2 quando comparada a de CH_4 , que apresentou os maiores valores.

Quando a temperatura se eleva de $487^\circ C$ a $525^\circ C$, porém, observa-se uma inversão, com o hidrogênio assumindo os maiores valores molares e o metano apresentando uma diminuição expressiva, enquanto o CO_2 mantém-se entre os dois, com um número de mols diretamente proporcional à temperatura, como consta na figura 4. O mesmo padrão é observado nas figuras 5 e 6, porém com uma diferença menor entre ambas, o que está de acordo com os resultados da simulação Termodinâmica no software GAMS. É importante pontuar também que a maior quantidade molar para o H_2 , cerca de 2024 mols, foi observada a $525^\circ C$, havendo uma pequena queda de 8,6% para 1850 mols quando a temperatura é elevada para $567^\circ C$, o que é um indicativo de que aquela temperatura pode ser a mais indicada para a operação do processo.

Também notou-se que as simulações termodinâmicas conseguiram prever com precisão os limites das quantidades molares para as temperaturas de 487, 567 e $600^\circ C$, sendo que a $525^\circ C$ observou-se a maior divergência entre as retas de equilíbrio e o número de mols do modelo cinético, o que pode ser um indicativo de que nessas condições a reação foi simulada em uma condição distante da região de mínima energia de Gibbs, isto é, de equilíbrio. Além disso, o limite termodinâmico para a formação de CO foi de 45,9891 mols para a última temperatura, porém a análise cinética apontou que esse composto praticamente não é formado, com um valor de $1,355E-07$ mols a $600^\circ C$ e 60 segundos, o que torna inviável uma análise de razão molar H_2/CO , haja vista que esta atingiria valores extremamente altos, da ordem de 10^{10} . Resultados semelhantes foram obtidos por Stefanko, Rusková e Jelemensky (2020).

Com isso, foi possível calcular os rendimentos máximos de H_2 para as simulações a 487, 525, 567 e $600^\circ C$ como sendo respectivamente 0,80, 1,86, 1,70, e 1,75 mols/mol de glicerol alimentado. Tais valores encontram-se um pouco abaixo do que foi obtido por Guo *et al.* (2013), os quais reportaram rendimentos na faixa de 2,4 a 2,7 mol/mol de glicerol a $525^\circ C$. Outro ponto importante é que a $487^\circ C$ ocorre uma elevação substancial na quantidade de mols de água presentes no sistema, conforme mostrado na figura 7 a seguir:

Figura 7 - Perfil do número de mols de água a 487°C



Fonte: Próprio Autor (2022)

Esse comportamento representa uma limitação no modelo de cinético de Guo *et al.* (2013), já que a formação de água é admitida pelas equações 22 e 27. Do ponto de vista termodinâmico isso só seria possível se o hidrogênio formado no processo SCWG estivesse agindo como reagente para a formação de água, processo que configura-se como bastante desfavorável.

5.3.SIMULAÇÃO DO REATOR DE SCWG NO SOFTWARE LIVRE DWSIM

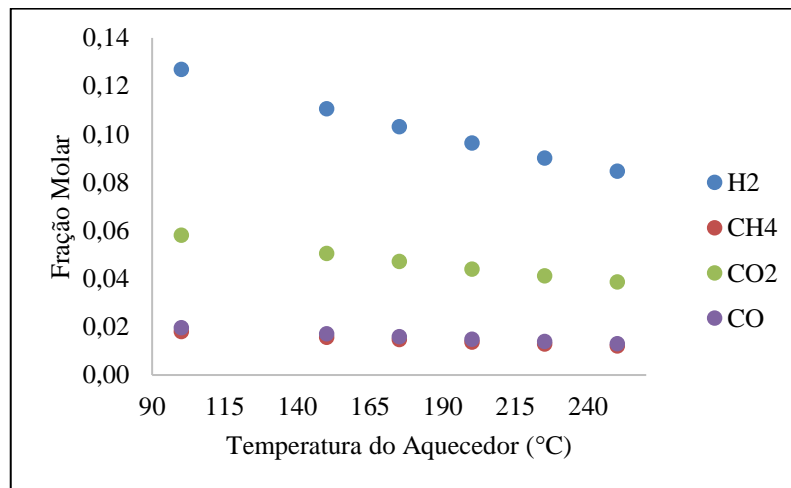
Para a definição dos parâmetros operacionais ótimos do reator no processo SCWG do glicerol, foram testados 3 diferentes tipos de equipamentos nas simulações com o software DWSIM. Devido ao fato de grande parte da literatura utilizar reatores tubulares para esse processo (CHAKINALA *et al.*, 2010; GUO *et al.*, 2012; STEFANKO; RUSKOVÁ; JELEMENSKY, 2020), inicialmente optou-se pela implementação de um reator PFR, porém diversos erros foram levantados, uma vez que o software não suporta o uso desse tipo de reator para reações com múltiplas fases.

O outro tipo de reator testado foi o de Conversão, que apresentou como principal limitação o fato de ser necessário conhecer a conversão do reagente limitante de cada reação do

modelo cinético, o que mostrou-se inviável, dada a complexidade do mesmo e as limitações da versão utilizada do software livre DWSIM. Assim, foi necessário utilizar um Reator de Equilíbrio para a realização das simulações, empregando na forma de reações de equilíbrio o conjunto proposto por Guo *et al.* (2013), cujas constantes foram calculadas a partir da energia de Gibbs de cada reação. Em um primeiro momento, os testes foram conduzidos com o modelo termodinâmico Peng-Robinson, que apresenta bons resultados a altas pressões, porém devido a diversos erros de convergência ao longo das simulações realizadas, optou-se pelo uso do modelo de gás ideal, representado no software pelo pacote de propriedades da Lei de Raoult.

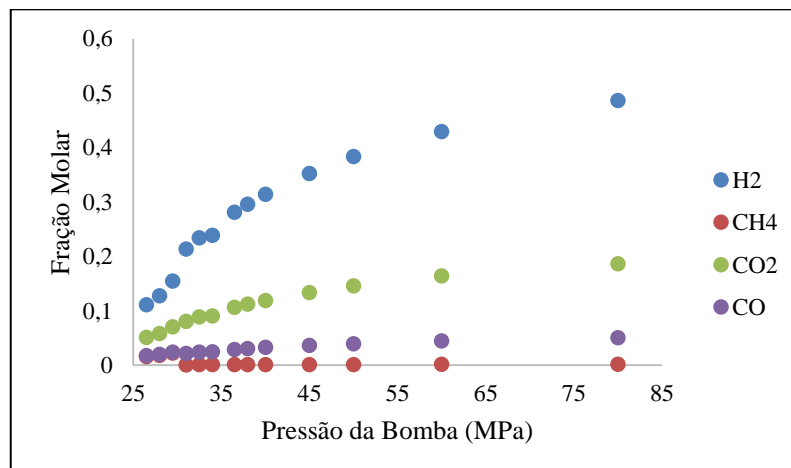
Dessa forma, foi possível obter os seguintes resultados de fração molar dos 4 componentes principais do processo (H_2 , CH_4 , CO_2 e CO) na corrente dos produtos (C6), para cada uma das composições mássicas testadas:

Figura 8 - Fração molar de H_2 , CH_4 , CO_2 e CO a 25 MPa e 10% Glicerol em massa



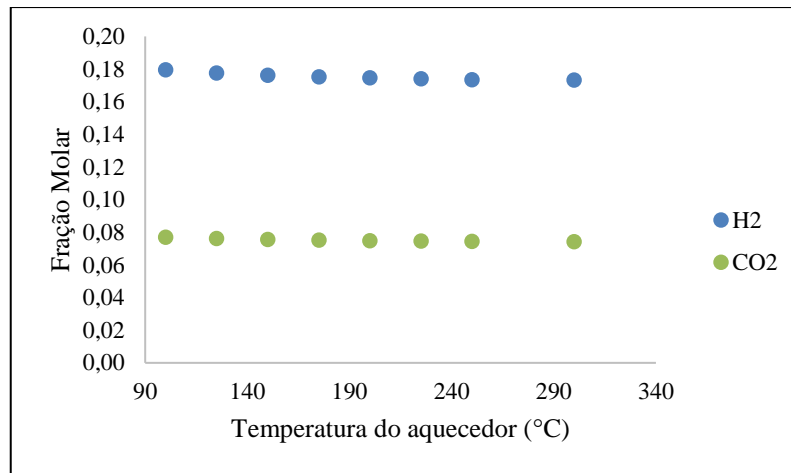
Fonte: próprio autor (2022)

Figura 9 - Fração molar de H_2 , CH_4 , CO_2 e CO a 250°C e 10% Glicerol em massa



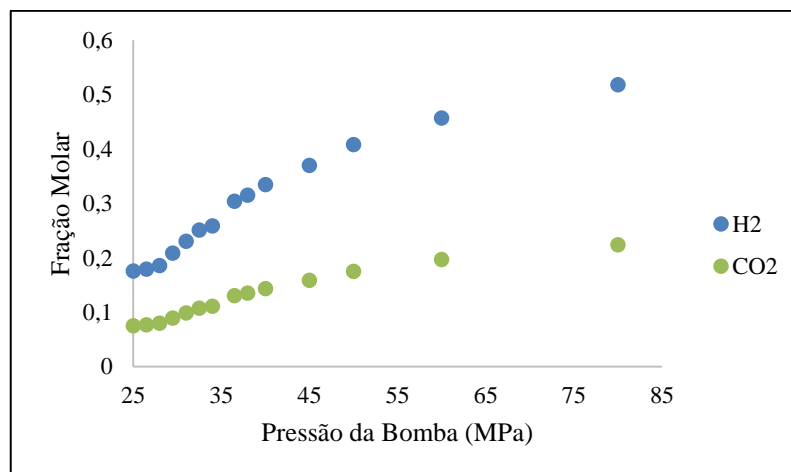
Fonte: próprio autor (2022)

Figura 10 - Fração molar de H₂, CH₄, CO₂ e CO a 23 MPa e 15% Glicerol em massa



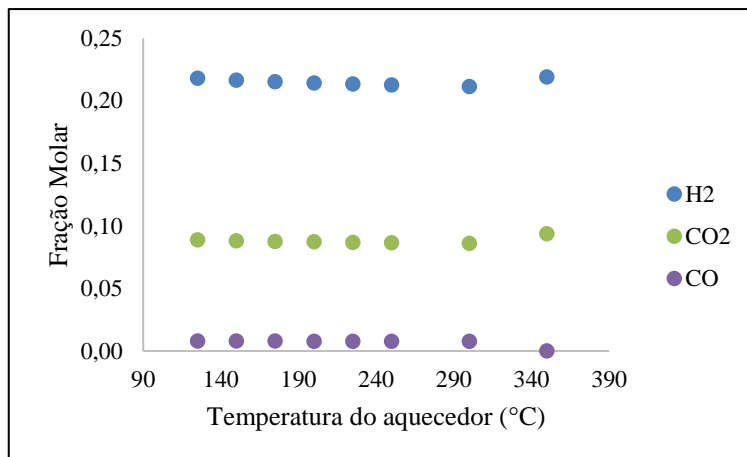
Fonte: próprio autor (2022)

Figura 11 - Fração molar de H₂, CH₄, CO₂ e CO a 300°C e 15% Glicerol em massa



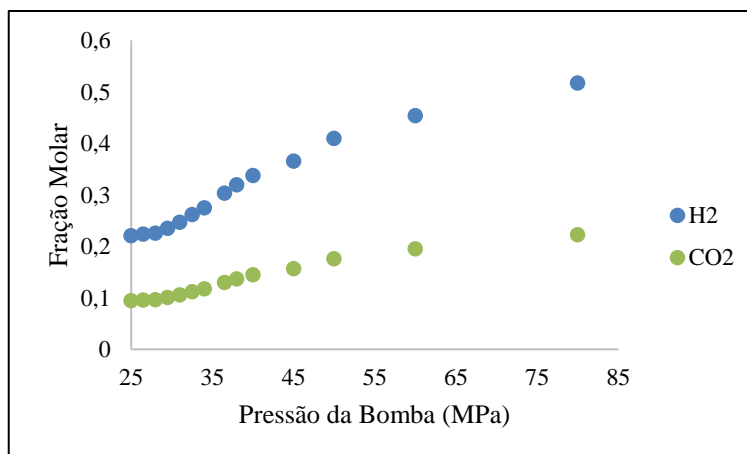
Fonte: próprio autor (2022)

Figura 12 - Fração molar de H₂, CH₄, CO₂ e CO a 23 MPa e 20% Glicerol em massa



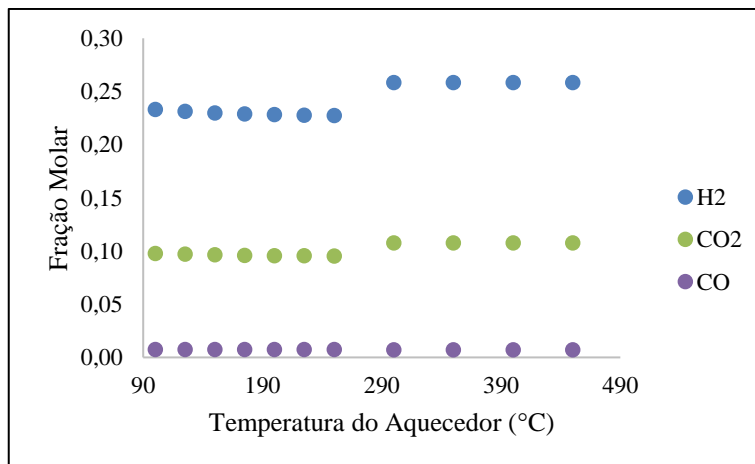
Fonte: próprio autor (2022)

