



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

IURY SOUSA E SILVA

**ANÁLISE DE VIABILIDADE DO PROCESSO DE REFORMA DO GLICEROL COM
ÁGUA SUPERCRÍTICA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Recife
2019

IURY SOUSA E SILVA

**ANÁLISE DE VIABILIDADE DO PROCESSO DE REFORMA DO GLICEROL COM
ÁGUA SUPERCRÍTICA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia dos Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel da Luz, CRB-4 / 2222

S586a Sousa e Silva, Iury.
 Análise de viabilidade do processo de reforma do glicerol com água
 supercrítica: modelagem e simulação / Iury Sousa e Silva – Recife, 2019.
 169 f., figs., tabs., abrev.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Stragevitch.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Reforma do glicerol. 3. Água supercrítica. 4.
Aspen Plus®. 5. Análise econômica. 6. Viabilidade de processo. I.
Stragevitch, Luiz (Orientador). II. Queiroz, João Paulo Silva (Orientador).
III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-450

IURY SOUSA E SILVA

**ANÁLISE DE VIABILIDADE DO PROCESSO DE REFORMA DO GLICEROL COM
ÁGUA SUPERCRÍTICA: MODELAGEM E SIMULAÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovada em: 10/09/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Stragevitch (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr^a. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan (Examinador Externo)
Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mauro Antonio da Silva Sá Ravagnani (Examinador Externo)
Universidade Estadual de Maringá

Ao Deus das misericórdias e aos meus pais:
pois tudo que tenho e sou nasceu d'Ele e deles.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por ter guiado todos os meus passos, desde o meu nascimento até o que sou hoje; por Ele, para Ele e dEle;

Aos **meus pais**, Expedito Sousa e Evanise Ferreira, por lutarem por mim, apoiarem-me em todos os meus sonhos e por acreditarem que a educação sempre será libertadora;

À **minha irmã**, Gabrielle Sousa e Silva, por fazer brotar em mim a vontade da engenharia, com o seu exemplo de estudante e de profissional;

À **minha esposa**, Rubiane Gouveia de Souza e Silva, por sempre acreditar nas minhas melhores capacidades e por ser a minha melhor companhia e parceira sempre;

Aos **meus orientadores** pela atenção, amizade e dedicação na realização deste trabalho, principalmente ao professor *Luiz Stragevitch* pela paciência e por ser meu orientador nos últimos dez anos, desde a iniciação científica até o doutorado e ao *João Paulo Queiroz* pela inspiração, criatividade e clareza em cada ponto abordado e em cada encontro;

Aos **amigos de trabalho** do Grupo Ser Educacional, do Centro Universitário Mauricio de Nassau e da EREM João Bezerra por toda ajuda, compreensão e companheirismo ao longo dos anos da minha vida profissional;

Aos **professores e amigos** do Departamento de Engenharia Química (DEQ) e do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - PPEQ que estiveram ao meu lado, ao longo dos meus 13 anos de UFPE, da graduação ao doutorado;

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, muito obrigado.

RESUMO

Para garantir a sustentabilidade da produção global de biodiesel, o desenvolvimento de diferentes aplicações para o glicerol bruto, um dos seus principais subprodutos, é crucial. Um dos mais promissores métodos é a utilização do glicerol para produção de hidrogênio com água supercrítica como meio de reação. No presente trabalho foi estudada a reforma do glicerol em água supercrítica utilizando software Aspen Plus® para simulação do processo e para análise de viabilidade econômica. O modelo termodinâmico utilizado foi o de Peng-Robinson por apresentar resultados consistentes na avaliação de propriedades do sistema água-glicerol, além de apresentar erro de apenas 2,4% utilizando a modelagem do equilíbrio e o método da minimização da energia livre de Gibbs (reator RGIBBS do Aspen Plus®) quando comparado com resultados experimentais de reforma do glicerol bruto. Na análise das variáveis de operações do processo, observa-se que o aumento da temperatura, redução da pressão e menores valores de composições de glicerol/metanol na alimentação favorecem a formação de hidrogênio (H_2) e que o inverso facilita a formação de metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Na análise de viabilidade inicial do projeto da planta, os melhores parâmetros de operação foram 600°C, 25 MPa e concentração de glicerol bruto de 10% em relação à vazão de entrada. Para a melhor configuração da planta estudada foi necessário realizar integração energética da corrente de alimentação com a de produtos, utilizar um reformador com duas seções de diferentes materiais de construção (SS316 e Hastelloy C) e reduzir primeiro a pressão para depois reduzir a temperatura da corrente de saída após o reformador. O custo capital total da planta foi 17,95 milhões de dólares, com 53% do preço total gasto em equipamento, além do custo total de operação ser de 10,89 milhões de dólares por ano, reutilizando a água do processo e com custo da unidade de separação de hidrogênio de 1,47 USD/kg de hidrogênio produzido. O período de retorno da planta foi de 8,24 anos com um índice de rentabilidade de 1,03 para vida útil do projeto de 10 anos. O preço mínimo de venda do hidrogênio foi de 25,50 USD/kg para a planta com lucro proveniente apenas da venda de H_2 . Quando se vende a mistura gasosa proveniente dos subprodutos de processo é possível obter um preço mínimo de venda de até 9,65 USD/kg de hidrogênio.

Palavras-chave: Reforma do glicerol. Água supercrítica. Aspen Plus®. Análise econômica. Viabilidade de processo.

ABSTRACT

To ensure the sustainability of biodiesel production on a global scale, the development of applications for crude glycerol, one of the main by products, is crucial. One of the most promising techniques is the employment of glycerol to produce hydrogen with supercritical water as the reaction medium. In this work, glycerol reforming in supercritical water was studied using Aspen Plus® software for process simulation and economic viability analysis. The thermodynamic model used was the Peng-Robinson, since it presents consistent results in the evaluation of the properties in the water-glycerol system. Additionally, this model presents error as 2.4%, while modelling chemical equilibrium and minimizing the Gibbs energy (Aspen Plus® RGIBBS reactor), in comparison with experimental results of crude glycerol reforming. From the process operations' analysis, the findings show that an increase in temperature and a relative reduction in pressure and ratios of glycerol/methanol in the feedstock composition induce the formation of hydrogen (H_2). Conversely, lower temperatures, as well as increased pressure and glycerol / methanol ratios, facilitate the formation of methane (CH_4) and carbon dioxide (CO_2). The optimum operating parameters were at 600 °C, 25 MPa and 10% crude glycerol concentration in relation to the feedstock's flow rate. For the best plant configuration, it was necessary to perform energy integration of the input flow with that of the outputs, as well as to use a reformer with two sections of different building materials (SS316 and Hastelloy C). Finally, it was necessary to reduce the pressure first and then reduce the flow temperature after the reformer. The total capital cost (i.e CAPEX) for this plant was estimated in 17.95 million US dollars, where 53% of the total amount is to be spent on equipments, with the total operating cost (i.e. OPEX) being \$ 10.89 million per year, considering the reuse of the process water and the final cost of unit for hydrogen separation was of 1.47 US dollars per kg of H_2 . The payout period would be 8.24 years with a profitability index at 1.03 for 10 years lifetime project. Considering the plant profiting only from selling H_2 at a minimum price of 25.50 USD per kg, a feasible project is possible. When also selling the gaseous mixture from the by-products, it would be possible to obtain a minimum selling price as low as 9.65 USD per kg of hydrogen.

Keywords: Glycerol reforming. Supercritical water. Aspen Plus®. Economic feasibility analysis, Process viability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de fases para água supercrítica.....	23
Figura 2 - Massa específica da água como função de T e P	24
Figura 3 - C_p da água como função de T e P	25
Figura 4 - Constante dielétrica da água ϵ em função da temperatura.....	26
Figura 5 - pK_w como função de T e P.....	27
Figura 6 - Viscosidade dinâmica em função de T e P	28
Figura 7 - Variação de entalpia específica em função de T e P.....	28
Figura 8 - Possíveis reações de decomposição do glicerol.....	34
Figura 9 - Principais modelos matemáticos utilizados em processos com água supercrítica.....	40
Figura 10 - Fluxograma para estudo de propriedades no Aspen Plus ®	55
Figura 11 - Fluxograma para seleção do modelo no Aspen Plus ®	56
Figura 12 - Fluxograma do processo para análise econômica inicial.....	58
Figura 13 - Massa específica da mistura do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (-·-PR, ···PSRK, ··· SRK, — SR-POLAR, - - - PCSAFT) e dados experimentais (Δ) de Egorov e Makarov (2014) a 0,1 MPa e diferentes temperaturas: a) 278,15 K, b) 298,15K e c) 323,15 K.....	62
Figura 14 - Volume Molar em Excesso (cm^3/mol) do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (-·-PR, ···PSRK, ··· SRK, — SR-POLAR, --- PCSAFT) e dados experimentais (Δ) de Egorov e Makarov (2014) em diferentes condições: a) 278,15 K e 0,1 MPa b) 278,15K e 25 MPa	63
Figura 15 - Volume Molar em Excesso (cm^3/mol) do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (-·-PR, ···PSRK, ··· SRK, — SR-POLAR, --- PCSAFT) e dados de Egorov e Makarov (2014) (Δ) em diferentes condições: a) 323,15 K e 0,1 MPa b) 323,15K e 25 MPa	64
Figura 16 - Entalpia Molar em Excesso (J/mol) do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (-·-PR, ···PSRK, ··· SRK, --- PCSAFT) e dados de	

Egorov e Makarov (2015) (Δ) em diferentes condições: a) 298,15 K e 100 MPa b) 323,15K e 100 MPa	66
Figura 17 - Variação de temperatura, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de H_2	74
Figura 18 - Variação de temperatura, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de CH_4	75
Figura 19 - Variação de temperatura, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de (a) CO_2 , (b) CO e (c) C_2H_6	76
Figura 20 - Variação da concentração de glicerol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de H_2	77
Figura 21 - Influência da concentração de glicerol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de CH_4	78
Figura 22 - Influência da concentração de glicerol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de (a) CO_2 , (b) CO e (c) C_2H_6	79
Figura 23 - Influência da concentração de metanol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de H_2	80
Figura 24 - Influência da concentração de metanol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de CH_4	81
Figura 25 - Influência da concentração de metanol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de (a) CO_2 , (b) CO e (c) C_2H_6	82
Figura 26 - Evolução do preço de exportação brasileira de hidrogênio (H_2) - 2005 a 2018	84
Figura 27 - Evolução do preço de exportação brasileira de CO_2 - 2005 a 2018	85
Figura 28 - Fluxograma para análise econômica inicial.....	85
Figura 29 - NPV em diferentes temperaturas com Hastelloy C	98
Figura 30 - NPV em diferentes temperaturas com SS316.....	101
Figura 31 - NPV em diferentes pressões com Hastelloy C	105
Figura 32 - NPV em diferentes pressões com SS316.....	107
Figura 33 - NPV em diferentes composições de entrada de glicerol bruto com Hastelloy C	112
Figura 34 - NPV em diferentes composições de entrada de glicerol bruto com SS316.....	115

Figura 35 - Fluxograma da primeira configuração para o projeto de viabilidade da planta.....	118
Figura 36 - Fluxograma da segunda configuração para o projeto de viabilidade da planta.....	121
Figura 37 - Fluxograma da terceira configuração para o projeto de viabilidade da planta.....	123
Figura 38 - Fluxograma da quarta configuração para o projeto de viabilidade da.....	125
Figura 39 - Fluxograma da sexta configuração para o projeto de viabilidade da.....	130
Figura 40 - Fluxograma da sétima configuração para o projeto de viabilidade da	133
Figura 41 - Fluxograma da oitava configuração para o projeto de viabilidade.....	137
Figura 42 - Fluxograma da configuração da planta mais viável para o projeto de reforma do glicerol em água supercrítica	139
Figura 43 - NPV do projeto final da planta de reforma de glicerol em água supercrítica.....	146
Figura 44 - NPV para diferentes valores de venda de hidrogênio.....	147
Figura 45 - Influência do preço da mistura gasosa da saída do PSA no período de retorno do processo.....	148
Figura 46 - Diagrama de possibilidades para a mistura gasosa de saída do PSA	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais reações no processo de reforma do glicerol	33
Tabela 2 - Parâmetros PCSAFT para o glicerol no Aspen Plus	61
Tabela 3 - RMSE (%) de diferentes modelos termodinâmicos com dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos de saída	69
Tabela 4 - RMSE (%) geral por modelo a partir dos dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos de saída	70
Tabela 5 - RMSE (%) de diferentes modelos termodinâmicos com dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos	71
Tabela 6 - RMSE (%) geral por modelo a partir dos dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos	72
Tabela 7 - Dados de entrada na alimentação do simulador Aspen Plus®: Efeito da temperatura	73
Tabela 8 - Dados de entrada na alimentação do simulador Aspen Plus®: Variação da composição de entrada de glicerol.....	77
Tabela 9 - Dados de entrada na alimentação do simulador Aspen Plus®: Variação composição de entrada de metanol	80
Tabela 10 - Evolução do preço de exportação brasileira do glicerol bruto	83
Tabela 11 - Evolução do preço de exportação brasileira de hidrogênio (H ₂).....	83
Tabela 12 - Evolução do preço de exportação brasileira de CO ₂	84
Tabela 13 - Material de construção, temperatura e pressão de operação dos reatores de reforma glicerol/água supercrítica de diferentes autores	88
Tabela 14 - Custos e carga de bombas e instalação em diferentes pressões de operação	89
Tabela 15 - Custos e carga de reformadores e de sua instalação em diferentes temperaturas de operação com diferentes materiais de construção	92
Tabela 16 - Dados de entrada no simulador para viabilidade econômica preliminar – variação de temperatura.....	95
Tabela 17 - Vazões e preços das correntes de saída na análise econômica preliminar – variação de temperatura.....	95
Tabela 18 - Custos com utilidade – variação de temperatura.....	96
Tabela 19 - Análise econômica da variação da temperatura do processo com reator construído com o material Hastelloy C	97

Tabela 20 - Análise econômica da variação da temperatura do processo com reator construído com o material SS316	99
Tabela 21- Dados de entrada no simulador para viabilidade econômica preliminar com variação de pressão	102
Tabela 22 - Vazões e preços das correntes de saída na análise econômica preliminar – variação de temperatura	102
Tabela 23 - Custos com utilidade – variação da pressão	103
Tabela 24 - Análise econômica da variação da pressão do processo com reator construído com o material Hastelloy C	104
Tabela 25 - Análise econômica da variação da pressão do processo com reator construído com o material SS316	106
Tabela 26 - Dados de entrada no simulador para viabilidade econômica preliminar com variação de composição de entrada	108
Tabela 27 - Vazões e preços das correntes de saída na análise econômica preliminar – variação da composição de entrada	109
Tabela 28 - Custos com utilidade – variação da composição de entrada	110
Tabela 29 - Análise econômica da variação da composição de entrada do processo com reator construído com o material Hastelloy C	111
Tabela 30 - Custo do reformador feito de Hastelloy C para diferentes composições de entrada de glicerol.....	111
Tabela 31 - Análise econômica da variação da composição de entrada do processo com reator construído com o material SS316.....	113
Tabela 32 - Custo do reformador feito de SS316 para diferentes composições de entrada de glicerol	114
Tabela 33 - Parâmetros operacionais para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica.....	115
Tabela 34 - Equipamentos para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica	116
Tabela 35 - Custos com utilidade da primeira configuração de viabilidade da planta	120
Tabela 36 - Análise Econômica da primeira configuração de viabilidade da planta	120
Tabela 37 - Custos com utilidade da segunda configuração de viabilidade da planta ..	122
Tabela 38 - Análise Econômica da segunda configuração de viabilidade da planta	122
Tabela 39 - Análise Econômica da terceira configuração de viabilidade da planta	124
Tabela 40 - Custos com utilidade da quarta configuração de viabilidade da planta com integração energética e saída da corrente fria do trocador a 200°C	126

Tabela 41 - Análise Econômica da quarta configuração de viabilidade da planta: com integração energética e temperatura de saída da corrente fria a 200°C	127
Tabela 42 - Custos com utilidade da quinta configuração de viabilidade da planta com integração energética e saída do fluido frio a 300°C	128
Tabela 43 - Análise Econômica da quinta configuração de viabilidade da planta: com integração energética e temperatura de saída da corrente fria a 300°C	129
Tabela 44 - Dados das correntes do processo na sexta configuração para viabilidade da planta: redução da temperatura para posterior redução da pressão	131
Tabela 45 - Custos com utilidade da sexta configuração de viabilidade da planta	132
Tabela 46 - Análise econômica da sexta configuração de viabilidade da planta: redução da temperatura de saída do reformador primeiro para posterior redução da pressão	133
Tabela 47 - Dados das correntes do processo na sétima configuração para viabilidade da planta: redução da pressão para posterior redução da temperatura	135
Tabela 48 - Custos com utilidade da sétima configuração de viabilidade da planta	136
Tabela 49 - Análise econômica da sétima configuração de viabilidade da planta: redução da pressão de saída do reformador primeiro para posterior redução da temperatura	136
Tabela 50 - Análise econômica da oitava configuração de viabilidade da planta	137
Tabela 51 - Especificações dos equipamentos utilizados para a planta de reforma	140
Tabela 52 - Dados de entrada no simulador para a planta de reforma	142
Tabela 53 - Custos da planta final de reforma de glicerol em água supercrítica	143
Tabela 54 - Custos capitais do projeto final da planta de reforma de glicerol em água supercrítica	144
Tabela 55 - Índices de viabilidade do projeto final da planta de reforma de glicerol em água supercrítica	145
Tabela 56 - Vazão mássica dos subprodutos de saída da unidade PSA – corrente MIXGAS4	148
Tabela 57 - Período de retorno do investimento em diferentes configurações de preço de venda de hidrogênio e da mistura gasosa de saída do PSA	149
Tabela 58 - Valores mínimos de venda de hidrogênio para diferentes preços de venda de mistura gasosa para viabilidade da planta	150

LISTA DE ABREVIATURAS

APEA	Aspen Process Economics Analyzer
ARR	Taxa de retorno contábil
ASC	Água supercrítica
IRR	Taxa interna de retorno
MIRR	Taxa interna de retorno modificada
mb/d	milhões de barris por dia
NPV	Valor presente líquido
NRR	Taxa líquida de retorno modificada
PCSAFT	Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory
PI	Índice de rentabilidade
PO	Período de Retorno
PR	Peng-Robinson
PSRK	Predictive Soave-Redlich-Kwong
RMSE	Raiz quadrada do erro quadrático
ROI	Retorno de investimento
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SR-POLAR	Schwartzentruber-Renon
USD	Dólares
USD/kg	dólares por quilo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	23
2.1	ÁGUA SUPERCRÍTICA (ASC).....	23
2.1.1	Propriedades da água supercrítica	24
2.2	REFORMA DO GLICEROL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	29
2.2.1	Processos com água supercrítica	29
2.2.2	Reações da reforma do glicerol bruto em água supercrítica	32
2.2.2.1	Decomposição do metanol	33
2.2.2.2	Decomposição do glicerol	34
2.2.3	Processo de Reforma em água supercrítica	36
2.3	MODELAGEM TERMODINÂMICA.....	39
2.3.1	Minimização da energia livre de Gibbs	40
2.4	ASPEN PLUS®	42
2.4.1	Reforma em água supercrítica no Aspen Plus®	42
2.5	VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO.....	43
2.5.1	Custos de capital	44
2.5.2	Custos operacionais	45
2.5.2.1	Matéria prima	47
2.5.2.2	Utilidades.....	47
2.5.3	Análise de viabilidade.....	48
2.5.3.1	Retorno de investimento (ROI)	48
2.5.3.2	Período de retorno (PO).....	49
2.5.3.3	Valor presente líquido (NPV).....	50
2.5.3.4	Índice de rentabilidade (PI)	50
2.5.3.5	Taxa interna de retorno (IRR)	51
2.5.3.6	Taxa interna de retorno modificada (MIRR).....	51
2.5.3.7	Taxa líquida de retorno modificada (NRR).....	52
2.5.4	Avaliação econômica de processo com Aspen.....	52
3.1	ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: PROPRIEDADES	55
3.2	ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: EQUILÍBRIO QUÍMICO	56

3.3	ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DO SISTEMA GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	57
3.5	ANÁLISE DE VIABILIDADE DE UMA PLANTA DE REFORMA DE GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	59
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1	ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: PROPRIEDADES	60
4.1.1	Massa Específica	61
4.1.2	Volume molar em excesso	63
4.1.3	Entalpia molar em excesso	66
4.2	ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: EQUILÍBRIO QUÍMICO	68
4.3	ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DO SISTEMA GLICEROL/METANOL EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	73
4.4	ANÁLISE DE VIABILIDADE PRELIMINAR DO PROCESSO DE REFORMA DO GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA	83
4.4.1	Fluxograma do processo para análise econômica inicial	85
4.4.2	Equipamentos e materiais de construção	86
4.4.3	Análise preliminar dos equipamentos e materiais de construção do processo	88
4.4.3.1	Análise do tipo de bomba para o processo	88
4.4.3.2	Análise do material de construção do reformador/reator do processo	91
4.4.4	Análise econômica e viabilidade preliminar do processo	94
4.4.4.1	Análise econômica do processo com diferentes temperaturas e distintos materiais de construção do reator construído	94
4.4.4.1.1	<i>Material Hastelloy C</i>	96
4.4.4.1.2	<i>Material SS 316</i>	99
4.4.4.2	Análise econômica do processo com diferentes pressões e distintos materiais de construção do reator	101
4.4.4.2.1	<i>Material Hastelloy C</i>	103
4.4.4.2.2	<i>Material SS 316</i>	105
4.4.4.3	Análise econômica do processo com diferentes composições de entrada e distintos materiais de construção do reator	108

4.4.4.3.1	<i>Material Hastelloy C</i>	110
4.4.4.3.2	<i>Material SS 316</i>	113
4.5	ANÁLISE DA VIABILIDADE DE UMA PLANTA DE REFORMA DO GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA.....	115
4.5.1	Equipamentos complementares para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica	116
4.5.1.1	Turbina/Válvula	116
4.5.1.2	Trocadores de Calor.....	117
4.5.1.3	Unidade de Separação de Hidrogênio	117
4.5.2	Configuração e viabilidade de plantas de reforma de glicerol em água supercrítica	118
4.5.3	Operação da melhor configuração escolhida	138
4.5.3.1	Reutilização da água de processo	140
4.5.3.2	Custo com a unidade PSA	141
4.5.3.3	Análise Econômica e viabilidade final.....	142
4.5.3.4	Preço final do hidrogênio.....	146
4.5.4	Possibilidade e aproveitamento dos subprodutos.....	147
5	CONCLUSÕES	153
5.1	PERSPECTIVAS FUTURAS	154
	REFERÊNCIAS	156
	APENDICE A – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA VIABILIDADE.....	169

1 INTRODUÇÃO

O século XXI tem sido marcado pelo avanço nos campos de tecnologia, informação, pesquisa e desenvolvimento, junto com à melhoria da qualidade de vida. Entretanto, quanto mais a população cresce, maior a sua demanda energética (SIKARWAR *et al.*, 2017), além de que quanto mais a economia mundial cresce, maior a demanda por combustível (THOAI *et al.*, 2017).

A crise energética global está se tornando um fato controverso devido ao rápido crescimento populacional que requer um aumento da energia e menos consumo de recursos de combustíveis fósseis (SÁNCHEZ-CANTÚ *et al.*, 2019), e a preocupação com a utilização de combustíveis derivados do petróleo ser uma crescente considerável nos últimos anos (DE JESUS *et al.*, 2019).

De acordo com a Organização de Países Exportadores de Petróleo (OPEC), a demanda por combustíveis do petróleo continua a crescer, onde em 2017 foram utilizados 97,2 milhões de barris por dia (mb/d), até 2023 se espera o valor de 104,5 mb/d e em 2040 presumi-se chegar a um valor 111,7 mb/d, pois onde a necessidade por diesel será de 2,4 mb/d até 2023 e de 2,9 mb/d até 2040 (OPEC, 2018).

A produção mundial de energia em 2016 foi de 13764 Mtoe (milhões de toneladas de óleo equivalente), onde o combustível fóssil representou 81% de toda produção (IEA, 2018), demonstrando a dependência mundial por esse tipo de combustível. Além de sérios problemas ambientais estarem associados à utilização dos mesmos (KNOTHE; RAZON, 2017).

Para minimizar os gases responsáveis pelo efeito estufa e para redução na utilização dos combustíveis derivados de petróleo, o mercado mundial dos biocombustíveis tem sido estimulado (HASAN; RAHMAN, 2017; PEITER *et al.*, 2016). A utilização dos biocombustíveis tornou-se uma solução por provir de uma fonte de energia renovável e sustentável (VAN BENNEKOM *et al.*, 2011) e de acordo com a Agência Internacional de Energia (IEA), o mercado de combustíveis não fóssil aumentou em 2016, com uma participação no mercado internacional de 9,8% (IEA, 2018).

A utilização do biodiesel como uma fonte alternativa de combustível tem sido uma importante estratégia no desenvolvimento de novas fontes de energia, pois o mesmo pode ser produzido por meio de várias matérias-primas renováveis (MONTEIRO *et al.*, 2018). Quando comparado ao diesel proveniente do petróleo, o biodiesel não possui enxofre, produz menos dióxido de carbono, e hidrocarbonetos, além de possuir mais oxigênio livre (HASAN; RAHMAN, 2017).

A produção global de biodiesel cresceu em torno de 1% em 2017, com o valor de 30,7 bilhões de litros de biodiesel proveniente do processo de transesterificação de ácido graxo e os Estados Unidos foram o país com a maior produção global (16%), seguido pelo Brasil (11%), pela Alemanha (9%), Argentina (9%) e a Indonésia (7%) (REN21, 2018), sendo esperado até 2027 um aumento de 9% na produção mundial de biodiesel, quando comparado a 2017 (OECD/FAO, 2018).

A partir de 2008, o Brasil incluiu o biodiesel na sua matriz energética, quando se tornou obrigatória a adição de 2 % de biodiesel no óleo diesel, mediante a lei 11.097 de 13 de janeiro de 2005. A partir de março de 2018, a mistura de 10%, em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final (B10) foi obrigatória, conforme Lei 13.263 de 26 de março de 2016 (ANP, 2018a).

A produção mundial de biodiesel em 2017 foi de 36 bilhões de litros e se espera até 2027 um aumento para 39 bilhões de litros (OECD/FAO, 2018). Atualmente o Brasil possui 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 23.470,02 m³/dia (ANP, 2018c), produzindo 4,3 bilhões de litros no ano de 2017, representando um aumento de 4,5% em relação ao ano de 2016 (MME, 2018) e ficando em segundo lugar, com 11% de participação, entre os maiores produtores de biodiesel do mundo (REN21, 2018).

Mesmo com toda tecnologia comercial para o biodiesel já consolidada, a produção de biodiesel continua a sofrer com os problemas associados ao grande consumo de energia e com o controle da poluição da água residual. Um esforço contínuo para o desenvolvimento de um processo ainda mais sustentável e ambientalmente favorável, como novos catalisadores, melhor tecnologia de separação do biocombustível e novas rotas de conversão do glicerol bruto está sendo desenvolvido e tornando-se o foco de diversas pesquisas na área (QING et al, 2018).

A diferença de preço entre o biodiesel e o diesel de origem fóssil deve ser equiparada para fazer a produção de biodiesel atrativa, sendo a conversão de glicerol em commodities de valor uma saída para compensar a diferença de custos entre o biodiesel e diesel, além de aumentar a viabilidade do mercado do biodiesel (KHANDAY; OKOYE; HAMEED, 2017).

Uma desvantagem desse cenário promissor para o biocombustível, é que os custos da produção de biodiesel não são competitivos quando comparados com os custos de produção dos combustíveis fósseis, mesmo com toda preocupação com o meio ambiente e emissões atmosféricas, legislações mais severas e diversos subsídios governamentais (MONTEIRO *et al.*, 2018). Além da existência de um fator limitante para maior desenvolvimento da produção

de biodiesel que é a formação de glicerol bruto, o principal subproduto processo, que cria sérios problemas quanto ao seu descarte (ANUAR; ABDULLAH, 2016).

Com o aumento do desenvolvimento em larga escala da produção global de biodiesel, a quantidade de glicerol bruto tem crescido rapidamente. A reação de transesterificação produz uma taxa volumétrica de 10:1 de biodiesel para glicerol, ou seja, a cada 1m³ de biodiesel, 0,1 m³ de glicerol bruto é produzido (KNOTHE; GERPEN; KRAHL, 2005). Como a produção mundial de biodiesel em 2017 foi de 36 bilhões de litros (OECD/FAO, 2018), foram produzidos aproximadamente 3,6 bilhões de litros de glicerol bruto no mundo em 2017.

A quantidade gerada de glicerol bruto excede a demanda de mercado para o mesmo, resultando em uma diminuição no preço do glicerol e desvalorização dos benefícios econômicos da produção do biodiesel, onde para reverter essa situação, converter o glicerol bruto em derivados com valor agregado é a melhor solução (QING et al, 2018).

Desenvolver aplicações para o glicerol bruto é muito importante para garantir a sustentabilidade da produção global de biodiesel, uma vez que o glicerol pode se transformar em uma barreira no crescimento da produção de biodiesel e ameaçar os ganhos ambientais provenientes da troca dos combustíveis fósseis pelos renováveis (MONTEIRO *et al.*, 2018), uma vez que como subproduto da produção é gerado 1 L de glicerol a cada 10 L de biodiesel produzido (SERETIS; TSIKAKARAS, 2015).

O glicerol não pode ser simplesmente queimado porque polimeriza em altas temperaturas e produz acroleína, um produto altamente tóxico por meio da combustão incompleta, portanto as aplicações diretas de glicerol bruto são escassas. O acúmulo de glicerol bruto, não só dificulta o desenvolvimento da indústria de biodiesel, mas também cria problemas econômicos e ambientais (LIN, 2013), além do que a utilização do glicerol bruto deve ser crucial para o desenvolvimento de processos inovadores na indústria do biodiesel (ORTIZ *et al.*, 2011).

Por ser considerado um material bruto, o glicerol proveniente da produção de biodiesel para que seja reutilizado é necessário passar por refinis e por um sistema de limpeza para ser aproveitado seja pelo setor industrial ou para fins energéticos. Por esse motivo diversos autores publicaram soluções alternativas para o uso do glicerol bruto, na qual essas possibilidades incluem produção de produtos químicos, aditivos de combustível, produção de hidrogênio, desenvolvimento de células de combustível, produção de metanol ou etanol, codigestão e cogaseificação, tratamento de resíduos (LEONETI; ARAGÃO-LEONETI; DE OLIVEIRA, 2012; FREITAS; GUIARDELLO, 2014; ANUAR; ABDULLAH, 2016; PEITER *et al.*, 2016; MONTEIRO *et al.*, 2018;)

O glicerol bruto pode ser um destaque no mercado mundial, podendo ser aproveitado como fonte de matéria-prima na recuperação de produtos químicos e como aditivo em diferentes formulações de combustíveis (AYOUB; ABDULLAH, 2012). Dessa forma, existe um grande interesse no seu reaproveitamento direto sem tratamento, proporcionando ao processo de produção de biodiesel maior competitividade e valorização crescente no mercado de biocombustíveis (KOSMIDER; LEJA; CZACZYK, 2011).

Uma alternativa para a reutilização do glicerol bruto é no processo junto aos fluidos supercríticos (FSC). Os processos que envolvem FSC são sustentáveis, ambientalmente amigáveis e eficientes, além de oferecerem a possibilidade de obtenção de novos produtos e a principal vantagem reside na possibilidade de separação do produto por expansão simples; além disso, o gás pode ser recuperado, reciclado e reutilizado sem a necessidade de passos de purificação (KNEZ *et al.*, 2014).

Uma das mais promissoras valorizações termoquímicas do glicerol é a produção de hidrogênio (AVASTHI; REDDY; PATEL, 2013), com água supercrítica (ASC) como meio de reação. A reforma em água supercrítica (RASC) é uma das tecnologias emergentes com mais vantagens, pois catalisadores não são necessários, a energia necessária para reforma em condições supercríticas é menor que os processos de reforma a vapor e a alta pressão dos produtos pode ser convertida em energia elétrica por um processo de expansão (GALERA; ORTIZ, 2015).

Um dos processos que vem sendo bastante estudado para a conversão do glicerol bruto é o uso de água supercrítica (ASC) como meio de reação e a ASC desempenha um papel primordial no processo como solvente, reagente, catalisador ou precursor catalítico (KRUSE; DAHMEN, 2014), sendo um meio de reação adequado para a reforma e oxidação de biomassa (CASTELLO, 2013; GUAN *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2013; LIN, 2013; LOPPINET-SERANI; AYMONIER; CANSELL, 2010; MARKOCIC *et al.*, 2013).

A reforma em água supercrítica com glicerol puro (glicerina) e com glicerol bruto tem sido estudada (BYRD; PANT; GUPTA, 2008; JARED, 2012; GUO *et al.*, 2012; VAN BENNEKOM *et al.*, 2012; MARKOCIC *et al.*, 2013; ORTIZ *et al.*, 2013; ORTIZ *et al.*, 2015; ORTIZ *et al.*, 2016; REDDY; NANDA; KOZINSKI, 2016) utilizando processos catalíticos e não catalíticos em escala laboratorial. Entretanto, o estudo de viabilidade de uma planta de reforma de glicerol e seus respectivos equipamentos em uma escala real de produção de glicerol bruto ainda não foi estudado.

De uma forma geral, o trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de uma planta de reforma de glicerol em água supercrítica, aplicada a uma realidade nacional de geração de

glicerol bruto proveniente da produção de biodiesel, para que se torne uma fonte competitiva em biorrefinarias, uma vez que um grande montante de glicerol está disponível pelo aumento da produção de biodiesel e não existe um mercado efetivo para a aplicação direta desse subproduto. Sendo os objetivos específicos dados por:

- a) modelar propriedades de mistura de glicerol/água supercrítica, com diferentes condições e composições;
- b) avaliar as variáveis do processo de reforma do glicerol no software Aspen Plus®;
- c) implementar um fluxograma de processo e simular uma planta de reforma de glicerol em água supercrítica no software Aspen Plus;
- d) estudar a viabilidade e o investimento econômico do processo utilizando o software Aspen Economics para estimar os custos.

Com base no apresentado acima, a presente tese está estruturada da seguinte forma: os aspectos teóricos referentes ao tema abordado são apresentados no Capítulo 2, enquanto no Capítulo 3 a metodologia do trabalho. No Capítulo 4 serão descritos os resultados e as respectivas discussões, assim como no Capítulo 5 a conclusão do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

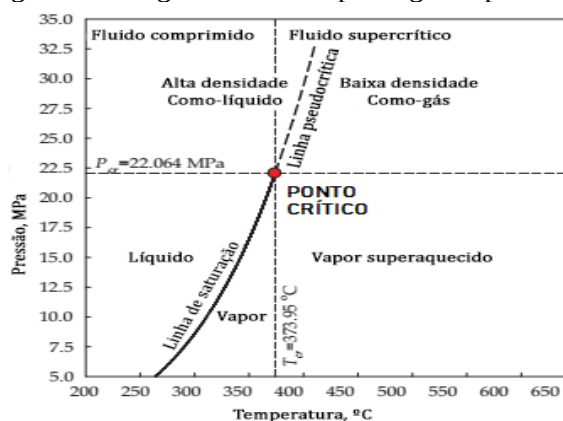
Nesta seção será discutido a fundamentação teórica do trabalho, partindo das propriedades da água supercrítica e da reforma do glicerol, posteriormente discutido sobre modelagem termodinâmica e o software Aspen Plus®, finalizando com a abordagem sobre viabilidade econômica de processo.

2.1 ÁGUA SUPERCRÍTICA (ASC)

Fluidos supercríticos são fluidos valiosos na química e possuem uma grande variedade de aplicações na tecnologia de proteção ambiental, especialmente a água supercrítica que é comumente utilizada no estudo da produção de hidrogênio e remoção de resíduos orgânicos. Devido às condições supercríticas apresentarem uma solubilidade muito boa e excelentes propriedades de difusão, a ASC consegue dissolver compostos insolúveis e acelerar as reações químicas (YANG; CHENG; JIA, 2018)

Processos em água supercrítica se caracterizam basicamente por operação sob condições de pressão e temperatura superiores àqueles que definem o ponto crítico da água (221 bar e 374 °C), onde, com o aumento da pressão e da temperatura para as fases líquida e de vapor em equilíbrio, na fase líquida diminuem-se as interações intermoleculares devido à expansão térmica. Entretanto, para a fase vapor o efeito da compressão é predominante ao da expansão térmica, resultando em uma maior interação (MIGUÉLEZ, 2000). Assim, as propriedades de líquido e de vapor se aproximam, até que, no ponto crítico, coincidem. Nesse ponto, há apenas uma fase (fase supercrítica) com propriedades intermediárias entre as dos líquidos e gases, como observado no diagrama de fase na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama de fases para água supercrítica



Fonte: Adpatado de Pioro e Mokry (2013).

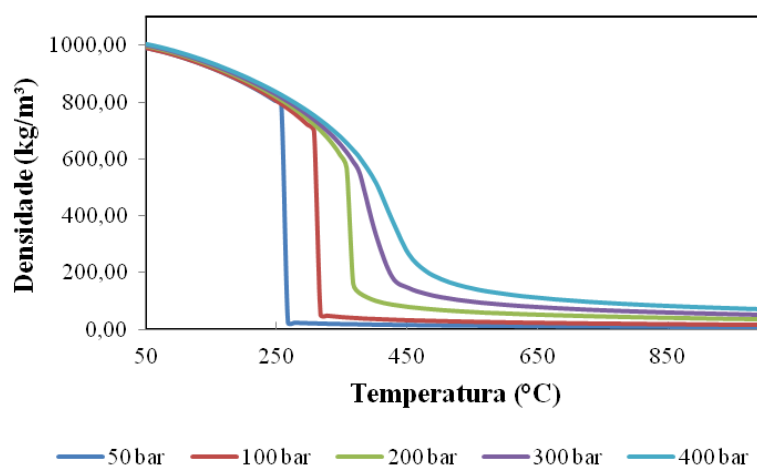
Quando a pressão e temperatura crítica são ultrapassadas, a água não é mais um líquido, uma vez que não se tem a fase líquida quando a temperatura crítica é superada. No entanto, a água também não é vapor, uma vez que não é possível uma fase vapor com pressões superiores à pressão crítica. Como consequência, um estado completamente novo é atingido, o qual é chamado estado supercrítico, sendo, portanto, entre um líquido e um gás, onde algumas das suas propriedades físicas estão mais próximas de um gás, enquanto algumas outras propriedades correspondem às de um líquido (CASTELLO, 2013).

Por causa das mudanças drásticas que sofrem as propriedades da água no ponto crítico nos processos conduzidos sob essas condições, os principais inconvenientes das operações realizadas em condições abaixo do ponto crítico são eliminados, devido às propriedades especiais contidas no estado supercrítico (PIORO; MOKRY, 2013).

2.1.1 Propriedades da água supercrítica

A massa específica da água supercrítica é relativamente elevada, quando comparada com vapor (BRÖLL *et al*, 1999). Na Figura 2, a densidade é apresentada em função da temperatura a uma dada pressão. Pode-se notar, abaixo da pressão crítica (221 bar), uma mudança de fase observada pelas linhas retas verticais, o que indica uma queda brusca de massa específica, como no caso da água passar do estado líquido para o estado de vapor, na qual a temperatura (temperatura de ebulição) aumenta à medida que a pressão é elevada (CASTELLO, 2013). Os dados de massa específica foram retirados de Wagner e Prüss (2002).

Figura 2 – Massa específica da água como função de T e P



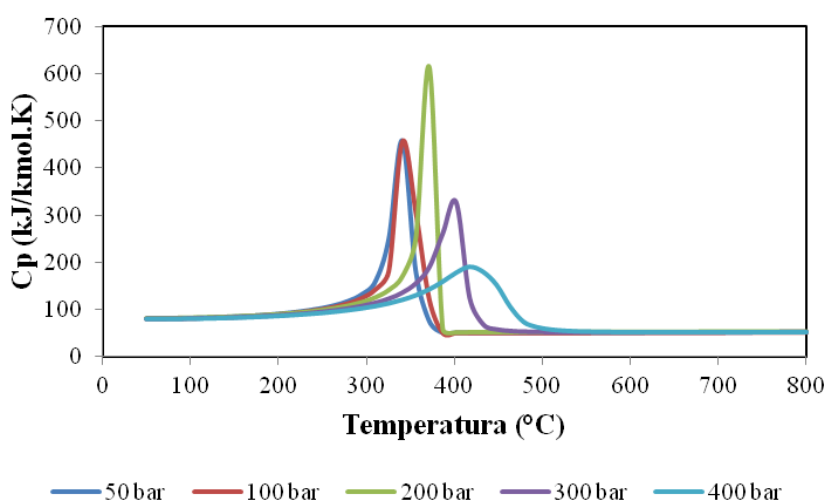
Fonte: O Autor (2019).

Variações de massa específica são particularmente importantes nos processos com água supercrítica, pois afeta diretamente a vazão volumétrica de alimentação. Nesse sentido, a ASC requer maiores volumes para reatores do que a água em condições normais, e isso representa uma desvantagem em relação a essa tecnologia (DE BLASIO; JÄRVINEN, 2017).

A água supercrítica possui uma massa específica que é facilmente modificada pela pressão e temperatura e na região supercrítica não se observam linhas retas, embora em torno do ponto crítico o valor de massa específica diminua, (BRUNNER, 2014, MANJARE; DHINGRA, 2019).

Um fator bastante importante é que todas as propriedades físicas da água supercrítica mostram uma variabilidade muito elevada em torno do ponto crítico. Em torno dessa região, uma variação muito pequena na temperatura provoca uma mudança importante nas propriedades do fluido, ficando evidente na capacidade calorífica isobárica, C_p , da água supercrítica em função da temperatura e pressão observada na Figura 3.

Figura 3 - C_p da água como função de T e P

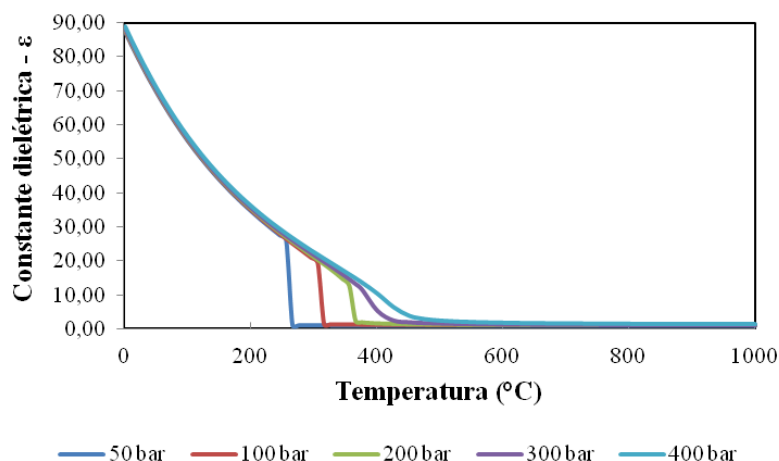


Fonte: O Autor (2019).

Um comportamento notável da água supercrítica é o comportamento da constante dielétrica estática, ϵ . O parâmetro expressa a polaridade de um solvente, que é a capacidade das moléculas para formar dipolos, onde essa propriedade determina se certa substância pode ser dissolvida em um determinado solvente ou não. Água a temperatura ambiente possui uma constante dielétrica de cerca de 80, o que faz com que seja um solvente polar bastante forte e quando é aquecida e comprimida até o estado supercrítico, a constante dielétrica se reduz a valores típicos de solvente não polar (BRUNNER, 2014; CASTELLO, 2013).

A redução da constante dielétrica acontece devido à redução do número de pontes de hidrogênio na água em altas temperaturas (WEINGÄRTNER; FRANCK, 2005). Na Figura 4, é mostrado o comportamento da constante dielétrica em função da pressão e temperatura, conforme os autores Uematsu e Franck (1980).

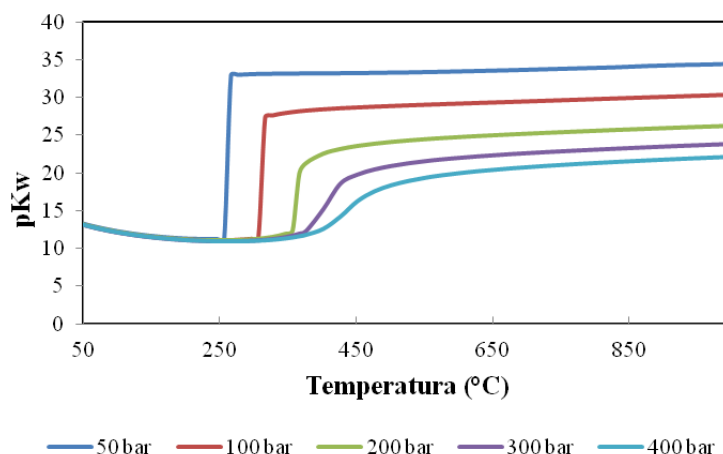
Figura 4 – Constante dielétrica da água ϵ em função da temperatura



Fonte: O Autor (2019).

Weingärtner e Franck (2005) afirmam que a água supercrítica é um solvente muito interessante, pois a água, como o fluido supercrítico, é um solvente eficaz para os compostos orgânicos, como por exemplo, o glicerol. É completamente miscível com muitos gases, incluindo oxigênio, ou seja, processos oxidativos em uma única fase supercrítica possuem baixas resistências à transferência de massa (MIGUÉLEZ, 2000), além disso, o pequeno valor da constante dielétrica faz com que os sais inorgânicos sejam praticamente insolúveis em água supercrítica, precipitando-os, o que favorece sua separação, mas também a corrosão dos equipamentos que operam com água supercrítica (BERMEJO;COCERO, 2006).

Outra característica importante de água supercrítica é o seu produto iônico que é definido como o produto entre a concentração molar dos íons H_3O^+ e OH^- que estão em equilíbrio com as moléculas de água não-dissociada. Em condições de ambiente, o produto iônico da água pura K_w é dado por 10^{-14} M ou, $\text{p}K_w$ é 14, dando uma medida de quantos íons estão presentes, o que é determinante para o equilíbrio ácido-base e para a seletividade em relação a certos tipos de reação (CASTELLO, 2013). A Figura 5 dispõe o $\text{p}K_w$ em função da temperatura e pressão de acordo com Marshall e Franck (1981).

Figura 5 - pK_w como função de T e P

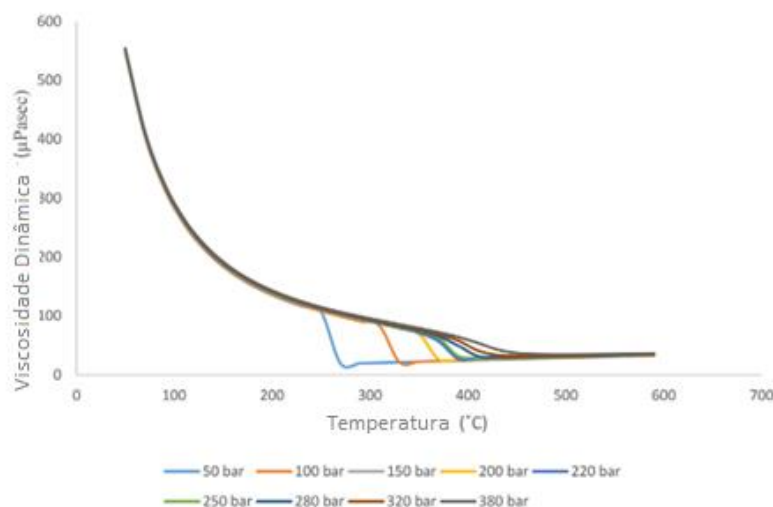
Fonte: O Autor (2019).