Figura 13 - Fração molar de H₂, CH₄, CO₂ e CO a 350°C e 20% Glicerol em massa



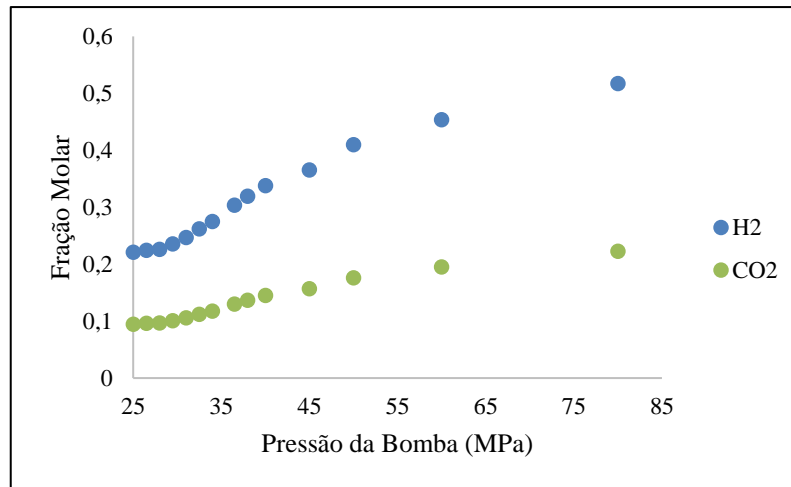
Fonte: próprio autor (2022)

Figura 14 - Fração molar de H₂, CH₄, CO₂ e CO a 23 MPa e 25% Glicerol em massa



Fonte: próprio autor (2022)

Figura 15 - Fração molar de H₂, CH₄, CO₂ e CO a 450°C e 25% Glicerol em massa



Fonte: próprio autor (2022)

Observa-se que somente as simulações a 10% de glicerol em massa apresentaram resultados de fração molar para todos os 4 componentes analisados, sendo que a formação de CO não ocorreu em alguns casos e a de CH₄ correu apenas a 10% wt. Isso já era esperado para o CO, visto que tanto a simulação cinética quanto a termodinâmica apresentaram valores muito baixos para esse componente. No caso do CH₄, porém, a não formação do mesmo pode estar associada ao fato de que as reações de Reforma a Vapor dos Intermediários I (23) e II (24) e Pirólise dos produtos intermediários (25) tiveram uma extensão nula em todas as simulações com composição mássica maior que 10% de glicerol, o que certamente prejudicou a formação de H₂, haja vista Guo *et al.* (2013) apontaram estas reações como as principais responsáveis pela geração de hidrogênio. Esse comportamento não é esperado, e pode ser indicativo de que o modelo de gás ideal apresenta limitações significativas para a representação desse sistema reacional.

Além disso, é possível notar que o aumento da temperatura, mantendo a pressão constante, gera uma diminuição na fração molar dos gases formados (Figuras 8, 10, 12 e 14), sendo esta mais acentuada para o caso a 10% de glicerol. Uma possível explicação para isso reside no próprio modelo de gás ideal adotado, que desfavorece a fração molar dos componentes da mistura diante de um aumento da temperatura, além da diminuição da conversão de glicerol, atingindo valores entre 86% e 92% nas composições acima de 10% de glicerol em massa. No caso desta última, a conversão chega a 99,9%, porém ocorre o aumento da quantidade de vapor de água no sistema com o aumento da temperatura, o que leva a diminuição das frações molares dos gases. Um outro ponto importante é que, diferente das demais, a Figura 8 apresenta

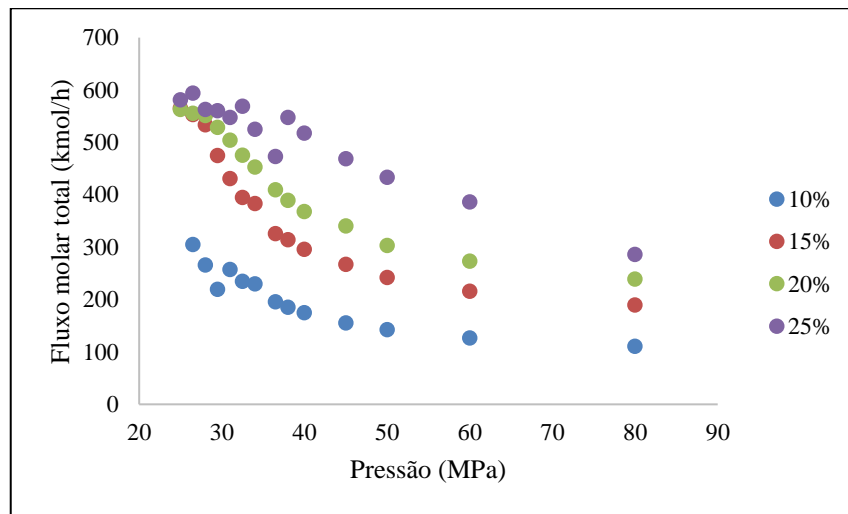
resultado a 25 MPa devido ao fato de que a simulação não convergiu em nenhum valor de temperatura a 23MPa, o que pode estar relacionado a limitações técnicas do próprio software.

Ao contrário do que ocorreu nas simulações à pressão constante, houve um aumento nas frações molares conforme elevou-se a pressão fornecida pela bomba nos casos à temperatura constante (Figuras 9, 11, 13 e 15). Assim como explicado anteriormente, esse efeito está associado ao modelo de gás ideal empregado, pois o aumento da pressão favorece a fração molar dos produtos gasosos, de modo que a conversão de glicerol aumenta, levando a formação de mais H_2 e outros gases nos produtos nas composições de 15%, 20% e 25%. Contudo, a 10% de glicerol observa-se que esse efeito fica por conta da água, que possui um decréscimo mais acentuado do que nos outros casos.

Mesmo com valores iniciais diferentes, é possível notar que os resultados para o H_2 à temperatura constante convergem para uma mesma fração molar máxima, próxima de 0,5, o que é um indicativo de limite superior para esse processo dentro das condições operacionais testadas para esse sistema. Em simulações sobre o comportamento termodinâmico do processo de SCWG, Freitas e Guirardello (2014) observaram um platô semelhante para a produção de H_2 ao longo da reação. Nota-se, também, que o sistema apresenta uma sensibilidade maior à mudança de pressão do que a temperatura, o que é evidenciado pelo fato de que as curvas à temperatura constante apresentam uma inclinação visivelmente maior do que as curvas à pressão constante.