Uma vez que o ponto crítico é ultrapassado, o pK_w aumenta drasticamente de modo que a água se torna um meio pobre para reações iônicas e reações de radicais livres são favorecidos e o processo de reforma/oxidação nessas condições parece ter lugar por meio de um mecanismo de radicais livres (MIGUÉLEZ, 2000).

A água supercrítica tem uma viscosidade de uma ordem de grandeza menor do que a água líquida e, por consequência, os coeficientes de difusão e a mobilidade iônica são uma ordem de magnitude maior (DE BLASIO; JÄRVINEN, 2017). Quando a massa específica da água supercrítica é alta, a sua viscosidade é baixa em comparação com o líquido correspondente sob condições normais. Desta forma, as moléculas de soluto conseguem difundir-se facilmente por meio da água supercrítica, o que ajuda a fazer com que seja muito favorável para as reações em ambiente de alta velocidade (MIGUÉLEZ, 2000).

Liu, He e Zhang (2012) reportaram que existe que uma diminuição importante da viscosidade da água em uma temperatura entre 300 e 500°C, na qual se observou uma viscosidade de 88,5 mPa.s a uma temperatura e pressão de 573 K e 21 MPa, enquanto que na mesma pressão em uma temperatura de 712 K a viscosidade passou para 26 mPa.s, na qual a pressão não apresentou efeitos na variação de viscosidade. Segue na Figura 6 a influência da temperatura e pressão na viscosidade dinâmica.

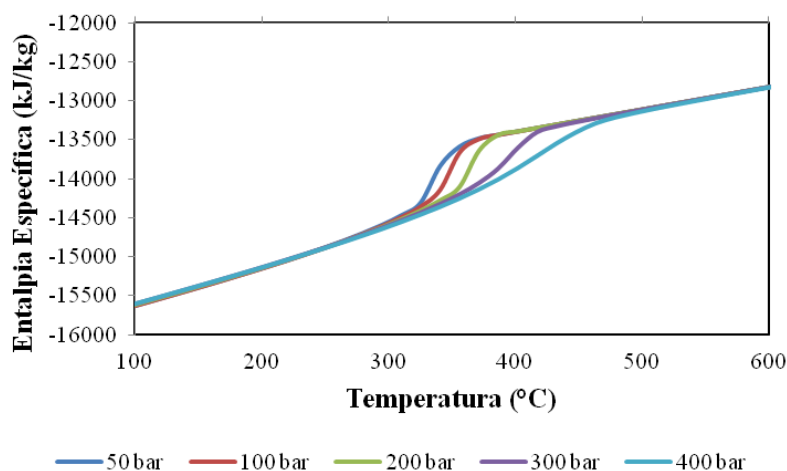
Figura 6 – Viscosidade dinâmica em função de T e P



Fonte: Adaptado de De Blasio e Järvinen (2017).

De acordo com a Figura 7, que apresenta a entalpia em função da temperatura, com a pressão acima de 22 MPa, não há mudança de fase (líquido ou vapor), com isso ciclos de potência supercríticos oferecem vantagens quando comparados com os ciclos comuns, pois os fluidos supercríticos oferecem maior eficiência térmica, menor taxa volume/energia fornecida e menor cavitação e erosão nas turbinas (DE BLASIO; JÄRVINEN, 2017).

Figura 7 – Variação de entalpia específica em função de T e P



Fonte: O Autor (2019).

A água supercrítica, portanto, oferece um ambiente de reação único, com muitas aplicações potenciais interessantes, tornando-se um meio de reação muito promissor para

reações de reforma, pois se comporta como um solvente orgânico de baixa polaridade, eliminando as barreiras para transferência de massa conduzida em uma única fase homogênea.

2.2 REFORMA DO GLICEROL EM ÁGUA SUPERCRTICA

Nesta seção serão discutidos os principais processos relacionados aos processos em água supercrítica, os principais mecanismos de reações envolvendo o glicerol em água supercrítica e os respectivos processos de reforma.

2.2.1 Processos com água supercrítica

A polaridade da água muda com a pressão e a temperatura em condições supercríticas e se torna um solvente não polar completamente miscível com orgânicos. A água supercrítica demonstra total miscibilidade com oxigênio, criando um meio de reação homogêneo, o que torna a ASC um meio muito apropriado para a reforma e oxidação (IBRAHIM; AKILLI, 2019, MANJARE; DHINGRA, 2019).

A reforma em água supercrítica (RASC) destaca-se por operar com um sistema de alta pressão e alta temperatura seja ele com ou sem a inserção de catalisadores, fluxo contínuo ou intermitente, se existe fluido de arraste, entre outros fatores (TEIXEIRA, 2012).

O processo de reforma em água supercrítica apresenta várias vantagens, a primeira delas é a alta solubilidade dos intermediários da reação que conseguem reduzir a formação de coque devido a maior colisão entre a água e a molécula orgânica (KRUSE, 2008), a alta solubilidade do gás produzido devido a reações em uma fase única, pois os principais produtos gasosos, como alcanos, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e oxigênio são completamente miscíveis em água supercrítica (WEINGARTNER; FRANCK, 2005). Elimina o alto consumo de energia com a secagem de biomassa que contenha água, como vaporização na pirólise ou destilação em processos bioquímicos, uma vez que os processos típicos precisam de no máximo 10% de água em massa (SUSANTI; KIM; YOO, 2014).

Uma importante característica da reforma em água supercrítica se deve, também, ao fato de que, no processo, diversos tipos de reagentes podem ser utilizados devido à variação da constante dielétrica da ASC, pois, controlando a massa específica e a temperatura, a água supercrítica pode agir como um solvente polar, semipolar e apolar, que consegue solubilizar compostos de carbono que são matérias primas típicas para a produção de hidrogênio, reduzindo

a barreira de transferência de massa nos sistemas de reação convencionais do processo de reforma (SUSANTI; KIM; YOO, 2014).

Altas pressões de trabalho significam altas massas específicas do fluido que permite gaseificadores mais compactos, incluindo reatores e unidades de processo (TAYLOR *et al.*, 2003). Além da reação em única fase e baixa resistência, a transferência de massa melhora a gaseificação de materiais, facilitando reações como as de hidrólise e pirólise, com um pequeno tempo de residência de reação e utilização de reatores de tamanhos menores, além de produzir hidrogênio à alta pressão, eliminando o custo de pressurização do gás produzido (SUSANTI *et al.*, 2010).

Apesar de diversas vantagens, algumas desvantagens são observadas nos processos em ASC, como, por exemplo, condições em alta temperatura e pressão que necessitam de materiais específicos para confecção de reatores para operação segura, além das considerações de corrosão e de resistência a hidrogênio. A alta temperatura e pressão da reação e o contato com hidrogênio podem diminuir a resistência mecânica das ligas metálicas, ou seja, altos investimentos são necessários para o desenvolvimento de um sistema de reforma em ASC (CALZAVARA *et al.*, 2005).

Uma vez que as reações de reforma são endotérmicas, altas temperaturas são necessárias. Para aumentar a eficiência energética do sistema de gaseificação, o calor das correntes de saída deve ser recuperado por um trocador de calor, pois a recuperação de energia é um fator importante no design para escala comercial e eficiência de custo para plantas de reforma em água supercrítica (SUSANTI; KIM; YOO, 2014).

A solubilidade limitada de sais em água supercrítica pode causar o entupimento em reatores ou em tubulações associadas, além de preencher poros de catalisadores, se a reação não for controlada. Esse problema pode ser mais severo, se a matéria-prima possuir altos valores de impurezas inorgânicas, mesmo que o material possa catalisar a reação para formação de hidrogênio (WATANABE *et al.*, 2004).

Diversos trabalhos na área de reforma em água supercrítica e com diversos materiais foram publicados recentemente, como por exemplo, geração de metanol a partir de glicerol e etilsulfureto em ASC (CARR *et al.*, 2016), reforma catalítica com ASC no tratamento de resíduos dos moinhos de oliveira para geração de hidrogênio (CASADEMONT *et al.*, 2018), utilização de resíduo de polímero ABS em ASC para tratamento (LIU *et al.*, 2018), gaseificação do licor negro com palha de trigo em ASC (CAO *et al.*, 2018), gaseificação de carvão em ASC (CHEN *et al.*, 2018) gaseificação de resíduo da indústria de papel em ASC (PURKAROVÁ *et al.*, 2018) , gaseificação da microalga *Chlorella vulgaris* em ASC (TIONG; KOMIYAMA,

2019), demonstrando, dessa forma, que a reforma em água supercrítica é um processo bastante versátil, promissor e inovador.

A reforma é um processo termoquímico que permite a conversão de matérias-primas, ricas em carbono e hidrogênio, em um produto gasoso com potencial energético, chamado de gás de síntese, composto, em sua maioria, por H_2 , CO, CH_4 , CO_2 , podendo apresentar pequenas quantidades de hidrocarbonetos como C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 (LORA *et al*, 2012; BASU, 2013).

A reforma do glicerol bruto surge como uma alternativa de valorização ao excesso de glicerol gerado pela indústria do biodiesel, pois se acontecer à queima do glicerol em baixas temperaturas pode gerar a acroleína, uma substância tóxica, por esse motivo que a combustão do glicerol não é aconselhada (ANITHA; KAMARUDIN; KOFLI, 2016); além disso, a baixa massa específica energética, alta viscosidade e emissão de partículas desfavorecem a combustão do mesmo (BOHON, 2011).

Atualmente o glicerol bruto, proveniente do biodiesel, apresenta baixo valor de venda e a sua composição limita a sua aplicação em indústria de transformação e química fina em geral. Por outro caminho, a sua purificação acarreta a um consumo excessivo de energia, tornando o processo pouco vantajoso (ALMEIDA, 2016).

Entre diversas possibilidades, a conversão de glicerol em hidrogênio e gases de síntese, com alto valor energético, usando diferentes processos é um dos caminhos mais atrativos de agregar valor ao glicerol (VAIDYA; RODRIGUES, 2009; AVASTHI; REDDY; PATEL, 2013). Uma vez que o caminho mais comum de se produzir H_2 é pela reforma a vapor do metano, que é um combustível fóssil, uma maneira de desenvolver uma rota econômica sustentável de H_2 é por meio de ações ambientalmente favoráveis como a utilização do glicerol (CASTELLO; FIORI, 2015).

Assim, o glicerol se apresenta como um forte candidato para a produção de hidrogênio, como combustível renovável, com menores impactos ambientais e mais atrativos do ponto de vista econômicos devido ao excesso no mercado proveniente da indústria do biodiesel (LEAL; SORIA; MADEIRA, 2016).

A reforma do glicerol para produção de hidrogênio pode ser feita por diversas formas, como a reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma seca, reforma seca autotérmica, pirólise, reforma em fase aquosa e reforma em água supercrítica, onde cada uma está explicada a seguir.

A reforma a vapor é a reforma do glicerol com vapor de água como agente oxidante (LEAL; SORIA; MADEIRA, 2016), a oxidação parcial consiste na utilização de oxigênio na

reação da reforma tendo a vantagem de ser um processo extremamente exotérmico não sendo necessário fornecimento de energia ao processo (WANG, 2010)

A reforma autotérmica é uma combinação da reforma a vapor e da oxidação parcial em que há geração de energia por meio da oxidação parcial do glicerol e existe um balanceamento energético dos dois processos, endotérmico e exotérmico (LEAL; SORIA; MADEIRA, 2016).

A reforma a seco (ou reforma do CO_2) consiste na reforma do glicerol após a adição de CO_2 ao processo, gerando gás de síntese e carbono, necessitando de fonte de energia (WANG *et al.*, 2009). A reforma a seco autotérmica é uma combinação da reforma a seco com a oxidação parcial para produção hidrogênio e ao contrário da reforma de CO_2 não necessita de fonte externa de calor e gera menos carbono na fase sólida (KALE; KULKARNI, 2010). E a pirólise é a decomposição de glicerol em temperatura elevada ($650\text{-}800^\circ\text{C}$) para produção de hidrogênio (VALLIYAPPAN; BAKHSHI; DALAI, 2008).

A reforma em fase aquosa utiliza água líquida, e ocorre a baixas temperaturas, sem que a sua vaporização seja necessária (WEN *et al.*, 2008) e a reforma em água supercrítica é utilizada água no estado supercrítico, em que a temperatura e pressão estão acima do ponto crítico (MARKOCIC, 2013).

Entre os tipos de reforma, a reforma em água supercrítica (RASC) é uma das tecnologias emergentes com mais vantagens para produção de hidrogênio e outros gases importantes (KRUSE, 2008, CASTELO; FIORI, 2015, GALERA; ORTIZ, 2015).

2.2.2 Reações da reforma do glicerol bruto em água supercrítica

Para melhor entender a produção de hidrogênio e gás de síntese a partir do glicerol bruto e o processo em água supercrítica, devem-se conhecer as reações que ocorrem na reforma do glicerol bruto. O glicerol bruto é composto do glicerol e de metanol em sua maioria, e as reações de decomposição dos dois compostos são fundamentais para entender o processo de reforma em água supercrítica.

Seguem na Tabela 1, as principais reações que podem ocorrer pelos diferentes processos de reforma do glicerol.

Tabela 1 – Principais reações no processo de reforma do glicerol

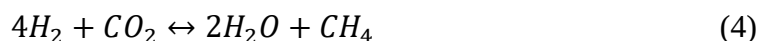
Reação	$\Delta H^R_{298K}(\text{KJ/mol})$
Reações de oxidação do glicerol	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 0,5 \text{ O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-32
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-1565
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 1,5 \text{ O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-598
Reforma a vapor do glicerol	
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$	128
Metanação do CO	
$2\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206
Metanação do CO ₂	
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165
Reforma a vapor do metano	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	207
Reforma seca do metano	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	247
Decomposição do metano	
$\text{CH}_4 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}_{(s)}$	76
Gaseificação do carbono	
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}_2$	90

Fonte: Adaptado de Freitas e Guirardello (2014).

2.2.2.1 Decomposição do metanol

Existem inúmeras reações com metanol em água supercrítica, onde a principal reação é a decomposição do metanol, apresentada na Equação 1. A reação *water gas shift* (WGS) (Equação 2) utiliza o monóxido de carbono produzido da decomposição e a água para produzir dióxido de carbono e hidrogênio, demonstrada na Equação 2 (BOUQUET, 2012). Também pode ocorrer a metanação, formação de metano a partir de hidrogênio e monóxido e dióxido de carbono, demonstrada nas Equações 3 e 4 (BOUKIS et al, 2003).





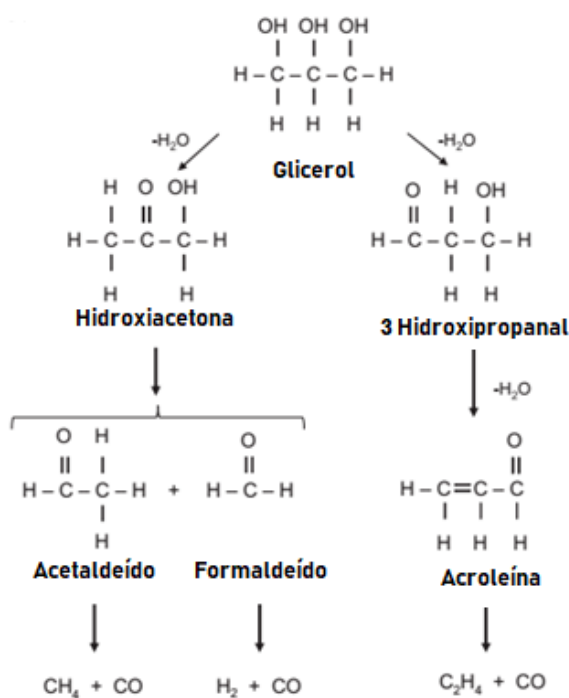
2.4.2.2 Decomposição do glicerol

Enquanto que a decomposição do metanol é bastante simples, a decomposição do glicerol é mais complexa. A primeira etapa da decomposição do glicerol em ASC envolve a desidratação em hidroxiacetona, se o grupo hidroxila primário for removido, ou em 3-hidroxiopropanal se o grupo hidroxila secundário for removido, pois a remoção do grupo hidroxila primária é mais favorecido, a não ser que tenha presença de catalisador (WATANABE *et al.*, 2007; LAURIOL-GARBAY *et al.*, 2011). Estatisticamente, o glicerol possui a probabilidade de 66% em converter em hidroxiacetona e 33% em 3-hidroxiopropanal (CORMA *et al.*, 2008).

A compressão a quente do glicerol promove a primeira cisão carbono-carbono (C-C) dos intermediários próximos à região crítica e a hidroxiacetona se decompõe em acetaldeído e formaldeído. Em outra reação de desidratação, o 3-hidroxiopropanal, que é um produto relativamente instável, transforma-se na acroleína (ORTIZ *et al.*, 2013).

A Figura 8 apresenta o esquema das possíveis reações que ocorrem na decomposição do glicerol em água supercrítica.

Figura 8 – Possíveis reações de decomposição do glicerol



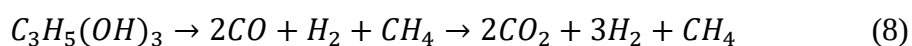
Fonte: Adaptado de Ortiz *et al.*(2013)

Utilizando os caminhos de desidratação do glicerol, na decomposição térmica do glicerol em acetaldeído e formaldeído, forma-se uma molécula de hidrogênio, uma molécula de metano e duas de monóxido de carbono e traços de etano, se a decomposição for completa e sem carbono sólido formado. Entretanto, a acroleína é um dos intermediários, podendo formar as seguintes reações de quebra do eteno (etileno) (Equação 5), hidrogenação do carbono (Equação 6) e a gaseificação do carbono (Equação 7) (ORTIZ *et al.*, 2013), conforme apresentado a seguir:

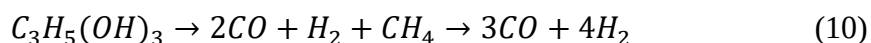


Se toda a acroleína for convertida e todo carbono sólido for consumido, terá a formação de metano, hidrogênio e monóxido de carbono, saindo também na proporção de 1 molécula de metano, duas de monóxido de carbono e 1 de hidrogênio.

Quando é utilizado a reação de WGS (Equação 2), pode-se resumir que a decomposição do glicerol é dada pela Equação 8:



Outro caminho que pode acontecer é a reação de reforma do metano (Equação 9) e a decomposição do glicerol pode ser resumida, também, pela Equação 10 (ORTIZ *et al.*, 2013).



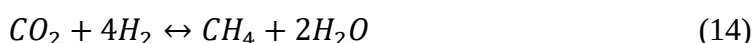
Tanto a reação WGS (Equação 2) quanto a reforma do metano ocorrem simultaneamente, mas a reação que prevalece sob a outra depende das condições operacionais. A WGS ocorre mais rápida que a reforma do metano devido às altas temperaturas, mas se o tempo de residência no reator for elevado, ambas as reações chegam ao equilíbrio (ORTIZ *et al.*, 2013).

A formação de carbono sólido pode ser explicada pela reação de Boudouard (Equação 11) e pelas reações de quebra como a do etileno e a do metano (Equação 12) (PAIROJPIRIYAKULA *et al.*, 2014).





Outras duas equações importantes que conseguem explicar a formação do metano, são as reações de metanação do monóxido de carbono (Equação 13) e a metanação do dióxido de carbono (Equação 14) (ORTIZ *et al.*, 2013).



Com essas reações, a partir da reforma do glicerol bruto podem ser obtidos hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, metano e traços de etano.

2.2.3 Processo de Reforma em água supercrítica

A utilização da reforma em água supercrítica, em reações catalíticas ou não catalíticas, foi pesquisada por alguns autores.

Antal *et al.* (1985) foram os primeiros autores a estudarem a decomposição do glicerol em água supercrítica, uma vez que observaram que a água em condições supercríticas exibia diferentes propriedades da água líquida convencional e promovia um excelente solvente para pirólise. A decomposição do glicerol em água supercrítica foi feita a 500°C e 34,5 MPa, obtendo como produto gasoso uma mistura de H₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ and C₂H₆.

Byrd, Pant e Gupta (2008) realizaram experimentos de glicerol com água supercrítica em um reator de leito fixo, com um catalisador de Ru/Al₂O₃, a temperatura de 700 a 800°C, pressão de 241 bar e concentração de glicerol de 5 a 40%, com um tempo de reação menor que 5 segundos. O glicerol foi completamente gaseificado, formando hidrogênio, dióxido de carbono, metano e traços de monóxido de carbono. Em concentrações de pequenas diluições foi obtido o valor de 7 mol de hidrogênio/mol de glicerol de conversão e com o aumento da concentração do glicerol, a conversão diminui.

Voll *et al.* (2009) formularam uma programação analítica com base na energia livre de Gibbs para calcular a composição de equilíbrio para a gaseificação em água supercrítica do metanol, etanol, glicerol, glucose e celulose. Garantindo, assim, encontrar uma solução para a análise termodinâmica da gaseificação em água supercrítica. Os resultados numéricos indicaram que altas temperaturas e concentrações baixas de alimentação aumentam a eficiência

de produção de hidrogênio para todos os reagentes estudados. Os cálculos mostram baixa produção de monóxido de carbono.

Onwudili e Williams (2010) realizaram reforma do glicerol bruto, contendo metanol, glicerol e éster de ácido graxo, nas temperaturas de 300 a 450°C e pressão entre 8,5 a 31 MPa em um reator batelada construído com Hastelloy C de 75 mL. O produto gasoso foi dióxido de carbono, hidrogênio e metano com baixas concentrações de monóxido de carbono e hidrocarbonetos C2 a C4 e não houve formação de carvão.

Van Bennekom *et al.* (2011) investigaram a reforma do glicerol puro, glicerol bruto e metanol em um reator contínuo nas temperaturas entre 450 e 650°C, tempo de residência entre 6 e 173 segundos e concentração de alimentação de 3 a 20%. Foi observado que o mecanismo de decomposição do glicerol envolveu a desidratação de 1 mol de H₂O/mol de glicerol, que 2 dos 3 carbonos do glicerol se transformam em óxidos de carbono e que 1 deles se transforma em C_xH_y e a eficiência de conversão de carbono para gás foi abaixo de 70%.

Anger *et al.*, (2011) projetaram um queimador poroso destinado a ser utilizado como uma fonte de calor para reforma do glicerol, permitindo que a tecnologia seja eficaz para baixas emissões. Por ajuste individual, o queimador foi feito para queimar o gás de síntese que é rico em hidrogênio e glicerol, gerando energia térmica e elétrica.

Guo *et al.* (2012) realizaram a gaseificação do glicerol em água supercrítica em um reator tubular de fluxo contínuo, com variação de temperatura de 445 a 600°C a uma pressão de 25 MPa e tempo de residência de 3,9 a 9,0s. Eles concluíram que o aumento da temperatura influenciou na eficiência da gaseificação, porém com o aumento da concentração do glicerol a eficiência diminuiu de 88% a 71% a uma temperatura de 567°C. Foram utilizados catalisadores alcalinos para acelerar a reação de deslocamento e melhorar o rendimento de hidrogênio, em uma ordem decrescente: NaOH > Na₂CO₃ > KOH > K₂CO₃.

Ortiz *et al.* (2013) pesquisaram sobre a reforma em água supercrítica do glicerol em um reator tubular sem a adição de catalisador, sendo realizado a 240 bar, temperatura de 750 a 850°C e concentração de glicerol de 5 a 30%, variando o tempo de residência de 12 a 160 segundos. Os resultados mostraram que a conversão do glicerol foi em sua maioria completa com exceção da alta concentração de glicerol, chegando ao um valor de 88%. Foi obtida conversão em hidrogênio de até 4 mols de H₂/ mol de glicerol alimentado para 5% e 30% de glicerol respectivamente e foi observado o efeito catalítico do material do reator de Inconel 625.

Tapah, Santos e Leeke (2014) estudaram a reforma de glicerol por gasificação catalítica em água supercrítica a temperaturas 400 a 550 °C e pressões de 170 e 270 bar, em um reator

leito fixo (PBR) contendo um catalisador $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$. Os resultados indicaram que a elevada temperatura e baixa concentração de alimentação tenderam a aumentar o rendimento do gás e a seletividade para a produção de H_2 . A conversão completa de glicerol foi alcançada a uma temperatura elevada (550°C). O máximo de 11% em peso de produtos líquidos foi obtido a 400°C (principalmente alil álcool, metanol e formaldeído) e o catalisador obteve uma estabilidade relativa ao ambiente da água supercrítica por 9 h de operação.

Dianningrum *et al.* (2014) fizeram um estudo comparativo entre a gaseificação do glicerol puro e dois tipos diferentes de glicerol bruto conduzido em água supercrítica. Os vários tipos de impurezas do glicerol bruto, como os ácidos graxos de ésteres de metílicos (FAME) exibem um efeito negativo sobre o rendimento de gás de gaseificação e a eficiência de gaseificação do glicerol bruto.

Pairojpiriyakul *et al.* (2014) investigaram a reforma do glicerol em água supercrítica ($450\text{--}575^\circ\text{C}$ e 250 bar) em que a entrada com 5% de glicerol foi continuamente alimentada em um reator de Inconel 625. Foi observado que ao aumentar a temperatura houve um aumento significativo na conversão do glicerol, da mesma forma que diminuindo a concentração de glicerol aumenta a conversão. Os produtos gasosos obtidos foram hidrogênio (60% em base molar), monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano com traços de etano, etileno, propano e propileno.

Castello e Fiori (2015) formularam um modelo termodinâmico estequiométrico que é baseado no equilíbrio de reação, permitindo cálculo para reações envolvidas. O modelo foi proposto para seis componentes e 3 reações independentes, sendo validado para diferentes alimentações para entender a influência da biomassa e dos parâmetros de operação. Os resultados demonstraram que a influência da pressão de operação foi limitada e que a produção de hidrogênio é influenciada pela razão entre hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono na corrente de alimentação, além das considerações sobre a reação de *water gas-shift* e a metanação na formação de hidrogênio.

Ortiz *et al.* (2015) estudaram a produção de hidrogênio da reforma do glicerol em água supercrítica em um reator tubular de leito fixo usando um catalisador a base níquel suportado por Al_2O_3 e SiO_2 . Os experimentos foram realizados a uma pressão de 240 bar, temperatura de 500 a 800°C , concentração de glicerol de 5 a 30% da alimentação e tempo de residência de 1,6 a 4,8 segundos no leito. A composição seca do gás de saída foi H_2 , CO_2 , CO e CH_4 , onde os resultados mostraram que a conversão do glicerol em sua maioria foi completa, com exceção nas condições de alta concentração de glicerol e temperaturas menores.

Reddy, Nanda e Kozinski (2016) estudaram a gaseificação em água supercrítica em diferentes misturas de glicerol/metanol (5 a 20% em massa), em diferentes condições de temperatura (450 a 600°C) e pressão (23 a 25 MPa) com um tempo de residência de 45 segundos em um reator contínuo tubular. A análise termodinâmica foi feita utilizando o Aspen Plus baseado no método de minimização da energia livre de Gibbs.

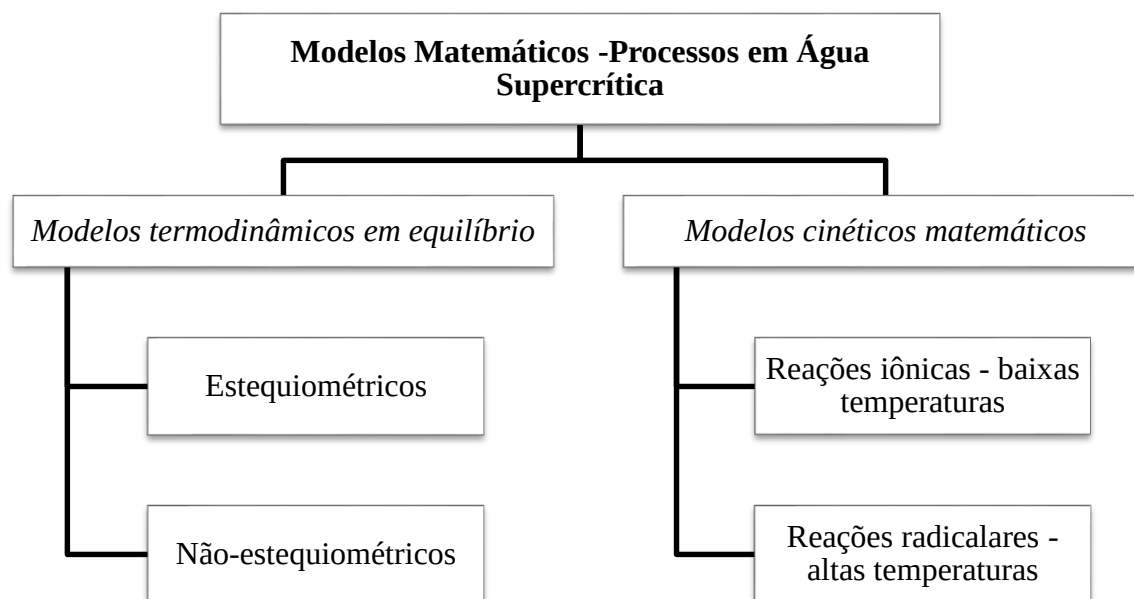
2.3 MODELAGEM TERMODINÂMICA

Na literatura, diversos métodos foram utilizados na modelagem da reforma em água supercrítica (HANTOKO et al, 2018; BOUQUET, 2012; ORTIZ et al., 2011; CASTELLO; FIORI, 2015; FREITAS; GUIRARDELLO, 2014). A principal diferença entre os modelos está em distinguir se as reações estão em equilíbrio ou não. Se estiver em equilíbrio, a modelagem matemática é feita a partir de modelos termodinâmicos e se não estiver em equilíbrio, a modelagem é feita por modelos cinéticos de reação.

Se existe equilíbrio ao longo das reações e as reações assumidas são conhecidas, tem-se o caso da modelagem estequiométrica no equilíbrio, de outra forma se as reações não forem conhecidas, a composição do equilíbrio é calculada pela minimização da energia livre de Gibbs, sabendo apenas os produtos formados na reação (DE BLASIO; JÄRVINEN, 2017).

Os modelos de não equilíbrio são definidos por modelagem matemática feita em cada reação e a conversão dos produtos é calculada integrando as constantes cinéticas em reações de conversão, resultando em um sistema de equações diferenciais. Se a reação estiver próxima à região supercrítica, mecanismos de reação iônicos são utilizados, e se estiver na região supercrítica, mecanismos de reação radicalar são utilizados (DE BLASIO; JÄRVINEN, 2017). Na Figura 9 está apresentado um esquema sobre os principais modelos matemáticos envolvidos nos processos em água supercrítica.

Figura 9 - Principais modelos matemáticos utilizados em processos com água supercrítica



Fonte: Adaptado de De Blasio e Järvinen (2017).

Na modelagem de reação na reforma em água supercrítica do glicerol é mais comum ser utilizado o modelo termodinâmico não estequiométrico, considerando posteriormente que a reação esteja em equilíbrio, mesmo que o equilíbrio da reação seja algo difícil de alcançar, pois necessita de um alto tempo de residência no reator (HANTOKO et al, 2018; ORTIZ et al., 2013; FREITAS; GUIRARDELLO, 2014; REDDY; NANDA; KOZINSKI, 2016; BOUQUET, 2012)

2.3.1 Minimização da energia livre de Gibbs

O cálculo de equilíbrio de fase que corresponde à minimização da energia livre de Gibbs de um sistema, à temperatura (T) e pressão (P) constante, com o respectivo número de mols de cada componente em cada fase (n_i^k), para um sistema de NP número de fases e NC número de componentes, tem-se (ROSSI; CARDOZO-FILHO; GUIRARDELLO, 2009):

$$G = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \mu_i^k \quad (15)$$

Em que n_i^k , i é o número de mols do componente i em k fases e μ_i^k é o potencial químico em função da composição de fase k, temperatura (T) e pressão (P) e NP número de fases e NC número de componentes. A equação 15 pode ser reescrita pelos termos da fugacidade apresentada na Equação 16:

$$G = \sum_{k=1}^{NP} \sum_{i=1}^{NC} n_i^k \left[\mu_i^o + RT \ln \frac{f_i^k}{f_i^o} \right] \quad (16)$$

Considerando μ_i^o como o potencial químico do componente puro i no estado de referência, f_i^o é o coeficiente de fugacidade do componente puro do estado de referência e R é a constante universal dos gases. O estado de referência da fase vapor é dado como o gás ideal na temperatura do sistema e 1 bar, para a fase líquida é utilizada a fugacidade do componente puro i na fase líquida na temperatura do sistema e para a fase sólida, o estado de referência é dado pela fase sólido a 298 K e 1 bar.

O sistema, em condição de minimização da energia livre de Gibbs, ainda precisa seguir restrições determinadas, sendo elas dadas pela não negatividade do número de mols e conservação de átomo (FREITAS, 2015).

A não negatividade de número de mols faz com que o número de mols por fase e por componente seja positivo, conforme indica a Equação 17:

$$n_i^k \geq 0, i = 1, \dots, NC, k = 1, \dots, NP \quad (17)$$

Onde NC é o número de componentes no sistema e NP é o número de fases formadas nas condições de pressão e de temperatura.

A conservação de átomos se aplica para sistemas que se encontram tanto em equilíbrio químico como equilíbrio de fases combinados, descritos na Equação 18:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left(\sum_{k=1}^{NP} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} n_i^o, m = 1, \dots, NE \quad (18)$$

onde a_{mi} é o número de átomos do elemento i no componente m e NE é o número de elementos que possuem o átomo em questão em sua composição.

A abordagem de Castillo e Grossmann (1981) para a minimização da energia de Gibbs pode ser trabalhada como uma mistura com possíveis fases sólidas, líquidas e gasosas, observadas na Equação 19:

$$G(T, P, n_i^s, n_i^l, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) \cdot n_i^g + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^l(T, P, x_i) \cdot n_i^l + \mu_i^s \cdot n_i^s \quad (19)$$

Na qual:

$$\mu_i^g = \mu_i^o(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \phi_i \quad (20)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^o(T, P) + RT \ln P^{sat} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (21)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^o(T, P) \quad (22)$$

Em que ϕ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i nas condições de processo, γ_i é o coeficiente de atividade nas condições de processo, P^{sat} é a pressão de vapor no componente i na temperatura do processo, x_i e y_i são a composição do componente i nas fases líquida e vapor respectivamente. A determinação da fugacidade (fase vapor ou líquida) ou do coeficiente de atividade é feito por meio de modelos termodinâmicos.

2.4 ASPEN PLUS®

O software de uso comercial Aspen Plus® da Aspen Tech® é uma ferramenta de modelagem de processo apropriada para o projeto conceitual, otimização e monitoramento do desempenho para a indústria química. O programa dispõe de um grande número de modelos de propriedades físicas, dados e métodos de estimativa que cobrem grande parte dos processos de comportamento simples e ideal bem como os processos com misturas não ideais. O Aspen Plus® é capaz de fazer uma análise de sensibilidade para gerar convenientemente as tabelas e os gráficos que mostram como o desempenho do processo varia com mudanças feitas nas especificações do equipamento e nas condições de operação selecionadas.

Por meio das especificações de projeto, o programa calcula condições de operação ou parâmetros de equipamentos para encontrar o desempenho desejado, e ainda pode determinar as condições de operação que maximizarão qualquer função objetivo especificada, incluindo a taxa de produção do processo, o uso de energia, pureza dos fluxos, a economicidade do processo, além de promover um ajuste do modelo do processo aos dados reais da planta para assegurar uma representação exata, validando a planta real. (NUNES, 2008).

2.4.1 Reforma em água supercrítica no Aspen Plus®

O Aspen Plus® contém pacotes em que a as propriedades termodinâmicas dos componentes do sistema em água supercrítica/glicerol pode ser estudada, usando diferentes tipos de reatores, configurações e variáveis de processo para a sua posterior análise energética.

Na literatura, Ortiz *et al.* (2011) utilizaram a equação de estado preditiva Soave-Redlich-Kwong na simulação de reforma do glicerol em água supercrítica utilizando o software Aspen

Plus[®], fazendo uma análise de sensibilidade com glicerol puro e bruto analisando o efeito de parâmetros de operação.

Ortiz *et al.* (2013) simularam um processo para a reforma de glicerol utilizando água supercrítica, tiveram como objetivo produzir potência máxima e hidrogênio a partir de um sistema autossuficiente de energia em que a rota selecionada aproveitou a energia do gás do produto, na saída do reformador, convertendo em trabalho através de uma turbina. A avaliação da eficiência global do processo foi realizada por análise energética e exergética, utilizando o Aspen Plus[®].

Galera e Ortiz (2015) fizeram uma análise técnica e econômica de dois processos de reforma do glicerol, a reforma em água supercrítica e a reforma autotérmica, estimando uma planta de 1000 kg/h de glicerol, conseguindo obter um preço máximo para venda de hidrogênio de 5,75 \$/kg para a reforma autotérmica e 5,36 \$/kg para a reforma em água supercrítica.

Gagliano *et al.* (2017) propuseram um modelo baseado no equilíbrio, desenvolvido no Aspen Plus[®] para a gaseificação de resíduos da agricultura em que a predição da reforma incluiu a formação das espécies gasosas, a formação de carvão e a descrição do processo por meio do balanço de massa e energia e das reações de metanação e *Water Gas Shift* (WGS).

Adnan e Hossain (2018) estudaram a gaseificação de diferentes biomassas de microalgas, utilizando um modelo integrado de biomassa e formação de coque, empregando o Aspen Plus[®] para a gaseificação em água supercrítica, cujo o controle de O₂ melhorou a gaseificação e a eficiência do sistema.

Patcharavorachot *et al.* (2018) estudaram no Aspen Plus[®] a reforma do glicerol em água supercrítica com um sistema integrado a uma célula de combustível com óxido sólido (SOFC), utilizando no fluxograma ânodo e cátodo do processo, conseguindo pelo simulador, uma conversão do processo máxima de 71,56% e uma porcentagem de 87% de hidrogênio obtido.

Hantoko *et al.* (2018) simularam no Aspen Plus[®] a produção de hidrogênio no tratamento de lodo de esgoto em água supercrítica, investigando a influência de diversos parâmetros de operação utilizando a minimização da energia de Gibbs para obtenção dos resultados, demonstrando que em altas temperaturas se obtém os maiores valores de obtenção de hidrogênio.

2.5 VIABILIDADE ECONÔMICA DO PROCESSO

As decisões técnicas e ambientais são fortemente impactadas pelos fatores econômicos, portanto estudar a viabilidade econômica do processo é fundamental para avaliar a viabilidade

de novos projetos, para melhorar o desempenho de processos existentes, além de tomar decisões de projeto e operação, comparar alternativas, decidir direções estratégicas e estabelecer políticas sólidas para processos e produtos (EL-HALWAGI, 2017).

O desempenho econômico previsto em um processo, tanto na fase de projeto como na operação, pode ser medido por meio de funções do tipo lucro ou custo, podendo ser utilizados tais critérios em problemas de simulação como de dimensionamento. Em problemas com graus de liberdades, o critério de desempenho econômico serve para guiar a busca do dimensionamento ótimo (PERLINGEIRO, 2005).

Existem dois custos primários que devem ser avaliados, o investimento de capital e os custos operacionais. O investimento total de capital ou custo de capital é o dinheiro necessário para comprar e instalar a planta e para propiciar as despesas necessárias para iniciar a operação. Quando a planta estiver em operação, as despesas contínuas e recorrentes para operar a planta são os custos operacionais ou despesas operacionais (EL-HALWAGI, 2017).

2.5.1 Custos de capital

Os custos de capital são custos associados à construção de uma nova planta ou modificação de uma planta existente; eles incluem os custos de capital para suprir as instalações necessárias à fabricação e instalação, chamados de capital fixo, e custos necessários para início da operação da planta (HAYDARY, 2019).

Peters, Timmerhaus e West (2004) afirmam que custos fixos de capital podem ser classificados em custos diretos e indiretos. Os custos diretos são os custos com equipamentos comprados, instalação de equipamentos adquiridos, instrumentação e controle, tubulação, sistemas elétricos, construção de edificações incluindo serviços de instalações e obtenção e melhoria do terreno. Os custos indiretos são os custos de engenharia e supervisão, despesas legais, despesas de construção, taxas do contratante e contingência.

El-Halwagi(2017), de outra forma, classifica os custos de capital em investimentos em capital fixo (FCI) ou capital de despesas (CAPEX), e em investimento em capital de giro (WCI). O FCI é o investimento necessário para pagar os equipamentos de processo e as unidades auxiliares, aquisição e preparação do terreno a ser construído, estruturas civis, instalações e sistemas de controle. Por outro lado, o WCI é o dinheiro necessário para pagar pelos gastos até o momento em que o produto é vendido, bem como as despesas necessárias ao armazenamento; e o WCI varia entre 10% e 25% do custo de capital.

Turton *et al.* (1998) citam que existem cinco classificações geralmente aceitas nas estimativas de custo de capital, que são mais aplicadas aos processos industriais, onde são chamadas de estimativa de ordem de grandeza, estimativa do estudo, estimativa preliminar, estimativa definitiva e estimativa detalhada.

A estimativa de ordem de grandeza normalmente depende de informações do custo para um processo completo retirado de plantas previamente construídas. Essa informação de custo é então ajustada usando fatores de escala apropriados para capacidade, para a inflação, para fornecer o custo de capital estimado e a provável precisão de sua estimativa é superior a 30%. A estimativa de estudo utiliza uma lista dos principais equipamentos encontrados no processo, onde cada equipamento é dimensionado e o custo aproximado é determinado. Desta forma, o custo total do equipamento é então dividido para dar o custo de capital estimado e a provável precisão da sua estimativa é em mais de 30% (TURTON *et al.*, 1998, PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004).

A estimativa preliminar requer um dimensionamento de equipamento mais preciso do que o usado na estimativa do estudo e, além disso, o layout aproximado do equipamento é feito juntamente com estimativas de tubulação, com instrumentação e requisitos elétricos. As utilidades necessárias são estimadas e a provável precisão da sua estimativa é em torno de 20%. A estimativa definitiva requer especificações preliminares para todos os equipamentos, utilidades, instrumentação, sistemas elétricos e variáveis externas; a provável precisão da sua estimativa é em torno de 5%. Por último, a estimativa detalhada requer a engenharia do processo por completo, todas as variáveis externas e serviços, além das cotações de fornecedores para todos os itens. Sendo assim, ao final da uma estimativa, a fábrica está pronta para ir para a fase de construção e a provável precisão da sua estimativa é em torno de 5% (TURTON *et al.*, 1998, PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004).

2.5.2 Custos operacionais

Os custos operacionais, ou OPEX, representam as despesas relacionadas à fabricação em si e as despesas gerais necessárias para a produção, desenvolvimento de produtos e sua distribuição (HAYDARY, 2019). Itens como matérias-primas, utilidades, mão de obra, manutenção, custos de laboratório, pesquisa e desenvolvimento, royalties e despesas gerais estão entre as principais despesas para o custo operacional (EL-HALWAGI, 2017).

Os custos operacionais são divididos em custos de fabricação e despesas gerais. Os custos de fabricação são divididos em três classificações: custos variáveis, taxas fixas e despesas indiretas da planta (HAYDARY, 2019).

Peters, Timmerhaus e West (2004) associam aos custos variáveis a inclusão de despesas diretamente associadas à operação de fabricação, envolvendo gastos com matérias-primas, operadores, supervisores e administrativos diretamente ligados à operação, energia, manutenção, suprimentos, utilidades, royalties e catalisadores. As taxas fixas são despesas que permanecem praticamente constantes de ano para ano e não variam muito com as mudanças na taxa de produção, como por exemplo, taxa de depreciação, impostos imobiliários, seguros e aluguel.

As despesas indiretas da planta são custos de serviços hospitalares e médicos, manutenção geral da planta, ações de segurança, despesas gerais de folha de pagamento como pensões, férias, previdência social e seguro de vida, restaurante e instalações recreativas e benefícios especiais para empregados. São semelhantes aos custos fixos, na medida em que não variam muito com as mudanças na taxa de produção (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004).

Custos administrativos, marketing, pesquisa e desenvolvimento, estão incluídos nas despesas gerais de custos operacionais (HAYDARY, 2019), além da gestão de pessoas, vendas, financiamento e pesquisa de mercado, em que tais custos raramente variam com o nível de produção. No entanto, itens como pesquisa e desenvolvimento, distribuição e venda podem diminuir se períodos longos de baixa produção ocorrerem (TURTON et al, 1998).

As despesas gerais podem ser também classificadas, de acordo com Peters, Timmerhaus e West (2004), como despesas administrativas, despesas de distribuição e marketing, pesquisa e despesas de desenvolvimento, despesas de financiamento e despesas de lucro bruto. As despesas administrativas incluem os custos de salários executivos e administrativos, material de escritório, manutenção em edifícios e escritórios e comunicações em geral. As despesas de distribuição e marketing são custos fundamentais no processo de vender e distribuir os vários produtos, incluindo despesas para manuseio de materiais, contêineres, expedição, escritórios de vendas, vendedores, técnicos em serviço de vendas e publicidade.

As despesas de pesquisa e desenvolvimento são fundamentais para qualquer indústria que deseja permanecer em uma posição industrial competitiva, com custos para salários de especialistas, equipamentos especiais, instalações de pesquisa e honorários de consultores relacionados ao desenvolvimento de novas ideias ou melhoria de processos produtivos. As despesas de financiamento incluem os custos adicionais envolvidos na aquisição do dinheiro

necessário para o investimento de capital, sendo geralmente limitada a juros sobre o dinheiro emprestado. As despesas de lucro bruto são baseadas em leis de imposto de renda, onde essas despesas são incidentes diretamente nos ganhos brutos detidos pela empresa (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004).

2.5.2.1 Matéria prima

A matéria prima é o material diretamente consumido na produção do produto, onde pode ser dimensionado seu custo por meio de cotações cujos preços de alguns produtos químicos podem ser obtidos em periódicos. O custo com a matéria prima, com relação ao custo operacional está na faixa de 10-60% para Haydary (2019), já para Peters, Timmerhaus e West (2004), a faixa varia de 10-50%

Na indústria química um dos maiores custos em uma operação de produção é com as matérias-primas envolvidas no processo cuja quantidade deve ser fornecida por unidade de tempo ou por unidade de produto, podendo ser calculado por meio do balanço de massa do processo mediante os preços conhecidos, já os encargos com frete e transporte devem ser incluídos no custo da matéria-prima (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004).