Apesar de os resultados à temperatura constante apontarem uma relação direta entre o aumento da pressão e a elevação nas frações molares, observa-se que o fluxo molar de todos os componentes permanece praticamente constante (com exceção de alguns saltos), uma vez que ocorre uma diminuição proporcional no fluxo molar total da corrente dos produtos, como apresentado a seguir:

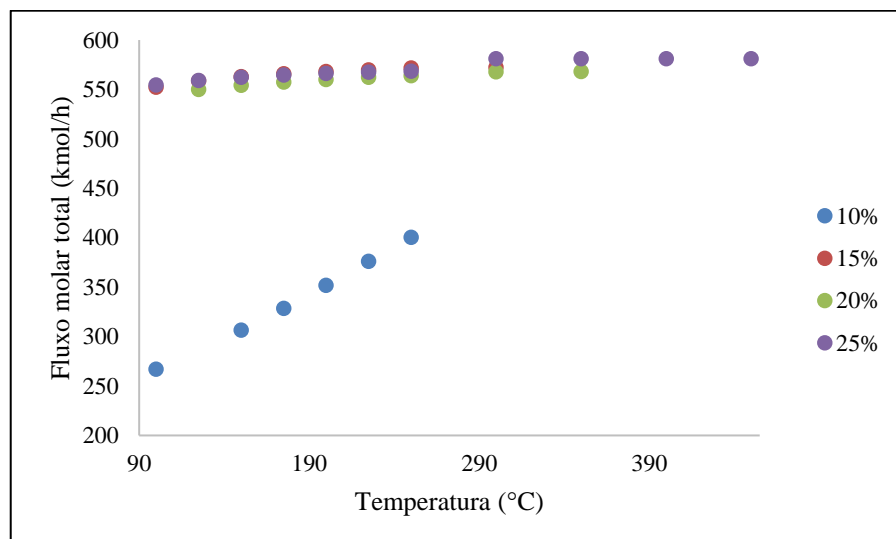
Figura 16 - Fluxo molar total à temperatura constante na corrente C6 a 10%, 15%, 20% e 25% em massa de glicerol



Fonte: Próprio Autor (2022)

A tendência oposta é observada no caso da pressão constante, isto é, o aumento da temperatura gera um aumento no fluxo molar total da corrente (o que é condizendo com os resultados das simulações termodinâmica e cinética), porém a diferença entre os valores finais e iniciais nas composições diferentes de 10% é bem menor do que o que é apresentado na Figura 16, como pode ser notado a seguir:

Figura 17 - Fluxo molar total à pressão constante na corrente C6 a 10%, 15%, 20% e 25% em massa de glicerol



Fonte: Próprio Autor (2022)

Cabe ressaltar que o mesmo efeito de constância no fluxo molar dos componentes ocorre no caso da Figura 17. A causa desse balanceamento entre fração molar e fluxo molar total, para ambos os casos a pressão e temperatura constante, está provavelmente associada à inabilidade do modelo de gás ideal de apresentar resultados condizentes com a realidade a altas pressões, contudo há a possibilidade da ocorrência de um efeito compensatório da pressão dentro da operação do reator, isto é, as altas pressões podem criar um sistema de alta densidade, comprimindo as partículas ao ponto de dificultar a formação de uma quantidade molar total maior, efeito reportado para sistemas em condições supercríticas. O contrário pode ocorrer no caso do aumento de temperatura à pressão constante.

É interessante notar a existência de “saltos” de fluxo molar entre 23 e 40 MPa na Figura 16, pontos em que ocorre um aumento súbito no valor do fluxo molar, o que, provavelmente, é observado devido a flutuações numéricas de cálculo. Uma outra possibilidade é a mudança da corrente do estado subcrítico para o estado supercrítico, embora, aqui seja importante ressaltar que o conjunto termodinâmico utilizado na condução dos cálculos, combinado com a inabilidade do modelo ideal de representar a variabilidade de densidade do sistema na região próxima do ponto crítico, dificilmente, traria tal capacidade preditiva.

Aqui, é importante salientar que esse efeito gera um degrau no fluxo molar dos componentes gasosos, de modo que, focando especialmente no H₂, é possível observar que o valor deste é mais elevado quando a composição mássica de glicerol é maior, como mostrado na tabela a seguir:

Tabela 4 - Fluxo molar de H₂ antes e depois dos degraus

Composição mássica de Glicerol	Temperatura no aquecedor (°C)	Condições em que ocorre o degrau	Fluxo molar de H₂ antes do degrau (kmol/h)	Fluxo molar de H₂ depois do degrau (kmol/h)
10%	250	457°C / 31 MPa	33,90	54,33
15%		Sem ocorrência de degrau		99,04
20%	350	418°C / 23 MPa	120,07	124,38
25%	450	490°C / 38 MPa	129,30	175,15

Fonte: Próprio Autor (2022)

Com os valores de fluxo molar após o degrau na Tabela 4, é possível definir os rendimentos máximos de H₂ para as composições de 10%, 15%, 20% e 25% de glicerol, sendo

estes iguais a 5,01, 6,08, 5,73 e 6,45 mol/mol de glicerol, respectivamente. Tais resultados se aproximam dos obtidos por Guo *et al.* (2013), que reportaram rendimentos de H₂ na faixa de 2,6 a 3,5 mol/mol de glicerol a 567°C e 25 MPa, utilizando uma composição mássica de 10% em glicerol.

Também vale observar que o gasto energético do reator foi decrescente tanto para a simulação à pressão constante quanto à temperatura constante, em todas as composições mássicas, o que já era esperado, uma vez que o aumento das condições operacionais no aquecedor e na bomba reduzem a necessidade do reator de elevar a temperatura e pressão para atingir o estado supercrítico. Dessa forma, os valores mínimos de energia foram observados nas simulações com maiores temperatura e pressão, enquanto os valores máximos foram observados nas condições opostas, de modo que a tabela 5 a seguir descreve o comportamento do consumo energético:

Tabela 5 - Consumo energético do reator nas diferentes composições de glicerol

Composição mássica de Glicerol	Energia mínima consumida pelo Reator (kW)	Energia máxima consumida pelo Reator (kW)
10%	602,42	852,37
15%	895,39	1901,14
20%	795,26	1967,58
25%	849,67	2203,69

Fonte: Próprio Autor (2022)

Foi possível notar algumas flutuações nos valores de energia requerida pelo reator, geralmente aumentos súbitos, especialmente nas regiões próximas das condições de temperatura e pressão onde ocorreram os degraus de fluxo molar descritos na Tabela 4, o que explica o comportamento inesperado em algumas das simulações realizadas.