2.5.2.2 Utilidades

Várias formas de energia são necessárias para conduzir reações, agir na separação de componentes, fornecer o aquecimento ou resfriamento necessários a máquinas e equipamentos de processo e transportar materiais. As utilidades incluem combustível, eletricidade, vapor, água, refrigerantes, ar e o tratamento de efluentes. Os cálculos do balanço de energia quantificam a necessidade de energia suficiente e os preços unitários variam dependendo da quantidade, do tempo e da localização (EL-HALWAGI, 2017, SILLA, 2003).

Os equipamentos de utilidades geralmente estão localizados fora da área de fabricação e apresentam distintos processos, podendo considerar cada unidade de utilidade como um produto distinto e estimar o custo (SILLA, 2003). Os cálculos dos custos de utilidades podem ser bastante complicados, pois para estimar os custos operacionais associados ao fornecimento de utilidades, deve-se assumir o investimento de capital necessário para construir a instalação junto com os custos associados ao fornecimento, sendo calculado com custos operacionais totais para gerar a utilidade (TURTON *et al.*, 1998).

Os balanços de massa e energia são fundamentais para os processos de utilidade e são utilizados para estimar os custos de utilidade, onde para uma planta química os custos com utilidade podem ser calculados como 10 a 20% dos custos totais do produto (HAYDARY, 2019).

2.5.3 Análise de viabilidade

Indústrias de processo químico produzem produtos de alto valor a partir de matérias-primas de baixo valor. A capacidade de lucrar com o investimento monetário é a chave para o sistema econômico (TURTON *et al.*, 1998) e para determinar a atratividade financeira de um processo, o investimento deve apresentar os requisitos totais de capital e o custo de produção de um produto (SILLA, 2003).

A rentabilidade é utilizada como o termo geral para a medida do lucro que pode ser obtido a partir de uma determinada situação, ou seja, é o denominador comum para todas as atividades econômicas. Então, a análise de lucros obtidas a partir do investimento de capital e a escolha do melhor investimento entre várias alternativas são os objetivos mais importantes de uma análise econômica (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004).

Para um investimento valer a pena, como a instalação de uma indústria de produtos químicos ou a renovação de uma planta existente, ele deve ser rentável. No entanto, não é suficiente que um empreendimento tenha grande lucro líquido, mas o lucro, ao longo da vida do empreendimento, deve ser mais do que o investimento de capital original, pois quanto maior forem os lucros sobre o investimento, mais atraente se torna o empreendimento. Para comparar empreendimentos que disputam investimentos, uma série de medidas de lucratividade foi desenvolvida, sendo baseadas na estimativa de investimento e ganhos anuais (SEIDER *et al.*, 2016). Algumas dessas medidas são definidas a seguir.

2.5.3.1 Retorno de investimento (ROI)

É uma medida de *performance* econômica que apresenta uma das alternativas mais comuns para o retorno sobre o investimento, é baseada nos ganhos anuais (após os descontos de impostos) sobre o investimento total de capital. Essa definição apresenta uma série de alternativas, dependendo, entretanto, se os ganhos anuais são antes ou depois dos impostos e se o investimento de capital inclui o terreno e capital de giro. O ROI geralmente é dado como uma porcentagem por ano (SEIDER *et al.*, 2016).

Towler e Sinnott (2013) definem o ROI de acordo com a Equação 23:

$$ROI (\%) = \frac{\text{lucro líquido anual}}{\text{total de investimentos}} \times 100 \quad (23)$$

Se o ROI for calculado como uma média sobre todo o projeto, pode se calculado de acordo com a Equação 24:

$$ROI (\%) = \frac{\text{lucro líquido cumulativo}}{\text{vida da planta} \times \text{total de investimentos}} \times 100 \quad (24)$$

2.5.3.2 Período de retorno (PO)

O período de retorno (PO) é o tempo para que o fluxo de saída de um investimento seja recuperado pelo fluxo de caixa de entradas geradas pelo investimento, ou seja, o tempo para recuperar o investimento. É uma das técnicas de avaliação de investimento mais simples (AL-MALAH, 2017).

Autores como Seider *et al.* (2016) e Towler e Sinnott (2013) explicam essa medida como “período de *payback* (*payout*)” (PBP) e o definem como o tempo necessário para os ganhos se igualarem ao investimento inicial.

A fórmula para calcular o PO de um projeto depende se o fluxo de caixa por período é uniforme ou não uniforme. Caso sejam uniformes, a fórmula para calcular é dada pela Equação 25, de acordo com Al-Malah (2017):

$$PO = \frac{\text{Investimento inicial}}{\text{Fluxo de caixa de entrada por período}} \quad (25)$$

Quando se tem um fluxo de caixa não uniforme (ou seja, com valores negativos de fluxo de entrada), é utilizada a Equação 26:

$$PO = A + \frac{B}{C} \quad (26)$$

Em que A é o último período que se teve um valor negativo de fluxo de caixa, B é o valor absoluto do valor acumulado do fluxo de caixa no final do período A e C é o fluxo de caixa no período depois de A.

2.5.3.3 Valor presente líquido (NPV)

Na avaliação do valor presente líquido (NPV) de uma planta proposta, o fluxo de caixa é calculado a cada ano do projeto da planta, incluindo as fases de construção e partida. Com uma taxa de juros especificada, cada fluxo de caixa é descontado do seu valor presente, em que a soma de todos os fluxos de caixa descontados é o valor presente líquido (NPV); o NPV fornece um quantitativo para comparar o capital necessário frente aos produtos e processos da planta (SEIDER *et al.*, 2016). O valor presente líquido é sempre menor que o valor futuro total do projeto devido ao desconto dos fluxos de caixa futuros (TOWLER; SINNOTT, 2013).

Segue a Equação 27 que representa o valor do NPV (TOWLER; SINNOTT, 2013):

$$NPV = \sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1+i)^n} \quad (27)$$

Nela, n é o ano, CF_n é o fluxo de caixa no ano n , t é a vida do projeto em anos e i é a taxa interna (em porcentagem dividida por 100).

2.5.3.4 Índice de rentabilidade (PI)

O índice de rentabilidade (PI) mostra a rentabilidade relativa de um projeto, demonstrando o valor presente dos benefícios em relação ao valor presente dos custos. Se o índice de rentabilidade for maior que um, então o projeto pode ser rentável, e se o índice for menor que um, o projeto pode ser não rentável. Se o número for igual a um, o projeto não sofrerá perdas ou ganhos, ou seja, estará no ponto de equilíbrio (*break-even point*) (AL-MALAH, 2017).

O PI é uma técnica de avaliação de investimento, que vai representar a proporção entre o retorno e o investimento de um projeto proposto, é uma ferramenta útil para classificar projetos, porque permite quantificar o valor criado por unidade de investimento. Corresponde a uma modificação do método do valor presente líquido, pois enquanto o NPV é uma medida absoluta o PI é uma medida relativa (AL-MALAH, 2017). Podendo ser calculado pelas Equações 28 e 29:

$$PI = \frac{\text{Valor presente do futuro fluxo de caixa}}{\text{Investimento inicial requerido}} \quad (28)$$

$$PI = 1 + \frac{\text{Valor presente líquido}}{\text{Investimento inicial requerido}} \quad (29)$$

2.5.3.5 Taxa interna de retorno (IRR)

A taxa interna de retorno é a taxa na qual o valor presente líquido (NPV) de um investimento se torna zero, ou seja, é quando o valor presente líquido dos custos (fluxos de caixa negativos) do investimento é igual ao valor presente dos lucros (fluxos de caixa positivos) do investimento (AL-MALAH, 2017).

O indicador também é usado para julgar a lucratividade do projeto de investimento, sendo também chamado taxa de retorno do fluxo de caixa descontado (DCFROR), fornecendo uma maneira útil de comparar o desempenho do investimento para projetos diferentes, independente da quantidade de capital utilizada, da vida útil da planta ou das taxas de juros vigentes (TOWLER; SINNOTT, 2013). Quanto maior o valor da IRR, mais lucrativo será o projeto de investimento (AL-MALAH, 2017).

Towler e Sinnott (2013) definem a taxa (IRR) que o projeto poderia pagar e ainda se equilibrar até o final da vida do projeto, ou seja, quando o NPV for igual a zero, apresentado na Equação 30:

$$\sum_{n=1}^{n=t} \frac{CF_n}{(1+i)^n} = 0 \quad (30)$$

Em que, n é o ano, CF_n é o fluxo de caixa no ano n , t é a vida do projeto em anos e o i' é a taxa interna de retorno (em porcentagem dividida por 100).

2.5.3.6 Taxa interna de retorno modificada (MIRR)

A taxa interna de retorno modificada (MIRR) é uma versão aprimorada do cálculo da IRR, pois soma os fluxos de caixa negativos do início do investimento, levando em conta a taxa de financiamento, como também soma os fluxos de caixa positivos do final do período, levando em consideração a taxa de reinvestimento. Para usar o MIRR, duas taxas são necessárias: a taxa de reinvestimento para o fluxo de caixa positivo e a taxa de financiamento para o fluxo de caixa negativo (AL-MALAH, 2017). O MIRR pode ser calculado de acordo com a Equação 31:

$$MIRR (\%) = \left\{ \left[\frac{FV}{-PV} \right]^{1/EPELP} - 1 \right\} \times 100 \quad (31)$$

Nela EPELP é o período final da vida econômica do projeto, PV é a soma dos fluxos de caixa (desde o início do projeto), e FV é a soma dos fluxos de caixa positivos (até o final do último período).

2.5.3.7 Taxa líquida de retorno modificada (NRR)

A taxa líquida de retorno é calculada para o último período de análise do projeto, é calculada dividindo-se o NPV pelo valor presente dos fluxos de saída cumulativos (PVO) e multiplicando o resultado por 100, sendo medido em porcentagem (AL-MALAH, 2017). Na Equação 32 tem-se a definição da NRR:

$$NRR (\%) = \frac{NPV}{PVO} \times 100 \quad (32)$$

2.5.3.8 - Taxa de Retorno Contábil (ARR)

A ARR mede a contribuição do projeto para o lucro líquido da empresa, esse número é a razão entre o rendimento líquido esperado anual médio do projeto e o investimento médio. Se a taxa de retorno contábil for positiva então é uma indicação de que o projeto pode ser lucrativo. Se o sinal for negativo, o projeto pode não ser rentável. Se esse número for igual a zero, o projeto não sofrerá perdas ou ganhos (ponto de equilíbrio) (ASPENTECH, 2012).

2.5.4 Avaliação econômica de processo com Aspen

O primeiro software de análise econômica desenvolvido pela AspenTech foi o Icarus Process Evaluator (IPE), hoje conhecido como APEA (*Aspen Process Economics Analyzer*). Foi desenvolvido para facilitar a preparação de projetos, estimativas de custos, análise de investimentos e de dados laborais a partir do mínimo de informação disponibilizada e está baseado na modelagem matemática de processos (CONCEIÇÃO, 2016).

Os simuladores de processos Aspen permitem a avaliação econômica de um processo de diferentes maneiras. O APEA é um software de avaliação econômica que pode ser integrado ao Aspen Plus ou Aspen HYSYS, podendo ser utilizado a partir desses simuladores métodos diferentes (HAYDARY, 2019). As estimativas devolvidas pelo simulador são mais exatas

quanto mais detalhadas forem as condições de processo definidas. Nelas os custos podem ser estimados para uma planta ou apenas para equipamentos (TOWLER; SINNOTT, 2013).

O primeiro método para um usuário fornecer uma avaliação de um processo no Aspen Plus ou Aspen HYSYS é a Avaliação Econômica (*Economic Evaluation*), oferecendo uma avaliação com base nas configurações da planta para mapeamento, dimensionamento, utilidades e parâmetros de estimativa de custo. Com a ativação da Avaliação Econômica, a análise econômica do processo simulado é feita e junto com todas as operações unitárias e os detalhes dos resultados da avaliação são exibidos automaticamente (HAYDARY, 2019).

A base de dados da avaliação econômica inclui modelos de custos e de projeto para mais de 250 equipamentos de processamento, mais de 60 tipos de itens de processos e aproximadamente 70 tipos de abordagens de preparação da instalação da fábrica. É complementada com modelos de instalações fabris usados para desenvolver resultados relativos às quantidades de equipamentos instalados, encargos com mão de obra, custos totais de instalação assim como aos custos referentes à instalação da própria fábrica (CONCEIÇÃO, 2016).

A modelagem matemática realizada na avaliação econômica incide na estimativa de custos baseadas nos equipamentos, ou seja, proveniente da análise dos parâmetros definidos nas etapas de mapeamento e dimensionamento, criando assim modelos para cada unidade processamento. Os custos de mão de obra e de materiais são gerados a partir dos modelos e comparados aos dados disponíveis de processos com equipamentos semelhantes (CONCEIÇÃO, 2016).

O segundo método é a utilização da Ativação Econômica (*Economics Active*). Nele o usuário passa pelo mapeamento e dimensionamento do processo, visualização do equipamento para modificação e opção de avaliação. Quando comparado com o método de avaliação econômica, a ativação econômica permite mudanças no padrão de mapeamento e de dimensionamento. O usuário pode mapear cada equipamento individualmente, ajustar os seus tamanhos e materiais de construção dos equipments utilizados se necessário. Após a ativação econômica, os resultados podem ser exibidos diretamente no simulador; entretanto, resultados detalhados podem ser apresentados, quando selecionada a Análise de Investimento, pois fornece informação de equipamentos, utilidades, matéria-prima, informação sobre fluxos de produtos, investimento de capital e custos operacionais (HAYDARY, 2019).

A Ativação Econômica permite realizar estimativas de custos equivalentes aos de Classe V – Estimativas de Ordem de Magnitude, segundo a classificação da AACE (*Association for the Advanced of Cost Estimating*) Internacional que se baseiam essencialmente em custos

de processos semelhantes e estudos realizados nas fases iniciais do desenvolvimento de um projeto (CONCEIÇÃO, 2016). A precisão dos resultados obtidos para essa estimativa de custos é equivalente a valores entre 30 e 50% (TOWLER; SINNOTT, 2013). Se aumentar o nível de informações fornecidas ao software, pode-se chegar a um nível de Classe II (CONCEIÇÃO, 2016) que possuem uma precisão entre 5 e 10% (TOWLER; SINNOTT, 2013).

A Ativação Econômica utiliza modelos que podem ser selecionados nas Opções Econômicas (*Economic Options*) em que o usuário pode selecionar um modelo e definir a moeda com os fatores de conversão. Entretanto, para correções mais detalhadas de opções, a simulação deve ser enviada ao software APEA para uma avaliação econômica detalhada (HAYDARY, 2019).

O APEA é um software independente, que pode ser iniciado a partir de um simulador da própria Aspen Tech, como Aspen Plus ou Aspen HYSYS, como também de outras companhias como Chemstations, Hyprotech, SimSci entre outros (HAYDARY, 2019, CONCEIÇÃO, 2016).

Antes de enviar uma simulação para o APEA, o simulador de Economia (Economics) tem que ser desativado. Depois de enviar a simulação para a APEA, o usuário pode definir opções de análise econômica, como moeda, impostos, método de depreciação, vida útil do projeto e outros parâmetros. Então, os blocos de operação da unidade podem ser mapeados para equipamentos reais, que são posteriormente dimensionados e avaliados (HAYDARY, 2019).

O APEA fornece diferentes relatórios para análise, além de propiciar maiores detalhes da análise. O relatório contém todos os itens inerentes à economia de todo o processo, dos materiais, dimensionamento e informações econômicas, sendo um dos softwares mais robustos de avaliação econômica (HAYDARY, 2019).ik

3 METODOLOGIA

A modelagem e simulação computacional no presente trabalho foram desenvolvidas para validar, descrever e avaliar o processo de reforma do glicerol em água supercrítica. Para isso, as simulações foram executadas no Aspen Plus 10.1[®], o programa comercial de simulação de processos químicos, disponível no Laboratório de Combustíveis da UFPE.

O trabalho foi baseado em cinco etapas:

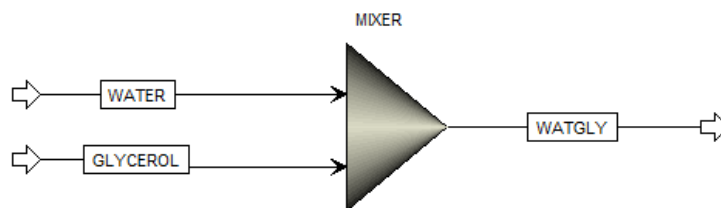
- a) estudo e avaliação dos modelos termodinâmicos das propriedades dos sistemas água-glicerol;
- b) estudo e avaliação do melhor modelo termodinâmico a ser utilizado no simulador, pelos dados experimentais dos sistemas representativos de reforma de glicerol com água supercrítica em equilíbrio;
- c) análise das variáveis de processo de uma unidade de reforma de glicerol bruto;
- d) análise econômica de equipamentos, materiais de construção e configuração do processo de reforma utilizando o software Aspen Economics;
- e) estudo da viabilidade da planta de processo de reforma de glicerol residual utilizando o software Aspen Economics.

3.1 ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: PROPRIEDADES

Inicialmente foram estudadas as propriedades do sistema água-glicerol a partir de diferentes modelos termodinâmicos disponíveis no Aspen Plus. O estudo das propriedades no simulador foi feito a partir do fluxograma apresentado na

Figura 10, onde as correntes de água (WATER) e glicerol (GLYCEROL) entram no misturador (MIXER), saindo a corrente de mistura água-glicerol (WATGLY).

Figura 10 - Fluxograma para estudo de propriedades no Aspen Plus[®]



Fonte: O Autor (2019).

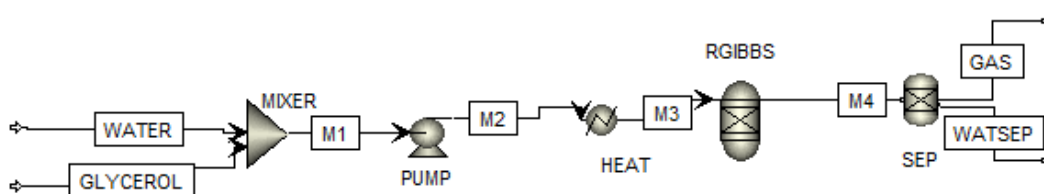
Os dados de composição, temperatura e pressão foram adicionados nas correntes de entrada do simulador (correntes WATER e GLYCEROL), assim como o modelo termodinâmico a ser utilizado, sendo na corrente de mistura da saída (WATGLY) os dados de saída das propriedades da mistura a serem estudados. A partir dos dados de entrada e dos modelos escolhidos no simulador, foi possível obter diferentes propriedades com diferentes composições água e glicerol com diferentes modelos termodinâmicos.

No simulador foi realizada análise de sensibilidade, variando a composição molar da mistura água/glicerol, tornando-se possível o estudo das propriedades como massa específica, volume molar em excesso e entalpia molar em excesso em diferentes condições de pressões e temperaturas a partir de distintas composições da mistura.

3.2 ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: EQUILÍBRIO QUÍMICO

Foram comparados os modelos termodinâmicos disponíveis no simulador com dados experimentais dos sistemas glicerol/água supercrítica, glicerol/metanol/água supercrítica. A escolha do melhor modelo termodinâmico a ser utilizado foi realizada no simulador, de acordo com o fluxograma apresentado na Figura 11 onde as correntes de água (WATER) e glicerol (GLYCEROL) (quando se calculou a mistura glicerol/metanol foi assumido apenas o nome GLYCEROL para a corrente) tiveram as suas composições ajustadas de acordo com os dados experimentais.

Figura 11 – Fluxograma para seleção do modelo no Aspen Plus ®



Fonte: O Autor (2019).

As correntes WATER e GLYCEROL foram adicionadas a um misturador a uma temperatura e pressão ambiente (25°C e 1 atm), formando a corrente de mistura M1. Posteriormente a corrente M1 passa por uma bomba (PUMP) em que se eleva a pressão da mistura até a pressão do dado experimental a ser calculado, saindo como corrente M2. A

corrente M2 passa por um trocador de calor (HEAT) onde eleva a temperatura da mistura até a temperatura do dado experimental a ser calculado, saindo como corrente M3.

A corrente M3, a uma temperatura e pressão especificadas do dado experimental, entra no reator do tipo RGIBBS, um módulo de reator que utiliza a minimização da energia livre de Gibbs, , saindo a corrente de produtos M4. A corrente de produtos M4 passa por um separador onde a corrente de produtos gasosa, em base seca, sai pela corrente GAS e a água sai pela corrente WATSEP.

Com os dados das correntes de entrada e os dados dos produtos gasosos formados na saída do simulador, foi possível avaliar e comparar os dados experimentais em literatura e pelos diferentes modelos termodinâmicos utilizados no simulador de processo.

Utilizando o melhor modelo disponível no simulador para a modelagem do processo de reforma do glicerol em água supercrítica foi possível implementar o fluxograma no Aspen Plus® da planta de reforma, levando-se em consideração os componentes envolvidos, bem como os parâmetros de operação.

3.3 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DO SISTEMA GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Partindo dos dados de validação obtidos no software Aspen Plus® foi possível estudar as principais variáveis de processo de gaseificação/reforma de glicerol em água supercrítica, simulando uma planta de uma unidade de reforma, analisando a produção de H_2 e dos gases formados no processo de reforma como meio de sustentabilidade da planta.

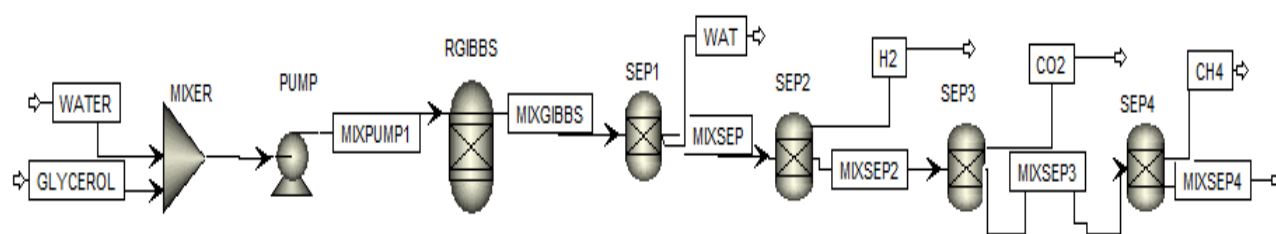
Utilizou-se uma vazão de 2000 kg/h de glicerol residual, de acordo com uma unidade de produção de biodiesel compatível do Brasil. A partir da vazão de entrada de glicerol e utilizando o modelo termodinâmico selecionado previamente, o processo de reforma foi simulado em diferentes condições de operações de temperatura, pressão e composição de glicerol na entrada do processo.

Foi utilizado o mesmo fluxograma disponível Figura 11, sendo observadas as composições de saída da fase gasosa com as mudanças de operação. Dessa forma, foi possível observar as melhores condições de operação do sistema glicerol bruto e água supercrítica para obtenção dos produtos de gaseificação.

3.4 ANÁLISE DE VIABILIDADE PRELIMINAR DO PROCESSO DE REFORMA DO GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Conhecido o melhor modelo termodinâmico e as melhores condições de processo, foi possível começar a análise preliminar do processo. O fluxograma do processo para a análise foi feito a partir do aparato experimental produzido por Ortiz *et al.* (2013) e Ortiz *et al.* (2015), sendo fundamental fazer a análise preliminar para quantificar as entradas de matérias primas e saídas de produtos e identificar se o processo inicialmente pode ser viável ou não. O fluxograma do processo está disposto na Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma do processo para análise econômica inicial



Fonte: O Autor (2019).

Inicialmente as correntes de água (WATER) e glicerol (GLYCEROL) se misturam em um misturador (MIXER), depois são bombeados até a pressão de operação do sistema por uma bomba (PUMP). A corrente formada (MIXPUMP), em altas pressões, entra no reator (RGIBBS) onde é simultaneamente aquecida e as reações de reforma acontecem, ou seja, um reformador similar ao aparato experimental aplicado por Ortiz *et al.* (2013) e Ortiz *et al.* (2015) no qual após bombeamento a solução aquosa de glicerol entra em um reformador (fornalha elétrica) onde aquece a mistura e as reações de reforma do glicerol acontecem.

Como é uma análise econômica inicial, deseja-se quantificar a saída dos principais produtos. Por isso, após a saída do reator (RGIBBS) os produtos formados passam por 4 separadores distintos, primeiro para retirar água, depois para medir, quantificar e precificar os produtos de saída com maiores valores de vazão.

A corrente de saída do reator (MIXSEP) passa pelo primeiro separador (SEP1) para separar a água que sai na corrente (WAT) e segue para o segundo separador. A corrente de entrada do segundo separador (MIXSEP2) entra no separador dois (SEP2) separando o

hidrogênio (H_2) da mistura gasosa dos outros componentes restantes, CO_2 , CH_4 , CO e C_2H_6 . A corrente de entrada do terceiro separador (MIXSEP2) entra no separador três (SEP3), separando o dióxido de carbono (CO_2) da mistura gasosa com CH_4 , CO e C_2H_6 . A corrente de saída do terceiro separador (MIXSEP3) entra no separador quatro (SEP4) separando o metano (CH_4) da mistura gasosa com CO e C_2H_6 (MIXSEP4).

Com as vazões de saída quantificadas e precificadas, foi possível analisar os principais equipamentos necessários para a reforma de glicerol bruto em água supercrítica, os materiais de construção dos mesmos e a influência dos parâmetros de operação na viabilidade inicial da planta, sendo utilizado parâmetros econômicos para comparar a rentabilidade de cada configuração e arranjo do processo.

3.5 ANÁLISE DE VIABILIDADE DE UMA PLANTA DE REFORMA DE GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Depois de encontrado o modelo termodinâmico que melhor se adequa ao sistema glicerol/água, que possua as melhores condições de processo, equipamentos e materiais de construção que melhor se adequem ao processo em água supercrítica foi proposta uma série de configurações do processo e realizada uma análise de viabilidade econômica de toda planta como proposta de estudo e implementação da melhor configuração do projeto e processo da planta de reforma de glicerol bruto em água supercrítica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção estão apresentados os resultados para a análise de viabilidade a planta do processo de reforma do glicerol em água supercrítica, com os dados de estudo e avaliação do processo, assim como os valores para o projeto da planta.

4.1 ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: PROPRIEDADES

Para os estudos das propriedades volumétricas de massa específica e volume molar em excesso do sistema água/glicerol foram utilizados os dados de Egorov e Makarov (2014) e para os dados de entalpia molar em excesso, os dados Egorov e Makarov (2015). Ambos estudaram a mistura binária na fase líquida de glicerol e água na faixa de temperaturas de 278,15 a 323,15K e na pressão de 0,1 a 100 MPa.

Em literatura não se encontram dados experimentais das propriedades do sistema água-glicerol em condições supercríticas e os trabalhos encontrados com valores de dados de pressão mais próximos das condições supercríticas foram os trabalhos citados.

Dessa forma, com as condições experimentais e com os valores obtidos dos experimentos de Egorov e Makarov (2014) e Egorov e Makarov (2015) para o sistema, foram utilizados os modelos termodinâmicos de Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong preditivo (PSRK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Schwartzentruber-Renon (SR-POLAR) e Perturbed Chain-Statistical Associating Fluid Theory (PCSAFT) para a análise da mistura.

Para os modelos de PR, PSRK, SRK e SR-POLAR os parâmetros utilizados para simulação no Aspen Plus já estavam disponíveis para a água e glicerol, entretanto para o modelo PCSAFT foi necessário implementar no simulador os parâmetros para o glicerol, uma vez que tais dados não estavam disponíveis no simulador.

Por isso, para os dados do glicerol do modelo PCSAFT no Aspen Plus foram utilizados os parâmetros obtidos por Santos, Voll e Corazza (2018), para uma molécula de glicerol com dois *sites* representativos do modelo PCSAFT, observando-se na Tabela 2 os valores dos parâmetros implementados no simulador.

Tabela 2 – Parâmetros PCSAFT para o glicerol no Aspen Plus

Nomeclatura Aspen Plus	Unidade	Valor
PCSFTM	-	3,6456
PCSFTU	K	336,48
PCSFTV	-	3,0881
PCSFAU	K	3098,42
PCSFAV	-	0,0318

Fonte: O Autor (2019).

O PCSFTM representa o tamanho de um segmento da molécula, PCSFTU a energia de interação, PCSFTV o número de segmentos, PCSFAU a energia de interação da associação de grupos de moléculas (*sites*) para moléculas com pontes de hidrogênio e PCSFAV é a associação do volume de grupos de moléculas (*sites*) para moléculas com pontes de hidrogênio (SILVA et al, 2015), sendo a nomenclatura utilizada para os parâmetros do modelo PCSAFT no Aspen Plus.

Com os modelos ajustados no simulador, utilizou-se o fluxograma apresentado na Figura 10 em que as correntes de entrada apresentam as condições de temperatura e pressão dos dados experimentais, sendo realizada uma análise de sensibilidade modificando a composição molar de água/glicerol. A análise de sensibilidade foi realizada modificando a vazão molar de água na entrada do misturador, saindo de uma condição inicial de 0% de água, em base molar, na corrente de saída do misturador no simulador até a condição final de aproximadamente 100%, em base molar, na composição de água na saída.

As propriedades de mistura foram estudadas a partir da corrente de saída do simulador, em que foi analisada a influência do aumento da composição molar glicerol (x_2), ou redução da composição de água molar de água (x_1), na massa específica, no volume molar em excesso e na entalpia molar em excesso da mistura formada após a mistura das duas correntes no misturador do simulador.

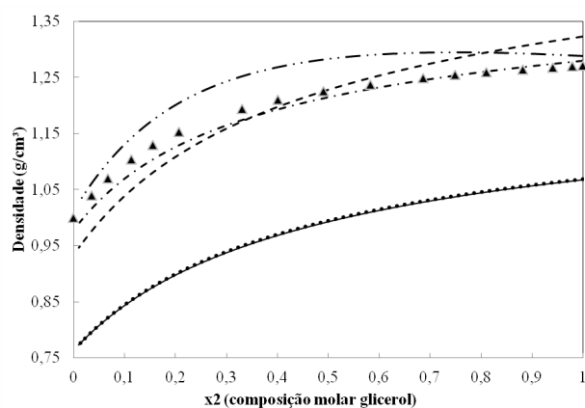
Com os dados de saída da mistura para cada modelo termodinâmico, foi possível avaliar a influência de cada um frente aos dados experimentais, sendo assim possível avaliar a propriedade da mistura a partir do aumento da composição do glicerol no sistema binário como se observa a seguir.

4.1.1 Massa Específica

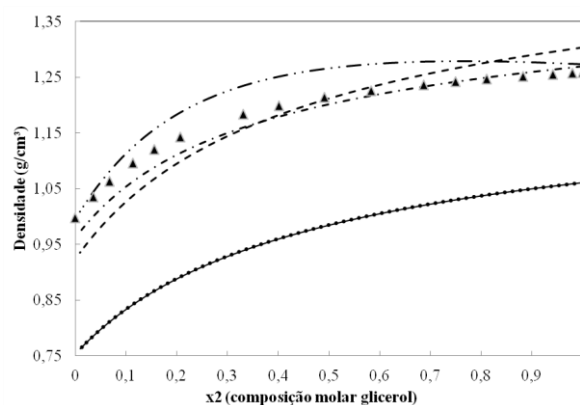
No estudo da massa específica da mistura água/glicerol, foram utilizados os dados experimentais de Egorov e Makarov (2014), com a variação de temperatura de 278,15 até

323,15 K com a pressão constante de 0,1 MPa, com diferentes composições de mistura. Na Figura 13, está apresentada a massa específica da mistura sob a influência do aumento da concentração do glicerol na mistura água/glicerol para diferentes temperaturas a pressão constante.

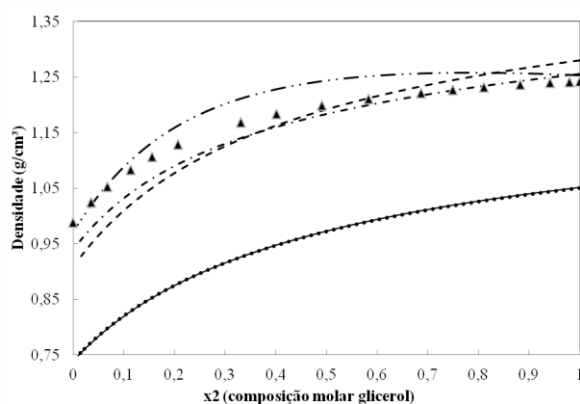
Figura 13 - Massa específica da mistura do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (---PR, ...PSRK, --SRK, —SR-POLAR, - - - PCSAFT) e dados experimentais (Δ) de Egorov e Makarov (2014) a 0,1 MPa e diferentes temperaturas: a) 278,15 K, b) 298,15K e c) 323,15 K



(a)



(b)



(c)

Fonte: O Autor (2019).

Em relação aos modelos termodinâmicos, os modelos PSRK e SR-POLAR se comportam similarmente com o mesmo perfil ao se aumentar a composição de glicerol e abaixo da massa específica experimental obtida por Egorov e Makarov (2014), demonstrando que os parâmetros volumétricos para esses dois modelos são bastante parecidos. Para pequenas concentrações de glicerol (até 0,2 em base molar) o modelo de Peng-Robinson é o que mais se aproxima dos dados experimentais e ao aumentar a concentração tanto o SRK como o PR se aproximam dos dados experimentais. O PCSAFT também se apresenta como um modelo

satisfatório, quando se compara com o dado experimental. Em relação ao aumento de temperatura, com todos os modelos, a diminuição da massa específica foi percebida.

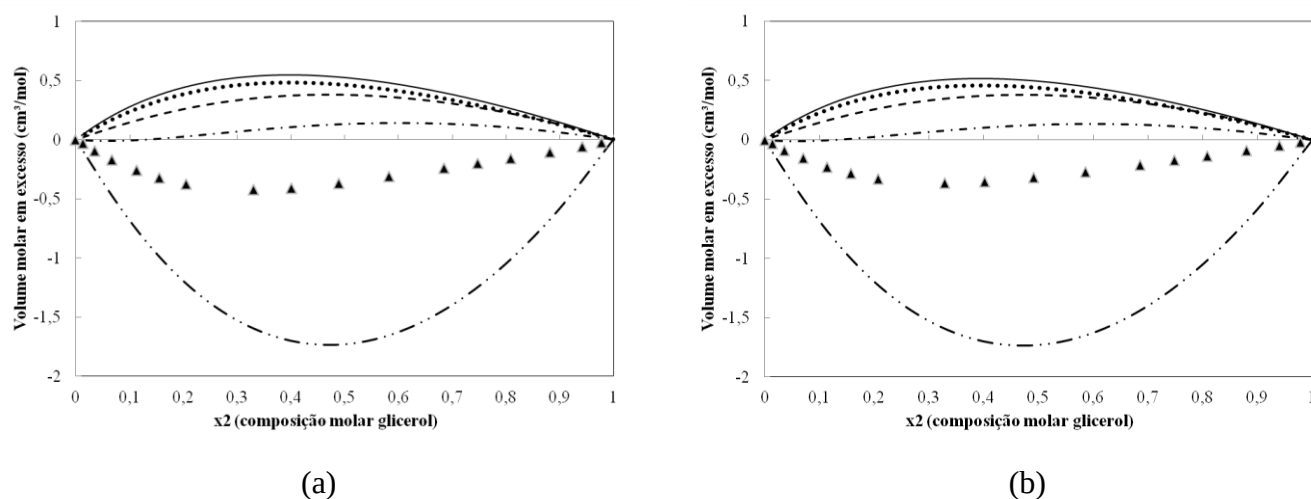
Assim, para a massa específica todos os modelos se comportam com o aumento da massa específica ao aumentar a composição de glicerol, além de ter a massa específica reduzida ao aumentar a temperatura, mas para baixas concentrações de glicerol o modelo de PR é o que mais se adequa aos valores experimentais.

A utilização da massa específica correta é fundamental no dimensionamento de bombas e volumes de tanques e reatores que configuram em custo associado ao projeto da planta.

4.1.2 Volume molar em excesso

No estudo do volume molar em excesso da mistura água/glicerol, foram utilizados os dados experimentais de Egorov e Makarov (2014), com a variação de pressão de 0,1 MPa e 25 MPa e temperatura constante de 278,15 K, com diferentes composições de mistura. Na Figura 14, está apresentado o volume molar em excesso sob a influência do aumento da concentração do glicerol na mistura água/glicerol para diferentes pressões a temperatura constante.

Figura 14 - Volume Molar em Excesso (cm^3/mol) do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (---PR, ...PSRK, -- SRK, — SR-POLAR, --- PCSAFT) e dados experimentais (Δ) de Egorov e Makarov (2014) em diferentes condições: a) 278,15 K e 0,1 MPa b) 278,15K e 25 MPa



Fonte: O Autor (2019).

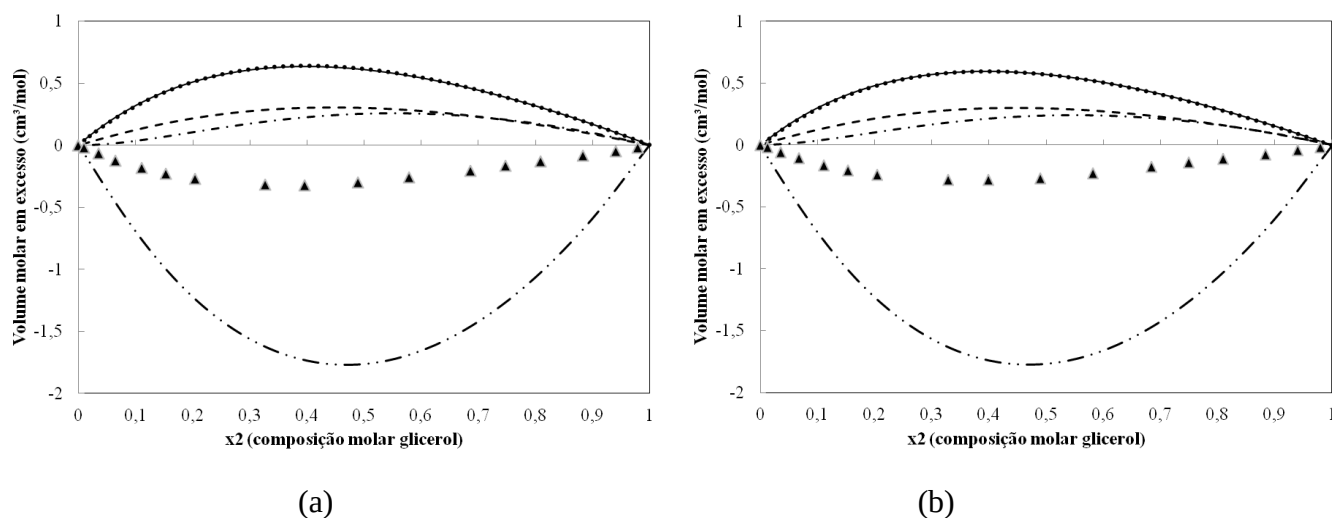
De acordo com a Figura 14, o único modelo que apresenta a tendência de volume molar em excesso negativo é o modelo de PR, todos os outros 4 modelos, PSRK, SRK, SR-POLAR e PCSAFT apresentam seus valores positivos. Entretanto PR apresenta um aumento

dos valores negativos quando se aumenta a composição molar de glicerol. Quando se observa para baixas concentrações de glicerol, o modelo de PR é o modelo, dentre os outros, que apresenta um melhor comportamento, porém ao aumentar a composição de glicerol, aumenta-se a diferença entre os dados experimentais.

Os modelos PSRK e SR-POLAR apresentam um comportamento semelhante, confirmando os dados apresentados na massa específica e demonstrando perfis semelhantes. Com o aumento da pressão de 0,1 MPa para 25 MPa se observa uma pequena diminuição tanto nos dados experimentais de Egorov e Makarov (2014) quanto nos modelos estudados, confirmando a sensibilidade dos modelos a serem estudados, mesmo que com pouca influência da pressão, no volume molar em excesso.

A influência da temperatura também foi estudada a partir dos dados de Egorov e Makarov (2014) e se observa na Figura 15 o volume molar em excesso sob a influência do aumento da concentração do glicerol na mistura água/glicerol para diferentes pressões a uma temperatura de 323,15 K.

Figura 15 - Volume Molar em Excesso (cm^3/mol) do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (---PR, ...PSRK, --SRK, —SR-POLAR, ---PCSAFT) e dados de Egorov e Makarov (2014) (Δ) em diferentes condições: a) 323,15 K e 0,1 MPa b) 323,15K e 25 MPa



Fonte: O Autor (2019).

Similarmente ao apresentado na Figura 14, o perfil apresentado na Figura 15 afirma a tendência do modelo de PR, com valores negativos de volume em excesso, seguindo a mesma tendência dos dados experimentais com a nova temperatura. Observa-se que com o aumento da temperatura os modelos PSRK e SR-POLAR se comportaram igualmente.

Em relação aos modelos SRK e PCSAFT, na temperatura menor os modelos apresentam perfis distintos. Entretanto, ao aumentar a temperatura e aumentar a composição de glicerol (menos água na mistura), os dois modelos apresentam um perfil uniforme como se apresenta na Figura 15, ou seja, quanto maior a quantidade de glicerol, mais os dois modelos se comportam semelhantes.

De acordo com o dado experimental e com o modelo de PR com o aumento da composição de glicerol, o volume em excesso fica mais negativo, ou seja, o aumento da mistura água/glicerol apresenta uma maior atração entre as moléculas, ocasionando uma redução no volume, conforme afirma Egorov e Makarov (2014), além de confirmar a influência do aumento da pressão na redução do volume em excesso.

Egorov e Makarov (2014) afirmam que o glicerol em água revela propriedades hidrofílicas do sistema devido a ligações de hidrogênio formadas, na qual a incorporação de moléculas de glicerol em água geram novas pontes de hidrogênio e a inevitável mudança na estrutura da própria água, como pode ser observado na mudança do perfil em todos os modelos.

Com isso, pode-se afirmar que para a condição de baixa concentração de glicerol o modelo que melhor se adequa, na condição estudada e com relação aos dados experimentais, é o modelo de Peng-Robinson, pois apresenta o perfil mais próximo quando se considera o sinal do volume em excesso e os dados experimentais em concentrações mais baixas.

Entretanto a propriedade em estudo é a de volume em excesso e quando se observa no ponto de maior diferença do valor do dado experimental com o calculado, aproximadamente na concentração de 50% de glicerol, na condição de 323,15K e 25 MPa, o volume molar da mistura calculado (pelo modelo de PR por apresentar a maior variação nessa composição) é de 63,42 cm³/mol.

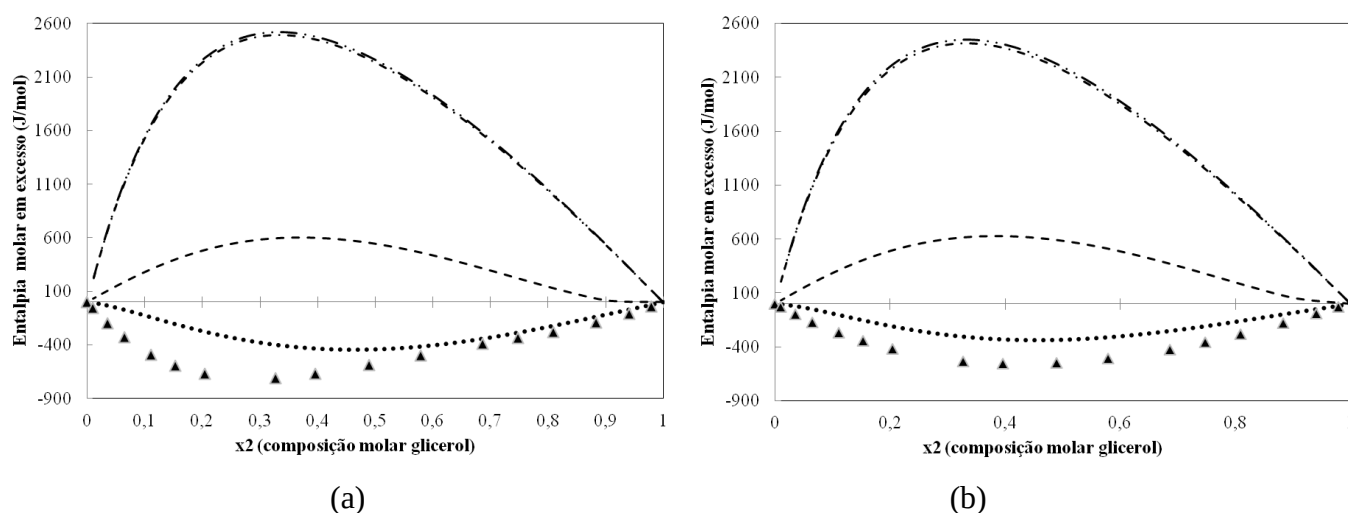
Assumindo que o volume de mistura para referência seja o volume de mistura calculado, por não apresentar dados de volume de mistura experimental, o volume de excesso do dado experimental apresenta um valor de -0,23 cm³/mol, enquanto que o valor calculado pelo método de PR, na maior variação do volume em excesso, apresenta um valor de -1,76 cm³/mol. Ou seja, a diferença do volume em excesso experimental e do volume em excesso calculado é de 1,53 cm³/mol, representando um erro relativo de 2,41%, sendo um erro aceitável para o cálculo de projeto de equipamentos como bomba, tubulações, tanques e reatores.

O erro de 2,41% foi o maior erro possível para a maior diferença dos dados experimentais e calculados, desta forma para valores de concentração menores, o erro relativo ao volume será menor. Desta forma, para as propriedades volumétricas, os modelos utilizados apresentam erros baixos para dimensionamento com relação ao volume.

4.1.3 Entalpia molar em excesso

Para o estudo da entalpia molar em excesso da mistura água/glicerol, foram utilizados os dados experimentais de Egorov e Makarov (2015), com a variação de temperatura de 298,15K para 323,15 K e pressão constante em condição supercrítica de 100 MPa, com diferentes composições de mistura. Na Figura 16, está apresentado o volume molar em excesso sob a influência do aumento da concentração do glicerol na mistura água/glicerol para diferentes temperaturas e pressão constante.

Figura 16 - Entalpia Molar em Excesso (J/mol) do sistema água (1) + glicerol (2) em função da composição molar do glicerol (x_2) com diferentes modelos termodinâmicos (---PR, ...PSRK, --- SRK, --- PCSAFT) e dados de Egorov e Makarov (2015) (Δ) em diferentes condições: a) 298,15 K e 100 MPa b) 323,15K e 100 MPa



Fonte: O Autor (2019).

A partir da Figura 16 consegue-se observar que o modelo que melhor se adequa aos dados de Egorov e Makarov (2015) e apresenta uma evolução semelhante ao longo do aumento da concentração do glicerol é o modelo PSRK, ou seja, segue um perfil de entalpia em excesso negativa, de acordo com os dados propostos. Ortiz et al. (2011) afirmam que o PSRK é o modelo que melhor se aplica ao sistema glicerol/água em condições supercríticas devido a menores desvios em relação as curvas de entalpia da fase líquida e vapor, quando comparado com outros modelos, e apresentar resultados satisfatórios em relação à mistura de de componentes polares e apolares, confirmando, a partir da análise desta propriedade térmica, o que o autor afirma em realação ao modelo.

Os modelos PR e SRK se comportam de maneira semelhante, observando que em baixas concentrações de glicerol apresentam menores desvios positivos de entalpia em excesso. O modelo PCSAFT apresenta também desvios positivos de entalpia em excesso, entretanto menores que PR e SRK. O modelo SR-POLAR apresentou desvios muito elevados de entalpia em excesso fora da escala analisada, por isso não está disposto na Figura 16, ou seja, para a propriedade de entalpia em excesso o modelo SR-POLAR não se comportou de forma satisfatória.

Dessa forma, pode-se afirmar que para a propriedade de entalpia em excesso, o modelo PSRK é o que melhor se adequa aos dados de Egorov e Makarov (2015), entretanto a baixas concentrações de glicerol, os outros modelos PR, SRK e PCSAFT apresentam também baixos desvios da propriedade. Além disso, concluiu-se que para esta propriedade, o modelo SR-POLAR não se comporta satisfatoriamente.

Ao se analisar a entalpia em excesso, observa-se que o ponto de maior diferença dos dados experimentais com o calculado é na composição de 30% de glicerol e na condição de 323,15K e 100 MPa. Utilizou-se o modelo de PR para calcular a entalpia de mistura nessa composição, por ser um modelo que apresenta a maior variação da entalpia em excesso nessa composição.

A entalpia de mistura calculada para essa composição foi de -391810 J/mol e os dados de entalpia em excesso experimental e calculado foram de -509,47 e +2197,1 J/mol, apresentando uma diferença de 2706,57 J/mol, representando esse valor um erro relativo a 0,6% de diferença da entalpia de mistura calculada, por não apresentar dados experimentais da entalpia de mistura. Ou seja, para a maior diferença de entalpia em excesso dos dados experimentais com os calculados, o erro foi baixo, demonstrando assim que em composições menores os dados apresentaram erros ainda menores.

Desta forma os modelos podem ser utilizados para dimensionamento do projeto, como em trocadores de calor e reformadores, apresentando erros relativos na entalpia da mistura e na energia térmica do processo adequados para a simulação.

4.2 ESTUDO E AVALIAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO: EQUILÍBRIO QUÍMICO

Para validar o melhor modelo do sistema glicerol/água supercrítica a ser utilizado no simulador para posteriormente aplicá-lo na modelagem e simulação da planta de reforma de glicerol, foi necessária a obtenção de dados experimentais em literatura da reação em condições supercríticas para a reforma.

Inicialmente, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Byrd, Pant e Gupta (2008), que estudaram a produção de hidrogênio a partir de glicerol em água supercrítica com catalisador de Ru/Al₂O₃, em um reator tubular de leito fixo, em uma temperatura de 700-800°C, pressão de 241 bar e uma composição de alimentação de 5 a 40%, em massa, de glicerol e o tempo de residência de 1 segundo.

Para validação dos modelos utilizados, alguns autores como Voll *et al* (2009), Freitas e Guirardello (2014), Castello e Fiori (2015), Patcharavorachot *et al* (2018) e Hantoko *et al* (2018) utilizaram os dados experimentais de Byrd, Pant e Gupta (2008) como base para validação dos seus trabalhos para reforma de glicerol em água supercrítica.

Os dados de temperatura, pressão e composição fornecidos pelo trabalho de Byrd, Pant e Gupta (2008) foram utilizados como condições de operação de entrada no software Aspen Plus[®], utilizando diferentes modelos termodinâmicos e comparando os resultados de composição molar de saída (em base seca) dos gases H₂, CO₂, CH₄ e CO com os dados experimentais de saída experimentais.

Os modelos termodinâmicos utilizados para análise dos dados foram de Peng-Robinson (PR), Soave-Redlich-Kwong preditivo (PSRK), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Schwartzentruber-Renon (SR-POLAR) e PC-SAFT. O fluxograma para análise dos resultados de saída do simulador foi apresentado pela Figura 11.

Com os dados de saída, foi possível calcular a raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) para cada resultado obtido pelos modelos de acordo com a equação 33:

$$RMSE (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^S \sum_{i=1}^N (X_{exp,i n} - X_{calc,i n})^2}{SN}} \cdot 100 \quad (33)$$

em que S é a quantidade de dados experimentais a uma temperatura (T) e pressão (P), N é o número total de componentes do sistema, a fração em mol é representada por x, os subscritos

n e i são os componentes e o sistema a uma T e P, respectivamente, exp e calc são os dados experimentais e os dados calculados.

Inicialmente foi calculado o RMSE por pontos experimentais do Byrd, Pant e Gupta (2008), utilizando o valor S=1. Os dados de composição, em base seca, do produto gasoso (H₂, CO₂, CH₄ e CO) foram comparados e calculados com os resultados de produtos gasosos de saída do simulador e podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – RMSE (%) de diferentes modelos termodinâmicos com dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos de saída
Fonte: O Autor (2019).

Experimental (P=241 bar)		RMSE (%) por modelo termodinâmico				
T (°C)	Alimentação (%Massa)	PR	PSRK	SRK	SRPOLAR	PCSAFT
800	5	4,08	2,75	3,15	2,77	2,50
	15	3,28	6,62	3,50	3,56	3,42
	20	2,93	6,50	3,07	3,12	3,01
	30	3,37	6,65	3,25	3,27	3,31
	35	3,90	6,62	3,58	3,56	3,77
	40	4,30	6,95	4,04	4,03	4,21
750	2,5	2,38	2,95	2,40	2,40	2,40
	5	1,67	3,16	1,79	1,82	1,77
	15	1,60	4,59	1,31	1,30	1,38
	30	5,27	6,55	4,77	4,70	4,97
700	5	2,49	3,48	2,78	2,84	2,78

A partir dos dados da Tabela 3, é possível observar que o modelo PSRK é o que apresenta o maior desvio em todas as temperaturas e em todas as composições de glicerol, demonstrando que um modelo preditivo como o PSRK não é adequado. O menor desvio em relação aos dados experimentais em 800°C foi com uma concentração de 40% de glicerol para todos os modelos, sendo com os modelos de SRK e do SR-POLAR o menor valor de erro para a temperatura de 800°C.

Em relação à temperatura de 750°C, o modelo SR-POLAR obteve o menor desvio, com uma concentração de entrada de 15% de glicerol, de todos os modelos termodinâmicos em todas as condições de temperatura e composição, com um RMSE de 1,30%. Na composição, 750°C e 15% de glicerol, os modelos apresentaram os melhores valores de desvio, com exceção do PSRK. De uma maneira geral, analisando todos os resultados de RMSE, os desvios foram

relativamente baixos e com o aumento da concentração de glicerol, apresentou-se aumento dos erros.

Foi calculado também o RMSE geral por modelo, em que o número de dados experimentais são 11, ou seja, $S=11$, utilizando a equação 48, como se observa na Tabela 4.

Tabela 4 – RMSE (%) geral por modelo a partir dos dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos de saída
Fonte: O Autor (2019).

PR	PSRK	SRK	SRPOLAR	PCSAFT
3,4%	5,4%	3,2%	3,2%	3,4%

Com os dados da Tabela 4, pode-se observar que os modelos SRK e SR-POLAR são os que apresentam o menor desvio aos dados experimentais do Byrd, Pant e Gupta (2008), com um valor de 3,2%, seguidos dos modelos PR e PCSAFT, com 3,4%, seguido do modelo PSRK, com um erro relativo de 5,4% respectivamente.

Os modelos de equação de estado cúbicos como SRK e PR conseguem modelar sistema em condições supercríticas quando comparados com os modelos mais arrojados como o SR-POLAR e o PCSAFT, uma vez que apresentam desvios com relação aos dados experimentais próximos e com poucas diferenças entre os modelos.

O modelo PSRK foi o que apresentou o maior desvio entre os modelos estudados, apesar de ser apenas de 5,4%, uma vez que Ortiz *et al.* (2011) afirma que esse seja o melhor modelo termodinâmico para caracterizar as propriedades dos fluidos supercríticos envolvidos no processo.

Para validar outros dados experimentais com os modelos disponíveis no simulador, utilizaram-se os dados de Reddy, Nanda e Kozinski (2016) que estudaram a gaseificação da mistura glicerol/metanol em água supercrítica, a temperatura de 450/ 600°C e 23/25 MPa em um reator tubular contínuo com um tempo de residência de 45 segundos sem a presença de catalisador. O estudo do melhor modelo termodinâmico com esse experimento foi fundamental, pois é o que representa o glicerol bruto que é a mistura entre glicerol e o metanol.

Reddy, Nanda e Kozinski (2016) estudaram a gaseificação do glicerol bruto (mistura de glicerol e metanol) a uma concentração de alimentação com 5% de glicerol puro e 5% de metanol (em massa) e o restante de água e obtiveram os produtos da gaseificação, em base seca, H_2 , CO_2 , CH_4 , CO e C_2H_6 . Com os resultados experimentais de saída foi possível comparar os dados de saída do simulador com os diferentes modelos termodinâmicos.

Os modelos termodinâmicos utilizados para análise dos dados foram os de PR, SRK, PSRK, SR-POLAR e PCSAFT e com os dados de saída dos modelos foi possível calcular a raiz quadrada do erro médio quadrático (RMSE) para cada dado experimental do modelo. O

fluxograma para análise dos resultados de saída do simulador foi apresentado pela Figura 11 utilizando o mesmo fluxograma aplicado no Aspen Plus aos dados de Byrd, Pant e Gupta (2008).

Os dados experimentais obtidos de Reddy, Nanda e Kozinski (2016) são dados em milimols do componente produzido por grama da mistura de alimentação (mmol/g), em que se mudou a base de análise para composição molar (%) dos gases de saída em base, calculando-se a RMSE (%) dos dados experimentais pelos modelos termodinâmicos. Os valores de RMSE estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – RMSE (%) de diferentes modelos termodinâmicos com dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos

Experimental		RMSE (%) por modelo termodinâmico				
P (MPa)	T (°C)	PR	PSRK	SRK	SR-POLAR	PCSAFT
23	450	2,25	3,46	2,86	2,97	3,59
	600	1,51	2,99	2,27	2,46	2,50
25	450	3,42	3,91	4,44	4,01	4,55
	600	2,10	3,65	2,98	3,19	3,21

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados da Tabela 5, observa-se que o menor valor do desvio é na pressão de 23 MPa, temperatura de 600°C e no modelo de PR de 1,51%, um erro muito baixo com relação ao dado experimental. Os dados experimentais de Reddy, Nanda e Kozinski (2016) são de gaseificação do glicerol bruto, ou seja, mistura de metanol e glicerol sem a presença de catalisador, demonstrando dados de erro menores que os experimentos do Byrd et al (2018), mesmo com os experimentos conduzidos apenas com glicerol puro/água e com catalisador.

Para o sistema de glicerol bruto, que é a proposta do trabalho e os dados experimentais de Reddy, Nanda e Kozinski (2016), aplicando o modelo de Peng-Robinson para modelar um sistema glicerol bruto/água em condições supercrítica é possível obter valores de simulação/modelagem bem próximos aos valores dos dados experimentais. Para todos os outros modelos, PSRK, SRK, SR-POLAR e PCSAFT em relação à temperatura, se aumentá-la, o desvio diminui e em relação a pressão, se aumentar, a RMSE diminui.

Para verificar quais dos modelos estudados tiveram menor desvio em relação aos dados experimentais, foi calculado o RMSE geral de cada modelo, conforme está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - RMSE (%) geral por modelo a partir dos dados experimentais de composição molar, em base seca, dos produtos gasosos

PR	PSRK	SRK	SRPOLAR	PCSAFT
2,4%	3,7%	3,1%	3,2%	3,5%

Fonte: O Autor (2019).

Com os dados da Tabela 6 pode-se observar que o modelo PR é o que apresenta menor desvio aos dados experimentais de Reddy, Nanda e Kozinski (2016) com o valor de 2,4%, seguido dos modelos SRK e SR-POLAR com os valores de 3,1 e 3,2% respectivamente, seguindo do modelo PCSAFT com desvio de 3,5 % e PSRK com 3,7% de erro.

Por estudar a mistura de glicerol bruto (glicerol e metanol) em água supercrítica o modelo de PR foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, os modelos SRK e SR-POLAR apresentaram os mesmo valores de desvio, quando comparados com os dados de Byrd, Pant e Gupta (2008), similarmente com o modelo PCSAFT.

O modelo PSRK mais uma vez foi o que apresentou o maior desvio entre os modelos estudados, apesar de ser menos de 1,5% quando se comparado com PR, uma vez que Ortiz *et al.* (2015) também afirmam que esse seja o melhor modelo termodinâmico para se utilizar no reator e no restante do processo utilizaram a equação de estado de Peng-Robinson.

A partir da análise dos valores obtidos de erro e para o sistema glicerol/água em condições supercríticas, o modelo termodinâmico a ser utilizado para análise do processo será o modelo de Peng-Robinson, devido aos melhores desvios quando aplicado modelagem ao sistema glicerol bruto e água supercrítica e por apresentar um desvio baixo também quando estudado com o sistema glicerol puro/água supercrítica, além de ser o modelo utilizado por Castello e Fiori (2015) e Hantoko *et al.* (2018) na modelagem de sistemas na gaseificação com água supercrítica e apresentar valores de simulação satisfatórios.

4.3 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO DO SISTEMA GLICEROL/METANOL EM ÁGUA SUPERCRTICA

Depois da escolha do modelo termodinâmico, foi estudada a influência das variáveis de processo como temperatura, pressão e composição de alimentação (% molar) em base seca na saída dos gases H_2 , CH_4 , CO_2 , CO e C_2H_6 após o processo de gaseificação de glicerol bruto (mistura glicerol e metanol) em água supercrítica.

Foi estudada a composição molar, em porcentagem, de saída dos gases utilizando o fluxograma da Figura 11 e o modelo de Peng-Robinson, por ser o modelo que apresentou os menores desvios em relação ao sistema em estudo. Observou-se a influência da temperatura, pressão e a composição de alimentação, variando uma propriedade de cada vez.

Inicialmente, a influência da temperatura de gaseificação do glicerol bruto foi estudada, com pressão de 25, 35 e 45 MPa e a composição de 5% (em base mássica) tanto de glicerol quanto de metanol foi mantida constante e foi assumido regime permanente. Na Tabela 7 estão os dados de entrada no simulador.

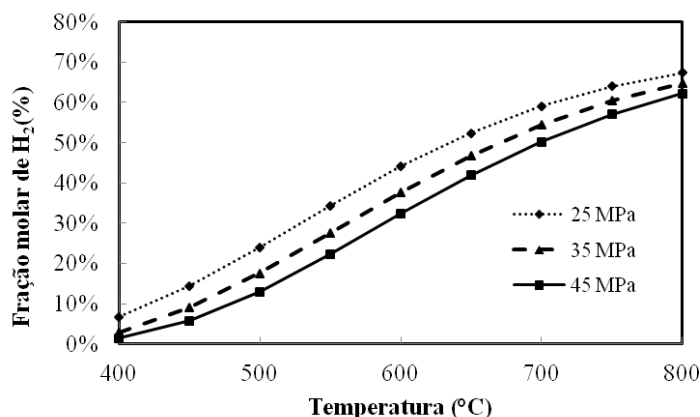
Tabela 7– Dados de entrada na alimentação do simulador Aspen Plus®: Efeito da temperatura

<i>Condições operacionais</i>	
Temperatura, °C	400-800°C
Pressão, MPa	25-45
Composição de alimentação	
Glicerol, % mássica	5
Metanol, % mássica	5
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson

Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 17 está apresentada a influência da variação da temperatura do sistema de gaseificação do glicerol bruto na composição molar de saída de H_2 em base seca em um processo a em três condições de pressão constante.

Figura 17 - Variação de temperatura, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de H_2



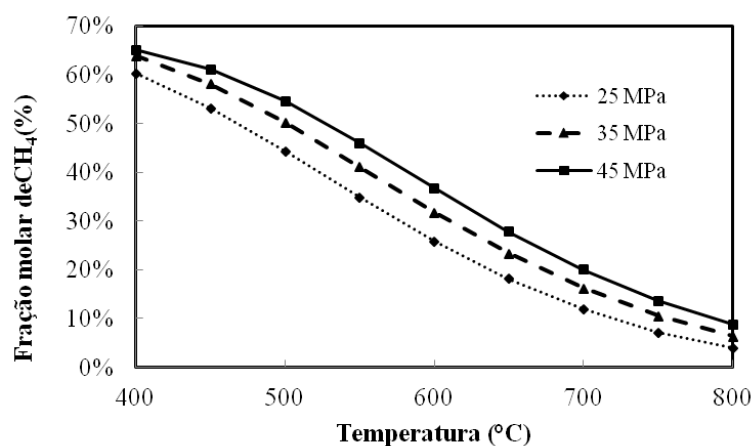
Fonte: O Autor (2019).

É observado que ao aumentar temperatura do sistema, a composição molar de H_2 também aumenta, chegando a um patamar de 67% dos gases de saída, em base molar, a $800^{\circ}C$ e 25 MPa, ou seja, na formação de hidrogênio o aumento de temperatura tem uma grande influência. Isso se deve ao fato de que as reações de reforma a vapor são endotérmicas, formando, assim, mais hidrogênio (REDDY, NANDA E KOZINSKI, 2016).

Em relação à influência da pressão do sistema, é percebido que para a composição de hidrogênio, uma pressão menor como a de 25 MPa produz mais hidrogênio que em uma pressão maior de 45 MPa, confirmando o que foi observado também por Hantoko *et al.* (2018).

Na Figura 18 está apresentada a influência da variação da temperatura do sistema de gaseificação do glicerol bruto na composição molar de saída de CH_4 em base seca em um processo, em três condições de pressão constante. Além de se observar, na Figura 18, a influência da temperatura na composição molar (em base seca) de CH_4 , em que se observa o seguinte perfil: ao aumentar a temperatura, há diminuição da composição de metano, confirmando o apresentado na Figura 17, uma vez que o metano está formando mais hidrogênio conforme se aumenta a temperatura. A tendência de diminuição na formação de metano foi obtida nos experimentos conduzidos por van Bennekom *et al.* (2011) ao se aumentar a temperatura de reação.

Figura 18 - Variação de temperatura, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de CH_4



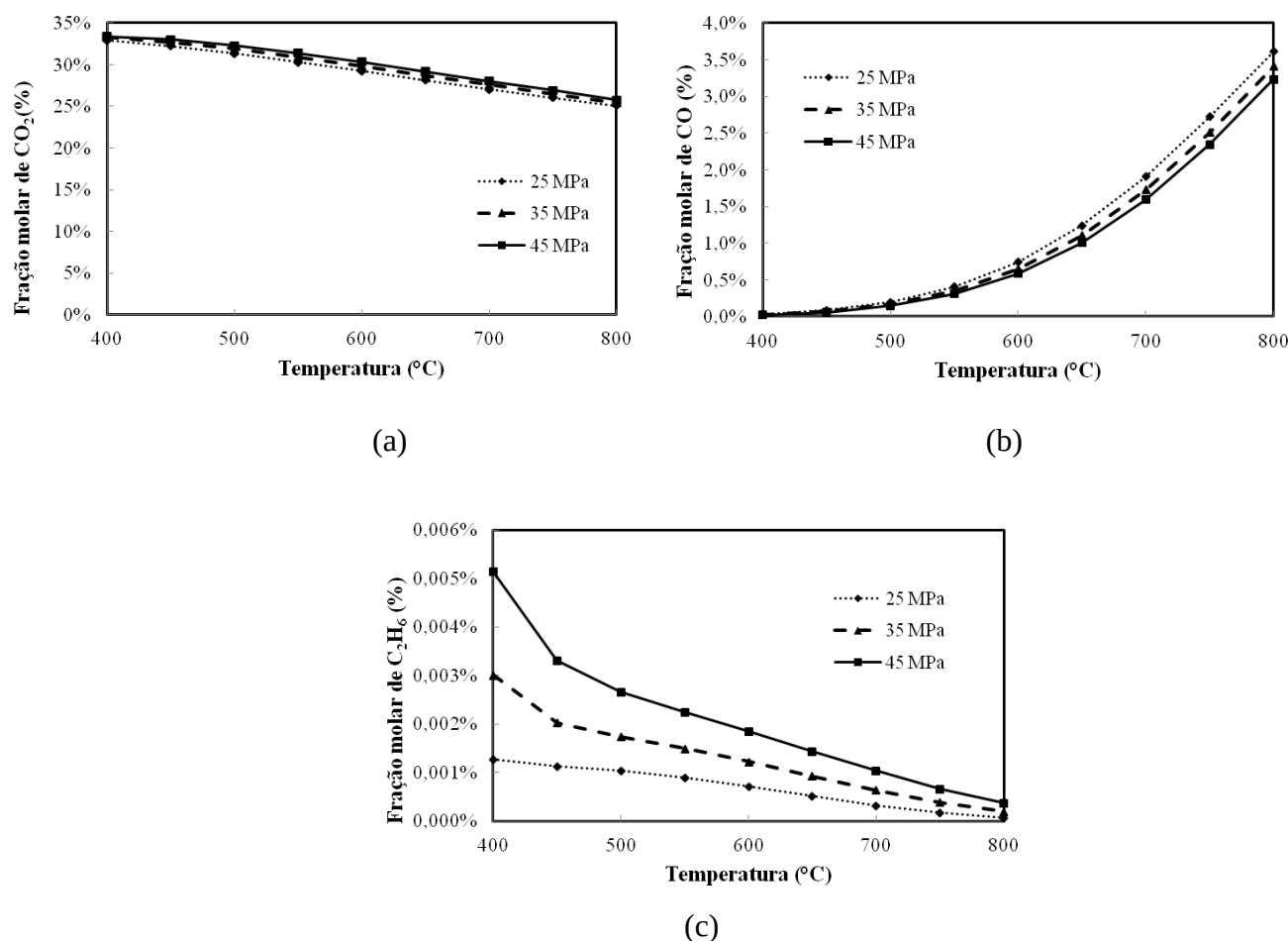
Fonte: O Autor (2019).

Em relação ao aumento da pressão do sistema, mais metano aparece na composição molar, mas essa influência é pouca, pois mesmo passando de 25 MPa para 45 MPa, a composição de metano, em base molar, a 600°C é de 25% e 32% respectivamente, confirmando com os dados obtidos por Hantoko *et al.* (2018).

Na Figura 19, está apresentada a influência da variação da temperatura do sistema de gaseificação do glicerol bruto na composição molar de saída de CO_2 , CO e C_2H_6 em base seca, em um processo, em três condições de pressão constante. Em relação à variação da temperatura, observa-se que para o CO_2 e para o etano, a tendência é de diminuir as suas frações quando se aumenta a temperatura, e para o CO , a tendência é de aumentar a sua fração com o aumento da temperatura. O CO_2 diminui de acordo com a reforma a seco do metano por ser uma reação endotérmica, formando hidrogênio e monóxido de carbono.

As frações de etano e CO são frações muito baixas, mas mesmo assim é possível observar uma tendência em relação à temperatura, confirmando os resultados encontrados por Pairojpiriukul *et al.* (2014) que encontrou baixas concentrações de monóxido de carbono e etano na nos experimentos de gaseificação de glicerol a temperatura de 450 a 575 °C, como se observa na Figura 19.

Figura 19 - Variação de temperatura, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de (a) CO_2 , (b) CO e (c) C_2H_6



Fonte: O Autor (2019).

Ao se verificar a influência da pressão, percebe-se que para o CO_2 , CO e C_2H_6 não se observa influência significativa desse parâmetro na fração em mol de nenhum dos componentes.

Foi estudada a influência da composição de entrada de glicerol de 5% a 35%, em base mássica, na composição de saída dos gases, mantendo a temperatura constante em 600°C , com a pressão nos valores de 25, 35 e 45 MPa e composição de metanol da alimentação constante de 5%, de acordo com dados apresentados na Tabela 8.

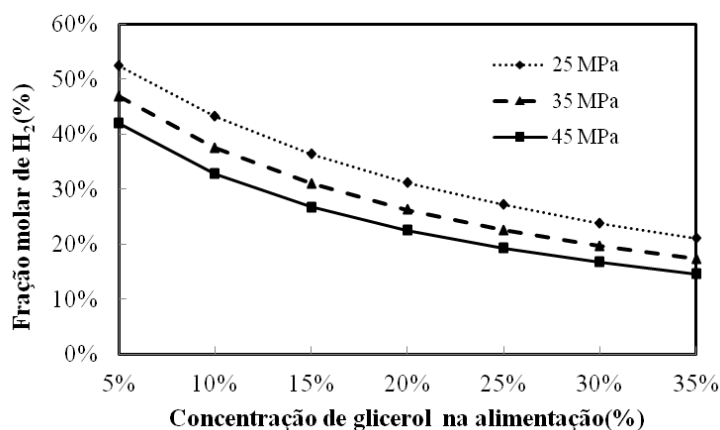
Tabela 8 - Dados de entrada na alimentação do simulador Aspen Plus®: Variação da composição de entrada de glicerol

<i>Condições operacionais</i>	
Temperatura, °C	600
Pressão, MPa	25-45
Composição de alimentação	
Glicerol, % mássica	5-35
Metanol, % mássica	5
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson

Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 20 está apresentada a influência da concentração do glicerol, no processo de reforma do glicerol bruto, em água supercrítica, na composição molar de saída de H₂ em base seca em um processo em três condições de pressão de 25, 35 e 45 MPa e temperatura constante de 600°C.

Figura 20 - Variação da concentração de glicerol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de H₂



Fonte: O Autor (2019).

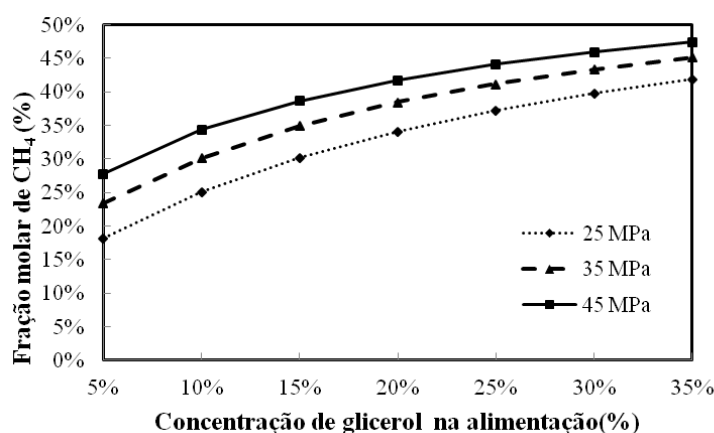
Observa-se que ao aumentar a concentração de glicerol na alimentação, a fração em mol de saída, em base seca, de hidrogênio diminui, mostrando que a decomposição do glicerol em outros componentes dificulta a formação de hidrogênio. O melhor valor de composição de entrada de glicerol, entre os simulados, é de 5%, em que se obtém a maior fração em mol de hidrogênio de 52%. Além de confirmar o que foi visto anteriormente, observou-se que o aumento de pressão diminui a fração em mol de saída de H₂.

Os resultados apresentados na Figura 20 corroboram os resultados obtidos por Tapah, Santos e Leek (2014), que com o aumento da concentração do glicerol na corrente de entrada, a conversão e a produção de hidrogênio são afetadas, diminuindo seu valor. O valor de fração de hidrogênio reduz de 52% a para 21% quando varia a composição de glicerol de 5% a 35% a

25 MPa, de 47% para 17% a 35 MPa e de 42% para 15% a 45 MPa. Esses valores são confirmados com os dados de Bouquet (2012) em que a redução de água na alimentação desfavorece a formação de hidrogênio na reforma.

A Figura 21 apresenta a influência da concentração do glicerol, na composição molar de saída de metano, em base seca, em um processo em três condições de pressão de 25, 35 e 45 MPa e temperatura constante de 600°C.

Figura 21 - Influência da concentração de glicerol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de CH_4

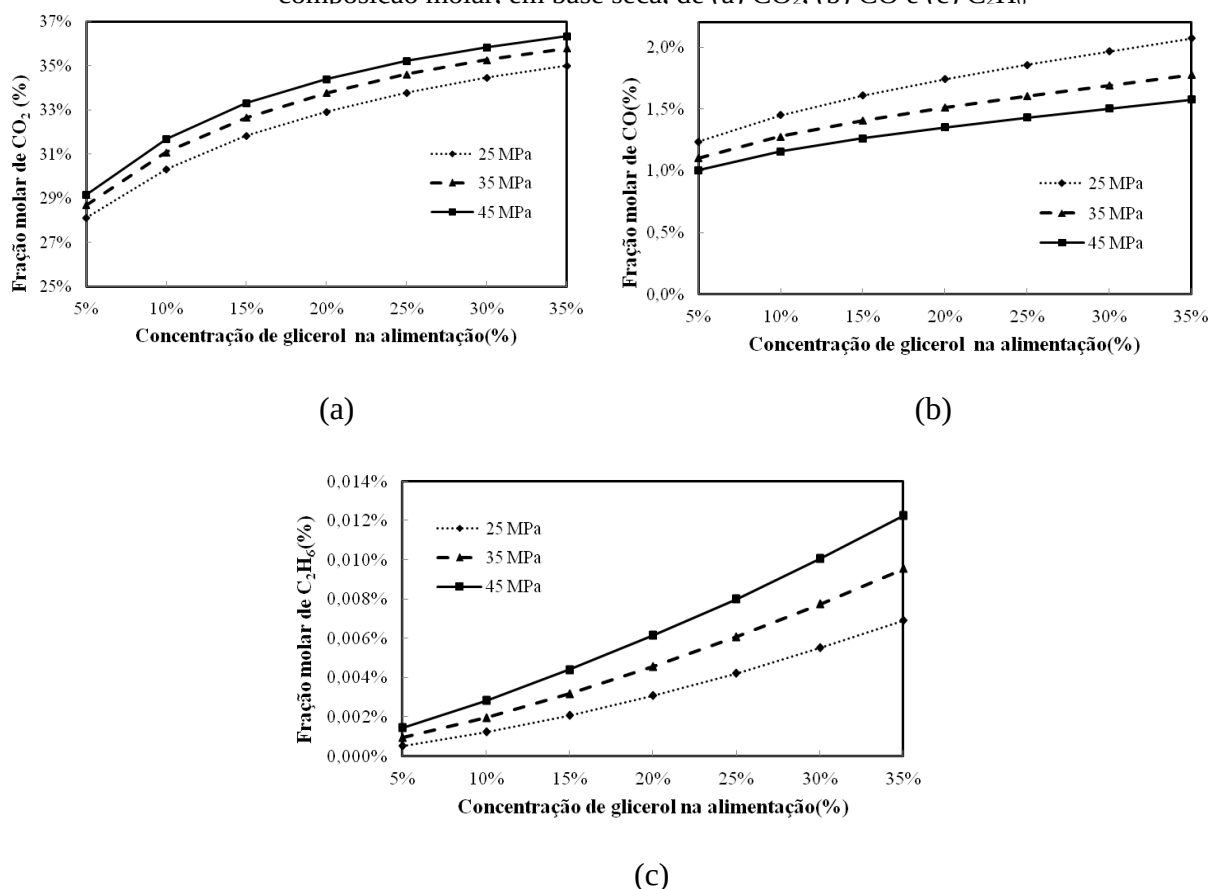


Fonte: O Autor (2019).

Em relação ao metano, o aumento da concentração de glicerol na alimentação favoreceu sua formação, obtendo um perfil inverso ao hidrogênio, ou seja, na decomposição de mais glicerol, a formação de metano é favorecida, confirmando os dados obtidos por Tapah, Santos e Leeke (2014), além de seguir uma tendência de que quando mais metano for formado, menor a composição de hidrogênio. Sobre a pressão, o aumento da mesma gera uma fração em mol maior de metano na saída do sistema, conforme observado na Figura 21.

A Figura 22 apresenta a influência da concentração do glicerol na composição molar de saída de CO_2 , CO e etano, em base seca, em um processo, em três condições de pressão de 25, 35 e 45 MPa e temperatura constante de 600°C.

Figura 22 - Influência da concentração de glicerol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de (a) CO_2 , (b) CO e (c) C_2H_6



Fonte: O Autor (2019).

Para a fração de CO_2 , CO e etano, com aumento da concentração de glicerol aumentaram todas as frações de saída, sendo que para o CO_2 a variação de fração em mol é maior que para os outros, indo de 28% para 35%. Por outro lado, o monóxido de carbono varia de 1,2% para 2% e o etano de 0,0017% para 0,005%. No trabalho de Bouquet (2012) as concentrações de etano e de CO também foram baixas, confirmando os valores obtidos na variação da composição glicerol.

Em relação à pressão, o CO_2 e o C_2H_6 se comportam-se da mesma maneira, ou seja, com o aumento da pressão, aumenta-se também a respectiva fração em mol, entretanto com o CO é diferente, pois com o aumento da pressão, há uma diminuição na fração em mol, comportando-se dessa maneira como o hidrogênio quando se varia a composição de alimentação, como apresentado na Figura 22.

Similarmente ao glicerol, foi estudada a influência da composição do metanol na alimentação na fração em mol dos gases de saída. A temperatura de 600°C e a composição de entrada, 5% em base mássica, de glicerol foi mantida constante, enquanto que a composição de

metanol variou de 5% a 35%, em diferentes pontos de pressão de 25, 35 e 45 MPa. Na Tabela 9 estão dispostos os dados de entrada de alimentação do simulador.

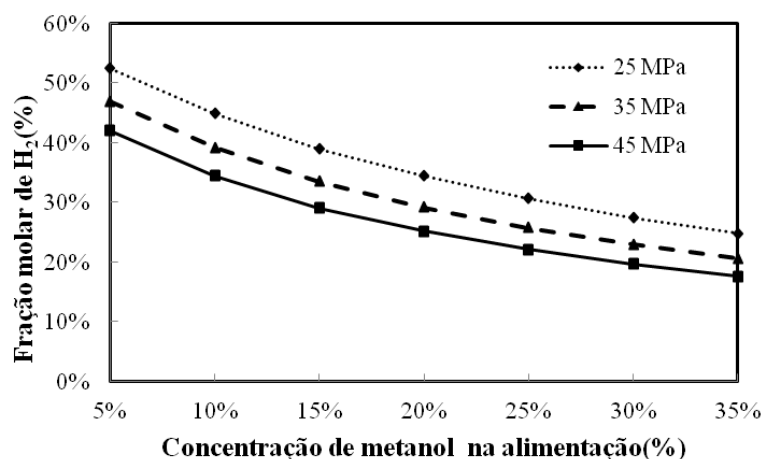
Tabela 9 - Dados de entrada na alimentação do simulador Aspen Plus®: Variação composição de entrada de metanol

<i>Condições operacionais</i>	
Temperatura, °C	600
Pressão, MPa	25-45
Composição de alimentação	
Glicerol, % mássica	5
Metanol, % mássica	5-35
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson

Fonte: O Autor (2019).

A Figura 23 apresenta a influência da concentração do metanol na composição molar de saída hidrogênio, em base seca em um processo em três condições de pressão de 25, 35 e 45 MPa e temperatura constante de 600°C.

Figura 23 - Influência da concentração de metanol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de H₂



Fonte: O Autor (2019).

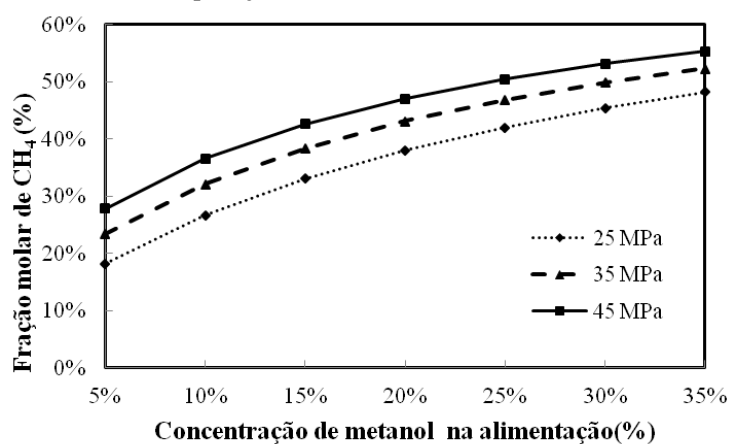
Ao aumentar a composição de alimentação de metanol, a fração em mol de hidrogênio diminui, reafirmando a influência da água na reação de metanação, por isso há menor fração de H₂ e maior fração de metano de saída (BOUQUET, 2012). O mesmo perfil de comportamento foi observado na variação da composição de entrada glicerol, mostrando que ambos, tanto o glicerol como o metanol, favorecem a formação de metano e diminuem a fração em mol de hidrogênio.

Reddy, Nanda e Kozinski (2016), em seus resultados experimentais, ao aumentar a concentração de metanol na entrada, também observaram menor formação de hidrogênio, confirmando o resultado apresentado na Figura 23, além da maior concentração de metanol na

alimentação de entrada ser responsável pela redução na formação de hidrogênio da reação de *Water Gas Shift* (Reddy *et al.* 2014).

A Figura 24 apresenta a influência da concentração do metanol na composição molar de saída do metano, em base seca, em um processo em três condições de pressão de 25, 35 e 45 MPa e temperatura constante de 600°C.

Figura 24 - Influência da concentração de metanol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de CH₄



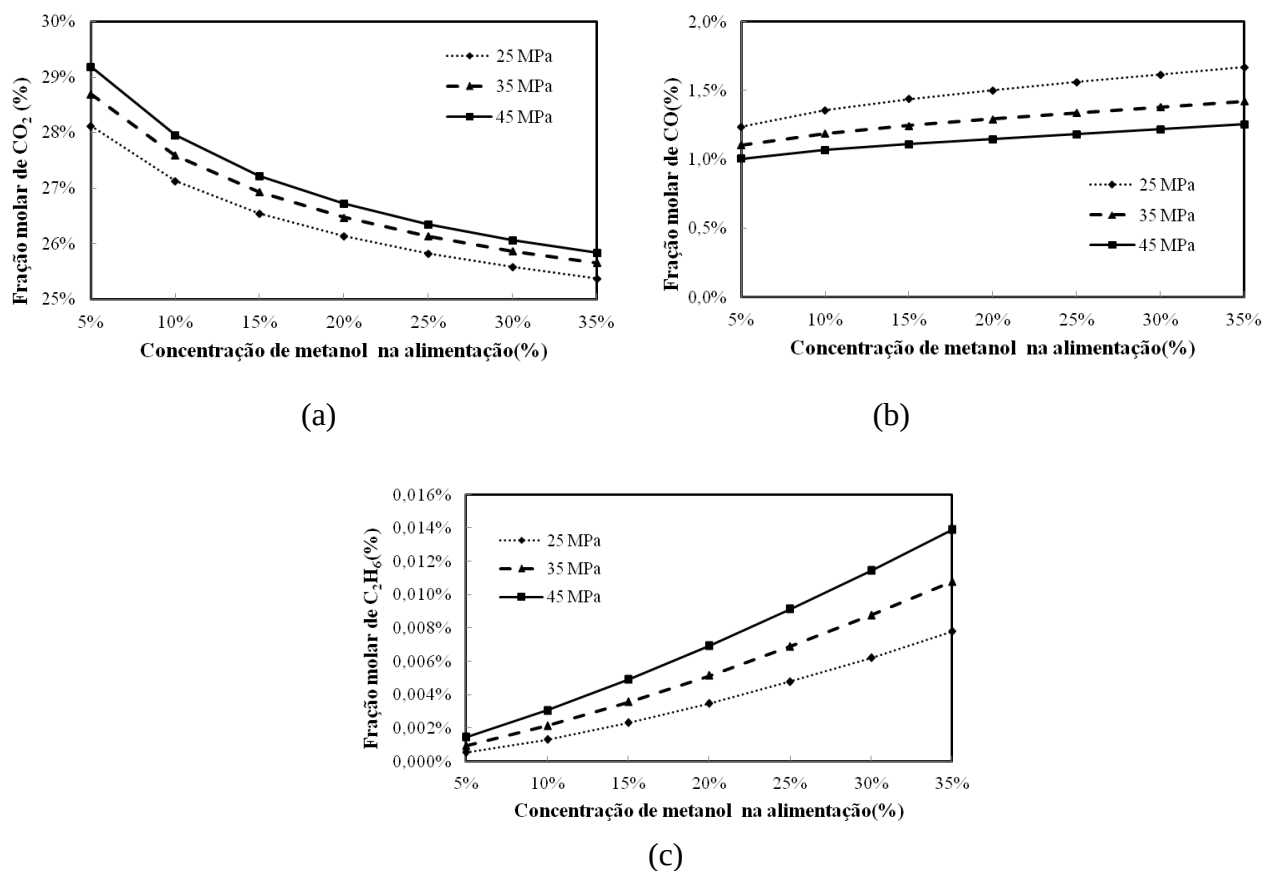
Fonte: O Autor (2019).

É observado o aumento da concentração de saída de metano, com o aumento da concentração de metanol, que pode ser devido à reação de metanólise favorecida com o aumento da presença de metanol no meio reativo, consumindo assim hidrogênio e CO₂ para formar metano conforme afirma, Susanti *et al.* (2014)

Chakinala *et al.* (2013) afirmam que com a maior presença de metanol, produtos intermediários de C₁ são formados e sob condições de reforma e pirólise do metanol, a formação de um gás, uma estrutura mais simples, como o metano, é mais facilmente formado, confirmando a maior formação de CH₄ apresentada pela Figura 24.

A Figura 25 apresenta a influência da concentração do metanol na composição molar de saída de dióxido de carbono, monóxido de carbono e etano, em base seca, em um processo em três condições de pressão de 25, 35 e 45 MPa e temperatura constante de 600°C.

Figura 25 - Influência da concentração de metanol na alimentação, em diferentes pressões, na composição molar, em base seca, de (a) CO_2 , (b) CO e (c) C_2H_6



Fonte: O Autor (2019).

Na Figura 25, a fração do CO_2 decresce quando de aumenta a concentração de metanol, diferente do perfil obtido no glicerol, ou seja, o metanol de decompõe consumindo o CO_2 formando metano, sendo a metanação do CO_2 facilitada com a presença do metanol (SUSANTI *et al.*, 2014)

As frações de CO e etano possuem um valor baixo, mas mesmo com o aumento de metanol, elevam as suas concentrações de forma sutil. Em relação ao aumento da pressão, aumentam-se as frações de dióxido de carbono e etano, entretanto diminuem-se as frações de CO .

4.4 ANÁLISE DE VIABILIDADE PRELIMINAR DO PROCESSO DE REFORMA DO GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Para a análise da viabilidade preliminar, foi analisado se o processo seria viável ou não, a partir dos custos iniciais com matéria-prima e com o que poderia ser gerado como produtos.

Como análise inicial, utilizou-se a vazão de matéria-prima, com seu respectivo custo, de água e glicerol bruto na entrada do processo, e a vazão dos produtos, com os respectivos custos, de H₂, CH₄ e CO₂, uma vez que são os produtos em maior quantidade na saída do processo, para a análise econômica.

Para o custo da água, utilizou-se o valor fornecido por Turton *et al.* (1998) para água com alto nível de pureza para processo, ao valor de US\$0,064/1000 kg (dólares/ mil quilos). O custo do glicerol bruto foi obtido a partir do COMEXSTAT (2019), um portal do Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços (MDIC) com todos dados estatísticos do comércio exterior do Brasil, em que cada produto possui uma nomenclatura específica chamada de NCM (Nomenclatura Comum do Mercosul) que identifica os produtos de importação/exportação; e o NCM para o glicerol bruto é o 1520.00.10. Segue a evolução do preço de exportação do glicerol bruto de 2016 a 2018 na Tabela 10.

Tabela 10 – Evolução do preço de exportação brasileira do glicerol bruto

Ano	Valor (10⁶ US\$)	Quilograma líquido (10⁶ kg)	Preço (US\$/kg)
2018	97,8	291,7	0,33
2017	66,3	244,3	0,27
2016	33,2	215	0,15

Fonte: COMEXSTAT (2019).

O custo utilizado para o glicerol bruto foi o valor de 0,33 US\$/kg, uma vez que o preço do glicerol para exportação está em aumento, além de ser o maior valor de exportação dos últimos três anos.

Para o preço de venda do hidrogênio (H₂), como produto da reforma do glicerol bruto em água supercrítica, utilizou-se também o COMEXSTAT (2019), em que o NCM para o hidrogênio é o 2804.10.00 e também foi observada a evolução dos preços nos últimos três anos, conforme se apresenta na Tabela 11.

Tabela 11 - Evolução do preço de exportação brasileira de hidrogênio (H₂)

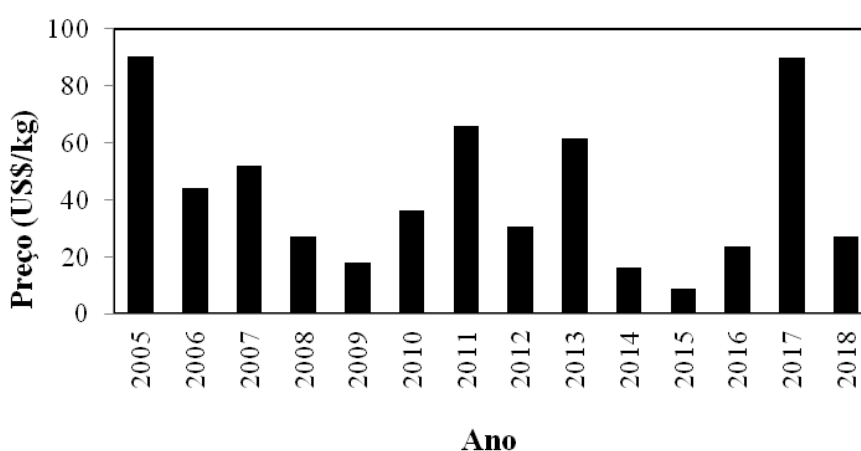
Ano	Valor (US\$)	Quilograma líquido (kg)	Preço (US\$/kg)
2018	46791	1724	27,14

2017	19241	214	89,91
2016	9492	403	23,55

Fonte: COMEXSTAT (2019).

Quando se comparam os três últimos anos, o valor do ano de 2017 é bastante superior (89,91 US\$/kg) aos outros anos, sendo necessária analisar a evolução do preço de hidrogênio. Assim, extraiu-se do COMEXSTAT (2019) os valores de exportação dos anos de 2005 até 2018 para se comparar os preços de exportação, ao longo dos anos, conforme apresentado na Figura 26.

Figura 26 - Evolução do preço de exportação brasileira de hidrogênio (H₂) - 2005 a 2018



Fonte: COMEXSTAT (2019).

A partir dos dados da evolução do preço de hidrogênio, foram-se somados todos os valores de preços pagos, ao longo dos anos (em dólares) e todo o valor líquido, ao longo dos anos (em kg) e feita uma média de preço, obtendo o valor de 32,13 US\$/kg, ou seja, um valor superior ao do ano de 2018. Por isso, por ser um valor menor que a média ao longo dos anos, foi escolhido como preço de venda inicial do hidrogênio, o valor de 27,14 US\$/kg.

Para o preço de venda do dióxido de carbono (CO₂), também como produto da reforma do glicerol bruto em água supercrítica, utilizou-se o COMEXSTAT (2019), em que o NCM para o CO₂ possui a nomenclatura 2811.21.00, sendo também observada a evolução dos preços nos últimos três anos, conforme apresentada na **Tabela 12**.