Assim, percebe-se que os resultados das três simulações convergem em determinados pontos: o modelo termodinâmico apresentou valores de limites teóricos que foram respeitados pelo cinético, com rendimentos que se aproximaram dos observados por Guo *et al.* (2013), além de que ambos comprovaram a influência da temperatura no processo (Figura 2). Tal influência também foi notada na simulação do reator, onde a 10% de glicerol observa-se um aumento expressivo do fluxo molar total da corrente dos produtos (Figura 17), ainda que o fluxo molar dos componentes gasosos tenha se mantido constante. Soma-se a isso o fato de que o modelo cinético apresentou resultados de maior rendimento de H₂ a 525°C e 10% wt, sendo que essa

condição encontra-se na porção superior, isto é, na região de valor máximo, do degrau de fluxo molar de hidrogênio na simulação do reator a 10% wt.

6. CONCLUSÕES

As ferramentas de simulação computacional empregadas neste trabalho mostraram-se efetivas no entendimento do processo e na geração de dados para contribuir com a evolução dos estudos para um futuro escalamento industrial. A simulação do modelo cinético demonstrou bons resultados, fazendo uma correlação coerente com os limites observados nas simulações termodinâmicas, com tempos computacionais entre 4 e 5 segundos. Além disso, o modelo termodinâmico demonstrou que a temperatura exerce grande influência no processo, o que também foi observado nas outras simulações, apresentando os menores tempos computacionais (0,5 a 1s).

Por sua vez, a simulação em DWSIM apresentou entraves nos aspectos operacionais relacionados ao pacote de propriedades termodinâmicas selecionado (Raoult's Law), porém a maior parte das tendências observadas nas outras simulações também estavam presentes no caso desta. Em adição, foram gerados resultados importantes em relação a rendimentos, condições operacionais e consumo energético, de modo que foram observados os maiores tempos computacionais (11 a 20s).

Comparando os dados obtidos ao longo das simulações, observa-se que o fato de a quantidade molar de H_2 presente no equilíbrio apresentar uma proporcionalidade direta com o aumento da temperatura, de acordo com o modelo termodinâmico, é um indicativo de que esse parâmetro operacional possui grande relevância para o processo. Os melhores resultados para a produção de H_2 na simulação termodinâmica, alcançando valores de 2539,7 mols no equilíbrio (2,34 mol/mol de glicerol), ocorreram a 25 MPa e 600°C, com baixa influência da pressão. Já no caso cinético, a temperatura de 525°C foi apontada como a ideal em termos de quantidade molar, alcançando rendimentos de 1,86 mol/mol de glicerol (2024,8 mols totais de H_2); por fim, a simulação do reator gerou resultados mais atrativos do ponto de vista industrial (54,78 kmol/h de H_2), considerando a composição mássica de 10% em glicerol, ao operar a altas pressões e temperaturas, entre 50 e 80 MPa e 457 e 571°C (200 a 250°C no aquecedor), faixa que engloba o resultado de temperatura com maior rendimento na simulação cinética.

Mesmo com os obstáculos observados pela aplicação do modelo de gás ideal, a simulação do reator no software DWSIM apresentou resultados com potencial para contribuir com entendimento dos fenômenos que regem o processo de SCWG do glicerol. Com base nos resultados, é possível concluir que, das 4 composições mássicas simuladas, a composição de

10% é a mais indicada para a possível aplicação em um contexto industrial, pois apesar não gerar o maior fluxo molar e rendimento de H_2 , esta apresentou a maior conversão de glicerol (99,9%) e os menores consumos energéticos (602,42 kW), o que são fatores de extrema relevância quando a posterior purificação do produto e o contexto econômico/operacional são levados em consideração.

É necessário reiterar, porém, que a adoção do modelo de gás ideal pode ter deixado os resultados distantes da realidade em aspectos composicionais, de modo que para trabalhos futuros sugere-se a utilização de um modelo termodinâmico mais adequado a condições extremas da reação de SCWG, como Peng-Robinson, além da utilização de um software com algoritmos de busca mais robustos.

Um outro ponto é a formação nula de CO, que pode ser um entrave em termos de flexibilidade de aplicação em outros processos, como a posterior aplicação do gás de síntese produzido na reação de síntese de Fischer-Tropsch. Os produtos gasosos gerados pela reação de SCWG do glicerol, dentro das condições testadas, produziram gás de síntese com uma razão molar H_2/CO extremamente alta, na ordem de 10^{10} , não havendo a formação de monóxido de carbono para fins práticos, de acordo com o modelo cinético avaliado. O modelo termodinâmico estabeleceu um limite um pouco maior, 45,99 mols a $600^\circ C$, porém ainda assim muito baixo quando comparado a quantidade de H_2 produzida nessa condição (2539,72).

Por fim, cabe ressaltar que a formação de água a $487^\circ C$ mostrou-se uma limitação do modelo cinético estudado, constituindo uma oportunidade de melhoria para o desenvolvimento de modelos mais robustos e mais aplicáveis ao contexto industrial para a reação de SCWG do glicerol.

REFERÊNCIAS

- ARIF, N.N.M.; ABIDIN, S.Z.; OSAZUWA, O.U.; VO, D.V.N.; AZIZAN, M.T.; TAUFIQ-YAP, Y.H. **Hydrogen production via CO₂ dry reforming of glycerol over ReNi/CaO catalysts**. International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 44, p. 20857-20871, 2019.
- AZADI, P. KHAN, S.; STROBEL, F.; AZADI, F.; FARNOOD, R. **Hydrogen production from cellulose, lignin, bark and model carbohydrates in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts**. Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 117–118, p. 330-338, 2012.
- BREDWELL, M.D.; SVIVASTAVA, P.; WORDEN, R.M. **Reactor Design Issues for Synthesis-Gas Fermentations**. Biotechnology Progress, vol 15, p. 834-844, 1999.
- BROKE, A.; KENDRICK D.; MEERAUS, A.; RAMAN, R. **GAMS - A User's Manual**. In GAMS Development Corp.: Washington, DC, USA, 1998.
- CÁCERES, G.; BERNARDES, L.; MUNIZ, A.N.; RODRIGUES, R.; FLORES, W. **Estudo Da Reação De Metanação A Partir De Gás De Síntese Utilizando Catalisador Comercial De Ni**. V Congresso Brasileiro De Carvão Mineral, Criciúma (SC), 2017.
- CHAKINALA, A.G.; BRILMAN, D.W.F.; SWAAIJ, W.P.M.; KERSTEN, S.R.A. **Catalytic and Non-catalytic Supercritical Water Gasification of Microalgae and Glycerol**. Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 49, p. 1113-1122, 2010.
- CIUFFI, B.; CHIARAMONTE, D.; RIZZO, A.M.; FREDIANI, M. ROSI, L. **A Critical Review of SCWG in the Context of Available Gasification Technologies for Plastic Waste**. Applied Sciences, Vol. 10, 2020.
- FREITAS, A.C.D. **Análise Termodinâmica Da Transformação De Biomassa Em Combustíveis Utilizando Técnicas De Otimização Global**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas (SP), 2015.
- 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 Production, Vol. 39, p. 17969-17984, 2014.

FREITAS A.C.D.; GUIRARDELLO, R. **Use of CO₂ as a co-reactant to promote syngas production in supercritical water gasification of sugarcane bagasse.** *Journal of CO₂ Utilization*, Vol. 9, p. 66 – 73, 2015.

FURASAWA, T.; SATO, T.; SUGITO, H.; MIURA, Y.; ISHIYAMA, Y.; SATO, M.; ITOH, N.; SUZUKI, N. **Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water.** *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 32, p. 699 – 704, 2007.

GHOULAMI, Z.; ABDULLAH, A.Z.; LEE, K. **Dealing with the surplus of glycerol production from biodiesel industry through catalytic upgrading to polyglycerols and other value-added products.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, ed. 39, p. 327-341, 2014.

GUO, S.; GUO, L.; CAO, C.; YIN, J.; LU, Y.; ZHANG, X. **Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor.** *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, p. 5559-5568, 2012.

GUO, S.; GUO, L.; YIN, J.; JIN, H. **Supercritical water gasification of glycerol: Intermediates and kinetics.** *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 78, p. 95 – 102, 2013.

HITIT, Z.Y.; LAZARO, C.Z.; HALLENBECK, P.C. **Single stage hydrogen production from cellulose through photo-fermentation by a co-culture of *Cellulomonas fimi* and *Rhodospseudomonas palustris*.** *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 42, p. 6556-6566, 2017.

HU, Y.; GONG, M.; XING, X.; WANG, H.; ZENG, Y.; XU, C.C. **Supercritical water gasification of biomass model compounds: A review.** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 118, 2020.

JAIN, I.P. **Hydrogen The Fuel for 21st Century.** *International Journal of Hydrogen Energy*, ed. 34, p. 7368–7378, 2009.

JIN, H.; GUO.; GUO, L.; CAO, C. **A mathematical model and numerical investigation for glycerol gasification in supercritical water with a tubular reactor.** *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 107, p. 526-533, 2016.

KRUSE, A. **Supercritical water gasification.** *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, Vol. 2, p. 415-437, 2008.

LEAL, A.L.; SORIA, M.A.; MADEIRA, L.M. **Autothermal reforming of impure glycerol for H₂ production: Thermodynamic study including in situ CO₂ and/or H₂ separation.** International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 41, p. 2607-2620, 2016.

OEY, M.; SWAYER, A.L.; ROSS, I.L.; HANKAMER, B. **Challenges and opportunities for hydrogen production from microalgae.** Plant Biotechnology Journal, p. 1–13, 2016.

PARKINSIN, B.; TABATABEI, M.; UPHAM, D.C.; BALLINGER, B.; GREIG, C.; SMART, S.; MCFARLAND, E. **Hydrogen production using methane: Techno-economics of decarbonizing fuels and chemicals.** International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 43, p. 2540-2555, 2018.

ROSSI, C.C.R.S.; BEREZUK, M.E.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. **Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis.** Computers and Chemical Engineering, Vol. 35, p. 1226–1237, 2011.

SHARMA, S.; GHOSHAL, S.K. **Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 43, p. 1151–1158, 2015.

SHIRASAKI, Y.; TSUNEKI, T.; OTA, Y.; YASUDA, I.; TACHIBANA, S.; NAKAJIMA, H.; KOBAYASHI, K. **Development of membrane reformer system for highly efficient hydrogen production from natural gas.** International Journal of Hydrogen Energy, ed. 34, p. 4482–4487, 2008.

SILVA, J.M.; SORIA, M.A.; MADEIRA, L.M. **Challenges And Strategies For Optimization Of Glycerol Steam Reforming Process.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 42, p. 1187–1213, 2015.

SCHWENGBER, C.A.; ALVES, H.J.; SCHAFFNER, R.A.; SILVA, F.A.; SEQUINEL, R.; BACH, V.R.; FERRACIN, R.J. **Overview of glycerol reforming for hydrogen production.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 58, p. 259–266, 2016.

ŠTEFANKO, D.; RUSKOVÁ, R.; JELEMENSKÝ, L. **Kinetic models of simple alcohols SCWG.** Chemical Papers, Vol. 74, p. 333–347, 2020.

SUSANTI, R.F.; DIANNINGRUM, L.W.; YUM, T.; KIM, Y.; LEE, Y.; KIM, J. **High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: Alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes.** Chemical Engineering Research and Design, 2014.

TRCHOUNIAN, K.; TRCHOUNIAN, A. **Hydrogen production from glycerol by Escherichia coli and other bacteria: An overview and perspectives.** Applied Energy, Vol. 156, p. 174–184, 2015.

United States Environmental Protection Agency. **Sources of Greenhouse Gas Emissions.** Washington, 2021. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/sources-greenhouse-gas-emissions>>. Acesso em: 17 de junho de 2021.

UNLU, D.; HILMIOGLU, N.D. **Application of aspen plus to renewable hydrogen production from glycerol by steam reforming.** International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, p. 3509-3515, 2020.

Wang X.; Li M.; Wang M.; Wang H.; Li S.; Wang S.; Ma X. **Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production.** Fuel, Vol. 88, p. 2148-2153, 2009.

WU, C.; WANG, Z.; HUANG, J.; WILLIAMS, P.T. **Pyrolysis/gasification of cellulose, hemicellulose and lignin for hydrogen production in the presence of various nickel-based catalysts.** Fuel, Vol. 106, p. 697-706, 2013.

ZAHID, I.; AYOUBI, M.; ABDULLAH, B.B.; NAZIR, M.H.; ZULQARNAIN. **Glycerol Derivatives as Fuel Additive: Synthesis of Solketal From Glycerol and Acetone With Various Acid Clay Catalysts.** Advances in Engineering Research, vol. 200, 2020.