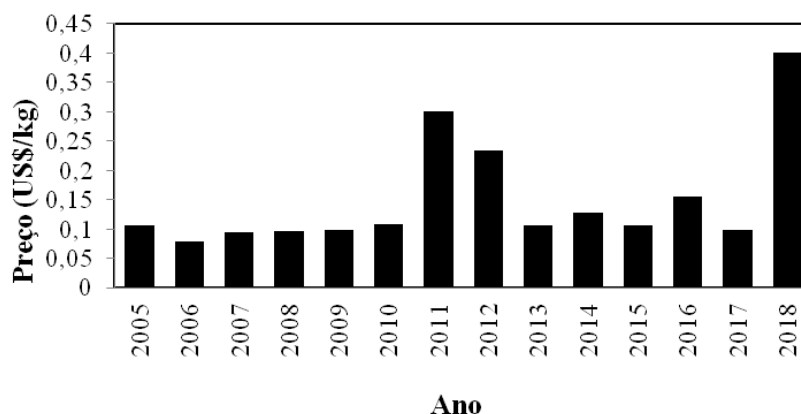
Tabela 12 - Evolução do preço de exportação brasileira de CO₂

Ano	Valor (10 ³ US\$)	Quilograma líquido (10 ³ kg)	Preço (US\$/kg)
2018	533,2	1331,8	0,40
2017	69,9	714,3	0,10
2016	12,8	82,6	0,15

Fonte: COMEXSTAT (2019).

Como o preço do CO₂ aumentou no ano de 2018, foi necessário analisar os preços ao longo de mais anos, por isso, extraiu-se os dados do COMEXSTAT (2019) de exportação do dióxido de carbono dos anos de 2005 até 2018 para comparar uma média de preço e fazer uma avaliação da evolução do valor pela quantidade, ao longo dos anos. Segue na Figura 27 a evolução do preço do CO₂ de exportação ao longo dos anos.

Figura 27 - Evolução do preço de exportação brasileira de CO₂ - 2005 a 2018



Fonte: COMEXSTAT (2019).

A partir dos dados da evolução do preço de dióxido de carbono foram somados os valores de preços pagos ao longo dos anos (em dólares) e os valores líquidos, aos longo dos anos (em kg) e feita uma média de preço, obtendo o valor de 0,15 US\$/kg, ou seja, um valor menor que o obtido no ano de 2018 (0,4 US\$/kg). Como o valor médio ao longo dos anos foi menor que o valor obtido em 2018, foi escolhido como preço de venda do CO₂ o valor de 0,15 US\$/kg.

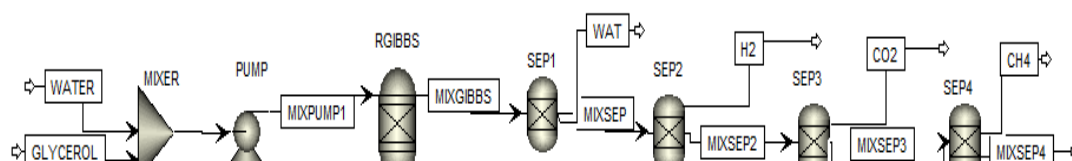
Os valores para o metano (CH₄) foram obtidos por meio dos dados de Dincer, Midilli e Kucuk (2014), com um valor, em base volumétrica de 0,1US\$/m³, assumindo que o gás natural é composto por 100% de metano.

Com os preços das materias-primas e com valores de venda dos principais produtos da reforma do glicerol bruto, em água supercrítica, analisou-se o fluxograma utilizado para a viabilidade econômica preliminar.

4.4.1 Fluxograma do processo para análise econômica inicial

O fluxograma do processo utilizado para a análise econômica inicial foi desenvolvido a partir do aparato experimental produzido por Ortiz *et al.* (2013) e Ortiz *et al.* (2015), e está disposto na Figura 12, do capítulo metodologia e agora como Figura 28.

Figura 28 – Fluxograma para análise econômica inicial



Fonte: O Autor (2019).

Logo após a saída do reator (RGIBBS), os produtos formados passam por 4 separadores, sendo precificados apenas os produtos de saída com maiores valores de vazão que são H_2 , CO_2 e CH_4 ., uma vez que CO e C_2H_6 que saem do MIXSEP4, apresentam uma vazão baixa quando comparada com as outras correntes de saída.

Com o fluxograma implementado, na Figura 12, para a análise econômica é necessária a definição de dois parâmetros fundamentais: os equipamentos e o material de construção dos mesmos.

4.4.2 Equipamentos e materiais de construção

Para a análise preliminar, os equipamentos utilizados no Aspen Economics para representar o misturador de água/glicerol bruto (MIXER) e dos separadores (MIXSEP, MIXSEP2, MIXSEP3 e MIXSEP3) foram os tanques verticais. O equipamento tanque vertical foi escolhido por ser uma representação genérica tanto para um misturador, quanto para os separadores. O material de construção do tanque vertical é o aço inoxidável 304.

Para a bomba em sistemas glicerol/ água supercrítica, os autores Byrd, Pant, Gupta (2008), Ortiz *et al.* (2013), Ortiz *et al.* (2015) e Reddy, Nanda e Kozinski (2016) utilizaram uma bomba de duplo pistão, Tapah, Santos e Leeke (2014) utilizaram uma bomba diafragma e Guo *et al.* (2012) e Pairojpiriyakul *et al.* (2014) utilizaram bombas de alta pressão e do tipo seringa, ou seja, bombas de deslocamento positivo. No Aspen Economics, as principais bombas de deslocamento positivo que se aplicam são as bombas diafragma, palhetas rotativas e pistão com motor, com os materiais de construção aço carbono, bronze e aço carbono, respectivamente, para os equipamentos (ASPENTECH, 2012). A escolha da melhor bomba a ser utilizada na análise preliminar foi feita pelo menor preço de custo do equipamento e custo de instalação.

No reator para o processo de glicerol bruto em água supercrítica nos trabalhos de Byrd, Pant, Gupta (2008) e Reddy, Nanda e Kozinski (2016) para se alcançar a temperatura para reforma foi utilizada uma fornalha térmica; nos trabalhos de Guo *et al.* (2012), Ortiz *et al.*

(2013), Ortiz *et al.* (2015) e Ortiz *et al.* (2016) foi utilizada uma fornalha elétrica desde o início do reator; van Bennekom *et al.* (2011) utilizaram trocadores de calor para aquecer a mistura e logo após uma fornalha para a reforma; Pairojpiriyakul *et al.* (2014) utilizaram um sistema de autoclave.

No Aspen Economics, o reator para o processo pode ser representado por fornos ou fornalhas, pois são usualmente cilíndricos (aquecedores verticais) ou retangulares (aquecedores tipo caixa) no seu formato, em que o fluido do processo escoar em tubos horizontais, nas fornalhas tipo caixa ou em tubos verticais, em fornalhas verticais (ASPENTECH, 2012). O equipamento que foi utilizado para representar o reator do processo foi o reformador tipo caixa sem catalisador.

Um fator importante para a reação de reforma é o material de construção do reator, pois deve ser um material que suporta altas pressões e temperaturas para reforma. Segue, na Tabela 13, os materiais dos reatores de autores que estudaram a reforma de glicerol, em água supercrítica, além da temperatura e pressão de operação das reações. O Inconel foi o material mais comumente utilizado pelos autores, sendo observado que para condições de mais alta temperatura (800 e 850°) o mesmo foi utilizado, observando que em condições mais críticas o Inconel é o material mais indicado. O Hasteloy foi usado em condições de temperatura de até 600°C, assim como o Incoloy até 650°C e o SS316 até 600°C. Em relação à pressão de operação, não é observado uma influência da mesma na escolha do material de construção do reator.

Tabela 13 – Material de construção, temperatura e pressão de operação dos reatores de reforma glicerol/água supercrítica de diferentes autores

Autores	Material de Construção do reator	Temperatura de operação	Pressão de operação
Byrd, Pant, Gupta (2008)	Inconel 600	700-800°C	241 bar
Onwudili e Williams (2010)	Hastelloy C	300-450 °C	8,5-31 MPa
van Bennekom et al (2011)	Incoloy 825	450-650°C	255-270 bar
Ortiz <i>et al.</i> (2013)	Inconel 625	750-850°C	240 bar
Guo <i>et al.</i> (2012)	Hasteloy C276	445-600°C	25 MPa
Tapah, Santos e Leeke (2014)	Hasteloy C276	400-550°C	170-270 bar
Pairojpiriyakul <i>et al.</i> (2014)	Inconel 625	450-575°C	250 bar
Ortiz <i>et al.</i> (2015)	Inconel 625	500-800°C	240 bar
Reddy, Nanda e Kozinski (2016)	Aço inoxidável – SS316	450-600 °C	23 -25 MPa

Fonte: O Autor (2019).

O Inconel foi o material mais comumente utilizado pelos autores, sendo observado que para condições de mais alta temperatura (800 e 850°) o mesmo foi utilizado, observando que em condições mais críticas o Inconel é o material mais indicado. O Hasteloy foi usado em condições de temperatura de até 600°C, assim como o Incoloy até 650°C e o SS316 até 600°C. Em relação à pressão de operação, não é observado uma influência da mesma na escolha do material de construção do reator.

4.4.3 Análise preliminar dos equipamentos e materiais de construção do processo

Para a simulação do processo e análise preliminar, foi adotado uma vazão de entrada de 20.000 kg/h da mistura água/glicerol bruto, onde a 10% (em base mássica) representa o glicerol bruto com 20% de metanol, e o restante sendo água, sendo aplicada a equação de Peng-Robinson.

4.4.3.1 Análise do tipo de bomba para o processo

Para escolha da melhor bomba a ser utilizada no processo, foi feita uma análise econômica em diferentes níveis de pressão com diferentes tipos de bomba. Além do estudo da utilização de bombas de deslocamento positivo, no projeto de plantas, foi estudado também o valor da utilização de bomba centrífuga para sistemas de altas pressões.

Seguem na Tabela 14 os custos, em dolar, com equipamento e instalação de diferentes tipos de bombas, em diferentes pressões de operação, além das cargas associadas para o equipamento e instalação.

Tabela 14 – Custos e carga de bombas e instalação em diferentes pressões de operação

Pressão de Operação	Tipo da Bomba	Custo do Equipamento (USD)	Custo de instalação (USD)	Carga do equipamento (lbs)	Carga da instalação (lbs)
25MPa	Diafragma	32000	78200	0	7699
	Rotativa	27500	73700	0	7699
	Pistão	129400	189200	16700	28790
	Centrífuga	834800	936600	47800	62234
35MPa	Diafragma	48900	133700	0	13227
	Rotativa	44400	129200	0	13227
	Pistão	163400	253600	22300	36845
	Centrífuga	1865300	1977000	109000	124448
45MPa	Diafragma	73800	164500	0	14075
	Rotativa	69300	160000	0	14075
	Pistão	203000	299000	27900	43293
	Centrífuga	-	-	-	-

Fonte: O Autor (2019).

Para sistemas em alta pressão, como no sistema em condições supercríticas, observa-se que os custos tanto do equipamento, quanto da instalação do equipamento crescem com o aumento da pressão de operação do sistema.

Em relação ao tipo de bomba, a bomba centrífuga foi a que apresentou maior valor unitário e maior valor de instalação, além de apresentar os maiores valores de carga do equipamento e de carga instalada, demonstrando que para a fabricação de uma bomba centrífuga com essa capacidade de operação, o custo do equipamento e de instalação é elevado. Na pressão de 45 MPa, não foi possível obter dados da bomba utilizando o Aspen Economics, confirmando o que Stewart (2019) afirma que para pressões elevadas as bombas centrífugas precisam ter configurações específicas, como a em série, por exemplo, além de ter melhor operação em pressão baixas ou moderadas.

As bombas de deslocamento positivo, diafragma, palhetas rotativas e pistão com motor, apresentaram menores valores que a bomba centrífuga, confirmando o que afirma Basu (2019) sobre as bombas de deslocamento que possuem um custo operacional baixo, demonstrando que para o tipo de planta em condições supercríticas, é recomendável a utilização desse tipo de bomba.

Sobre os custos das bombas, a pistão com motor, dentre as bombas de deslocamento, foi a que apresentou o maior custo de equipamento e de instalação devido à utilização de um

motor elétrico acoplado, externo, de acionamento. É a única dos três tipos de bomba a apresentar uma carga associada ao equipamento, além de apresentar a maior carga instalada, tornando-se, assim, inviável sua utilização para a análise de viabilidade devido ao custo elevado.

O custo para a bomba diafragma operar em uma pressão de até 25 MPa com uma vazão de 20000 kg/h da mistura água/glicerol bruto foi de 110,2 mil dólares, enquanto que o custo para a bomba de paletas rotativas foi de 101,2 mil dólares, uma diferença de custo de 9 mil dólares, ou seja, uma diferença baixa, quando comparada a um projeto industrial.

É possível perceber, com a análise da Tabela 14, que custos associados à instalação são superiores aos custos associados aos equipamentos em si, pois para a bomba diafragma, a 25 MPa, o custo de instalação é aproximadamente 70% do valor do custo total, enquanto que na bomba rotativa esse valor representa 72% do custo total. O custo com a instalação está associado a outras variáveis, como instrumentação, utilidades, elétrica associada, tubulação e horas trabalhadas da equipe, por isso o custo de instalação ser maior, como afirma também Peters, Timmerhaus e West (2004).

Stewart (2019) afirma que as bombas diafragmas são capazes de bombear fluidos viscosos, erosivos, corrosivos ou conter grandes quantidades de sólidos em suspensão, apresentar uma fácil manutenção e conseguir funcionar periodicamente sem qualquer fluido. Entretanto, necessita frequentemente de manutenção, pois o diafragma tende a fatigar com o tempo e apresentar capacidade limitada de vazão.

Sobre as bombas rotativas, Stewart (2019) comenta que fornecem uma pressão de descarga uniforme, funcionando bem com fluidos de baixa viscosidade, além de ser bombas mais baratas. No entanto para Basu (2019) são adequadas para fluido limpos (sem sólido em suspensão), além de apresentarem limitação com vazamento e vedação, perda de pressão com aumento da faixa de vazão, ter alto desgaste das palhetas e não poder operar sem fluido.

Ou seja, ambas as bombas apresentam prós e contras e podem ser aplicadas aos sistemas de altas pressões, por isso, a escolha da bomba a ser utilizada no processo foi feita pela variável custo, logo se analisou com mais detalhes duas condições de pressão, a 35 e 45 MPa, e os custos do equipamento e de instalação associados as duas bombas.

Na Tabela 14, observa-se que o custo total da bomba diafragma foi de 182,6 mil dólares e que a da bomba rotativa foi de 173,6 mil dólares, mantendo a diferença de 9 mil dólares. Entretanto a instalação aumentou, em porcentagem, quando comparada com o sistema operando a 25 MPa. O custo com a instalação para a difragmna representou 73% do custo total

e para a rotativa 74% do custo total, demonstrando que com esse aumento de pressão, a instalação da mesma se tornou mais cara.

É observado na Tabela 14 que o custo total para a bomba diafragma a 45 MPa é maior que a bomba rotativa, com o valor de 238,3 mil e 229,3 mil dólares, respectivamente, mantendo a diferença de custo de 9 mil dólares cada. Observa-se, a partir dos dados a 45 MPa, que a porcentagem relacionada com o custo de instalação diminui para ambas as bombas, representando o valor de 69% do custo total de ambas as bombas, demonstrando que, com o aumento da pressão de operação da bomba, o custo com o equipamento também aumentou em porcentagem.

Pode-se afirmar que a bomba de palhetas rotativas apresentou o menor custo de todas as bombas estudadas e apresenta uma diferença de 9 mil dólares no custo total (instalação e equipamento), quando comparada à bomba diafragma. Entretanto, a bomba escolhida para o estudo de viabilidade da planta foi a diafragma, pois de acordo com Seider et al (2016), as bombas rotativas são melhores aplicadas em sistemas de baixa viscosidade e, conforme Basu (2019), as palhetas das bombas rotativas são mais suscetíveis à erosão, além de apresentarem uma diferença pequena para o projeto.

Foi tentado utilizar bombas do tipo engrenagem, na simulação do projeto da planta, entretanto não foi possível obter dados devido a altas pressões requeridas, conseguindo afirmar que bombas do tipo engrenagem não são utilizadas no projeto de plantas de sistemas supercríticos.

4.4.3.2 Análise do material de construção do reformador/reator do processo

O material mais comumente utilizado para reformadores/reactores na reforma de glicerol em água supercrítica, é o Inconel (BYRD, PANT, GUPTA, 2008; ORTIZ et al. 2013; PAIROJPIRIYAKUL *et al.*, 2014; ORTIZ et al. 2015; ORTIZ et al, 2016), que é classificado como uma superliga à base de níquel, 30 a 75%, com cromo, 14 a 17%, e ferro, 6 a 10%, todos em base mássica, com alta resistência à corrosão, ao calor em altas temperaturas e apresenta excelentes propriedades mecânicas (ELTTAYEF, ABASS, ABD AL-LATIF, 2019; MORINAGA, 2019).

As ligas Hastelloy C e Incoloy 825 também foram encontradas como materiais de construção de reatores (ONWUDILI, WILLIAMS, 2010; VAN BENNEKOM et al, 2011; TAPAH, SANTOS, LEEKE, 2014) e são classificadas também como superligas de níquel com excelentes propriedades mecânicas e anti-corrosivas, em que a Hastelloy C apresenta uma

composição de níquel, mínimo de 56%, molibdênio, 12,5 a 14,5%, e cromo, 20 a 22,5%, todos em base mássica, e a Incoloy 825 apresenta uma composição de níquel, 38 a 46%, ferro, mínimo 22%, cromo, 19,5 a 23,5%, molibdênio ,2,5 a 3,5% e cobre 1,5 a 3%, todos em base mássica (FARINA, 2011; CHAI *et al*, 2019; NEIKOV, NABOYCHENKO, MURASHOVA, 2019; REALUM, 2019).

Outro material encontrado na construção de reatores de reforma de glicerol, em água supercrítica, foi o aço inoxidável 316 (REDDY, NANDA E KOZINSKI, 2016) que é uma superliga de aço austenítica, com composição de cromo, 16 a 28%, níquel, 10 a 14%, e molibdênio (2 a 3%, em base mássica, apresentando excelente resistência à corrosão e excelente ductilidade (CARBÓ, 2008).

O material de construção base do reformador do tipo caixa, que é o equipamento escolhido para representar o reator do processo no Aspen Economics, é o aço-carbono. Entretanto, não foi possível obter dados para tal material, por isso foi substituído o material de construção do reformador pelos materiais Inconel, Hastelloy C, Incoloy 825 e SS316, analisado o custo com equipamento e instalação em diferentes condições de temperatura.

Segue, na Tabela 15, o custo do equipamento (reformador) e da sua instalação, em dólares, assim como a carga do equipamento e da sua instalação, em libras, com diferentes materiais de construção e em diferentes temperaturas (400, 500 e 600°C) e pressão de operação de 25 MPa.

Tabela 15 - Custos e carga de reformadores e de sua instalação em diferentes temperaturas de operação com diferentes materiais de construção

Temperatura de Operação	Material de construção	Custo do Equipamento (USD)	Custo de instalação (USD)	Carga do equipamento (lbs)	Carga da instalação (lbs)
400°C	Inconel	9315400	9617000	613700	646840
	Hastelloy C	14927700	15258100	675700	708979
	Incoloy 825	14750400	15052000	617800	650940
	SS316	5310900	5568600	656700	690145
500°C	Inconel	18421000	18738500	1066400	1102451
	Hastelloy C	17199300	17539100	771600	807558
	Incoloy 825	16886600	17204200	702100	738158
	SS316	6152900	6420000	753200	789331
600°C	Inconel	42673000	42738000	-	-
	Hastelloy C	24083800	24440600	1015100	1053582
	Incoloy 825	-	-	-	-
	SS316	7671600	7946400	917000	955393

Fonte: O Autor (2019).

É observado, a partir dos dados da Tabela 15, que com o aumento da temperatura desejada para a reforma, mais custo referente ao equipamento e à instalação são necessários para todos os diferentes materiais, além da carga do equipamento e de instalação que também aumenta quando se aumenta a temperatura de operação. Tanto o custo do equipamento, quanto o custo de instalação apresentam, relativamente, a mesma porcentagem em relação ao custo total.

Quando foi simulado o custo do reformador para 600°C, no Aspen Economics, não foi possível obter nem os dados de custo do equipamento/instalação, nem quanto de carga do material Incoloy 825, uma vez que para altas temperaturas, no simulador, esse material não suportaria tais condições. Para o Inconel, foi possível obter os custos tanto de equipamento quanto de instalação; entretanto, a carga do equipamento e de instalação não foram obtidas devido à limitação do material, pelo simulador, que não seria adequado para a condição de alta temperatura (600°C).

O Hastelloy C e o Incoloy apresentam preços de equipamento e de custo próximos, a 400°C o custo do reformador feito de Hastelloy C é de 14,9 milhões de dólares enquanto que de Incoloy 825 é de 14,7 milhões e o custo da sua instalação foi de 15,2 e 15 milhões, respectivamente, dos mesmos materiais.

Quando à evolução do custo do reformador com Inconel, a 400°C, ele tem menor custo tanto de equipamento quanto de instalação, que o Hastelloy e o Incoloy. Entretanto, a 500°C, ele apresenta o maior entre os custos, 18,4 e 18,7 milhões de equipamento e de instalação respectivamente, em frente a 17,1 e 17,5 milhões, com o equipamento e instalação, do Hastelloy C e 16,8 e 17,2 milhões, com equipamento e instalação, do Incoloy 825.

A 600°C, é onde o reformador com Inconel apresenta seu maior valor de equipamento e custo, com valor de 42,6 e 42,7 milhões, representando uma diferença de 18,6 e 18,3 milhões, de equipamento e instalação, quando comparado com o Hastelloy C.

O reformador de aço inoxidável, SS316, é o que apresenta menor custo de instalação entre os quatro materiais analisados, confirmando as características do material, uma liga de aço inoxidável, com composição de elementos mais baratos e em menor quantidade que as superligas de níquel. Com o aumento da temperatura de operação, os custos do equipamento e da instalação ficaram mais caros, saindo de 5,3 milhões de custo do equipamento a 400°C para 7,7 milhões a 600°C, junto com os 5,6 para 7,9 milhões da instalação de 400 para 600°C.

De acordo com Callister Junior e Retwisch (2012), o módulo de elasticidade dos metais reduzem com o aumento da temperatura, por isso que ao aumentar a temperatura do projeto, o

mesmo ficou mais caro, devido a um possível aumento de material a ser usado para confecção do reformador.

A partir dos dados obtidos, escolheu-se os materiais Hastelloy C, por ser a superliga de níquel que melhor se adequou ao sistema estudado e o SS316 por apresentar o menor custo total e feita uma análise econômica preliminar do processo em geral em diferentes condições de operação.

4.4.4 Análise econômica e viabilidade preliminar do processo

Para a análise econômica e viabilidade preliminar do processo, tanto o misturador quanto os tanques de separação foram padronizados como tanques verticais com o material de construção aço inoxidável austenítico 304. A bomba utilizada foi a do tipo diafragma com o material de construção de aço carbono e o reator foi do tipo reformador do tipo caixa sem catalisador, utilizando dois tipos diferentes de materiais o Hastelloy C (superliga de níquel) e o aço inoxidável 316.

4.4.4.1 Análise econômica do processo com diferentes temperaturas e distintos materiais de construção do reator construído

A viabilidade econômica foi analisada a partir dos dados de entrada apresentados na Tabela 16 em diferentes temperaturas de operação, 400 a 600°C, com dois diferentes tipos de materiais de construção dos reatores. A partir dos dados de saída, foi possível avaliar os parâmetros econômicos de viabilidade preliminar do processo.

Tabela 16 - Dados de entrada no simulador para viabilidade econômica preliminar – variação de temperatura

<i>Condições operacionais</i>	
Vazão de entrada, kg/h	20000
Temperatura, °C	400-600
Pressão, MPa	25
<i>Composição de alimentação</i>	
Glicerol, % mássica	8
Metanol, % mássica	2
Água, % mássica	90
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson
<i>Preços das correntes</i>	
Água, USD/ton	0,064
Glicerol, USD/kg	0,33
H ₂ , USD/kg	27,14
CH ₄ , USD/m ³	0,1
CO ₂ , USD/kg	0,4

Fonte: O Autor (2019).

Com os dados de saída do simulador foram avaliadas as vazões e o preço correspondente às correntes de saída de hidrogênio, metano e dióxido de carbono em diferentes temperaturas de operação, observando-se a influência sobre a temperatura como está disposto na Tabela 17.

Tabela 17 – Vazões e preços das correntes de saída na análise econômica preliminar – variação de temperatura

		<i>temperatura</i>		
		Temperatura (°C)		
		400	500	600
Corrente	Unidade	<i>Vazões da corrente de saída</i>		
H ₂	kg/h	8,72	38,99	97,44
CH ₄	m ³ /h	9,18	9,55	8,49
CO ₂	kg/h	1139,92	1300,09	1595,94
		<i>Preços das correntes de saída</i>		
H ₂	USD/h	236,56	1058,10	2644,10
CH ₄	USD/h	0,92	0,95	0,85
CO ₂	USD/h	170,96	194,98	239,35

Fonte: O Autor (2019).

É observado que ao aumentar a temperatura a vazão mássica de hidrogênio aumenta de 8,72 kg/h para 97,44 kg/h; consequentemente, aumentando o valor associado à corrente de saída, passando de 237 dólares por hora para 2644 dólares por hora. Existe um aumento, também, na produção de CO₂ com o aumento da temperatura, passando de 1140 para 1569 kg/h, levando a um aumento de ganho, no valor associado à corrente, de aproximadamente, 70 dólares

por hora. O metano não apresenta um aumento considerável de vazão, sendo influenciado no custo unitário das suas correntes de saída.

Com os valores das correntes de saída, é necessário perceber a influência do custo de utilidades no processo. Dessa forma, são apresentadas na Tabela 18 as utilidades com a variação de temperatura de operação do processo.

Tabela 18 – Custos com utilidade – variação de temperatura

Equipamento	Utilidade	Unidade	Temperatura (°C)		
			400	500	600
Bomba	Eletricidade	USD/h	18,51	18,51	18,51
Reformador	Combustível	USD/h	397,34	469,29	531,77

Fonte: O Autor (2019).

O custo com eletricidade se mantém constante, com o valor de 18,51 dólares por hora, sendo o parâmetro influenciado exclusivamente pela operação da bomba que mantém a pressão constante, 25 MPa, antes da mudança de temperatura. Com o aumento da temperatura, os custos com combustível foram elevados saindo de 397,44 para 531,77 dólares por hora, como se observa na Tabela 18.

A partir dos dados de saída, foi possível obter o custo total do projeto, custo total de operação, custo com material-prima, custo com utilidades, venda de produtos e período de retorno, além de serem analisados os parâmetros econômicos de IRR, MIRR, NRR, ARR e índice de rentabilidade do projeto por tipo de material do reator.

4.4.4.1.1 Material Hastelloy C

Com as correntes de saída do processo e a sua precificação, foram analisadas variáveis econômicas do processo, alternando a temperatura de operação de 400°C, 500°C e 600°C, utilizando, como equipamentos do processo, o misturador e os separadores como tanques verticais de aço inoxidável 304, bomba do tipo diafragma de aço carbono e o reator do tipo reformador do tipo caixa sem catalisador, com material de construção Hastelloy C.

A Tabela 19 apresenta os valores de custo capital total do projeto, com a operação, com matéria prima, com utilidades e com vendas de produtos, além de apresentar o período de retorno do investimento, e as variáveis IRR, MIRR, NSS, ARR e o índice de rentabilidade para temperaturas de operação e reformador feito de Hastelloy C.

Tabela 19 – Análise econômica da variação da temperatura do processo com reator construído com o material Hastelloy C

	Unidade	Temperatura		
		400°C	500°C	600°C
Custo capital total	10 ⁶ USD	24,6	27,7	37,2
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	5,9	6,7	7,5
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	0,6	0,6	0,6
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	3,6	4,2	4,8
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	3,5	10,9	25,2
Período de retorno	anos	0	0	5,4
IRR	%	0	0	35,9
MIRR	%	7,3	17,5	22,1
NRR	%	-65,1	-16,6	21,2
ARR	%	-48,2	-5,9	34,5
Índice de rentabilidade		0,32	0,81	1,19

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados de avaliação econômica da Tabela 19, observa-se que ao aumentar a temperatura de operação de 400°C para 600°C, aumenta-se o custo capital total, de 24,6 milhões de dólares para 37,2 milhões de dólares, também o custo total de operação, de 6 milhões para 7,6 milhões por ano, além dos custos com utilidade, uma vez que ao aumentar a temperatura de operação, o investimento em utilidades deve ser também aumentado, saindo de 3,6 milhões para 4,8 milhões de dólares por ano. O custo com matéria-prima é o mesmo, uma vez que as entradas são as mesmas nas diferentes temperaturas.

A venda total de produtos observada na Tabela 19 é o que mais teve impacto, influenciando nos índices de viabilidade econômica do processo, saindo de 3,5 milhões de dólares para 25 milhões de dólares por ano, sendo amplamente influenciado por uma maior produção de hidrogênio quando se aumenta a temperatura. O período de retorno, ou seja, o tempo que a planta começa a ter lucro (ASPENTECH, 2012) para as de temperaturas de 400° e 500°C foram nulos, uma vez que o período econômico de vida para o projeto foi de 10 anos e é o valor de tempo que um projeto de indústria deve ter para dar início aos lucros (PETERS; TIMMERHAUS; WEST, 2004, ASPENTECH, 2012).

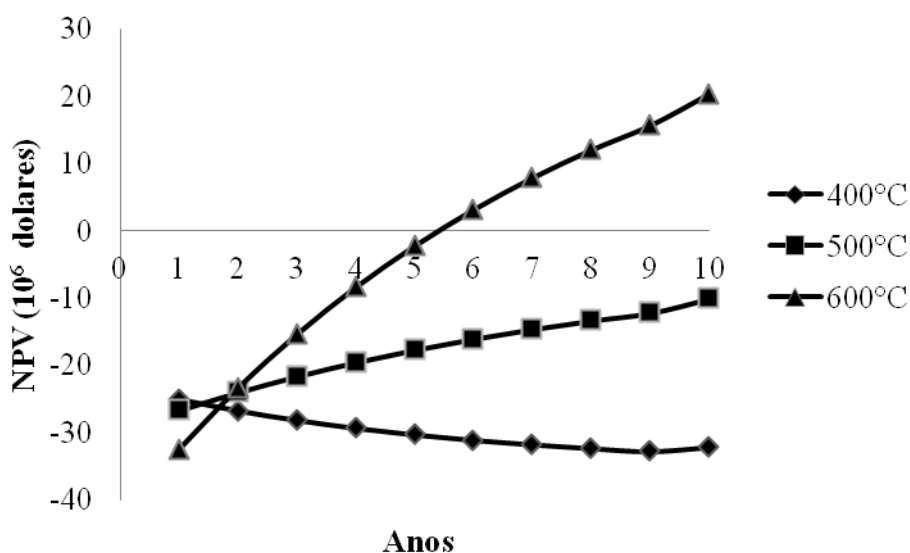
O IRR para as temperaturas de 400 e 500°C, na Tabela 19, foi de valores nulos, ou seja, não existe uma taxa em que os custos se igualam aos lucros, isto é, para essas condições o projeto não é viável, além de apresentar o índice de rentabilidade menor que um, uma vez que um projeto só pode ser viável quando esses dois parâmetros IRR e índice de rentabilidade, no mínimo, estiverem de acordo (AL-MALAH, 2017). O NRR e ARR também foram negativos

nas duas temperaturas, ainda que o MIRR tenha sido o único parâmetro a obter valores positivos nas temperaturas de 400 e 500°C.

A temperatura de 600°C com material Hastelloy C é a única condição em que o projeto preliminar é viável, apresentando um período de retorno de investimento em 5,4 anos, e os índices de IRR, MIRR e NRR positivos, um ARR de 34,58%, ou seja, a cada dólar investido, haverá um retorno de 34,58% a mais do que investido (ARNOLD, 2007), além do índice de rentabilidade maior que 1.

Segue, na Figura 29, o valor presente líquido (NPV) do processo, com o reformador de Hastelloy C, em diferentes temperaturas.

Figura 29 – NPV em diferentes temperaturas com Hastelloy C



Fonte: O Autor (2019).

O valor do NPV é caracterizado pelo valor de todo o lucro líquido descontado de um período (ASPENTECH, 2012) que, pela Figura 29, são em anos. Como já observado, nas temperaturas de 400 e 500°C, todos os valores de NPV são negativos. Ao observar o perfil de 400°C, o processo tende, ao longo dos anos, a valores ainda mais negativos; em 500°C, o processo apresenta valores crescentes de NPV. Entretanto, depois de 10 anos, o NPV ainda continua com valor negativo. Na temperatura de 600°C a planta, depois de 6 anos, apresenta um lucro líquido positivo, revelando no décimo ano um NPV positivo de 20,6 milhões de dólares.

Dessa forma, para um reformador com o material de construção Hastelloy C, em diferentes temperaturas de operação, a temperatura de 600°C é a que apresenta melhor condição

de operação uma vez que os índices de viabilidade financeira são positivos nessa dada temperatura.

4.4.4.1.2 Material SS 316

Similarmente com o que foi feito com o material Hastelloy C, foi modificado o material de construção do reformador para a superliga de aço inoxidável austenítico SS316 e apresentados, na Tabela 20, os valores de custo capital total do projeto, operação, matéria-prima, utilidades e vendas, além do período de retorno do investimento, e as variáveis IRR, MIRR, NSS, ARR e o índice de rentabilidade para diferentes temperaturas de operação.

Tabela 20 - Análise econômica da variação da temperatura do processo com reator construído com o material SS316

	Unidade	Temperatura		
		400°C	500°C	600°C
Custo capital total	10 ⁶ USD	11,3	12,5	14,6
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	5,6	6,3	7,7
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	0,6	0,6	0,6
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	3,6	4,2	4,8
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	3,5	10,9	25,2
Período de retorno	anos	0	7,8	2,3
IRR	%	0	25,7	98,1
MIRR	%	10,8	20,5	25,0
NRR	%	-53,3	5,7	52,0
ARR	%	-62,1	23,2	134,2
Índice de rentabilidade		0,45	1,04	1,51

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados da análise econômica da Tabela 20, observa-se que ao aumentar a temperatura de operação de 400°C para 600°C, eleva-se o custo capital total, de 11,3 milhões de dólares para 14,2 milhões de dólares, um aumento de 2,9 milhões no projeto. Para o custo total de operação foi percebido um aumento de 5,6 milhões para 7,0 milhões por ano, além do aumento de custos com utilidade, também aumentado, saindo de 3,6 milhões para 4,8 milhões de dólares por ano.

Quando comparado aos valores obtidos com os diferentes materiais de construção Hastelloy C e SS 316, o custo capital total é o que mais impacta nos valores econômicos, chegando a uma diferença de até 22,6 milhões no custo do projeto (37,2 milhões a 600°C com a liga de níquel e 14,6 milhões a 600°C com a liga de aço inoxidável), mostrando que a

implantação de equipamento, como um reformador, com liga de níquel como material de construção é muito oneroso para o projeto.

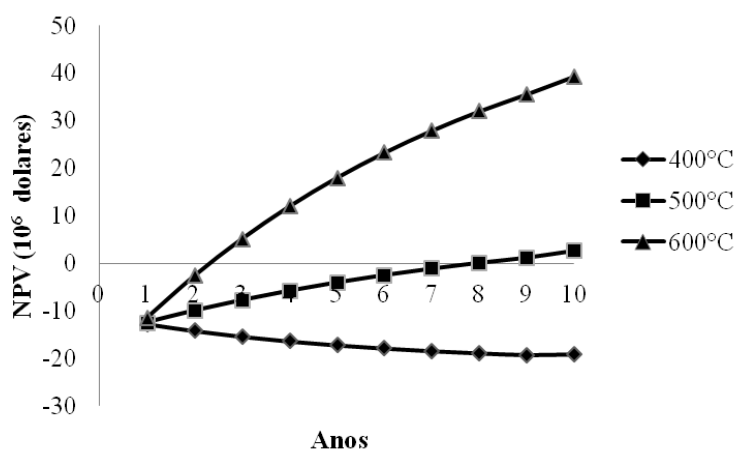
Em relação aos índices econômicos do projeto para a temperatura de 400°C apresentado na Tabela 20, o tempo de retorno foi nulo, ou seja, na vida econômica do projeto de 10 anos não foi obtido nenhum lucro líquido, apenas gastos. Além de apresentar IRR nulo, um baixo valor de MIRR, NRR e AAR negativos e um índice de retorno menor que 1, isto é, para a temperatura de 400°C e com o material mais barato, não é viável o projeto de reforma com reformador de aço inoxidável 316.

Com as temperaturas de operação de 500 e 600°C, pelos dados da Tabela 20, existe uma diminuição do período de retorno, com o aumento da temperatura, sendo influenciado pelo aumento da formação de hidrogênio que, ao ter maior produção e venda, diminui o tempo de retorno do investimento saindo de 7,9 para 2,3 anos, reduzindo em quase 6 anos o período de retorno do investimento. O NRR apresentou um aumento significativo de 5,7 para 52% que é também um índice de rentabilidade do projeto, que analisa o lucro líquido pelos valores de custos (ASPENTECH, 2012).

O índice de rentabilidade também aumentou com o aumento da temperatura, saindo do índice de 1,04, bem próximo do valor 1, que indica o “*break-even point*”, para 1,51. Podendo-se afirmar que para 600°C a operação é rentável, mas quando se opera em 500°C também se consegue ter um projeto viável utilizando um reformador de SS 316.

Segue, na Figura 30, o valor presente líquido (NPV) do processo com o reformador de SS316, em diferentes temperaturas. A partir da Figura 30, é possível observar que, com a temperatura de 400°C, não foi possível obter nenhum valor de lucro líquido positivo, ou seja, a essa temperatura o processo não é viável. Em 500°C, no oitavo ano, o NPV se torna positivo, chegando ao décimo ano com o valor de 2,7 milhões de dólares, um valor inferior ao processo com a temperatura de operação em 600°C, que já a partir do terceiro ano apresenta lucro líquido positivo e ao final do décimo ano apresenta um valor de 39,3 milhões de dólares.

Figura 30 - NPV em diferentes temperaturas com SS316



Fonte: O Autor (2019).

Em suma, para um reformador com o material de construção SS 316 em diferentes temperaturas de operação, as temperaturas de 500°C e 600°C apresentam viabilidades no processo. Entretanto, a que apresenta maior lucro é com a temperatura de 600°C uma vez que os índices de viabilidade financeira são melhores para tal temperatura.

4.4.4.2 Análise econômica do processo com diferentes pressões e distintos materiais de construção do reator

Para avaliar o processo de reforma, em distintas condições de operação foram analisadas diferentes pressões do sistema (25, 35 e 45 MPa), a partir dos dados de entrada apresentados na Tabela 21, com dois diferentes tipos de materiais de construção dos reatores. A partir dos dados de saída, avaliaram-se os parâmetros econômicos de viabilidade preliminar do processo.

Tabela 21- Dados de entrada no simulador para viabilidade econômica preliminar com variação de pressão

<i>Condições operacionais</i>	
Vazão de entrada, kg/h	20000
Temperatura, °C	600
Pressão, MPa	25-45
Composição de alimentação	
Glicerol, % mássica	8
Metanol, % mássica	2
Água, % mássica	90
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson
<i>Preços das correntes</i>	
Água, USD/ton	0,064
Glicerol, USD/kg	0,33
H ₂ , USD/kg	27,14
CH ₄ , USD/m ³	0,1
CO ₂ , USD/kg	0,4

Fonte: O Autor (2019).

Com os dados de saída do simulador, foram avaliadas as vazões e o preço correspondentes das correntes de saída de hidrogênio, metano e dióxido de carbono, em diferentes pressões e observada a influência da pressão em diferentes condições de operação nas vazões de saída como está disposto na Tabela 22.

Tabela 22 - Vazões e preços das correntes de saída na análise econômica preliminar – variação de temperatura

		Pressão (MPa)		
		25	35	45
Corrente	Unidade	<i>Vazões da corrente de saída</i>		
H ₂	kg/h	97,44	74,60	58,87
CH ₄	m ³ /h	8,49	6,89	5,87
CO ₂	kg/h	1595,94	1477,16	1395,04
		<i>Preços das correntes de saída</i>		
H ₂	USD/h	2644,10	2024,28	1597,35
CH ₄	USD/h	0,85	0,69	0,59
CO ₂	USD/h	239,35	221,54	209,22

Fonte: O Autor (2019).

É observado que ao aumentar a pressão de operação, de acordo com a Tabela 22, a vazão mássica de hidrogênio diminui de 97,44,72 kg/h para 58,87 kg/h, diminuindo o valor associado à corrente de saída, passando de 2644 dólares por hora para 1597,35 dólares por hora. Existiu uma redução na produção de CO₂ e de CH₄ com o aumento da pressão, passando de 1595,94 para 1395,04 kg/h de dióxido de carbono e de 8,49 m³/h para 5,87 m³/h de metano,

diminuindo o valor associado à corrente de saída dos produtos e por consequência ao preço de saída.

Sobre os preços das correntes de saída, a corrente de hidrogênio é a que teve maior redução, passando de 2664 para 1597 dólares por horas, seguindo da corrente de CO₂ de 239 para 209 dólares por hora, por último a de metano de 0,85 para 0,59 dólares por hora.

Foram estudados os custos de utilidade com a variação da pressão de operação mantendo-se a temperatura constante (600°C), sendo apresentado as utilidades com a variação da pressão de operação do processo na Tabela 23.

Tabela 23 - Custos com utilidade – variação da pressão

Equipamento	Utilidade	Unidade	Pressão (MPa)		
			25	35	45
Bomba	Eletricidade	USD/h	18,5	24,3	30,1
Reformador	Combustível	USD/h	531,7	510,6	491,4

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados da Tabela 23, é possível observar que com o aumento da pressão a eletricidade aumenta, sendo influenciada pelo maior trabalho da bomba para alcançar maiores níveis de pressão, mas o gasto com combustível foi reduzido.

Dessa forma, foi possível obter o custo capital total, custo total de operação, custo com materia-prima, custo com utilidades, venda de produtos e período de retorno, além de serem analisados os parâmetros econômicos de IRR, MIRR, NRR, ARR, índice de rentabilidade e o valor presente líquido do projeto por tipo de material de construção do reformador variando a pressão de operação.

4.4.4.2.1 Material Hastelloy C

A partir dos dados de saída do simulador e com as correntes de saída do processo e a seu respectivo preço, foram analisadas variáveis econômicas do processo, variando a pressão de operação em 25MPa, 35 MPa e 45MPa, utilizando o mesmo fluxograma apresentado na Figura 11.

Os equipamentos utilizados foram misturador e separadores como tanques verticais de aço inoxidável 304, bomba do tipo diafragma de aço carbono e o reator do tipo reformador do tipo caixa sem catalisador com material de construção Hastelloy C.

A Tabela 24 apresenta as principais variáveis econômicas para diferentes pressões de operação e reformador construído com o material Hastelloy C.

Tabela 24 - Análise econômica da variação da pressão do processo com reator construído com o material Hastelloy C

	Unidade	Pressão		
		25 MPa	35 MPa	45 MPa
Custo capital total	10 ⁶ USD	37,2	45,5	54,8
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	7,5	7,6	7,7
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	0,6	0,6	0,6
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	4,8	4,6	4,5
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	25,2	19,6	15,8
Período de retorno	anos	5,4	0	0
IRR	%	35,9	0	0
MIRR	%	22,1	19,4628	16,7
NRR	%	21,2	-2,39907	-21,5
ARR	%	34,58	7,4516	-7,2
Índice de rentabilidade		1,19	0,95	0,76

Fonte: O Autor (2019).

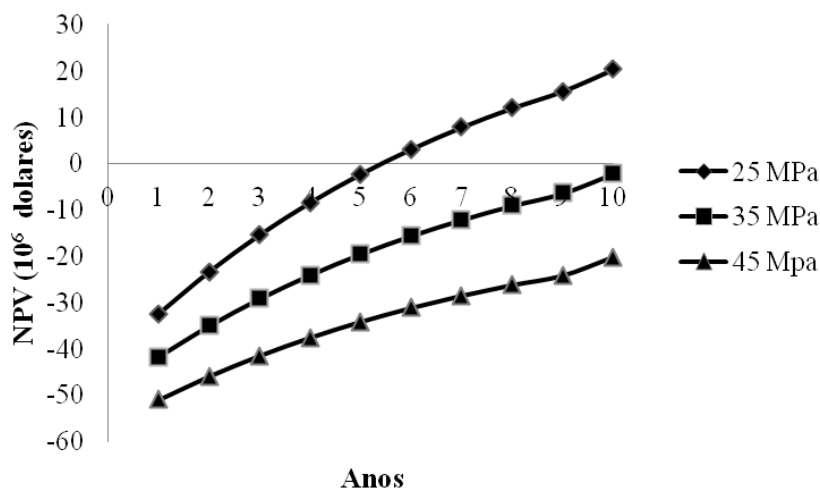
Com os dados da Tabela 24, observa-se que ao aumentar a pressão de operação de 25 MPa para 45 MPa, aumenta-se o custo capital total do projeto, de 37,2 milhões de dólares para 54,8 milhões de dólares, além do aumento do custo total de operação de 7,57 milhões para 7,73 milhões por ano. Os custos com matéria-prima foram constantes, ao longo da variação de pressão.

Os custos com utilidades foram reduzidos, saindo de 4,8 milhões para 4,5 milhões por ano, mesmo precisando de mais eletricidade para bomba alcançar um maior nível de pressão, o custo com combustível para aquecimento do reformador foi reduzido, mostrando que a alta pressão fornecida pela bomba facilitou a mistura água-glicerol alcançar a temperatura de reforma de 600°C.

Quanto a venda total de produtos, foi reduzido seu valor quando se aumenta a pressão, saindo de 25,3 milhões de dólares para 15,8 milhões de dólares por ano, sendo influenciado, pela redução da produção de hidrogênio e dióxido de carbono. O período de retorno para as pressões de 35 e 45 MPa foi nulo, ou seja, com essas pressões de operação o processo não é viável, sendo confirmada pela taxa de IRR com valor nulo, com NRR e ARR negativos e com o índice de rentabilidade menor que 1. O MIRR é um parâmetro que deve ser analisado junto com o IRR, ou seja, como o MIRR é maior que o IRR (que é nulo) o processo não é viável (ALMALAH, 2017).

Segue, na Figura 31, o valor presente líquido (NPV) do processo com o reformador de Hastelloy C, em diferentes pressões.

Figura 31 - NPV em diferentes pressões com Hastelloy C



Fonte: O Autor (2019).

A pressão de 25 MPa é a única condição que apresenta uma NPV positivo depois do sexto ano. A 35 MPa se aproxima do décimo ano, mas, mesmo assim, não é positivo, confirmando o índice de rentabilidade de 0,95, ou seja, bem próximo de 1 (*break-even point*). A condição de 45 MPa possui lucro líquido ainda mais negativo, afirmando que mesmo com aumento da pressão de operação do sistema, o processo não se torna viável.