APÊNDICE A – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA A SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA

- **Propriedades críticas:**

PARAMETER

Pcp(i) pressão crítica do componente i (bar)

/

agua	220.64
hidrogenio	13.0
metano	45.8
CO2	73.74
CO	34.94
O2	50.43
N2	34.0
glicerol	75.0
metanol	80.97
etanol	61.48
etano	48.72
propano	42.48
butano	37.96
acidoform	58.07
acidoacet	57.9
NO1	64.8
NO2	101.33
NH3	113.53

/

T_{cp}(i) Temperatura crítica do componente i

/

agua	647.3
hidrogenio	33.0
metano	191.1
CO ₂	304.12
CO	132.85
O ₂	154.58
N ₂	126.2
glicerol	850
metanol	512.64
etanol	513.92
etano	305.32
propano	369.83
butano	425.12
acidoform	588.0
acidoacet	594.45
NO ₁	180
NO ₂	431.15
NH ₃	405.40

/

V_{cp(i)} Volume crítico do componente i(m³.kmol⁻¹)

/

agua	0.056
hidrogenio	0.064
metano	0.099
CO ₂	0.09407
CO	0.09310
O ₂	0.0734
N ₂	0.08921
glicerol	0.264
metanol	0.118
etanol	0.167
etano	0.1455
propano	0.2
butano	0.255
acidoform	0.125
acidoacet	0.171
NO ₁	0.058
NO ₂	0.08249
NH ₃	0.07247

/

w_{p(i)} fator acêntrico do componente i

/

agua	0.344
hidrogenio	-0.217
metano	0.011
CO2	0.225
CO	0.045
O2	0.02218
N2	0.03772
glicerol	0.51269
metanol	0.565
etanol	0.649
etano	0.099
propano	0.152
butano	0.2
acidoform	0.316
acidoacet	0.445
NO1	0.582
NO2	0.851
NH3	0.257

/ ;

- **Código da simulação:**

*

* Este programa calcula equilibrio quimico e de fases

- * combinados através da minimização da energia livre
- * de Gibbs, sujeita a restrições de balanços de moles
- * por espécies atômica e restrições de não-negatividade.
- * A fase gasosa é ideal

\$OFFLISTING

\$include dados_reforma

*\$include dados_reforma_1

\$include dados_formacao_reforma

\$include Cp_reforma_gly

\$include Critical_properties

PARAMETER

aux1 variavel auxiliar 1 para Go ;

aux1 = T*log(298.15/T) ;

PARAMETER

aux2 variavel auxiliar 2 para Go ;

aux2 = T-298.15 ;

PARAMETER

aux3 variavel auxiliar 3 para Go;

aux3 = (2*298.15*T)-(298.15*298.15)-(T*T);

PARAMETER

aux4 variavel auxiliar 4 para Go ;

$$\text{aux4} = (1.5*298.15*298.15*T)-(298.15*298.15*298.15)-(0.5*T*T*T) ;$$

PARAMETER

aux5 variavel auxiliar 5 para Go ;

$$\text{aux5} = ((4/3)*298.15*298.15*298.15*T)-(298.15*298.15*298.15*298.15) \\ ((1/3)*T*T*T*T) ;$$

PARAMETER

aux6 variavel auxiliar 6 para Go ;

$$\text{aux6} = (1.25*298.15*298.15*298.15*298.15*T) - \\ (298.15*298.15*298.15*298.15*298.15) - ((T*T*T*T*T)/4);$$

PARAMETER

Go(i) energia livre de Gibbs molar de referencia (cal\gmol) ;

$$\text{Go}(i) = ((\text{Gf}(i)*(T/298.15)) + (\text{Hf}(i)*(1-T/298.15)) + (\text{CPA}(i)*(\text{aux1}+\text{aux2}))+ \\ (\text{CPB}(i)*(\text{aux3})/2) + (\text{CPC}(i)*(\text{aux4})/3) + (\text{CPD}(i)*(\text{aux5})/4) + (\text{CPE}(i)*(\text{aux6})/5));$$

PARAMETER

Gg(i) variavel auxiliar na energia livre de Gibbs fase gasosa ;

$$\text{Gg}(i) = R*T*\log(P) ;$$

PARAMETER

ms potencial quimico na fase solida (cal\gmol) ;

$$\text{ms} = -2.1874*(T*\log(T/298.15)+(298.15-T)) ;$$

*Equação do virial

alias (i,k);

parameter

Tc(i,k) tc cruzada;

$$Tc(i,k) = \text{sqrt}(Tc(i)*Tc(k));$$

Parameter

Pc(i,k) Pc cruzado;

$$Pc(i,k) = (Pcp(i)+Pcp(k))/2;$$

$$Pc(i,k) = \text{sqrt}(Pcp(i)*Pcp(k));$$

Parameter

w(i,k) w cruzado;

$$w(i,k) = (wp(i)+wp(k))/2;$$

Parameter

B0(i,k) parametro auxiliar virial;

$$B0(i,k)=0.083-0.422/((T/(Tc(i,k)+1E-08))**1.6);$$

Parameter

B1(i,k) parametro auxiliar virial;

$$B1(i,k)= 0.139-0.172/((T/(Tc(i,k)+1E-08))**4.2);$$

parameter

Bm(i,k) segundo coeficiente do virial;

$$Bm(i,k)=R*Tc(i,k)/(Pc(i,k)+1E-08)*(B0(i,k)+w(i,k)*B1(i,k));$$

VARIABLES

$ng(i)$ numero de moles de i na fase gasosa
 ns numero de moles de C na fase solida
 ngt numero de moles da fase gasosa
 $mg(i)$ potencial quimico de i na fase gasosa
 $\ln f_i(i)$ \ln do coeficiente de fugacidade de i
 B_{mix}
 G energia livre de Gibbs total ;

POSITIVE VARIABLE ng, ns, ngt ;

EQUATIONS

bg numero de moles da fase gasosa
 bh balanço de moles de hidrogenio
 bs numero de mols da fase sólida
 bn balanço de nitrogênio
 bc balanço de moles de carbono
 bo balanço de moles de oxigenio
 $qg(i)$ potencial quimico de i na fase gasosa (cal/gmol)
 $virial$
 $f_i(i)$ fugacidade de i
 $gibbs$ energia livre de Gibbs total (cal/gmol) ;

$bg .. \quad ngt = \sum(i, ng(i)) ;$

$$\text{bs .. } \quad ns = e = nic;$$

$$\text{bh .. } \quad \text{sum}(i, am(i, 'H') * ni(i)) = e = \\ \text{sum}(i, (ng(i)) * am(i, 'H')) ;$$

$$\text{bc .. } \quad \text{sum}(i, am(i, 'C') * ni(i)) = e = \\ \text{sum}(i, (ng(i)) * am(i, 'C')) + ns ;$$

$$\text{bo .. } \quad \text{sum}(i, am(i, 'O') * ni(i)) = e = \\ \text{sum}(i, (ng(i)) * am(i, 'O')) ;$$

$$\text{bn.. } \quad \text{sum}(i, am(i, 'N') * ni(i)) = e = \\ \text{sum}(i, (ng(i)) * am(i, 'N')) ;$$

$$\text{virial.. } \quad B_{mix} = e = \text{sum}(i, \text{sum}(k, ng(i) / (ngt + 1E-8) * ng(k) / (ngt + 1E-8) * B_m(i, k)));$$