Desta forma, pode-se afirmar que para o reformador feito com o material Hastelloy C, em diferentes pressões, a pressão menor de 25 MPa é a que torna o processo viável.

4.4.4.2.2 Material SS 316

Da mesma forma que foi feita uma análise com o a liga de níquel, fez-se com a liga de aço inoxidável austenítica 316, modificando apenas o material de construção do reformador, apresentando na Tabela 25 os valores de custo capital total, operação, matéria prima, utilidades e vendas, período de retorno do investimento e as variáveis IRR, MIRR, NRR, ARR e o índice de rentabilidade para diferentes pressões de operação, a partir dos dados de correntes de saída.

Tabela 25 - Análise econômica da variação da pressão do processo com reator construído com o material SS316

	Unidade	Pressão		
		25 MPa	35 MPa	45 MPa
Custo capital total	10 ⁶ USD	14,6	17,1	19,8
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	7,0	6,9	6,9
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	0,6	0,6	0,6
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	4,8	4,7	4,6
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	25,3	19,7	15,8
Período de retorno	Anos	2,3	3,6	5,9
IRR	%	98,1	55,2	32,8
MIRR	%	25,0	23,3	21,5
NRR	%	52,0	32,4	14,6
ARR	%	134,2	70,1	32,5
Índice de rentabilidade		1,51	1,31	1,13

Fonte: O Autor (2019).

Com os dados da Tabela 25, observa-se que ao aumentar a pressão de operação de 25 MPa para 45 MPa, eleva-se o custo capital total, de 14,6 milhões de dólares para 19,8 milhões de dólares, um aumento de 5,2 milhões no projeto. Para o custo total de operação, foi percebida uma redução do seu valor de 7,0 milhões para 6,9 milhões por ano, além da diminuição também dos custos com utilidade, saindo de 4,8 milhões para 4,6 milhões de dólares por ano, ou seja, o custo com utilidades influenciou diretamente o custo total de operação, uma vez que menos combustível foi utilizado para aquecimento do reformador devido a maior pressão da mistura água-glicerol bruto.

Os custos com matéria-prima são os mesmos nas diferentes pressões e a diminuição das vendas de produtos é influenciada pela menor saída de hidrogênio e dióxido de carbono na saída do processo.

Quando comparados os valores obtidos com os diferentes materiais de construção, o custo capital do projeto ainda é o que mais impacta nos valores econômicos, chegando à diferença de até 35 milhões no custo do projeto (54,8 milhões a 45 MPa com a liga de níquel e 19,8 milhões a 45 MPa com a liga de aço inoxidável).

Em relação aos índices econômicos do projeto para as diferentes pressões de 25 MPa, 35 MPa e 45 MPa apresentadas na Tabela 25, em todos os casos o projeto é viável, modificando o período de retorno do investimento que ao aumentar a pressão o período de retorno também aumenta, variando de 2,33 anos para 5,97 anos com as pressões de 25 e 45 MPa, respectivamente, ou seja, o aumento da pressão do processo além de deixar os custos do projeto mais oneroso, aumenta o tempo de retorno do investimento. Ao se aumentar a pressão de

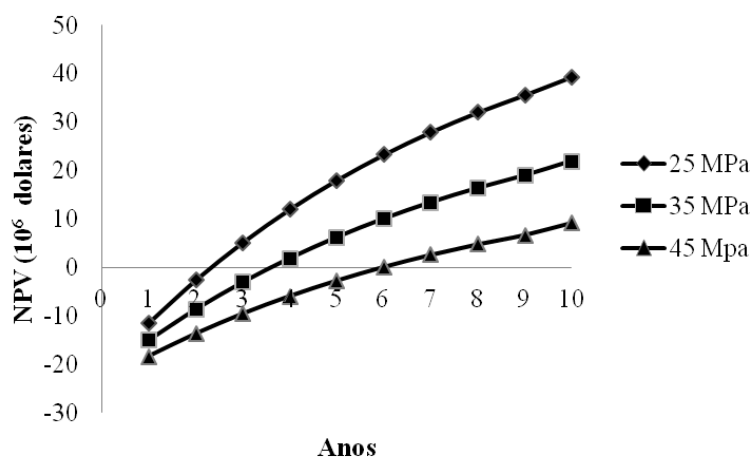
operação do sistema, as taxas de IRR, MIRR, NRR, ARR e o índice de rentabilidade diminuem, ou seja, apresentam menores, valores para a viabilidade do processo.

O ARR é o que apresenta maior variação, na qual a 25 MPa apresenta um retorno de investimento de 138%, chegando ao valor de 32% a 45 MPa, perdendo 106% de retorno ao aumentar a pressão do sistema. O IRR apresenta também uma grande variação na sua taxa, de 98% para 33%, seguindo no NRR que varia de 52 para 15% ao aumentar a pressão de 25 para 45 MPa. O MIRR é a taxa mais estável por ser uma modificação do IRR, confirmando a afirmação de Al-Malah (2017) em que o IRR pode ser superestimado, quando comparado com o MIRR e por apresentar um valor maior que zero, junto às outras taxas, demonstra também a viabilidade do processo.

O índice de rentabilidade diminui com o aumento da pressão, saindo do valor de 1,51 para 1,13 na pressão de 25 e 45 MPa respectivamente, ou seja, ambas as condições são viáveis para o processo. Entretanto a que apresenta melhores resultados de viabilidade é a condição a 25 MPa.

Segue, na Figura 32, o valor presente líquido (NPV) do processo com o reformador de SS316 em diferentes pressões.

Figura 32 - NPV em diferentes pressões com SS316



Fonte: O Autor (2019).

A partir da Figura 32, é possível observar que para todas as condições de pressão, em um determinado período de tempo, o NPV se torna positivo depois de 3 anos, 4 anos e 7 anos, para 25, 35 e 45 MPa, respectivamente. Para a pressão 25 MPa, no décimo ano, o NPV em milhões de reais é de 39,3, assim como a 35 MPa se observa, no décimo ano, um valor de NPV de 22 milhões e em 45 MPa o valor de 9,2 milhões no décimo ano.

Assim, pode-se afirmar que para o reformador de SS316, variando a pressão de operação o processo é viável, mas a melhor condição de operação para viabilidade do projeto é com a pressão de operação de 25 MPa.

4.4.4.3 *Análise econômica do processo com diferentes composições de entrada e distintos materiais de construção do reator*

Schwengber *et al* (2016) afirmam que o glicerol bruto apresenta de 20 a 60% de impureza, Valliyappan *et al.* (2008) demonstram que os principais componentes do glicerol bruto são glicerol e metanol e Ortiz *et al.* (2011) utiliza para simulação de glicerol bruto 80% de glicerol e 20% de metanol, desta forma utilizou-se a mesma composição para glicerol bruto, ao longo das simulações, de 80% de glicerol e 20% de metanol em massa. Assim sendo, foi estudado a influência da concentração do glicerol bruto na entrada do processo, em composição mássica, variando, assim, a composição de entrada em 10%, 20% e 30% do glicerol bruto.

A viabilidade econômica foi avaliada, a partir dos dados de entrada apresentados na Tabela 26, com dois diferentes tipos de materiais de construção dos reatores e diferentes composições de glicerol bruto. Os valores da temperatura de 600°C e pressão 25 MPa foram utilizados por serem os melhores valores de variáveis de operação obtidos para viabilidade o processo.

Tabela 26 - Dados de entrada no simulador para viabilidade econômica preliminar com variação de composição de entrada

<i>Condições operacionais</i>	
Vazão de entrada, kg/h	20000
Temperatura, °C	600
Pressão, MPa	25
Composição de alimentação	
Glicerol bruto, % mássica	10-30
Água, % mássica	90-70
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson
<i>Preços das correntes</i>	
Água, USD/ton	0,064
Glicerol, USD/kg	0,33
H ₂ , USD/kg	27,14
CH ₄ , USD/m ³	0,1

Fonte: O Autor (2019).

Com os dados de saída do simulador foram avaliadas as vazões e o preço correspondente das correntes de saída de hidrogênio, metano e dióxido de carbono em

diferentes composições de entrada de glicerol/água supercrítica e observado a influência sobre as correntes saídas como está disposto na **Tabela 27**.

Tabela 27 - Vazões e preços das correntes de saída na análise econômica preliminar – variação da composição de entrada

		Composição de glicerol bruto na corrente de entrada do processo		
		10%	20%	30%
Corrente	Unidade	<i>Vazões da corrente de saída</i>		
H ₂	kg/h	97,44	102,40	100,93
CH ₄	m ³ /h	8,49	20,54	32,83
CO ₂	kg/h	1595,94	2689,24	3745,81
		<i>Preços das correntes de saída</i>		
H ₂	USD/h	2644,10	2778,68	2738,81
CH ₄	USD/h	0,85	2,05	3,28
CO ₂	USD/h	239,35	403,32	561,77

Fonte: O Autor (2019).

É observado, ao analisar a **Tabela 27** que ao aumentar a composição de entrada a formação de CO₂ é aumentada significativamente, saindo de uma vazão mássica de 1596 kg/h com 10% para 3756 kg/h a 30%, ou seja, o aumento do glicerol e do metanol na alimentação influencia fortemente na conversão em dióxido de carbono. A vazão de metano também foi aumentada saindo de uma vazão volumétrica de 8,49 m³/h a 10% para 32 m³/h a 30%, um aumento em volume significativo.

Sobre a produção de hidrogênio, o aumento da composição de entrada não foi significativo, saindo 97,4 kg/h a 10%, aumentando para 102,4 kg/h a 20% e diminuindo para 101 kg/h a 30%, sendo assim para a produção de hidrogênio o aumento da composição de entrada de glicerol/metanol não é significativa. Para a precificação das correntes de saída, a corrente de CO₂ é que apresenta maior ganho econômico saindo de 239,35 dólares por horas a 10% para 561,77 dólares por hora a 30%.

Na Tabela 28 está apresentada a influência os custos com utilidade com a variação da composição de entrada, tanto com eletricidade como com combustível.

Tabela 28 - Custos com utilidade – variação da composição de entrada

			Composição de glicerol bruto na corrente de entrada do processo		
Equipamento	Utilidade	Unidade	10%	20%	30%
Bomba	Eletricidade	USD/h	18,51	18,51	18,51
Reformador	Combustível	USD/h	531,77	469,29	423,03

Fonte: O Autor (2019).

De acordo com o apresentado na Tabela 28, os custos de eletricidade com a bomba são constantes, pois a pressão de operação é constante (25 MPa) para diferentes composições de entrada. Já nos gastos com combustível para aquecimento do reformador, é observada uma diminuição de gastos, demonstrando que para aquecer uma mistura a uma temperatura de reforma de 600°C com menos água e maior composição de glicerol/metanol necessita de menos combustível a ser consumido, saindo de um gasto com essa utilidade de 531,77 dólares por hora para 423 dólares por hora.

A partir dos dados de saída, foi possível obter o custo capital total, custo total de operação, custo com material-prima, custo com utilidades, venda de produtos e período de retorno, além de serem analisados as taxas de IRR, MIRR, NRR, ARR, índice de rentabilidade e o valor presente líquido do projeto por tipo de material de construção do reformador variando a composição de entrada do glicerol bruto.

4.4.4.3.1 Material Hastelloy C

A Tabela 29 apresenta os dados econômicos para diferentes composições de entrada de glicerol bruto e reformador construído do material Hastelloy C.

Tabela 29 - Análise econômica da variação da composição de entrada do processo com reator construído com o material Hastelloy C

	Unidade	Composição de glicerol bruto na entrada do processo		
		10%	20%	30%
Custo capital total	10 ⁶ USD	37,2	34,7	32,2
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	7,6	7,6	7,6
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	0,6	1,2	1,7
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	4,8	4,3	3,9
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	25,2	27,9	28,9
Período de retorno	anos	5,4	4,3	3,8
IRR	%	35,9	44,5	50,8
MIRR	%	22,1	23,0	23,5
NRR	%	21,2	29,8	34,8
ARR	%	34,5	48,1	58,2
Índice de rentabilidade		1,20	1,28	1,34

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados fornecidos pela Tabela 29 se observa que ao aumentar a composição de entrada do glicerol bruto, o custo capital total diminui de 37 milhões para 32 milhões, sendo esse valor influenciado pelo preço do reformador que ao modificar a composição de entrada, modifica-se o seu valor.

A Tabela 30 apresenta a influência da composição de entrada de glicerol no custo do reformador e da sua de instalação e nas cargas do equipamento e de instalação do mesmo.

Tabela 30 – Custo do reformador feito de Hastelloy C para diferentes composições de entrada de glicerol

Composição de entrada do glicerol	Custo do Equipamento (USD)	Custo de instalação (USD)	Carga do equipamento (lbs)	Carga da instalação (lbs)
10%	24083800	24440600	1015100	1053582
20%	22660000	22309300	941900	978620
30%	20765000	20420900	863700	898532

Fonte: O Autor (2019).

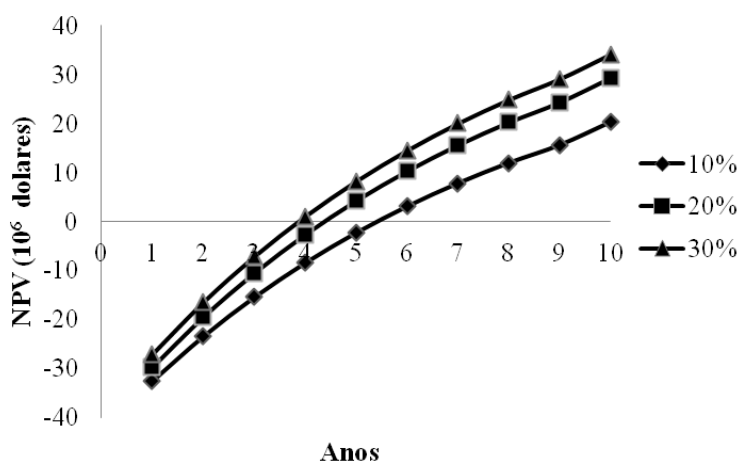
Com a Tabela 30 se observa que o custo do reformador ao se aumentar a composição do glicerol bruto na entrada do processo de reforma diminui, saindo de 24 para 21 milhões e de 24 para 20 milhões de custo de equipamento e instalação respectivamente a 10% e 30% de composição de entrada, assim como também reduz a carga do equipamento e de instalação ao se aumentar a composição de entrada. Desta forma, confirma-se o porquê do custo do projeto diminuir ao se aumentar a entrada de glicerol/metanol.

Sobre as outras variáveis fornecidas pela Tabela 29 o custo de operação é aumentado de 7,6 milhões para 7,7 milhões devido ao aumento dos custos com matéria-prima. O custo total com matéria-prima aumentou de 0,6 milhões por ano para 1,7 milhões por ano devido ao aumento de glicerol bruto na composição de entrada. O custo total de utilidades também foi reduzido devido a menor necessidade de combustível para que a mistura de glicerol/água supercrítica alcance a temperatura de reforma.

Sobre o período de retorno, ainda apresentado pela Tabela 29, ao aumentar a composição de entrada de 10% para 30%, seu valor diminui passando de 5,43 anos para 3,87 anos, sendo influenciado pelo aumento da vazão de saída do dióxido de carbono e do metano. As taxas de IRR, MIRR, NRR e ARR também crescem com o aumento do glicerol bruto na entrada do processo, além de aumentar o índice de rentabilidade de 1,20 para 1,34, demonstrando assim ser mais viável o processo com maior composição de entrada.

Segue, na Figura 33, o valor presente líquido (NPV) do processo com o reformador de Hastelloy C em diferentes composições de entrada de glicerol bruto.

Figura 33 - NPV em diferentes composições de entrada de glicerol bruto com Hastelloy C



Fonte: O Autor (2019).

A Figura 33 mostra que o processo para as três composições de entrada são viáveis apresentando NPV positivos depois de 6, 5 e 4 anos, respectivamente para 10, 20 e 30% de composição de entrada de glicerol, com um NPV após o décimo ano de 20,3 milhões para 10%, 29,3 milhões para 20% e 34,2 milhões para 30%.

Mesmo com um NPV mais alto e os índices e taxas de viabilidade um pouco melhores, o aumento da composição de entrada de glicerol bruto acarreta no aumento do volume de produção do CO₂ e do metano, tendo pouca influência na formação do hidrogênio. A produção em excesso desses dois gases pode ser um futuro problema para o projeto da indústria de

reforma do glicerol, uma vez que a separação dos mesmos pode ser difícil e honerosa e o valor agregado aos mesmos são baixo quando comparado ao do hidrogênio.

Desta forma a escolha com a menor produção de CO₂ e metano, ou seja, a composição com 10% de glicerol de entrada é a melhor opção para a viabilidade da planta com o reformador de Hastelloy C.

4.4.4.3.2 Material SS 316

Similarmente como foi feito com a liga de níquel, Hastelloy C, foi feita uma análise com o aço inoxidável 316, modificando apenas o material de construção do reformador e apresentado, e apresentando na Tabela 31 os dados econômicos para diferentes composições de entrada de glicerol bruto a partir dos dados de correntes de saída.

Tabela 31 - Análise econômica da variação da composição de entrada do processo com reator construído com o material SS316

	Unidade	Composição de glicerol bruto na entrada do processo		
		10%	20%	30%
Custo capital total	10 ⁶ USD	14,6	13,8	12,9
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	7,0	7,1	7,2
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	0,6	1,1	1,7
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	4,8	4,3	3,9
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	25,3	27,9	28,9
Período de retorno	Anos	2,3	2,0	1,8
IRR	%	98,1	123,8	142,3
MIRR	%	25,0	25,6	25,8
NRR	%	52,0	58,9	62,1
ARR	%	134,2	166,8	189,0
Índice de rentabilidade		1,51	1,58	1,61

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados fornecidos pela Tabela 31 se observa que o custo de operação, com o aumento de 10 para 30% da concentração de glicerol aumentou devido ao aumento de matéria-prima, passando de 7 milhões para 7,2 milhões de dólares por ano, além do aumento do custo total de matéria-prima de 0,6 milhões por ano para 1,7 milhões por ano. Os custos de utilidade foram reduzidos, passando de 4,8 milhões a 10% para 3,8 milhões a 30% de glicerol bruto na entrada no processo.

O custo capital total diminui de 14,6 milhões para 12,9 milhões, sendo esse valor influenciado pelo preço do reformador que ao modificar a composição de entrada, modifica-se o seu valor, onde na Tabela 32 apresenta a influência da composição de entrada de glicerol no custo do reformador e da sua de instalação e nas cargas do equipamento e de instalação do mesmo feito de SS 316.

Tabela 32 - Custo do reformador feito de SS316 para diferentes composições de entrada de glicerol

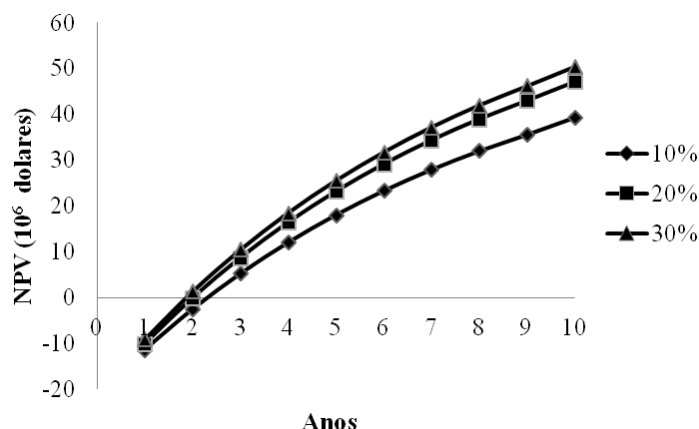
Composição de entrada do glicerol	Custo do Equipamento (USD)	Custo de instalação (USD)	Carga do equipamento (lbs)	Carga da instalação (lbs)
10%	7671600	7946400	917000	955393
20%	7360100	7091500	851000	887632
30%	6737700	6475700	780300	815044

Fonte: O Autor (2019).

De acordo com os dados da Tabela 32 se observa que o custo do reformador ao se aumentar a composição do glicerol bruto na entrada do processo de reforma diminui, assim como seu custo de instalação, a carga do equipamento e de instalação. Assim se confirma que o preço do projeto para o processo com o reformador de SS 316 reduz o valor quando se pretende aumentar a composição de entrada de glicerol bruto.

Sobre o período de retorno, ainda apresentado pela Tabela 31, ao aumentar a composição de entrada de 10% para 30%, seu valor diminui passando de 2,33 anos para 1,88 anos, sendo influenciado pelo aumento da vazão de saída do dióxido de carbono e do metano. As taxas de IRR, MIRR, NRR e ARR também crescem com o aumento do glicerol bruto na entrada do processo, além de aumentar o índice de rentabilidade de 1,51 para 1,61, quando passa de 10 para 30% de glicerol na entrada, demonstrando assim ser mais viável o processo com maior composição de entrada.

Segue na Figura 34 o valor presente líquido (NPV) do processo com o reformador de Hastelloy C em diferentes composições de entrada de glicerol bruto.

Figura 34 - NPV em diferentes composições de entrada de glicerol bruto com SS316

Fonte: O Autor (2019).

A Figura 34 mostra que o processo para as três composições de entrada são viáveis apresentando NPV positivos depois de 3 anos para as composições de 10 e 20% e 2 anos para a de 30%. As curvas de NPV são bem próximas umas das outras, onde NPV após o décimo ano de 39,3 milhões para 10%, 47 milhões para 20% e 50,3 milhões para 30%.

4.5 ANÁLISE DA VIABILIDADE DE UMA PLANTA DE REFORMA DO GLICEROL BRUTO EM ÁGUA SUPERCRÍTICA

Por fim, foi possível realizar uma análise da viabilidade de uma planta de reforma do glicerol bruto, considerando os seguintes parâmetros operacionais dispostos na Tabela 33.

Tabela 33 – Parâmetros operacionais para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica

<i>Condições operacionais</i>	
Vazão de entrada, kg/h	20000
Temperatura, °C	600
Pressão, MPa	25
Composição de alimentação	
Glicerol bruto, % mássica	10
Água, % mássica	90
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson

Fonte: O Autor (2019).

A vazão de entrada é de 20000 kg/h, pois a melhor realação água/glicerol bruto é de 90% de água para 10% de glicerol, e a vazão mássica de glicerol bruta média é de 2000 kg/h, por ser a média de produção de glicerol bruto de uma produtora de larga escala de biodiesel. A melhor temperatura de operação é a mais elevada, ou seja, de 600°C e a melhor condição de

pressão é a de menor pressão, ou seja, de 25 MPa. Além do modelo de Peng-Robinson por ser o que melhor se adequa ao sistema em condições supercríticas.

Para os equipamentos principais do estudo da viabilidade da planta, seguem os utilizados na Tabela 34.

Tabela 34 – Equipamentos para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica

Equipamento	Tipo	Material de Construção
Bomba	Diafragma	Aço-carbono
Reator	Reformador – Caixa sem catalisador	Hastelloy C

Fonte: O Autor (2019).

A bomba utilizada foi a do tipo diafragma com o material de construção de aço carbono e o reator é do tipo reformador do tipo caixa sem catalisador, utilizando o material Hastelloy C. O material SS316 é mais barato para o projeto de reforma, como foi observado ao longo do estudo, entretanto para reforma em água supercrítica a maioria dos reatores são construídos das ligas de níquel de Hastelloy C ou Inconel, devido à combinação da resistência a corrosão, suportar altas temperaturas e disponibilidade comercial dos materiais (PINKARD et al, 2019).

Tang et al (2005) afirmam que as ligas de níquel tendem a ganhar massa na presença de substância corrosiva, enquanto as ligas de aço inoxidável tendem a perder massa, ou seja, como confirma também Pinkard et al (2019), que depósitos de massa podem ser limpos periodicamente; entretanto a perda de massa, eventualmente, pode levar à falha no processo. Desta forma, para a planta do processo o material de construção do reator foi o Hastelloy C.

Assim sendo, outros equipamentos precisam ser adicionados a planta de processo de reforma de glicerol, como se observa a seguir.

4.5.1 Equipamentos complementares para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica

4.5.1.1 Turbina/Válvula

Galera e Ortiz (2015) e Hantoko et al. (2018) utilizam, na simulação de reforma em água supercrítica, uma turbina para a redução da pressão após o reator a fim de recuperar energia no processo. Em teoria, a mistura água/efluentes após o reator, em alta pressão e temperatura, é promissora para geração de energia, entretanto na prática a expansão direta em turbina desses efluentes não existe.

No mercado não é possível obter uma turbina que opere com a mistura de vapor de água e gases, pois a característica do efluente é intermediária entre o vapor de água utilizado em turbinas a vapor e gases de combustão utilizados em turbinas a gás (GARCÍA-RODRÍGUEZ et al, 2015).

Dessa forma, para a planta em estudo, a redução da pressão do sistema foi feita por meio de válvulas, em que, para Queiroz (2014), a pressão pode ser reduzida através de válvulas de controle do tipo *backpressure*. Associado a uma redução de pressão está o efeito Joule-Thompson, que é definido por Tay, Lau e Shariff (2016) como o resfriamento ou aquecimento causado pela expansão livre de um fluido através de uma válvula.

4.5.1.2 Trocadores de Calor

Como o reator do processo é um reformador do tipo caixa, ou seja, uma fornalha, inicialmente o aquecimento da msitura glicerol/água até as condições supercríticas foi feito no próprio reformador, entretanto na estratégia de minimizar custos com a fornalha por ser um processo mais caro (PINKARD et al., 2019), a utilização de trocadores de calor antes da entrada do reator e na saída do reator foi considerada para reduzir os custos do projeto da planta.

4.5.1.3 Unidade de Separação de Hidrogênio

Como se tem uma planta de reforma de glicerol em água supercrítica, a separação de produtos como o hidrogênio de alto valor agregado é fundamental para a viabilidade do processo. A unidade PSA (*Pressure Swing Adsorption*) é um processo de separação que se baseia na adsorção e é utilizado para purificação/separação do hidrogênio e dependendo do processo se utiliza adsorventes como carvão ativado, sílica gel e zeólitas no leito das unidade da PSA, sendo capaz de produzir hidrogênio com alta pureza (ABDELJAOUED et al. 2018; BREA et al., 2019).

O processo da unidade PSA é baseado em leitos de adsorção, em que gases em geral e hidrocarbonetos são adsorvidos pelo adsorvente e o hidrogênio puro é obtido, na qual a adsorção de gases é fortemente dependente da pressão. O leito saturado, após o processo, deve ser dessorvido e preparado para ser novamente utilizado, onde vários leitos são necessários no processo de produção de hidrogênio purificado; enquanto um dos leitos está adsorvendo os outros estão sendo regenerados ao mesmo tempo (MIVECHIAN, PAKIZEH, 2013; LI et al., 2018).

Galera e Ortiz (2015) utilizaram uma unidade de PSA para a purificação de hidrogênio na simulação do processo, pois além de apresentar os leitos de adsorção/dessorção, o processo apresenta filtros coalescentes para prevenir a presença de qualquer líquido no adsorvente. A unidade opera à pressão de 15 bar e 35°C, obtendo hidrogênio com 99,999% de pureza com 80% de recuperação de hidrogênio e pressão de saída de 1,1 bar (0,11 MPa).

No trabalho de Hantoko et al. (2018), eles sugerem que a separação do hidrogênio seja feita por um separador da Hysep Technology, Hysep 1308 ECN com membrana de paládio, onde pode ser operada com um range de temperatura de 300-450 °C e uma pressão de 2-25 bar com uma pureza de hidrogênio de 99,5%.

O módulo de separação de hidrogênio, tipo 1308 da Hysep, consiste em uma construção em aço inoxidável, incorporando membranas compostas de paládio como catalisador. No separador, o hidrogênio entra em contato com um fino filme de paládio que age como uma barreira seletiva, passando apenas pelo hidrogênio atômico através da camada, excluindo outros gases e o hidrogênio molecular é adsorvido na superfície onde é dissociado para se tornar hidrogênio atômico (HYSEP, 2019).

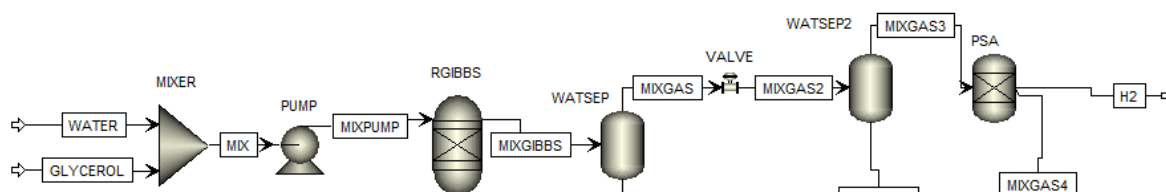
Alguns dos benefícios do Hysep 1308 são a alta seletividade de hidrogênio e uma elevada recuperação (de 99,5 a 99,995%), não apresentar peça móvel, custos de capital mais baixos, alta taxa de separação de hidrogênio por unidade de membrana, menor custo operacional, além de apresentar expansão de capacidade pelo seu tamanho pequeno (HYSEP, 2019).

Esses são um dos processos que podem ser utilizados para a separação do hidrogênio, mas por apresentar um processo mais desenvolvido e com mais aplicações, a unidade PSA foi utilizada no processo de separação do hidrogênio para planta em estudo.

4.5.2 Configuração e viabilidade de plantas de reforma de glicerol em água supercrítica

A primeira configuração da planta de reforma de glicerol em água supercrítica está disposta na Figura 35, representando a configuração básica da planta, na qual as correntes de água (WATER) e glicerol bruto (GLYCEROL) entram no processo, saindo a corrente de hidrogênio (H₂) e a mistura de gases de reforma (MIXGAS4) composta de hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono, metano e etano.

Figura 35 – Fluxograma da primeira configuração para o projeto de viabilidade da planta



Fonte: O Autor (2019).

De acordo com a Figura 35, as correntes de água e glicerol bruto se misturam no misturador (MIXER), saindo a corrente MIX que é bombeada pela bomba (PUMP) até 25 MPa. A corrente de saída (MIXPUMP) é levada ao reformador (RGIBBS) ao mesmo tempo que aquece a corrente até a temperatura de 600°C acontece a reforma do glicerol.

A corrente com os produtos de saída (MIXGIBBS) é conduzida a um separador de água, para separar o vapor superaquecido dos gases produzidos, gerando as correntes de água (SEPWAT) e de gases (MIXGAS) e, no separador, reduz-se também a temperatura. Os gases de saída (MIXGAS), passam por uma válvula redutora de pressão (VALVE) até 15 bar (1,5 MPa), reduzindo também a temperatura da mistura de saída da válvula.

A corrente de saída da válvula redutora de pressão (MIXGAS2) é conduzida para um segundo separador de água (WATSEP2), separando a água remanescente para a corrente de saída de água (SEPWAT2) e em uma nova corrente de mistura gasosa (MIXGAS3). A corrente de saída do segundo separador de água é conduzida a unidade PSA, separando 80% do hidrogênio da mistura gasosa a uma pureza de 99,999% na corrente de hidrogênio (H₂) e o restante na mistura gasosa (MIXGAS4).

Para análise do processo, o misturador, os separadores de água e a unidade PSA foram representados por tanques verticais de aço inoxidável 304, a bomba é do tipo diafragma de aço-carbono e o reator é um reformador caixa sem catalisador feito de Hastelloy C.

Para análise de viabilidade, utilizou-se inicialmente para quantificar o preço dos produtos apenas a corrente de saída do hidrogênio com o valor de 27,14 US\$/kg, além das correntes de entrada com o valor de 0,33 US\$/kg de glicerol bruto e 0,064 US\$/ton de água. O custo com utilidades do processo está disposto na Tabela 35.

Tabela 35 – Custos com utilidade da primeira configuração de viabilidade da planta

Utilidade	Unidade	
Eletricidade	USD/h	18,51
Combustível	USD/h	531,7

Fonte: O Autor (2019).

De acordo com a Tabela 35, o custo por hora de eletricidade é de 18,51 dólares, sendo a responsável por esse valor a bomba diafragma do processo, e o custo horário de combustível é de 531,7 dólares sendo o reformador responsável por tal valor.

Para a análise econômica do processo da Figura 35, segue a Tabela 36 com os valores de custo de implantação da planta e os índices de viabilidade da mesma.

Tabela 36 – Análise Econômica da primeira configuração de viabilidade da planta

	Unidade	
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	24,1
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	24,8
Custo capital total	10 ⁶ USD	37,0
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	13,2
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	5,8
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	4,8
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,5
Período de retorno	Anos	0
IRR	%	0
MIRR	%	17,8
NRR	%	-15,1
ARR	%	-6,8
Índice de rentabilidade		0,83

Fonte: O Autor (2019).

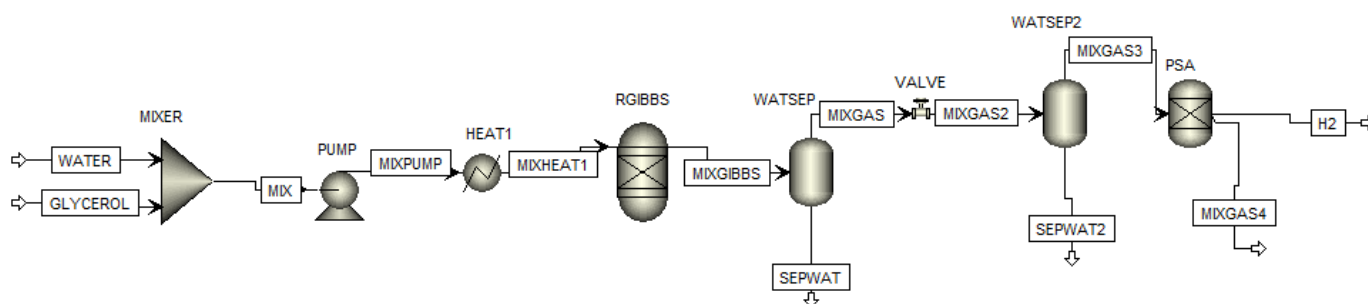
Quando se observa o custo total dos equipamentos e a sua instalação, o equipamento que apresenta o maior custo é o reformador com material de construção Hastelloy C, dos 24,8 milhões do custo total de instalação, 24,43 milhões são com o reformador, ou seja, aproximadamente 98,5% dos custos de equipamento e sua instalação são com o reformador. Em relação ao custo exclusivo com os equipamentos, dos 24,17 milhões de dolares totais 24,08 milhões é apenas de custo com o reformador, ou seja, 99,6% do valor. Em relação ao custo capital total do projeto, dos 37 milhões, 66% são gastos com o reformador (equipamento e instalação).

Em relação aos índices de viabilidade, em até dez anos, com apenas a venda de hidrogênio, a planta não consegue ter período de retorno, por isso o valor zero tanto no retorno quanto no IRR. O MIRR apresenta um valor positivo, entretanto NRR e ARR apresentam valores negativos, ou seja, mais uma vez demonstrando que para a configuração do reformador no projeto, o projeto não é viável. O índice de rentabilidade menor que 1 confirma que para tal configuração o projeto não é possível obter rentabilidade, ou seja, o investimento no mesmo não trás retorno ao investidor.

O reformador ser tanto o aquecedor da mistura, quanto o reator para a reforma, torna o projeto honeroso, ou seja, diminuir os custos relacionados ao reformador no projeto para que o processo seja viável é fundamental. Desta forma, para reduzir o custo do projeto, foi estudada uma segunda configuração para viabilidade da planta, utilizando o trocador de calor, do tipo casco-tubo de aço-carbono antes do reformador.

Para a utilização do trocador de calor TEMA, a temperatura máxima de operação para esse trocador é para uma saída da mistura 200°C. Assim, o trocador de calor aquece a mistura água-glicerol até 200°C (HEAT1) e o reformador aquece até 600°C, além de ser o reator para reforma. Segue na Figura 36 o fluxograma do processo com um trocador de calor antes do reformador.

Figura 36 - Fluxograma da segunda configuração para o projeto de viabilidade da planta



Fonte: o autor (2019).

Utilizou-se novamente apenas a corrente de hidrogênio como corrente de venda de produto e os valores de água e glicerol como correntes de custo de material-prima. O custo com utilidades do processo está disposto na Tabela 37.

Tabela 37 - Custos com utilidade da segunda configuração de viabilidade da planta

Utilidade	Unidade	
Eletricidade	USD/h	18,5
Vapor (400 psi)	USD/h	217,3
Combustível	USD/h	405,4

Fonte: O Autor (2019).

Observa-se que a partir dos dados da Tabela 37, os custos com eletricidade permanecem os mesmos, entretanto os custos com combustíveis reduzem em torno de 126,3 dólares por hora, entretanto aumenta-se o consumo da nova utilidade adiciona ao processo que é vapor a 400 psi, aumentando assim o custo com utilidades, influenciando o custo de operação do projeto.

Para a análise econômica do processo da Figura 36 segue a Tabela 38 com os valores de custo de implantação da planta e os índices de viabilidade da mesma.

Tabela 38 - Análise Econômica da segunda configuração de viabilidade da planta

	Unidade	
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	17,1
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	18,1
Custo capital total	10 ⁶ USD	31,5
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	13,9
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	5,8
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	5,6
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,4
Período de retorno	Anos	0
IRR	%	0
MIRR	%	18,1
NRR	%	-13,5
ARR	%	-6,3
Índice de rentabilidade		0,85

Fonte: O Autor (2019).

Com a utilização de um trocador de calor antes do reformador, melhorou o custo com equipamentos, o custo total de instalação e o custo capital total. O preço unitário do reformador construído de Hastelloy C ficou em 19,8 milhões de dólares e o trocador de calor, com um preço unitário, 70 mil dolares. Ou seja, o custo capital total do projeto saiu de 37 milhões para um valor de 31,5 milhões, uma redução de 5,5 milhões no custo total. Sobre os custos anuais de

600°C e 25 MPa. Para as configurações do RGIBBS1 de temperatura de saída 450°C, 500°C e 550°C, o reformador RGIBBS2 funcionou também com um aquecedor até a temperatura de reforma de 600°C.

Para a análise financeira, baseou-se apenas na venda do hidrogênio mais uma vez, uma vez que se o processo for viável apenas com a venda de hidrogênio, a venda dos outros gases (metano, etano, monóxido e dióxido de carbono e o hidrogênio restante) representa uma fonte maior de lucro para o projeto.

Para a análise econômica do processo da Figura 37 segue a Tabela 39 com os valores de custo de implantação da planta com as diferentes temperaturas de operação de 400, 500 e 600°C da primeira região do reformador (RGIBBS1) e os índices de viabilidade da mesma.

Tabela 39 - Análise Econômica da terceira configuração de viabilidade da planta

	Unidade	Temperatura de Operação RGIBBS1		
		450°C	500°C	550°C
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	9,1	8,4	7,5
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	9,9	9,2	8,3
Custo capital total	10 ⁶ USD	16,8	15,9	14,7
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	13,5	13,5	13,5
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	5,8	5,8	5,8
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	5,6	5,6	5,6
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,4	18,4	18,4
Período de retorno	Anos	0	0	9,7
IRR	%	0	0	21,4
MIRR	%	19,8	19,8	20,0
NRR	%	-1,0	-0,1	1,1
ARR	%	14,1	16,7	20,5
Índice de rentabilidade		0,98	0,99	1,00

Fonte: O Autor (2019).

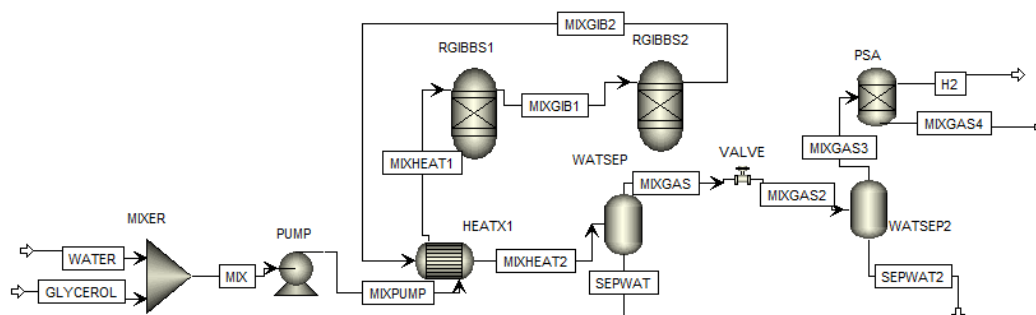
Observa-se a partir da Tabela 39 que o custo com equipamentos e instalação são reduzidos, à medida que se aumenta a temperatura de operação da primeira região do reformador (RGIBBS1) com material de construção SS316. Podendo ser explicado que ao aumentar a temperatura de operação da primeira região do reformador, menor será a demanda energética para segunda região do reformador (RGIBBS2), e por isso o equipamento de Hastelloy C, por ser de um material mais caro, torna o custo do projeto mais barato. O custo com material-prima e utilidades são uniformes e o custo com operação é reduzido devido à diminuição também do custo de instalação.

Em relação às variáveis de viabilidade, quando se opera a 450 e 500°C na primeira região do reformador o projeto não é viável, pois apresenta o período de retorno e IRR iguais a zero, além do índice NRR negativo. MIRR e ARR foram positivos, mas juntos com o índice de rentabilidade menor que 1, o projeto não trás rentabilidade para o investimento.

Apenas para a condição de operação de 550°C, o projeto se torna viável, com um período de retorno de 9,72 anos, IRR de 21,46%, além de MIRR, NRR e ARR nos valores de 20%, 1,11% e 21%, respectivamente. O índice de rentabilidade ficou bem próximo do ponto de equilíbrio, demonstrando que o projeto está no limiar da viabilidade.

Por isso outra configuração desse sistema foi estudada para tornar o projeto da planta viável em um menor espaço de tempo, melhorando a configuração do sistema para redução de custos. Dessa forma uma quarta configuração foi estudada, agora realizando a integração energética da saída do reformador (RGIBBS2) com a entrada da corrente de mistura no trocador de calor. Segue a quarta configuração da planta apresentada na Figura 38.

Figura 38 - Fluxograma da quarta configuração para o projeto de viabilidade da planta



Fonte: O Autor (2019).

Para a quarta configuração, utilizou-se o trocador do tipo HEATX (HEATX1), como se observa na Figura 38, do Aspen Plus, na qual pode realizar integração energética. ou seja, a corrente de alimentação do trocador calor (MIXPUMP) passar a ser aquecida pela corrente de saída do reformador (MIXGIB2), reduzindo assim a necessidade de utilidade como o vapor a 400 psi para aquecimento da mistura e assim reduzir os custos para que a planta tenha um retorno sobre os investimentos maior.

A integração energética no caso da planta de reforma em condição supercrítica é fundamental, pois a corrente de saída do reformador sai a alta pressão e a alta temperatura, ou seja, com uma alta carga energética, podendo assim existir a troca de calor com a corrente que precisa ser aquecida, reduzindo custo com utilidade.

A configuração do trocador de calor da Figura 38 é um HEATX (HEATX1) é um duplo tubo aletado de aço carbono, onde a corrente fria (MIXPUMP), é corrente que saiu da bomba (PUMP) e passa pelo casco, saindo como corrente fria aquecida (MIXHEAT1) que segue para a primeira região do reformador (RGIBBS1). A corrente que sai da segunda região do reformador (RGIBBS2) e passa pelo tubo do trocador de calor (HEATX1) é a corrente quente de entrada (MIXGIB2) que troca calor com a corrente fria, saindo corrente quente resfriada (MIXHEAT2), seguindo então o fluxo do processo.

Para o estudo da configuração com integração energética, foram estudados dois casos: o quarto caso com a saída da corrente fria, com a temperatura de 200°C e o quinto caso com a saída da corrente fria a 300°C.

A Tabela 40 apresenta os custos com utilidades com a integração energética proposta pela quarta configuração estudada, ou seja, com a corrente saída do reformador aquecendo a corrente de alimentação do reformador, com a temperatura de saída da corrente fria a 200°C.

Tabela 40 - Custos com utilidade da quarta configuração de viabilidade da planta com integração energética e saída da corrente fria do trocador a 200°C

Utilidade	Unidade	
Eletricidade	USD/h	18,51
Combustível	USD/h	405,4

Fonte: O Autor (2019).

Percebe-se que, a partir da Tabela 40, os custos com vapor de aquecimento não entram mais no custo com utilidades utilizadas, entretanto os valores com eletricidade e combustível permanecem os mesmos quando comparados com o processo sem integração energética. A utilização da corrente de saída do reformador para aquecimento da alimentação do mesmo foi fundamental para a redução dos custos de utilidade e consequentemente auxiliar a viabilidade do projeto da planta de reforma do glicerol em água supercrítica.

Com a integração energética e definida a temperatura de saída da corrente fria em 200°C, avaliou-se a viabilidade da planta em três condições de operação da primeira região do reformador (RGIBBS1), nas temperaturas de 450, 500 e 550°C, assim como o custo total dos equipamentos e instalação, como o custo capital do projeto, operação, material-prima, utilidades e vendas. Segue na Tabela 41 a análise econômica e de viabilidade da quarta configuração da planta. A partir dos dados da Tabela 41, pode-se perceber que ao aumentar a temperatura da primeira região do reformador, o custo do projeto, equipamento, instalação e

total, diminuem devido a redução do custo do equipamento/instalação devido ao material SS316 é mais barato que o Hastelloy C.

Tabela 41 - Análise Econômica da quarta configuração de viabilidade da planta: com integração energética e temperatura de saída da corrente fria a 200°C

	Unidade	Temperatura de Operação RGIBBS1		
		450°C	500°C	550°C
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	11,8	10,3	8,7
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	13,1	11,9	10,1
Custo capital total	10 ⁶ USD	21,4	19,5	17,2
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	11,5	11,5	11,5
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	5,8	5,8	5,8
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	3,7	3,7	3,7
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,4	18,4	18,4
Período de retorno	Anos	9,9	8,6	7,5
IRR	%	21,4	23,6	26,7
MIRR	%	20,0	20,3	20,6
NRR	%	1,4	3,4	5,9
ARR	%	16,2	20,7	27,4
Índice de rentabilidade		1,00	1,02	1,05

Fonte: O Autor (2019).

Em relação aos valores de projeto, pode-se observar que o custo capital, com a primeira região operando a 450°C sem a integração energética (vide Tabela 39) é de 16,8 milhões enquanto que com a integração energética é de 21,4 milhões de dólares, a 500°C o custo capital total sem integração é de 15,9 milhões e com ela é 19,5 milhões e o custo sem integração energética a 550°C é de 14,7 milhões enquanto que com ela é de 17,2 milhões. Ou seja, com a integração energética na planta, o custo capital total do projeto aumentou consideravelmente, devido a utilização de trocador de calor mais robusto com a passagem da corrente fria de alimentação do reformador pelo casco e da corrente quente de saída do reformador pelos tubos.

Mesmo com o custo capital do projeto sendo maior no esquema com integração energética, é importante perceber que, ao comparar o projeto com e sem integração, existe uma redução considerável com utilidades. O custo com utilidades da configuração sem a integração energética é de 5,6 milhões de dólares anuais, enquanto que com a integração energética é de 3,7 milhões de dólares anuais. A influência de utilidades foi fundamental para a viabilidade da planta.

Quando se compara os índices de viabilidade da Tabela 41 nas três condições estudadas, a planta é viável com tempos de retorno distinto. Quando se aumenta a temperatura

de operação do pra primeira seção do reformados, o período de retorno fica menor, saindo de 9,79 anos a 450°C para 7,51 anos a 550°C. Ou seja, sem integração energéticas apenas com a operação a 550°C se tornava viável, entretando agora para as três temperaturas de operação da primeira etapa do reformador, o projeto é viável.

Visando melhorar a viabilidade do projeto, uma quinta configuração foi estudada com integração energética. A diferença estudada foi com relação a a temperatura de saída da corrente fria, ou seja, da corrente de alimentação (MIXHEAT1) na primeira seção do reformador (RGIBBS1), que foi escolhida como 300°C. O fluxograma é o mesmo apresentado na configuração com integração energética (Figura 38).

A Tabela 42 apresenta os custos com utilidades com a integração energética proposta na quinta configuração estudada.

Tabela 42 - Custos com utilidade da quinta configuração de viabilidade da planta com integração energética e saída do fluido frio a 300°C

Utilidade	Unidade	
Eletricidade	USD/h	18,51
Combustível	USD/h	319,5

Fonte: O Autor (2019).

Observa-se, a partir da Tabela 42 que o custo com combustível foi reduzido de 405,4 para 319,5 dólares por hora devido ao aumento da temperatura da corrente fria de saída do HEATX1, reduzindo a necessidade de combustível dos reformadores. Como observado anteriormente, o custo com utilidades impacta diretamente com a melhora da viabilidade e da rentabilidade da planta de reforma, sendo assim, com a redução de combustível utilizado, menor será o custo com utilidades.

Com a configuração definida e temperatura de saída da corrente fria em 300°C, avaliou-se a viabilidade da planta em três condições da temperatura de operação 450, 500 e 550°C, da primeira região da reformador (RGIBBS1), assim como o custo total dos equipamentos e instalação, como o custo do projeto, operação, material-prima, utilidades e vendas. Segue a Tabela 43 com a análise econômica e de viabilidade da quinta configuração da planta. Ao analisar a Tabela 43, percebe-se a redução do custo com equipamentos, instalação e capital, uma vez que a corrente de alimentação do reformador na configuração cinco já chega a uma temperatura maior que a configuração quarto. O custo anual com utilidades foi expressivo, uma vez que existe a redução de 3,7 milhões de dolares para 2,9 milhões de dolares por ano, um ganho de 0,8 milhões anuais apenas utilizando menos combustível para aquecer os reformadores.

Tabela 43 - Análise Econômica da quinta configuração de viabilidade da planta: com integração energética e temperatura de saída da corrente fria a 300°C

	Unidade	Temperatura de Operação RGIBBS1		
		450°C	500°C	550°C
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	10,8	9,4	7,9
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	12,6	11,2	9,6
Custo capital total	10 ⁶ USD	20,8	18,8	16,6
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	10,7	10,7	10,6
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	5,8	5,8	5,8
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	2,9	2,9	2,9
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,4	18,4	18,4
Período de retorno	Anos	8,1	7,3	6,4
IRR	%	24,9	27,5	31,1
MIRR	%	20,4	20,7	21,0
NRR	%	4,9	7,1	9,7
ARR	%	22,2	27,4	35,1
Índice de rentabilidade		1,03	1,06	1,08

Fonte: O Autor (2019).

O período de retorno do investimento também foi reduzido, passando de 9,8 para 8,1 anos na temperatura de operação de 450°C, de 8,7 para 7,3 anos para a operação a 500°C e de 7,5 para 6,4 anos para a temperatura de 550°C do RGIBBS1, mostrando que o aumento da temperatura da corrente de alimentação do reformador influencia no aumento do período de retorno do investimento do projeto.

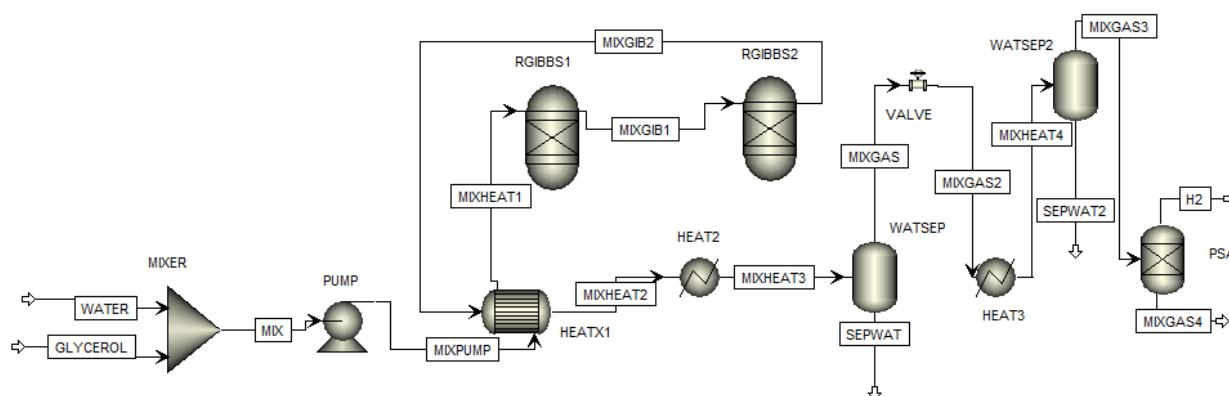
Os índices analisados, IRR, MIRR, NRR e ARR mostram que a configuração cinco da planta nas três condições analisadas foram rentáveis, inclusive com o aumento do índice de rentabilidade de 1,04 a 450°C para 1,09 em 550°C.

Desta forma, com os equipamentos até a saída do reformador dimensionados e calculado de forma a tornar a planta de reforma de glicerol em água supercrítica viável, é possível apenas com a venda do hidrogênio apresentar viabilidade na planta proposta. Entretanto, deve-se analisar as condições de operação da planta após o reformador e a operação das correntes dos produtos. Na análise econômica das configurações anteriores os valores dos equipamentos estavam contidos no cálculo do projeto, entretanto a configuração dos equipamentos e a operação das correntes serão estudadas.

Após a saída do reator e passagem pelos tubos no trocador de calor, foi estudada a melhor configuração para a corrente de saída (MIXHEAT2) em alta temperatura e alta pressão ser resfriada e dos equipamentos para redução da temperatura e pressão da mesma. Duas novas

configurações foram estudadas: a configuração em diminuir primeiro a temperatura para depois reduzir a pressão da corrente de saída do reformador e a outra configuração ser de reduzir primeiro a pressão para posteriormente reduzir a temperatura da corrente. Segue na Figura 39 o fluxograma da sexta configuração em estudo. A sexta configuração tem o objetivo de reduzir primeiro a temperatura da corrente de saída do reformador para posteriormente reduzir a sua pressão. O fluxograma do processo que está disposto na Figura 39 apresenta que após a saída do trocador de calor, a corrente de saída do reformador perde temperatura na integração energética no HEATX1, saindo como a corrente MIXHEAT2.

Figura 39 - Fluxograma da sexta configuração para o projeto de viabilidade da planta: redução da temperatura para posterior redução da pressão



Fonte: O Autor (2019).

A sexta configuração tem o objetivo de reduzir primeiro a temperatura da corrente de saída do reformador para posteriormente reduzir a sua pressão. O fluxograma do processo que está disposto na Figura 39 apresenta que após a saída do trocador de calor, a corrente de saída do reformador perde temperatura na integração energética no HEATX1, saindo como a corrente MIXHEAT2.

Como estratégia da sexta configuração é reduzir primeiro a temperatura, a corrente MIXHEAT2 passa por um trocador de calor (HEAT2), tipo U de aço inoxidável, para reduzir a temperatura até 100°C. A corrente de saída do trocador (MIXHEAT3) é encaminhada ao primeiro separador de água (SEPWAT) que é um tanque flash adiabático, representado um tanque vertical de aço inoxidável 304, que separa 99% da água dos produtos produzidos, saindo do separador a corrente gasosa (MIXGAS) e a corrente de água (SEPWAT), ambas as correntes a 100°C e a 25 MPa.

Após a passagem pelo separador de água, a mistura gasosa segue para o redutor de pressão, sendo uma válvula adiabática (VALVE) que reduz a pressão da corrente de entrada (MIXGAS) de 25 MPa para 1,5 MPa (15 bar), saindo também a uma temperatura menor do que

a entrada, a 66,2°C, devido ao efeito Joule-Thompson na válvula. Além de reduzir a pressão, a válvula auxilia na redução da temperatura, saindo após a válvula a corrente MIXGAS2.

A fim de chegar à temperatura de 35°C, que é temperatura de operação do PSA, novo trocador calor, do tipo casco-tubo de aço carbono, é adicionado (HEAT3), saindo após o trocador a corrente a corrente MIXHEAT4, a 35°C e a 1,5 MPa (15 bar). A corrente de saída do trocador HEAT3 é levada mais uma vez a outro separador de água, flash adiabático representado por um tanque vertical de aço inoxidável 304, para a separação de água que ainda exista na corrente gasosa de produtos (MIXHEAT4), saindo após o separador com a corrente gasosa de produtos (MIXGAS3) e com a corrente restante da água separada (SEPWAT2).

A corrente gasosa dos produtos (MIXGAS3) segue para a unidade de PSA onde 80% do hidrogênio é separado com uma pureza de 99,999% do restante dos gases, metano, dióxido e monóxido de carbono, etano e o restante de hidrogênio que saem na corrente MIXGAS4. A pressão de saída da unidade PSA é de 0,11 MPa (1,1 bar).

A Tabela 44 apresenta os dados operacionais das correntes do fluxograma da Figura 39 que representa a sexta configuração para estudo de viabilidade, com a redução temperatura da corrente de saída primeiro para posterior redução da pressão. A partir da Tabela 44, observa-se todo o funcionamento das correntes da planta analisando as variações de pressão que ocorrem de 0,1 para 25 MPa na bomba, de 25 para 1,5 MPa na válvula e de 1,5 para 0,11 MPa no PSA, além das variações de temperatura de 25 para 20,5°C no misturador devido a mistura do glicerol/água e de 20, para 26,1°C na bomba além de 26,1 para 300°C no primeiro trocador de calor, sendo aquecido pela corrente de saída do reformador. Houve variação de temperatura de 300°C para 500°C na primeira região do reformador, de 500 para 600°C na segunda região do reformador, de 600°C para 343,8°C na integração energética com a corrente de entrada, além da redução de 343,8°C para 100°C no segundo trocador de calor na etapa de resfriamento da corrente de saída, de 100°C para 66,2°C na válvula devido ao efeito Joule-Thompson e por fim de 66,2°C para 35°C no terceiro e ultimo trocador, alcançando a temperatura de operação da PSA. A vazão mássica de cada corrente analisada também está disposta na Tabela 44.

Tabela 44 – Dados das correntes do processo na sexta configuração para viabilidade da planta: redução da temperatura para posterior redução da pressão

CORRENTES	Equipamento de saída da corrente	Equipamento de chegada da corrente	Variáveis de Processo		
			Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Vazão mássica (kg/h)
GLYCEROL		MIXER	25	0,101325	2000
WATER		MIXER	25	0,101325	18000
MIX	MIXER	PUMP	20,5	0,101325	20000

MIXPUMP	PUMP	HEATX1	26,1	25	20000
MIXHEAT1	HEATX1	RGIBBS1	300	25	20000
MIXGIB1	RGIBBS1	RGIBBS2	500	25	20000
MIXGIB2	RGIBBS2	HEATX1	600	25	20000
MIXHEAT2	HEATX1	HEAT2	343,8	25	20000
MIXHEAT3	HEAT2	WATSEP	100	25	20000
MIXGAS	WATSEP	VALVE	100	25	2109,5
SEPWAT	WATSEP	-	100	25	17890,5
MIXGAS2	VALVE	HEAT3	66,2	1,5	2109,5
MIXHEAT4	HEAT3	WATSEP2	35	1,5	2109,5
MIXGAS3	WATSEP2	PSA	35	1,5	2095,5
SEPWAT2	WATSEP2	-	35	1,5	14
MIXGAS4	PSA	-	35	0,11	2018
H2	PSA	-	35	0,11	77,5

Fonte: O Autor (2019).

A temperatura de operação da primeira seção do reformador (RGIBBS1) escolhida, como se observa na Tabela 44, para a configuração estudada foi a de 500°C, pois é um valor intermediário das condições anteriormente analisadas, além de cada região do reformador contribuir com o aumento em 100°C na mistura glicerol/água.

Após a análise das correntes do processo foi analisado o custo com utilidades com a adição dos dois novos trocadores de calor para a sexta configuração da planta como está disposto na Tabela 45.

Tabela 45 - Custos com utilidade da sexta configuração de viabilidade da planta

Utilidade	Unidade	
Eletricidade	USD/h	18,5
Água de resfriamento	de USD/h	22,2
Combustível	USD/h	319,5

Fonte: O Autor (2019).

Com os dados apresentados na Tabela 45, se observa o aumento de custo de utilidades devido a presença de água de resfriamento para os dois novos trocadores de calor, com um custo de 22,2 dólares por hora. O custo com combustível é o mesmo que a quinta configuração, pois a temperatura de saída da corrente fria, do primeiro trocador da integração energética, é de 300°C, além do mesmo valor de eletricidade devido a bomba.

Desta forma, analisou-se a viabilidade desta configuração da planta assim como o custo total do projeto, dos equipamentos, da instalação, do capital, da operação, com matéria-prima, utilidades e vendas. Segue na Tabela 46 a análise econômica e de viabilidade da sexta configuração da planta de reforma do glicerol em água supercrítica.

Tabela 46 - Análise econômica da sexta configuração de viabilidade da planta: redução da temperatura de saída do reformador primeiro para posterior redução da pressão

	Unidade	
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	9,6
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	11,7
Custo capital total	10 ⁶ USD	19,9
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	10,9
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	5,8
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	3,1
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,4
Período de retorno	Anos	8,0
IRR	%	25,2
MIRR	%	20,5
NRR	%	5,1
ARR	%	23,4
Índice de rentabilidade		1,04

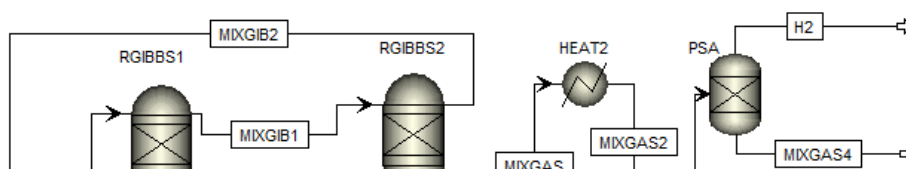
Fonte: O Autor (2019).

O custo com equipamentos aumentou de 9,48 para 9,56 milhões e o custo de instalação de 11,24 para 11,73 milhões, devido a instalação dos dois novos trocadores de calor, aumentando o custo capital total do projeto de 18,82 para 19,87 milhões de dólares, além de aumentar o custo com utilidades, passando de 2,96 para 3,16 milhões de dólares por ano com utilidades.

Mesmo com os aumentos do custo capital e dos custos anuais com utilidades a configuração é viável, com um período de retorno do investimento de 8,02 anos, IRR de 25,24%, MIRR de 20,48%, NRR de 5,12% e ARR em 23,37%, além do projeto ser rentável com um índice de 1,04.

Desta forma, para reduzir a temperatura primeiro e depois reduzir a pressão foi necessária a adição de dois trocadores de calor ao projeto e, ainda assim, a planta continuou viável. Na sétima configuração do sistema, a pressão foi reduzida primeiro para depois ser reduzida a temperatura. Nesse sentido, a posição da válvula será modificada ficando logo após a corrente de saída do reformador e o trocador de calor ficará após o separador de água. Segue na Figura 40 o fluxograma representativo da sétima configuração em estudo, com a redução da pressão primeiro para posterior redução da temperatura.

Figura 40 - Fluxograma da sétima configuração para o projeto de viabilidade da planta: redução da pressão para posterior redução da temperatura



Fonte: O Autor (2019).

Conforme a estratégia da sétima configuração, como apresentado na Figura 40, é reduzir primeiro a pressão para depois reduzir a temperatura. A corrente de saída do reformador que fez integração energética com a corrente de alimentação (MIXHEAT2), passa por uma válvula (VALVE) em que reduz a pressão de 25 MPa para 1,5 MPa (15 bar). Além de reduzir a pressão, a válvula auxilia também na redução da temperatura devido ao efeito Joule-Thompson, reduzindo a temperatura de 343,8 para 190,8°C sem precisar de um trocador de calor para isso, saindo uma corrente com uma pressão e também uma temperatura menor (MIXVALVE).

A corrente de saída da válvula (MIXVALVE) é encaminhada ao primeiro separador de água (SEPWAT) que é um tanque flash adiabático, representado um tanque vertical de aço inoxidável 304, separando parte da água dos produtos produzidos, saindo do separador a corrente gasosa (MIXGAS) e a corrente de água (SEPWAT), ambas as correntes a 190,2°C e a 1,5 MPa.

Após a passagem pelo separador de água, a mistura gasosa segue para trocador de calor (HEAT2), do tipo casco-tubo de aço carbono, que reduz a temperatura da corrente de entrada (MIXGAS) de 190,8° para 35°C, utilizando apenas 1 trocador de calor para a configuração, saindo após o trocador de calor a corrente MIXGAS2.

A corrente de saída (MIXGAS2) do segundo trocador (HEAT2) é levada, mais uma vez, a outro separador de água, representado por um flash adiabático como tanque vertical de aço inoxidável 304, para a separação de água ainda existente na corrente gasosa de produtos (MIXGAS2), saindo após o separador com a corrente gasosa de produtos (MIXGAS3) e com a corrente restante da água separada (SEPWAT2).

A corrente gasosa dos produtos (MIXGAS3) segue para a unidade de PSA onde 80% do hidrogênio é separado com uma pureza de 99,999% saindo na corrente H₂ e o restante dos

gases: metano, dióxido e monóxido de carbono, etano e o restante de hidrogênio saindo na corrente MIXGAS4, ambas correntes saem a 0,11 MPA (1,1 bar) do PSA.

Na Tabela 47, apresentam-se os dados operacionais das correntes que foram adicionadas do fluxograma da Figura 40 que representam a sétima configuração para estudo de viabilidade, com a redução pressão da corrente de saída primeiro para posterior redução da temperatura.

Tabela 47 - Dados das correntes do processo na sétima configuração para viabilidade da planta:
redução da pressão para posterior redução da temperatura

CORRENTES	Equipamento de saída da corrente	Equipamento de chegada da corrente	Variáveis de Processo		
			Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Vazão mássica (kg/h)
MIXGIB2	RGIBBS2	HEATX1	600	25	20000
MIXHEAT2	HEATX1	VALVE	343,8	25	20000
MIXVALVE	VALVE	WATSEP	190,8	1,5	20000
MIXGAS	WATSEP	HEAT2	190,8	1,5	14174,1
SEPWAT	WATSEP		190,8	1,5	5825,9
MIXGAS2	HEAT2	WATSEP2	35	1,5	14174,1
MIXGAS3	WATSEP2	PSA	35	1,5	2161,2
SEPWAT2	WATSEP2		35	1,5	12012,9
H2	PSA		35	0,11	77,7
MIXGAS4	PSA		35	0,11	2083,5

Fonte: O Autor (2019).

A Tabela 47 apresenta as correntes distintas da sexta configuração, ou seja, após a corrente de saída do reformador (MIXGIB2), com as variações de pressão, temperatura e de vazão mássica. Em relação a temperatura, a corrente de saída do reformador realize integração energética, reduzindo a temperatura de 600°C para 343,8°C mantendo a pressão de operação em 25 MPa.

Após a passagem na válvula, a pressão de operação da corrente reduz para 1,5 MPa (15 bar) que é a pressão de operação do PSA. A utilização da válvula, além de reduzir a pressão, auxilia na redução da temperatura, tendo-se um ganho para o processo para a sétima configuração, saindo da temperatura de 343,8 para 190,9°C sem a necessidade de trocador de calor, reduzindo a necessidade de água de resfriamento para reduzir a temperatura.

Na sétima configuração apenas um trocador de calor foi necessário para reduzir a temperatura de 190,8°C para 35°C, devido à utilização anterior da válvula. A temperatura de 35°C é utilizada por ser a temperatura de operação do PSA, onde os trocadores utilizados para

o resfriamento até a temperatura de operação estão localizados após o primeiro separador de água. A temperatura de operação da primeira seção do reformador (RGIBBS1) escolhida também foi a de 500°C.

Após a análise das correntes do processo, o custo com utilidades foi estudado com a adição da válvula, auxiliando a redução da temperatura e da adição de apenas um trocador de calor para a sétima configuração da planta, como está disposto na Tabela 48.

Tabela 48 - Custos com utilidade da sétima configuração de viabilidade da planta

Utilidade	Unidade	
Eletricidade	USD/h	18,5
Água de resfriamento	USD/h	23,2
Combustível	USD/h	319,5

Fonte: O Autor (2019).

Observa-se que o gasto com água de resfriamento aumentou de 22,2 para 23,2 dólares por hora, o mesmo aconteceu devido ao trocador utilizado para a sétima configuração necessitar de mais água de resfriamento para reduzir a temperatura até 35°C em uma pressão de 1,5 MPa por se tratar de uma ampla faixa de temperatura, de 190,8°C para 35°C, além de apresentar uma mistura líquida-gasosa para a faixa de temperatura.

Dessa forma, foram estudados os índices econômicos e de viabilidade para a configuração sete, ou seja, ocorrendo a redução da pressão primeiro que a redução da temperatura e apresentado na Tabela 49.

Tabela 49 - Análise econômica da sétima configuração de viabilidade da planta: redução da pressão de saída do reformador primeiro para posterior redução da temperatura

	Unidade	
Custo com equipamentos	10 ⁶ USD	9,4
Custo total de instalação	10 ⁶ USD	10,6
Custo capital total	10 ⁶ USD	17,9
Custo total de operação	10 ⁶ USD/ano	10,9
Custo total com matéria-prima	10 ⁶ USD/ano	57,7
Custo total com utilidades	10 ⁶ USD/ano	3,1
Vendas totais de produtos	10 ⁶ USD/ano	18,4
Período de retorno	Anos	6,9
IRR	%	28,6
MIRR	%	20,7
NRR	%	7,7

Período de retorno	Anos	7,0
IRR	%	28,31
MIRR	%	20,7
NRR	%	7,6
ARR	%	29,2
Índice de rentabilidade		1,06

Fonte: O Autor (2019).

Quando se compara os valores da configuração sete, sem o trocador de calor, e a configuração oito, com o trocador, o custo de equipamento e de instalação, os custos são menores para a configuração com 1 trocador a mais, saindo de 9,43 para 9,40 milhões de dólares para equipamentos e de 10,605 para 10,600 no custo de instalação, além da redução do custo com utilidades de 3,165 para 3,159 milhões por por ano de utilidades.

Entretanto o custo capital total do projeto para a configuração sete é menor que o da configuração oito, saindo de 17,95 para 18,03 milhões de custo total. Observa-se também que os índices de viabilidade estão bem próximos como, por exemplo, o período de retorno que para a configuração sete é de 6,96 anos, enquanto que para a configuração oito é de 7,05. Os índices IRR, MIRR, NRR, ARR e o de rentabilidade apresentam para a configuração sem o trocador de calor após a válvula valores um pouco mais elevados do que a configuração com o trocador.

Em uma análise de mais dados do projeto, percebeu-se que o custo capital relacionado a tubulação, instrumentação, isolamento, pintura e contingenciamento deixava o custo do projeto total um pouco mais caros para o sistema com mais um trocador. Assim, a adição de mais um equipamento a planta em estudo deve ser avaliada, pois mesmo que o valor de adquirir mais um equipamento seja mais barato para que custos com utilidades consigam ser reduzidos, os parâmetros de custo capital interferem diretamente em melhorar a viabilidade para o processo.

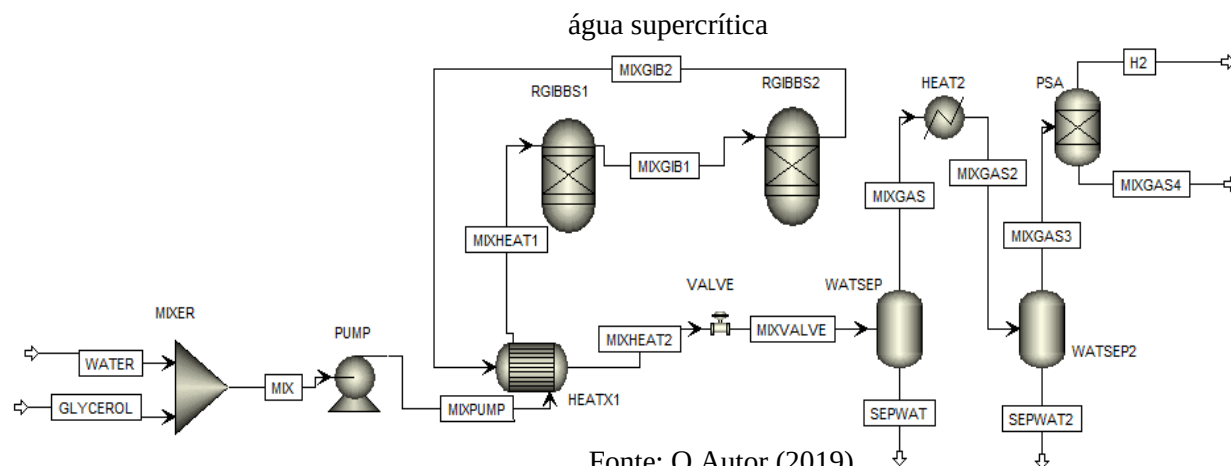
Assim sendo, a planta que apresenta melhor configuração e melhor viabilidade para ser utilizada é configuração sete das plantas avaliadas, por apresentar os melhores índices econômicos, além dos melhores índices de período de retorno e rentabilidade do projeto, com isso é a melhor configuração de planta para a reforma de glicerol em água supercrítica.

4.5.3 Operação da melhor configuração escolhida

A melhor configuração para a planta de reforma de glicerol em água supercrítica, entre as oito possibilidades, foi a sétima que apresentou melhores resultados de viabilidade

econômica. Diante disso segue, como já apresentado na Figura 40 e agora como Figura 42, o fluxograma da melhor configuração da planta para reforma.

Figura 42 - Fluxograma da configuração da planta mais viável para o projeto de reforma do glicerol em



Para a planta apresentada na Figura 42, segue a descrição e especificação de cada equipamento utilizado para a planta de processo de reforma do glicerol em água supercrítica apresentado na Tabela 51.

Tabela 51 – Especificações dos equipamentos utilizados para a planta de reforma

Código	Equipamento	Especificação de operação	Especificação do equipamento	Material de construção
MIXER	Misturador	Queda de pressão: 0 MPa	Tanque vertical	Aço inoxidável 304
PUMP	Bomba	Pressão de saída: 25 MPa Eficiência: 0,52	Bomba diafragma	Aço carbono
HEATX 1	Trocador de Calor	Modelo: Shortcut - contracorrente Temperatura do fluido frio na saída: 300°C	Trocador de calor duplo-tubo aletado	Aço carbono
RGIBBS 1	Reator Gibbs	Temperatura de operação: 500°C	Reformador do tipo caixa sem catalisador	Aço inoxidável 316
RGIBBS 2	Reator Gibbs	Temperatura de operação: 600°C	Reformador do tipo caixa sem catalisador	Hastelloy C
VALVE	Modificador de pressão	Tipo: Adiabático Pressão de saída: 1,5 MPa	Válvula redutora de pressão	—
WATSE P	Separador - Tanque flash	Adiabático	Tanque vertical	Aço inoxidável 304
HEAT2	Trocador de Calor	Temperatura de saída: 35°C	Trocador de calor casco-tubo	Aço carbono
WATSE P	Separador - Tanque flash	Adiabático	Tanque vertical	Aço inoxidável 304
PSA	Unidade de Separação de Hidrogênio	Separação de 80% de hidrogênio Pressão de saída: 0,11 MPa	Tanque vertical	Aço inoxidável 304

Fonte: O Autor (2019).

4.5.3.1 Reutilização da água de processo

Bastante água é utilizada no processo, desta forma a água que não reagiu e que foi separada dos produtos gasosos nos tanques flash adiabáticos pode ser reutilizada como água de processo. Dos 18 mil kg/h de água que entram no processo no misturador, saem pelos dois separadores 17843 kg/h.

A água que sai dos dois separadores representa 99% da água que entra no processo, desta forma pode ser reutilizada ao longo da planta. Como o custo com água de processo é de

US\$0,064/1000 kg, e é gasto efetivamente 1% da mesma no processo, o custo efetivo da água com a reutilização de toda água captada pelos separadores é de US\$0,00064/1000 kg.

4.5.3.2 Custo com a unidade PSA

A unidade PSA (*Pressure Swing Adsorption*) apresenta um processo simples, entretanto o design de uma planta de PSA é complexo (MIVECHIAN; PAKIZEH, 2013). Por isso, para quantificar o custo da implementação de uma unidade de PSA, utilizou-se os dados de custo de uma planta de PSA pela produção de hidrogênio da mesma.

Mivechian e Pakizeh (2013) calcularam que o custo anual de uma unidade PSA era de 1446345 milhões de dólares por ano e para essa unidade 66,72 kmol/h de hidrogênio eram produzidos. Nesse sentido, pode-se quantificar o custo da planta de PSA com a produção de hidrogênio, para assim descontar do preço do hidrogênio o custo da unidade de separação do hidrogênio.

Mivechian e Pakizeh (2013) calcularam o custo da planta de acordo com o ano de 2011, por isso, ajustando o custo da unidade, na qual normalmente aumenta seus custos devido a inflação, pelo índice CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*), o custo corrente é calculado pela Equação 34 (GALERA; ORTIZ, 2015):

$$\text{Custo corrente} = \text{Custo no ano } X \cdot \frac{\text{CEPCI do ano corrente}}{\text{CEPCI do ano } X} \quad (34)$$

Assim sendo, o CEPCI para o ano 2011 foi de 585,7 e o CEPCI do ano de 2018 foi de 603,1 (JENKINS, 2019), desta forma o custo corrente da unidade PSA para o ano de 2018 foi de 1488289 dólares por ano. Assim, assumindo um ano com 365 dias, tem-se que o custo da unidade é de 196,89 US\$/h. Com a vazão mássica do hidrogênio igual a 133,44 kg/h, o custo da PSA com relação ao hidrogênio é de 1,47 US\$/kg de hidrogênio.

Logo, para descontar o custo do valor da unidade de separação do hidrogênio (PSA), será descontado 1,47 US\$/kg do preço de venda de hidrogênio. Como o preço de venda do hidrogênio, a partir dos dados do COMEXTAT, é de 27,14 US\$/kg, retirando o custo com a PSA, o valor efetivo para venda de hidrogênio precisa ser de 25,67 US\$/kg. Com tais resultados, pode-se calcular a análise econômica e a viabilidade final da planta de reforma.

4.5.3.3 Análise Econômica e viabilidade final

Com os valores efetivos da corrente de água no processo e do custo da PSA ajustado no valor do preço de venda de hidrogênio, pode-se realizar a análise econômica final do projeto da planta de reforma do glicerol, em água supercrítica. É importante perceber que os ganhos da planta estão diretamente associados com a venda exclusiva de hidrogênio, sendo possível assim o aumento da viabilidade da planta pela venda dos outros subprodutos da saída, como CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ e o hidrogênio residual restante da saída da corrente dos gases. Seguem, na Tabela 52, os dados de entrada no simulador para a planta final de reforma do glicerol em água supercrítica.

Tabela 52 - Dados de entrada no simulador para a planta de reforma

<i>Condições operacionais</i>	
Vazão de entrada, kg/h	20000
Composição de alimentação	
Glicerol bruto, % mássica	10
Água, % mássica	90
Modelo termodinâmico	Peng-Robinson
<i>Preços das correntes</i>	
Água, USD/ton	0,00064
Glicerol, USD/kg	0,33
H ₂ , USD/kg	25,67 (preço real 27,14)

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados de entrada da Tabela 522, junto com os dados operacionais da Tabela 51, foi possível obter a análise de viabilidade final do processo da planta de reforma, assim como os dados econômicos do projeto e da operação da mesma.

Segue na Tabela 53 os dados dos custos totais para o projeto da planta de reforma do glicerol em água supercrítica.

Tabela 53 – Custos da planta final de reforma de glicerol em água supercrítica

Custos totais	Unidade	
Custo capital total	USD	17953800
Custo total com matéria prima	USD/ano	5784590
Custo total com venda de produtos	USD/ano	17474500
Custo total com trabalhadores e manutenção	USD/ano	676078
Custo total com utilidades	USD/ano	3165750
Custo total de operação	USD/ano	10891800
Custos parciais		
Custos com mão-de-obra operacional	USD/ano	482130
Custos de manutenção	USD/ano	193948
Taxas operacionais	USD/ano	120533
Custos indiretos da planta	USD/ano	338039
Subtotal dos custos operacionais	USD/ano	10085000
Custos gerais e administrativos (Custos G e A)	USD/ano	806799

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados da Tabela 53 se tem um custo capital total do projeto final da planta de 17,95 milhões de dólares, além de um custo total com materia-prima , trabalhadores e manutenção, utilidades e operação de 5,78, 6,76 31,65 e 10,89 milhões de dólares por ano respectivamente.

Além dos custos totais, os custos parciais também foram apresentados na Tabela 53. O custo mão-de-obra operacional é o custo associado com os envolvidos na operação da planta, o custo de manutenção é relativo as horas de operação anual da planta, as taxas operacionais que são os custos com suprimentos operacionais e despesas com laboratório e os custos indiretos da planta (*plant overhead*) que consistem em cobranças a mais durante a produção da indústria para serviços, instalações e despesas gerais. Apresenta-se também os custos G e A (gerais e administrativos) que representam os custos gerais e administrativos decorrente da produção, como salários e despesas administrativas, pesquisa e desenvolvimento (P&D) e custos com distribuição e vendas dos produtos (ASPENTECH, 2012).

O custo total com trabalhadores e manutenção é a soma dos custo com mão-de-obra operacional e custo com manutenção, além do subtotal dos custos operacionais ser dado pela soma dos custos totais com material-prima, com trabalhadores e manutenção, utilidades e das taxas operacionais e custos indiretos, que para a planta em estudo foi de 10,09 milhões de dólares por ano. Para o custo total de operação da planta se soma o subtotal dos custos

operacionais e os custos G e A (gerais e administrativos) que como visto anteriormente foi de 10,89 milhões.

Seguem, na Tabela 54, os custos capitais distribuídos do projeto, além do custo capital total e o custo capital total do projeto ajustado. Sobre os custos capitais totais apresentados na Tabela 54 para o projeto da planta de reforma de glicerol, o custo com equipamento apresenta 53% do custo total do projeto, ou seja, mais da metade do custo com os equipamentos do processo. Logo após o custo com “Outros”, com 16%, que representa os custos com design, engenharia e aquisições, encargos de material (frete e impostos) e os custos indiretos relacionados a construção civil (benefícios adicionais, encargos, ferramentas, seguro, aluguel de equipamentos, terraplanagem, serviços de supervisão e start-up de plantas). Os custos com contingenciamento são o terceiro maior valor dos custos, com 15% do valor total, sendo fundamental para custos adicionais necessários para conclusão do projeto.

Tabela 54 – Custos capitais do projeto final da planta de reforma de glicerol em água supercrítica

Custos capitais do projeto	Unidade	
Equipamento	USD	10098200
Ajuste de equipamento	USD	37994
Tubulação	USD	641411
Construção civil	USD	112513
Aço	USD	4363
Instrumentação	USD	627784
Elétrica	USD	722408
Isolamento	USD	66703
Pintura	USD	132856
Outros	USD	3016000
Custos G e A indiretos	USD	424508
Taxas de contratos	USD	461831
Contingenciamento	USD	2920860
Custos totais		
Custo capital total	USD	19147900
Custo capital total ajustado	USD	17953800

Fonte: O Autor (2019).

Os custos com a parte elétrica do projeto, além da tubulação, instrumentação e taxas de contrato assumiram a porcentagem de 4, 3, 3 e 3 % respectivamente no custo total do projeto. Os custos restantes correspondem a menos de 2% do custo total, mas com importância no total a ser investido.

A partir dos valores do custo capital distribuídos, o valor do capital total do projeto é de 19,15 milhões, entretanto é utilizado o custo capital total ajustado. O valor do capital total

representa a planta já construída e o valor ajustado representa a planta da data base de custos do projeto até a data de início da construção da planta. Para a viabilidade da planta foi utilizado o custo capital total ajustado, que apresentou o valor de 17,95 milhões de dólares.

Depois de analisar os custos econômicos para operação e do projeto, os índices de viabilidade foram analisados como se apresenta na Tabela 55. A partir do estudo da Tabela 55, percebeu-se que período de retorno aumentou mesmo com a redução do custo da água, saindo de 6,96 para 8,24 anos para o retorno de investimento. No entanto, o principal fator influenciador do aumento do tempo foi pela diminuição do valor de venda do hidrogênio devido aos custos relacionado a PSA, saindo de 18,47 para 17,47 milhões por ano, ou seja, uma perda de aproximadamente 1 milhão de dólares por ano de vendas de hidrogênio, mesmo com a redução do custo com água de processo.

Tabela 55 – Índices de viabilidade do projeto final da planta de reforma de glicerol em água supercrítica

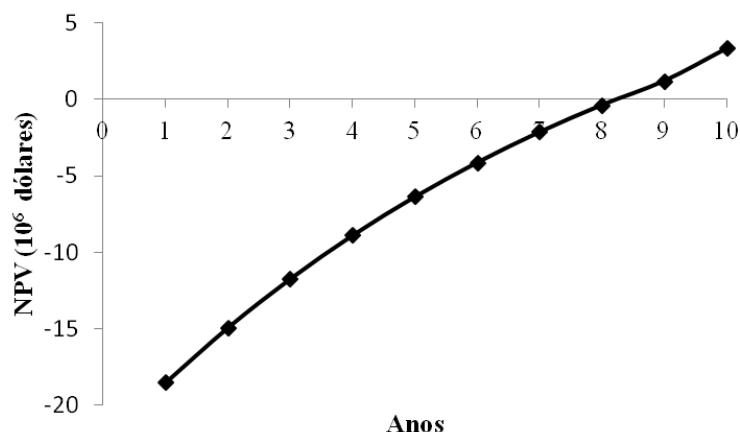
Viabilidade do projeto	Unidade	
Período de retorno	Anos	8,2
IRR	%	24,7
MIRR	%	20,4
NRR	%	4,3
ARR	%	22,6
Índice de rentabilidade		1,03

Fonte: O Autor (2019).

O índice IRR reduziu de 28,6 para 24,7%, o MIRR saiu de 20,8 para 20,4%, o NRR saiu de 7,8 para 4,3% e o ARR de 29,6 para 22,6%. Os índices que mais sofreram alteração de valor foram o NRR e ARR que estão diretamente ligados com a venda dos produtos. O índice de rentabilidade também foi reduzido, saindo de 1,07 para 1,03. Mesmo com a diminuição dos índices de viabilidade do processo, IRR, MIRR, NRR e ARR e rentabilidade do hidrogênio associado aos custos da unidade PSA, a planta permanece rentável como se apresentaram os valores dos índices.

Segue, na Figura 43, a evolução do NPV (*Net Present Value*) ou valor presente total do projeto final da planta de reforma.

Figura 43 – NPV do projeto final da planta de reforma de glicerol em água supercrítica



Fonte: O Autor (2019).

A partir da Figura 43 se observa que o projeto começa a apresentar um NPV positivo entre o oitavo e nono ano, como foi visto pelo período de retorno de 8,24 anos, além de apresentar no décimo ano o valor de NPV de 3,3 milhões de dólares.

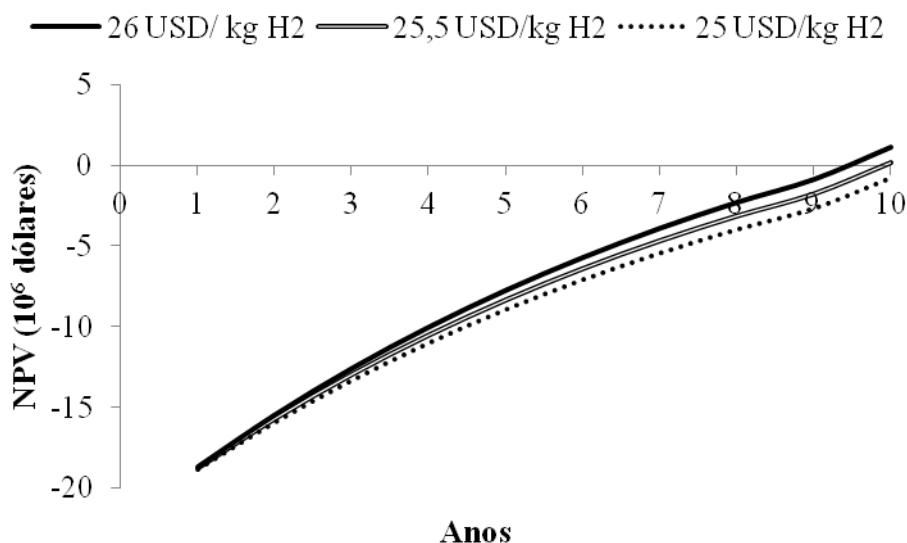
A partir da análise da planta é possível perceber que o processo de reforma de glicerol, em água supercrítica, é viável e a planta proposta apresentou rentabilidade de 3,3 milhões de dólares apenas com a venda do hidrogênio em 10 anos de operação, com um período de retorno de 8,24 anos.

No Apêndice A estão dispostos os parâmetros gerais utilizados para o estudo da viabilidade da planta.

4.5.3.4 Preço final do hidrogênio

O preço de venda do hidrogênio em 27,14 dólares por quilo (com o desconto do custo do PSA em 1,47 USD/kg o valor reduz para 25,67 USD/kg) apresenta uma planta viável com um tempo de retorno. Foi estudada a variação de preço do hidrogênio a fim de chegar a um valor mínimo de preço a fim de que a planta se torne viável em até dez anos. Foram estudados os preços de venda de hidrogênio dos valores de 26 USD/kg (24,53 no valor ajustado), 25,5 USD/kg (24,03 no valor ajustado) e 25 USD/kg (23,53 USD/kg) e apresentado os valores de NPV para cada caso na Figura 44.

Figura 44– NPV para diferentes valores de venda de hidrogênio



Fonte: O Autor (2019).

Como se observa na Figura 44, para o preço de 26 dólares por quilo na venda de hidrogênio, o ponto de equilíbrio (onde a curva cruza o eixo x) é entre 9 e 10 anos, ou seja, para esse valor de venda o projeto ainda é viável, apresentando no ano 10 um valor de NPV de 1,1 milhões de dólares. Para o valor de 25,5 dólares por quilo de hidrogênio, a curva cruza o eixo (ponto de equilíbrio do investimento) bastante próximo no ano 10, apresentando um valor de NPV de 161 mil dólares.

Para o valor de 25 dólares por quilo de hidrogênio, a curva não tem ponto de equilíbrio e apresenta o valor de NPV negativo de 778 mil dólares, ou seja, para a venda do hidrogênio neste valor, a planta não é mais viável.

Assim sendo, o mínimo valor aplicável para o preço hidrogênio, tornando a planta viável e para que o processo de reforma glicerol em água supercrítica apresente rentabilidade apenas com a venda de hidrogênio, deve ser de, aproximadamente, 25,5 USD/kg.

4.5.4 Possibilidade e aproveitamento dos subprodutos

Como observado, o valor mínimo de preço do hidrogênio para que a planta seja viável é o valor de 25,5 USD/kg. Entretanto os gases de saída da PSA, como CO₂, CO, metano, etano e o restante de hidrogênio podem ser uma alternativa para aumentar a viabilidade e o aproveitamento esse subproduto. Segue, na Tabela 56, a vazão mássica de saída (corrente MIXGAS4), em kg/h, de cada um dos subprodutos após o PSA.

Tabela 56 – Vazão mássica dos subprodutos de saída da unidade PSA – corrente MIXGAS4

Componente	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica (%)
H ₂	19,42	0,93%
CO ₂	1591,15	76,63%
CH ₄	441,07	21,24%
CO	24,66	1,18%
C ₂ H ₆	0,02	0,01%

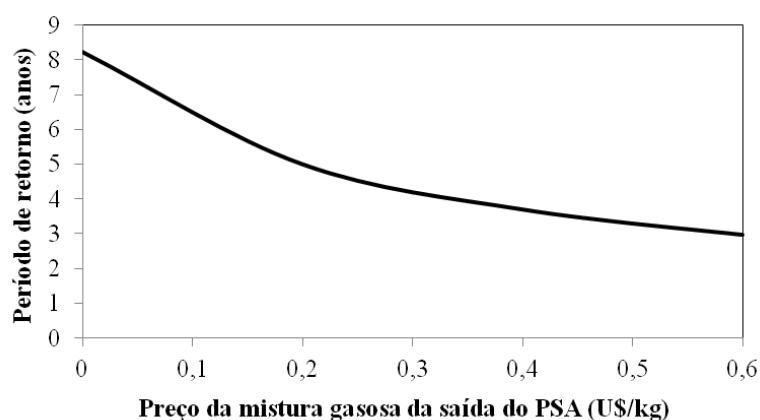
Fonte: O Autor (2019).

Como achar, em literatura, o valor dessa mistura com essa composição, em específico, não é possível, foi feita uma média ponderada com os respectivos preços e as respectivas frações mássicas das substâncias a fim de encontrar um preço médio da mistura.

Utilizou-se o valor de 27,13 USD/kg de hidrogênio e 0,4 USD/kg por quilo de dióxido de carbono obtidos a partir do COMEXSTAT, o preço de metano no valor de 0,12 USD/kg definido por Ziyai et al. (2019), e os valores do CO e do etano definidos também por 0,12 USD/kg. Desta forma foi obtido a partir da média ponderada de composição mássica de cada substância, um preço médio para a mistura no valor de aproximadamente 0,59 USD/kg da mistura, sendo esse valor o maior preço que se pode pagar pela mistura dos subprodutos que saíram da unidade PSA.

Sendo assim, estudou-se valores de preços da mistura de saída e avaliou-se o período de retorno para tais valores de mistura e com o preço do hidrogênio em 27,14 USD/kg (sabendo que o preço do hidrogênio ajustado é 25,67 USD/kg devido ao custo da PSA). Segue na Figura 45 o gráfico de influência do preço da mistura gasosa no período de retorno no investimento.

Figura 45 – Influência do preço da mistura gasosa da saída do PSA no período de retorno do processo



Fonte: O Autor (2019).

Pode-se perceber que ao colocar o preço da mistura gasosa em 0,2 USD/kg, o período de retorno passa de 8,24 para 5,01 anos, uma diminuição no período de retorno de 3,23 anos,

ou seja, os custos com o projeto se pagam em um tempo menor. Para um preço da mistura em 0,4 USD/kg, o período de retorno do investimento acontece em 3,71 anos e quando se utiliza o preço máximo de venda da mistura, aproximadamente 0,6 USD/kg, obtém-se o valor de 2,98 anos de retorno.