$$\text{fi(i).. } \quad \ln fi(i) = e = (2 * \text{sum}(k, ng(k) / (ngt + 1E-8) * B_m(i, k)) - B_{mix}) * P / (R * T);$$

$$\text{qg(i) .. } \quad mg(i) = e = G_o(i) + G_g(i) + \\ R * T * (\log(ng(i) + 1.0E-08) - \log(ngt + 1.0E-08));$$

$$\text{gibbs .. } \quad G = e = \text{sum}(i, ng(i) * mg(i)) + ns * ms + \text{sum}(i, ng(i) * R * T * \ln fi(i)) ;$$


```
MODEL HC /ALL/ ;
```

```
HC.SCALEOPT = 1 ;
```

```
*HC.OPTFILE = 1 ;
```

```
OPTION NLP = CONOPT3 ;
```

```
OPTION SOLPRINT = OFF ;
```

```
OPTION LIMCOL = 0 ;
```

```
OPTION LIMROW = 0 ;
```

```
OPTION DECIMALS = 5 ;
```

```
SOLVE HC USING NLP MINIMING G ;
```

```
DISPLAY G.l, ns.l, ng.l, ngt.l;
```

APÊNDICE B – CÓDIGO IMPLEMENTADO PARA SIMULAÇÃO CINÉTICA

```
function dcdt = scwg_glicerol_guo(t,c)
```

```
%modelo cinético para SCWG de glicerol proposto por Guo et al.(2013)
```

```
%biomassa adotada: glicerol (C3H8O3).
```

```
%(1) = glicerol
```

```
%(2) = intermediário (Int)
```

```
%(3) = H2
```

```
%(4) = CO
```

```
%(5) = CO2
```

```
%(6) = CH4
```

```
%(7) = H2O
```

```
%valores das constantes de taxa do modelo (GUO et al. 2013, tabela 2)
```

```
%Constantes da taxa a 487°C:
```

```
k1=0.00857; k2=0.0450; k3=0.0618; k4=0.0425; k5=0.350; k6=7.17e-4; k7=0.208;
```

```
%Constantes da taxa a 525°C:
```

```
%k1=0.1219; k2=0.0681; k3=0.1273; k4=0.0886; k5=0.550; k6=1.2e-3; k7=0.347;
```

```
%Constantes da taxa a 567°C:
```

```
%k1=0.200; k2=0.105; k3=0.372; k4=0.215; k5=0.928; k6=2.20e-03; k7=0.600;
```

```
%Constantes da taxa a 600°C:
```

%k1=0.254; k2=0.158; k3=0.612; k4=0.409; k5=1.40; k6=3.5e-03; k7=0.988;

%O modelo está descrito a seguir:

$$dcdt(1) = -k1*c(1) - k2*c(1);$$

$$dcdt(2) = k1*c(1) + k2*c(1) - k3*c(2)*c(7) - k4*c(2)*c(7) - k5*c(2);$$

$$dcdt(3) = 2*k1*c(1) + k2*c(1) + 3*k3*c(2)*c(7) + 5*k4*c(2)*c(7) + ...$$

$$k6*c(4)*c(7) - 3*k7*c(4)*c(3);$$

$$dcdt(4) = k2*c(1) + 2*k3*c(2)*c(7) + k5*c(2) - k6*c(4)*c(7) - k7*c(4)*c(3);$$

$$dcdt(5) = k1*c(1) + 2*k4*c(2)*c(7) + k6*c(4)*c(7);$$

$$dcdt(6) = k5*c(2) + k7*c(4)*c(3);$$

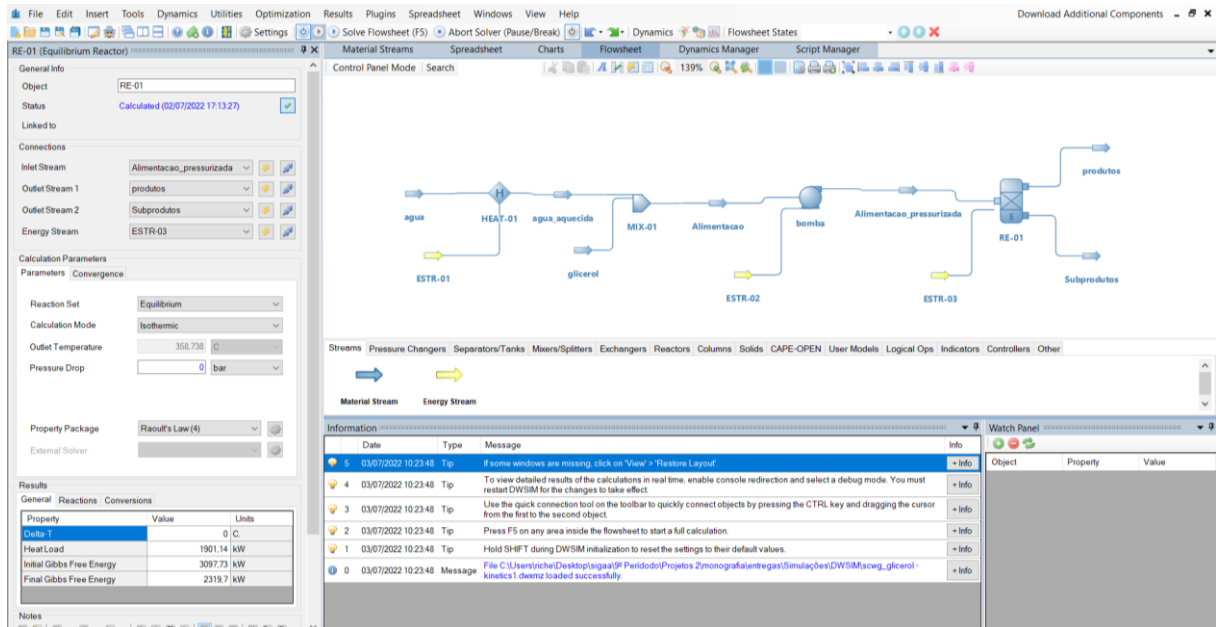
$$dcdt(7) = k2*c(1) - k3*c(2)*c(7) - 3*k4*c(2)*c(7) - k6*c(4)*c(7) + ...$$

$$k7*c(4)*c(3);$$

$$dcdt = [dcdt(1); dcdt(2); dcdt(3); dcdt(4); dcdt(5); dcdt(6); dcdt(7)];$$

APÊNDICE C – IMAGEM REPRESENTATIVA DA SIMULAÇÃO DO REATOR

Figura 18 - Simulação do reator no software DWSIM



Fonte: Próprio Autor (2022)

A figura 18 representa o esquema adotado na simulação do modelo do reator no DWSIM, apresentando os equipamentos na região central e um pouco do detalhamento do reator à esquerda.