Desta forma, variou-se o preço do hidrogênio em 25, 20, 15 e 10 USD/kg para as três condições de preço da mistura gasosa 0,2, 0,4 e 0,6 USD/kg e avaliou-se o tempo de retorno de investimento, como se apresenta na Tabela 57. Com os dados da Tabela 57 se observa que para o preço de venda da mistura gasosa em 0,2 USD/kg, o preço do hidrogênio deve ficar entre 25 e 20 USD/kg, uma vez que para 20 dólares por quilo de hidrogênio o tempo de retorno é zero. Para um preço de mistura de 0,4 USD/kg, o preço mínimo para a venda de hidrogênio é de 15 USD/kg, sendo esse o valor para que a planta atinja o ponto de equilíbrio em 10 anos. Para o preço máximo de venda da mistura gasosa em 0,6 USD/kg, o valor mínimo para o preço de venda do hidrogênio deve ser em torno de 10 dólares por quilo, uma vez que o período de retorno é de 9,55 anos.

Tabela 57 - Período de retorno do investimento em diferentes configurações de preço de venda de hidrogênio e da mistura gasosa de saída do PSA

	Preço da mistura gasosa (USD/kg)		
	0,2	0,4	0,6
Preço hidrogênio (USD/kg)	Período de retorno (anos)		
25	5,91	4,13	3,24
20	0	5,74	4,03
15	0	10	5,57
10	0	0	9,55

Fonte: O Autor (2019).

A partir dos dados observados na Tabela 57 se avaliou os valores mínimos de venda de hidrogênio para que o ponto de equilíbrio da planta seja alcançado em 10 anos, simulando para o preço de 0,2 USD/kg da mistura gasosa valores entre 25 e 20 USD/kg de hidrogênio para obter um tempo de retorno de 10 anos.

Para o preço de 0,6 USD/kg da mistura gasosa, simularam-se valores abaixo de 10 USD/kg de hidrogênio para se alcançar um valor de tempo de retorno de 10 anos, já para o valor de 0,4 USD/kg da mistura, o preço de venda mínimo de hidrogênio deve ser de 15 USD/kg. Seguem, na Tabela 58, os valores mínimos obtidos para a venda de hidrogênio para diferentes preços de venda da mistura gasosa.

Tabela 58 – Valores mínimos de venda de hidrogênio para diferentes preços de venda de mistura gasosa para viabilidade da planta

	Preço da mistura gasosa (USD/kg)		
	0,2	0,4	0,6
Preço mínimo para venda de hidrogênio (USD/kg)	20,26	15,00	9,65

Fonte: O Autor (2019).

Observa-se que quando não se vende a mistura de gases na saída da PSA, como mostrado na seção 4.5.3.4, o preço de venda do hidrogênio deve ser de 25,50 USD/kg, quando se vende a mistura gasosa, pode-se conseguir um valor de hidrogênio a um preço mais barato.

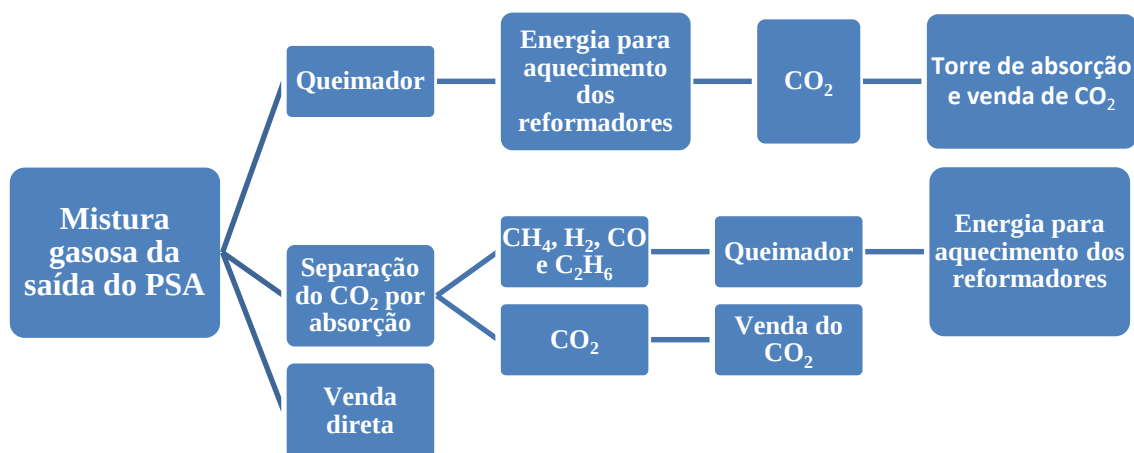
Para a venda da mistura a 0,2 USD/kg, o preço mínimo de venda de hidrogênio para se conseguir uma planta viável é de 20,26 USD/kg, para uma venda de 0,4 USD/kg da mistura gasosa, o preço para o H₂ é de 15 USD/kg e para o preço da mistura em 0,6 USD/kg, o hidrogênio pode ser vendido até 9,65 USD/kg.

O preço de venda do hidrogênio, segundo Eichman *et al.* (2016) pode variar de de 3 a 10 USD/kg, desconsiderando o custo de compressão do gás e entrega para o cliente. Entretanto, segundo Galera e Ortiz (2015) o custo de hidrogênio proveniente de produtos e meios renováveis são relativamente mais caros devido a um processo e equipamentos mais complexo, chegando ao valor de 12 USD/kg no processo de gaseificação de madeira, além dos dados fornecidos pelo CAFCP (2016), o hidrogênio como combustível possui um preço médio de 13,99 USD/kg.

Desta forma, avaliando o preço mínimo do hidrogênio obtido para a planta, quanto maior for o valor de venda da mistura gasosa, menor será o valor de venda do H₂, podendo alcançar a um valor mínimo de venda 9,65 USD/kg de hidrogênio para a condição máxima de venda da mistura gasosa.

Outras possibilidades além da venda direta da mistura gasosa de saída podem ser utilizadas, para viabilizar ainda mais o preço de venda do hidrogênio, entretanto a adição de mais equipamentos ao processo de reforma de glicerol não é objetivo final do trabalho, pois apenas com a venda da mistura final viabiliza a planta de reforma. Mas algumas possibilidades podem ser adicionados ao processo de reforma do glicerol como se apresenta no diagrama de possibilidades da **Figura 46**.

Figura 46 – Diagrama de possibilidades para a mistura gasosa de saída do PSA



Fonte: O Autor (2019).

A corrente da mistura gasosa após a saída do PSA pode passar por uma torre absorvedora onde se separa apenas o dióxido de carbono e o mesmo ser estocado e vendido para as principais industriais químicas e de alimentos (HANTOKO et al. 2018) e logo após a passagem pela coluna, os gases resultantes como metano, etano, CO e o restante do hidrogênio podem ser direcionados a um queimador para gerar energia para os reformadores.

Outra possibilidade é inicialmente queimar toda a mistura de gases resultantes e aproveitar a energia para aquecimento dos reformadores, com o CO₂ resultante da queima passar por uma torre de absorção para retirar as impurezas decorrentes da combustão e estocar CO₂ para posterior venda.

Foi produzido pelo processo, através da planta estudada, uma vazão volumétrica padrão de metano de 10253 l/min, enquanto que ao observar a necessidade de combustível para os reformadores é de uma vazão de volumétrica padrão de 4305 l/min, ou seja, o metano pode ser utilizado como combustível para aquecimento dos reformadores, além de conseguir suprir outras necessidades térmicas, através da queima do metano, em outros processos da planta.

A venda direta, que foi o caso escolhido para o estudo, pode ser comercializar a mistura de saída da PSA para indústrias de reforma de metano, para indústrias de separação de CO₂, além de conseguir vender para queima e geração de energia.

Desta forma, é possível entender que existem diversas possibilidades para utilização da mistura de gases de saída da PSA e as mesmas precisam ser estudadas para concluir se são viáveis ou não para o processo.

5 CONCLUSÕES

Desenvolver aplicações para o glicerol bruto é muito importante para garantir a sustentabilidade da produção global de biodiesel. Uma alternativa para a reutilização do glicerol bruto é no processo junto aos fluidos supercríticos e uma das mais promissoras valorizações termoquímicas do glicerol é na produção de hidrogênio. A reforma do glicerol foi analisada a fim de estudar a viabilidade de uma planta com água supercrítica como meio de reação.

Sobre o estudo das propriedades do sistema água-glicerol, para as propriedades volumétricas de massa específica e volume em excesso o modelo que melhor se adequou aos dados experimentais foi o modelo de Peng-Robinson e para entalpia em excesso o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo preditivo de Soave-Redlich-Kwong. Os modelos estudados apresentaram diferenças pequenas quando comparados com os dados experimentais, possíveis de serem utilizados no dimensionamento e custo dos equipamentos.

O modelo termodinâmico que apresentou menor desvio médio dos valores experimentais de equilíbrio de reação e utilizado no estudo foi o modelo de Peng-Robinson que apresentou um desvio máximo de 2,4%, para um sistema em estudo de reforma do glicerol bruto em água supercrítica utilizando modelo não estequiométrico de equilíbrio do reator RGIBBS do Aspen Plus.

Na análise do processo, variou-se a temperatura, pressão e composição de entrada, observando que para produção de hidrogênio a melhor combinação é aumento da temperatura, redução da pressão e menores composições de glicerol e metanol de entrada. Para um aumento na formação de dióxido de carbono, metano, monóxido de carbono e etano, parâmetros de redução da temperatura e o aumento das composições de entrada de glicerol e metanol são percebidos; entretanto o aumento da pressão auxilia apenas na formação de dióxido de carbono, metano e etano, enquanto que a redução da pressão facilita a formação de monóxido de carbono.

Para os equipamentos do processo, a bomba diafragma foi escolhida com material de construção de aço carbono com custo total de equipamento instalado, operando a 25 MPa, de 110 mil dólares. O reator utilizado foi um reformador tipo caixa sem catalisador e os materiais de construção Hastelloy C e SS316 foram os que apresentaram melhores resultados e um custo total de 48,52 e 15,62 milhões de dólares respectivamente para os dois materiais com operação a 600°C.

Com as escolhas dos equipamentos do processo, foi feita uma análise de viabilidade preliminar do projeto da planta com diferentes materiais de construção do reformador e em diferentes condições de processo. As melhores condições operacionais foram a 600°C, 25 MPa

e na concentração de glicerol bruto a 10%, base mássica, em relação a vazão de entrada, apresentando tempo de retorno, IRR e índices de rentabilidade maiores quando se utilizou SS316 como material de construção.

Para análise de viabilidade final do processo, foram estudadas diferentes configurações da planta de reforma, na qual a configuração com melhor viabilidade foi aquela que, vendendo apenas o hidrogênio de saída, apresentou a corrente de alimentação de entrada do reformador aquecida até 300°C pela corrente de saída do reformador, realizando integração energética, e o reformador configurado por duas seções de operação distintas, a primeira seção construída de SS316 e operando a 500°C e a segunda seção operando a 600°C e construída de Hastelloy C. Sobre a saída da corrente após o reformador, a melhor configuração foi aquela que precisou primeiramente reduzir a pressão, aproveitando o efeito Joule-Thompson da válvula, para logo em seguida reduzir a temperatura.

Para a melhor configuração de estudo da planta, a água do processo foi reutilizada, o custo da unidade de separação de hidrogênio (PSA) foi de 1,47 USD/kg de hidrogênio produzido e apresentou um custo total do projeto de 17,95 milhões de dólares, onde 53% do custo foi com instalação e aquisição de equipamentos. O custo total de operação foi de 10,89 milhões de dólares por ano, sendo 5,78 milhões de dólares por ano com gasto de matéria prima e 3,17 milhões por ano com gasto em utilidades além do lucro com venda de produtos de 17,47 milhões de dólares por ano.

Sobre os índices de viabilidade da planta final, o período de retorno foi de 8,24 anos, IRR de 24,72%, MIRR de 20,29%, NRR de 4,32%, ARR de 22,64% e índice de rentabilidade de 1,03, além de apresentar após o décimo ano um NPV de 3,3 milhões de dólares. O menor preço de venda de hidrogênio para que a planta final seja viável é de 25,50 USD/kg, com o lucro da venda de produtos apenas do hidrogênio de saída da unidade de PSA.

Quando se aproveita a mistura gasosa de saída da PSA, que contém dióxido e monóxido de carbono, metano, etano e o hidrogênio restante, para venda, o preço mínimo para venda do hidrogênio diminui, chegando a valores de 20,5 USD/kg para venda da mistura no valor de 0,2 USD/kg, 15 USD/kg para venda da mistura de 0,4 USD/kg e 9,65 USD/kg no venda de hidrogênio para um valor da mistura de 0,6 USD/kg.

5.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

O processo de reforma do glicerol em ASC é uma alternativa para valorização econômica das biorrefinarias. Não existem plantas em escala industrial de reforma de glicerol em ASC, apenas em escala de laboratório, por isso a ampliação estudo da planta e da viabilidade

econômica da mesma é fundamental para desenvolvimento e fomento desta tecnologia para as gerações futuras, uma vez que não existem estudos de viabilidade publicados do tema.

A construção de uma unidade de reforma do glicerol em água supercrítica deve estar associada a uma planta de produção de biocombustíveis, uma vez que a unidade de reforma poderá estar ligada a produção de energia e utilidades da mesma. A instalação de uma planta piloto é fundamental para o início do desenvolvimento do processo de reforma, além da necessidade de conhecimento do funcionamento de máquinas, equipamentos e do material de construção que suporta as altas temperatura e pressão que o processo em água supercrítica necessita.

Para a viabilidade da planta, mais dados experimentais em diferentes pressões, temperaturas e composição de entrada são necessárias para uma melhor modelagem do processo e dos equipamentos. Mais dados experimentais da reação do glicerol/metanol em água supercrítica e dos seus parâmetros cinéticos são necessários para conhecer a cinética de decomposição dos reagentes e formação dos produtos para o melhor dimensionamento do reator, além melhorar aproveitamento dos subprodutos da reação de reforma.

Para tornar as biorrefinarias cada dia mais sustentáveis e rentáveis, em especial as de biodiesel, a utilização do processo de reforma do glicerol em água supercrítica será necessário, uma vez que o grande volume de glicerol gerado necessitará de soluções eficientes para sua reutilização, além de gerar valor agregado ao processo de produção do biocombustível.

REFERÊNCIAS

- ABDELJAOUED, A.; RELVAS, F.; MENDES, A.; CHAHBANI, M. H. Simulation and experimental results of a PSA process for production of hydrogen used in fuel cells. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 338–355, 2018.
- ADNAN, M.A.; HOSSAIN, M.M. Gasification performance of various microalgae biomass – A thermodynamic study by considering tar formation using Aspen plus. **Energy Conversion and Management**, v. 165, p. 783-793, 2018.
- AL-MALAH, K.I.M. **Aspen Plus®: Chemical Engineering Applications**. John Wiley & Sons, 2017.
- ALMEIDA, A. F. D. S. **Estudo da gasificação do glicerol em reator de leito fixo**. ISEP - Instituto de Engenharia do Porto, Mestrado em Engenharia Química, Portugal, 2016.
- ANITHA, M.; KAMARUDIN, S.; KOFLI, N. The potential of glycerol as a value-added commodity. **Chemical Engineering Journal**, v. 295, p. 199-130, 2016.
- ANP. AGENCIA NACIONAL DE PETROLEO. **Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: Nov. 2018.a.
- _____. **Biodiesel**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel?view=default>>. Acesso em: Nov. 2018.b.
- _____. **Informações de mercado**. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/producao-de-biocombustiveis/biodiesel/informacoes-de-mercado>>. Acesso em: Nov. 2018.c.
- ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L.; ROY, J. C.; RAISSI, A. T.; ANDERSON, D. G. M. Pyrolytic sources of hydrocarbons from biomass. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 8, p. 291–303, 1985 .
- ANUAR,M.R.; ABDULLAH, A.Z. Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 208–223, 2016.
- ASPENTECH. **Aspen Icarus Reference Guide** - Icarus Evaluation Engine V8.0. 2012.
- ARNOLD, G. **Essentials of corporate financial management**. Pearson, London, 2007.
- AVASTHI, K. S.; REDDY, R. N.; PATEL, S. Challenges in the Production of Hydrogen from Glycerol – A Biodiesel Byproduct Via Steam Reforming Process. **Procedia Engineering**, v.51, p. 423–429, 2013.
- AYOUB, M., ABDULLAH, A., Z., Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 16, 2671– 2686. 2012.

BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction. **Practical Design and Theory**. Academic Press, 2nd edition, 2013.

BASU, S. Positive Displacement (PD) Type Flow Metering. **Plant Flow Measurement and Control Handbook**, p.333–394, 2019.

BERMEJO, M. D., COCERO, M. J., Supercritical Water Oxidation: A Technical Review, **AIChE Journal**, November, v.52, 2006.

BOHON, M. Glycerol combustion and emissions. **Proceedings of the Combustion Institute**. v. 33, p.2717-2724, 2011.

BOUKIS, N.; DIEM, V.; HABICHT, W.; DINJUS, E. Methanol Reforming in Supercritical Water. **Ind Eng Chem Res**, v.42, p.728-735, 2003.

BOUQUET, J. **The effect of supercritical water on crude glycerin solution**. Doctoral Dissertations. Department: Chemical and Biochemical Engineering, Missouri University of Science and Technology, 2012.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Portaria nº 734 de 28 de junho de 2018. Disponível em: <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2018/junho&item=ranp-734-2018>>. Acesso em: Out. 2018.

BREA, P.; DELGADO, J. A.; ÁGUEDA, V. I.; GUTIÉRREZ, P.; UGUINA, M. A. Multicomponent adsorption of H₂, CH₄, CO and CO₂ in zeolites NaX, CaX and MgX. Evaluation of performance in PSA cycles for hydrogen purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, 2019.

BRÖLL, D., KAUL A., KRÄMER, A., KRAMMER, P., RICHTER, T., JUNG, M., VOGEL, H., ZEHNER, P., Chemistry in supercritical water. **Angewandte Chemie International Edition**, 38: p. 2999-3014. 1999.

BRUNNER, G. Reactions in Hydrothermal and Supercritical Water, **Supercritical Fluid Science and Technology**, Volume 5, Pages 267-322. 2014.

BYRD, A.J.; PANT, K.K.; GUPTA, R.B. Hydrogen production from glycerol by reforming in supercritical water over Ru/Al₂O₃ catalyst. **Fuels**, v.87, p.2956-2960, 2008.

BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY – BYU, **A short Primer for Using Aspen Plus® process simulation software**, Ira A. Fulton College of Engineering and Technology. Disponível em:

<http://www.et.byu.edu/groups/uolab/files/aspentech/A_short_primer_for_using_AspenPlus.doc>. Acessado em 21.11.2018.

BÜHLER, W.; DINJUS, E.; EDERER, H. J.; KRUSE, A.; MAS, C. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near- and supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids** v.22, p.37-53, 2002.

CAFCP - California Fuel Cell Partnership. Cost to refill, 2016. Disponível em: <<https://cafcp.org/content/cost-refill>>. Acesso: Jul/2019.

CALLISTER JUNIOR, W.D.; RETWICSH, D.G. **Ciência e Engenharia de Materiais**. Uma Introdução. 8º ed. LTC. 2012.

CALZAVARA, Y.; JOUSSOT-DUBIEN, C.; BOISSONNET, G.; SARRADE, S. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. **Energy Convers Manag.** v.46, p.615-631, 2005.

CAO,C. ; ZHANG, Y.; LI, L. ; WEI, W.; WANG, G.; BIAN,C. Supercritical water gasification of black liquor with wheat straw as the supplementary energy resource. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2018.

CARBÓ, H.M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações**. ArcelorMittal Inox Brasil. 2008.

CARR,A.G.; SHI,X.; DOMENE,C.; LEUNG,A.K; GREEN, W.H. Methanol formation from the treatment of glycerol in supercritical water and with ethylsulfide. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.117, p. 80-88, 2016.

CASTELLO, D., **Supercritical Water Gasification of Biomass**, Doctoral thesis in Environmental Engineering, 25th cycle Department of Civil, Environmental and Mechanical Engineering, University of Trento. 2013.

CASTELLO, D.; FIORI, L. Supercritical water gasification of biomass: A stoichiometric thermodynamic model. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, p.6771-6781, 2015.

CASTILLO, J.; GROSSMANN, I.E. Computation of phase and chemical equilibria. **Computers & Chemical Engineering**, v.5, p. 99-108, 1981.

CASADEMONT,P.; GARCÍA-JARANA, M.B.; SÁNCHEZ-ONETO, J.; PORTELA,J.R.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E.J. Hydrogen production by catalytic conversion of olive mill wastewater in supercritical water. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.141, p. 224-229, 2018.

CHAI, D.;MA, G.; ZHOU, S.; JIN, Z.; WU, D. Cavitation Erosion Behavior of Hastelloy™ C-276 Weld by Laser Welding. **Wear**, p. 226-234, 2019.

CHAKINALA, A.G.; KUMAR, S.; KRUSE, A.; KERSTEN, S.R.; VAN SWAAIJ, W.P.; BRILMAN, D.W. Supercritical water gasification of organic acids and alcohols: the effect of chain length. **J. Supercrit. Fluids**, v.74, p. 8–21, 2013

CHEN,Z.;CHEN, Z.;YIN, F.;WANG, G.;XU, Y.Supercritical water oxidation of oil-based drill cuttings. **Journal of Hazardous Materials**. v.332, p.205-213, 2017 .

CHEN,Z.; GAO, L.; ZHANG,X.; HAN,W.; LI, S. High-efficiency power generation system with integrated supercritical water gasification of coal. **Energy**. v. 159, p. 810-816, 2018

CIRIMINNA, R.; DELLA PINA, C.; ROSSI, M.; PAGLIARO, M. Understanding the glycerol market. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** v. 116, p.1432–1439, 2014.

CLOMBURG, J. M.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a platform for renewable fuels and chemicals. **Trends in Biotechnology** v.31, p.20-28, 2013.

COCERO, M.J. Supercritical water processes: Future prospects. **The Journal of Supercritical Fluids**, 2017.

COMEXSTAT. MDIC - Ministério da Indústria, Comércio Exterior e Serviços. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acesso em: Mar. 2019.

CONCEIÇÃO, S.M.A. **A Análise Económica de Processos como Ferramenta de Decisão no decurso do seu Desenvolvimento**. Dissertação de Mestrado. ISEL - Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2016.

CORMA, A.; HUBER, G.W.; SAUVANAUD, L.; O'CONNOR, P. Biomass to chemicals: catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network. **J Catal.** v.257, p.163-171, 2008.

DE BLASIO, C.; JÄRVINEN, M. Supercritical Water Gasification of Biomass. **Encyclopedia of Sustainable Technologies**, p.171–195, 2017.

DE JESUS, S. S.; FERREIRA, G. F.; WOLF MACIEL, M. R.; MACIEL FILHO, R.. Biodiesel purification by column chromatography and liquid-liquid extraction using green solvents. **Fuels**, 235, 1123–1130, 2019.

DINCER, I.; MIDILLI, A.; KUCUK, H. Progress in Exergy, **Energy, and the Environment**, Springer, 2014.

EGOROV, G.I.; MAKAROV, D.M. Volumetric properties of binary liquid-phase mixture of (water + glycerol) at temperatures of (278.15 to 323.15) K and pressures of (0.1 to 100) MPa. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 79, p. 135–158, 2014.

EGOROV, G.I.; MAKAROV, D.M. Addendum to “Volumetric properties of binary liquid-phase mixture of (water + glycerol) at temperatures of (278.15 to 323.15) K and pressures of (0.1 to 100) MPa” [J. Chem. Thermodyn. 79 (2014) 135–158] Effect of pressure on excess thermodynamic characteristics of mixture water + glycerol. **J. Chem. Thermodynamics**, v. 81, p. 323–326, 2015.

EICHMAN, J.; MELAINA, M.; TOWNSEND, A. Economic assessment of hydrogen technologies participating in California electricity markets. **National Renewable Energy Laboratory (NREL)**, 2016.

EL-HALWAGI, M.M. Chapter 2 - Overview of Process Economics. **Sustainable Design Through Process Integration**. 2nd edition, 15-71, 2017 .

ELTTAYEF, A. K.; ABASS, L. N.; ABD AL-LATIF, L. G. Improvement mechanical properties of Inconel and Monel alloys synthesis by laser coating. **Optics & Laser Technology**, v.109, p.49–54, 2019.

FREITAS, A.C.D.; GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. Comparison of several

glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2014.

GAGLIANO, A.; NOCERA, F.; BRUNO, M.; CARDILLO, G. Development of an Equilibrium-based Model of Gasification of Biomass by Aspen Plus. **Energy Procedia**. v. 111, p. 1010-1019, 2017.

GALERA, S.; ORTIZ, F.J.G. Techno-economic assessment of hydrogen and power production from supercritical water reforming of glycerol. **Fuel**, v. 144, p. 307–316, 2015.

GARCÍA-RODRÍGUEZ, Y.; MATO, F. A.; MARTÍN, A.; BERMEJO, M. D.; COCERO, M. J..Energy recovery from effluents of supercritical water oxidation reactors. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 104, p. 1-9, 2015.

GEBREMARIAM, S.N.; MARCHETT, J.M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v.168, p. 74–84, 2018.

GUAN, Q., CHAOHAI WEI, C., CHAI, X.S., PING NING, P., SENLIN TIAN, S., JUNJIE GU, J., HEN, Q., MIAO, R., Energetic Analysis of Gasification of Biomass by Partial Oxidation in Supercritical Water, **CJCHE**. 2014.

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

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

HANTOKO, D.; SU, H.; YAN, M.; KANCHANATIP, E.; SUSANTO, H.; WANG, G.; ZHANG, S.; XU, Z. Thermodynamic study on the integrated supercritical water gasification with reforming process for hydrogen production: Effects of operating parameters. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018.

HASAN, M.M.; RAHMAN, M.M. Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: a review. **Renew Sustain Energy Rev**, v.74, p.938–948, 2017.

HAYDARY, J. **Chemical Process Design and Simulation - Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications**. John Wiley & Sons, Inc. 1st edition. 2019.

HYSEP – HYDROGEN SEPARATION MODULES. Hydrogen Separation Module Type Hysep® 1308. Disponível em: <<https://www.hysep.com/products/hysep-1308/index.html>>. Acessado em 1.05.2019.

FARINA, A. **Metalografia das Ligas e Superligas de Níquel**. Villares Metals, 2011.

FREITAS, A.C.D.D. **Análise Termodinâmica da transformação de biomassa em combustíveis utilizando técnicas de otimização global**. Tese de Doutorado. UNICAMP. São Paulo. 2015.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - OECD/FAO, **OECD-FAO Agricultural Outlook 2018-2027**, OECD Publishing, Paris/Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, 2018.

IBRAHIM, A. B. A.; AKILLI, H. Supercritical water gasification of wastewater sludge for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019 .

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY – IEA, World Energy Balances: An Overview (2018 edition), 2018.

JENKINS, S. Chemical Engineering Plant Cost Index: 2018 Annual Value, **Chemical Engineering Magazine**. Disponível em: <<https://www.chemengonline.com/2019-cepci-updates-january-prelim-and-december-2018-final/>>. Acesso em: Jun.2019.

KALE, G., KULKARNI, B. Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol. **Fuel Processing Technology**, v. 91, p.520-530, 2010.

KHANDAY, W. A.; OKOYE, P. U.; HAMEED, B. H. Biodiesel byproduct glycerol upgrading to glycerol carbonate over lithium–oil palm ash zeolite. **Energy Conversion and Management**, v.151, p.472–480, 2017.

KHAN, M.A.; KHAN, M.Z.; ZAMAN,K.; NAZ, L. Global estimates of energy consumption and greenhouse gas emissions, **Renew. Sustain. Energy Rev**, v.29, p.336-344, 2014.

KNOTHE, G; GERPEN, JV; KRAHL, J. **The biodiesel handbook**. 2nd Ed, Champaing: AOCS Press, 2005.

KNOTHE, G.; RAZON, L.F. Biodiesel fuels. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 58, p. 36–59, 2017.

KÓSMIDER, A.; LEJA, K.; CZACZYK, K. Improved utilization of crude glycerol byproduct from biodiesel production. In: MONTERO, G.; STOYTCHIEVA, M. editors. Biodiesel: quality, emissions and by-products. **Rijeka: InTech**. p.341-357, 2011.

KRUSE, A. Supercritical water gasification.Biofuels, **Bioprod Biorefin**, v.2, p.415-437, 2008

KRUSE,A., DAHMEN, N., Water – A magic solvent for biomass conversion, The Journal of Supercritical Fluids. 2014.

LACERDA, C.E., Avaliação do crescimento do Clostridium acetobutylicum atcc 4259 utilizando glicerol PA como substrato, Dissertação de Mestrado. PPGEQ-UFPE. 2013.

LARI, G.M.; PASTORE,G.; HAUS,M.; DING,Y.; PAPADOKONSTANTAKIS,S.; MONDELLI, C.; PEREZ-RAMIREZ,J. **Energy Environ. Sci**. 2018.

LAURIOL-GARBEY, P.; POSTOLE, G.; LORIDANT, S.; AUROUX, A.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; MILLET, J. M. M. Acid–base properties of niobium-zirconium mixed oxide catalysts for glycerol dehydration by calorimetric and catalytic investigation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.106, p.94-102, 2011.

- LEAL, A.; SORIA, M.; MADEIRA, L. Autothermal reforming of impure glycerol for H₂ production: thermodynamic study including in situ CO₂ and/or H₂ separation. **International Journal of Hydrogen Energy**. v.41, p.2607-2620, 2016.
- LEONETI, A. B.; ARAGÃO-LEONETI, V.; DE OLIVEIRA, S. V. W. B. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, v.45, p.138-145, 2012.
- LEYBROS, A.; ROUBAD, A.; GUICHARDON, P.; BOUTIN, O. Ion exchange resins destruction in a stirred supercritical water oxidation reactor. **J. Supercrit. Fluids**. v. 51, 2010.
- LORA, E.; ANDRADE, R.; ÁNGEL, J.; LEITE, M.; ROCHA, M.; SALES, C.; MENDOZA, M.; CORAL, D. **Biocombustíveis – volume 1**. Editora Interciência, 1ª edição, 2010.
- LI, H.; LIAO, Z.; SUN, J.; JIANG, B.; WANG, J.; YANG, Y. Modelling and simulation of two-bed PSA process for separating H₂ from methane steam reforming. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2018.
- LIU, Y.; FAN, C.; ZHANG, H.; ZOU, J.; ZHOU, F.; JIN, H. The resource utilization of ABS plastic waste with subcritical and supercritical water treatment. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018.
- LOPPINET-SERANI, A.; AYMONTIER, C.; CANSSELL, F. Supercritical water for environmental technologies, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**. v. 85, 2010.
- LIN, Y.C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, v.38, p. 2678-2700, 2013.
- LIU, X.Y.; HE, M.G.; ZHANG, Y. Viscosity of water in the region around the critical point. **Journal of Supercritical Fluids**, v.63, p.150–154, 2012.
- MANJARE, S.D.; DHINGRA, K. Supercritical Fluids in Separation and Purification: A Review. **Materials Science for Energy Technologies**, 2019.
- MARSHALL, W.L.; FRANCK, E.U. Ion product of water substance, 0-1000°C, 1-10,000 bars. New international formulation and its background. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, p. 295-304, 1981.
- MARKOCIC, E.; KRAMBERGER, B.; VAN BENNEKOM, J.G.; HEERES, H.J.; VOS, J.; KNEZ, Z. Glycerol reforming in supercritical water; a short review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 40–48, 2013.
- MAY, A.; SALVADÓ, J.; TORRAS, C.; MONTANÉ, D. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water. **Chem. Eng. J.** 2010, 160, 751-759.
- MCCOY, M., An unlikely impact. **Chem Eng News**, v.83. 2005.
- MIGUÉLEZ, J.P., **Depuración de residuos de taladrinas mediante los procesos de oxidación húmeda y oxidación en agua supercrítica**, Tesis Doctorales Univ. Cadiz. 2000.

MILANO, J.; ONG, H.C, MASJUKI, H.H.; CHONG, W.T.; LAM, M.K.; LOH, P.K. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable Sustainable Energy Ver.**, v.58, p.180–97, 2016.

MIVECHIAN, A.; PAKIZEH, M. Hydrogen recovery from Tehran refinery off-gas using pressure swing adsorption, gas absorption and membrane separation technologies: Simulation and economic evaluation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.30, p. 937–948, 2013.

MME. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis ano 2017**, EPE – Empresa de Pesquisa Energética, Rio de Janeiro, Junho, 2018.

MONTEIRO, M.R.; KUGELMEIER, C.L.; PINHEIRO, R.S.; BATALLA, M.O.; CÉSAR, A.S. Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 88, p.109–122, 2018.

MORINAGA, M. **Nickel Alloys**. A Quantum Approach to Alloy Design, p.19–45, 2019.

NEIKOV, O. D.; NABOYCHENKO, S. S.; MURASHOVA, I. B. Production of Nickel and Nickel-Alloy Powders. **Handbook of Non-Ferrous Metal Powders**, p. 633–668, 2019.

TAPAH, B.F.; SANTOS, R.C.D.; LEEKE, G.A., Processing of glycerol under sub and supercritical water conditions. **Renewable Energy**, v. 62, 2014.

ORGANIZATION OF THE PETROLEUM EXPORTING COUNTRIES – OPEC. **World Oil Outlook 2040**, Setembro, Austria, 2018.

ORTIZ, F.J.G.; OLLERO, P.; SERRERA, A.; SANZ, A. Thermodynamic study of the supercritical water reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, p.8994–9013, 2011.

ORTIZ, F.J.G.; SERRERA, A.; GALERA, S.; OLLERO, P. Experimental study of the supercritical water reforming of glycerol without the addition of a catalyst. **Energy**, v.56, p.193–206, 2013.

ORTIZ, F.J.G.; CAMPANARIO, F.J.; AGUILERA, P.G.; OLLERO, P. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol over nickel catalysts. **Energy**, v. 84, p. 634–642, 2015.

ORTIZ, F.J.G.; CAMPANARIO, F.J.; AGUILERA, P.G.; OLLERO, P. Supercritical water reforming of glycerol: performance of Ru and Ni catalysts on Al₂O₃ support. **Energy**, v.96: p.561–568, 2016.

PAIROJPIRIYAKULA, T.; KIATKITTIPONG, W.; ASSABUMRUNGRAT, S.; CROISE, E. Hydrogen production from supercritical water reforming of glycerol in an empty Inconel 625 reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 39, p. 159–170, 2014.

PATCHARAVORACHOT, Y.; SAEBEA, D.; AUTHAYANUN, S.; ARPORNWICHANOP, A. Hydrogen and power generation from supercritical water reforming glycerol and pressurized SOFC integrated system: Use of different CO₂ adsorption process. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2018.

PEITER, G.C.; ALVES, H.J.; SEQUINEL, R.; BAUTITZ, I.R. Alternativas Para O Uso Do Glicerol Produzido a partir do Biodiesel. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, 4º trim. 2016.

PERLINGEIRO, C.A.G., **Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. Editora Blucher. 2005.

PETERS, M.; TIMMERHAUS, K.; WEST, R. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. 5th ed. New York: McGraw-Hill; 2004.

PURKAROVÁ, E.; CIAHOTNÝ, K.; ŠVÁB, M.; SKOBLIA, S.; BEŇO, Z. Supercritical water gasification of wastes from the paper industry. **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 135, p. 130-136, 2018.

PINKARD, B.; GORMAN, D.; TIWARI, K.; RASMUSSEN, E.; KRAMLICH, J.; REINHALL, P.; NOVOSSELOV, I. **Supercritical water gasification: practical design strategies and operational challenges for lab-scale, continuous flow reactors**. Heliyon 5. 2019.

PIORO, I.; MOKRY, S. **Thermophysical Properties at Critical and Supercritical Pressures, Heat Transfer - Theoretical Analysis, Experimental Investigations and Industrial Systems**, Prof. Aziz Belmiloudi, ISBN: 978-953-307-226-5, 2011.

QUEIROZ, J. P. S. **On the Development of Computational Tools for Modeling and Simulation of SCWO Process Intensified by Hydrothermal Flames**. Tese de Doutorado, Universidade de Valladolid, 2014.

QUEIROZ, J.P.S.; BERMEJO, M.D.; MATO, F.; COCERO, M.J. Supercritical water oxidation with hydrothermal flame as internal heat source: Efficient and clean energy production from waste. **The Journal of Supercritical Fluids**. v.96, p.103-113, 2015.

QUEIROZ, J.P.S.; BERMEJO, M.D.; COCERO, M.J.; Kinetic model for isopropanol oxidation in supercritical water in hydrothermal flame regime and analysis. **J. Supercrit. Fluids**. v.76, p.41-47, 2013.

QING, Y.; LU, H.; LIU, Y.; LIU, C.; LIANG, B.; JIANG, W. Production of glycerol carbonate using crude glycerol from biodiesel production with DBU as a catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 2018.

QUISPE, C.A.G.; CHRISTIAN J.R. CORONADO, C.J.R.; C, CARVALHO JUNIOR, J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.27, p.475–493, 2013.

REALUM. HASTELLOY C276[®]. **Soluções de titânio e altas ligas**. Disponível em: <<http://www.realum.com.br/hastelloy2.php>>. Acesso em: Abr. 2019.

REDDY, S.N.; NANDA, S.; KOZINSKI, J.A. Supercritical water gasification of glycerol and methanol mixtures as model waste residues from biodiesel refinery. **Chemical Engineering Research and Design**, v.113, p.17–27, 2016.

REDDY, S.N.; DING, N.; NANDA, S.; DALAI, A.K.; KOZINSKI, J.A. Supercritical water gasification of biomass in diamond anvil cells and fluidized beds. **Biofuels Bioprod. Bioref.**, v.8,p. 728–737, 2014.

RENEWABLE ENERGY POLICY NETWORK FOR 21ST CENTURY - REN21.. Renewables 2018 Global Status Report. REN21 Secretariat. ISBN 978-3-9818911-3-3, Paris, 2018.

ROSSI, C.C.R.S.; CARDOZO-FILHO, L.; GUIRARDELLO, R. Gibbs free energy minimization for the calculation of chemical and phase equilibrium using linear programming. **Fluid Phase Equilibria**. v. 278, p. 117–128, 2009.

SÁNCHEZ-CANTÚ, M.; MORALES TÉLLEZ, M.; PÉREZ-DÍAZ, L. M.; ZEFERINO-DÍAZ, R.; HILARIO-MARTÍNEZ, J. C.; SANDOVAL-RAMÍREZ, J. Biodiesel production under mild reaction conditions assisted by high shear mixing. **Renewable Energy**, v. 130, p.174–181, 2019.

SANTOS, G. R. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Eletrolíticos Aquosos**. Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas, 1999.

SANTOS, K.C.; VOLL, F.A.P.; CORAZZA, M.L. Thermodynamic analysis of biodiesel production systems at supercritical conditions. **Fluid Phase Equilibria**, 2018.

SCHWENGBER, C.A.; ALVES, H.J.; SCHAFFNER, R.A., SILVA, F.A.; SEQUINEL, R.; BACH, V.R., Overview of glycerol reforming for hydrogen production. **Renew Sustain Energy Rev**, v.58, p.259–66, 2016.

SEIDER, W.D.; SEADER, J.D.; LEWIN, D.R.; WIDAGDO, S.; GANI, R.; NG, K.M. **Product and Process Design Principles - Synthesis, Analysis, and Evaluation**. 4th edition. John Wiley & Sons. 2016.

SERETIS, A.; TSIAKARAS, P. A thermodynamic analysis of hydrogen production via aqueous phase reforming of glycerol. **Fuel Processing Technology**, v. 134, p. 107–115, 2015.

SIKARWAR, V.S.; ZHAO, M., FENNELL, P.S.; SHAH, N.; ANTHONY, E.J. Progress in biofuel production from gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61,p.189-248, 2017.

SILLA, H. **Chemical Process Engineering - Design and Economics**. Taylor & Francis Group LLC. 2003.

SILVA, C.; SOH, L.; BARBERIO, A. ; ZIMMERMAN, J.;SEIDER, W.D. Phase equilibria of triolein to biodiesel reactor systems, **Fluid Phase Equilibria**, 2015.

SIVARAMAKRISHNAN, K.; RAVIKUMAR, P. Determination of cetane number of biodiesel and its influence on physical properties, **ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences**, v.7, p.205-211, 2012.

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.

STRAGEVITCH, L. **Equilíbrio Líquido-Líquido em Sistemas Não Eletrolíticos**, Dissertação de Mestrado, FEQ/UNICAMP, Campinas. 1992.

STEWART, M. **Pump and Compressor Systems: Mechanical Design and Specification**. Surface Production Operations. Volume IV, 2019

SUSANTI, R.F.; KIM, J.; YOO, K.P. Supercritical Water Gasification for Hydrogen Production: Current Status and Prospective of High-Temperature Operation, **Supercritical Fluid Technology for Energy and Environmental Applications**, 2014.

SUSANTI, R.F.; DIANNINGRUM, L.W.; YUM, T.; KIM, Y.; LEE, Y.M.; KIM, J. High-yield hydrogen production by supercritical water gasification of various feedstocks: alcohols, glucose, glycerol and long-chain alkanes. **Chem. Eng. Res. Des.**, v.92, p.1834–1844, 2014.

SUSANTI, R.F.; VERIANSYAH, B.; KIM, J.D.; KIM, J.; LEE, Y.W. Continuous supercritical water gasification of isooctane. **Int J Hydrogen Energy**. v.35, p.1957-70, 2010.

TANG, X.; WANG, S.; QIAN, L.; LI, Y.; LIN, Z.; XU, D.; ZHANG, Y. Corrosion behavior of nickel base alloys, stainless steel and titanium alloy in supercritical water containing chloride, phosphate and oxygen. **Chemical Engineering Research and Design**, v.100, p.530–541, 2015.

TAY, W. H.; LAU, K. K.; SHARIFF, A. M. Numerical Simulation for Dehydration of Natural Gas using Joule Thompson Cooling Effect. **Procedia Engineering**, v.148, p. 1096–1103 2016.

TAYLOR, J.D.; HERDMAN, C.M.; WU, B.C.; WALLY, K.; RICE, S.F. Hydrogen production in a compact supercritical water reformer. **Int J Hydrogen Energy**, 2003.

TEIXEIRA, T.L.L., **Gaseificação do glicerol a vapor em leito fixo e meio poroso não catalítico e cálculo do balanço energético**. Dissertação de Mestrado, PPGEM-CE, 2012..

THOAI, D. N.; KUMAR, A.; PRASERTSIT, K.; TONGURAI, C., Evaluation of Biodiesel Production Process by the Determining of the Total Glycerol Content in Biodiesel. **Energy Procedia**, v.138, p. 544–551, 2017.

TIONG, L.; KOMIYAMA, M. Supercritical water gasification of microalga *Chlorella vulgaris* over supported Ru, **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 144, p. 1-7, 2019.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. **Chemical Engineering Design - Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design**, 2nd Ed, Elsevier, 2013.

TURTON, R.; BAILIE, R.C.; WHITING, W.B.; SHEIWITZ, J.A. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**, 3rd ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, PTR; 1998.

UEMATSU, M.; FRANCK, E.U. Static dielectric Constant of water and steam. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, Vol. 9, No. 4, 1980.

VADILLO, V.; SÁNCHEZ-ONETO, J.; PORTELA, J. R.; MARTÍNEZ DE LA OSSA, E. J. Supercritical Water Oxidation. **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. p.333–358, 2018.

VAIDYA, P.D.; RODRIGUES, A.E. Glycerol reforming for hydrogen production: a review. **Chem Eng Technol**. v.32, p.1463-1469, 2009.

VALLIYAPPAN, T.; BAKHSHI, N. N.; DALAI, A. K. Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas. **Bioresource Technology**, v. 99, p.4476–4483, 2008.

VAN BENNEKOM, J.G., VENDERBOSCH, R.HB, ASSINK, D., HEERES, H.J., Reforming of methanol and glycerol in supercritical water. **J. of Supercritical Fluids**. v. 58, p. 99– 113, 2011.

VAN BENNEKOM, J.G.; KIRILLOV, V.A.; AMOSOV, Y.I.; KRIEGER, T.; VENDERBOSCH, R.H.; ASSINK, D. Explorative catalyst screening studies on reforming of glycerol in supercritical water. **J Supercrit Fluid**, v.70, p. 171–181, 2012.

VALLIYAPPAN, T.; FERDOUS, D.; BAKHSHI, N.; DALAI, A.K. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor. **Top Catal**, v.49, p.59-67, 2008.

VOLL, F.A.P.; ROSSI, C.C.R.S.; SILVA C.; GUIRARDELLO R.; SOUZA, R.O.M.A.; CABRAL, V.F. Thermodynamic analysis of supercritical water gasification of methanol, ethanol, glycerol, glucose and cellulose. **International Journal Hydrogen Energy**, v.34, p. 9737-9744, 2009.

WAGNER, W.; PRUß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, Vol. 31, No. 2, 2002.

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

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**. v.88, p.2148 –2153, 2009.

WATANABE, M.; IIDA, T.; AIZAWA, Y.; AIDA, T. M.; INOMATA, H. Acrolein synthesis from glycerol in hot-compressed water. **Bioresour. Technol**. v.98, p.1285-1290, 2007.

WATANABE, M.; SATO, T.; INOMATA, H.; SMITH, R.L.; ARAI, K.; KRUSE, A. Chemical reactions of C(1) compounds in near-critical and supercritical water. **Chem Rev.** p.104, p.5803-5822, 2004.

WEINGÄRTNER, H., FRANCK, E.U. Supercritical Water as a Solvent. **Angewandte Chemie International Edition**, 44, v.18, p. 2672-2692, 2005.

WEN, G., XU, Y., MA, H., XU, Z., TIAN, Z. Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 33, p. 6657-6666, 2008.

XU, D.; WANG, S.; ZHANG, J.; TANG, X.; GUO, Y.; HUANG, C. Supercritical water oxidation of a pesticide wastewater. **Chemical Engineering Research and Design**. v.94, p. 396-406, 2015.

YANG, B.; CHENG, Z.; GAO, X.; YUAN, T.; SHEN, S. Decomposition of 15 aromatic compounds in supercritical water oxidation. **Chemosphere**, 2018.

YANG, X.; CHENG, K.; JIA, G.Z. The molecular dynamics simulation of hydrogen bonding in supercritical water, **Physica A**, 2018.

YAZDANI, S. S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path economic viability for the biofuels industry. **Current Opinion Biotechnology**. v.18, p.213-219, 2007.

YFANTI, V.L.; LEMONIDOU, A. A. Mechanistic study of liquid phase glycerol hydrodeoxygenation with in-situ generated hydrogen. **Journal of Catalysis**, v.368, p.98-111, 2018.

ZIYAI, M. R.; MEHRPOOYA, M.; AGHBASHLO, M.; OMID, M.; ALSAGRI, A. S.; TABATABAEI, M. Techno-economic comparison of three biodiesel production scenarios enhanced by glycerol supercritical water reforming process. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2019.

APENDICE A – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA VIABILIDADE

Período de tempo	Unidade	
Horas de operação	horas/ano	8766
Semanas de operação	semanas/ano	52
Cronograma		
Duração da fase EPC (Engineering, Procurement, Construction)	Semanas	18
Duração do período para start-up	Semanas	20
Duração da fase de construção	Semanas	10
Parâmetro de custo capital		
Capital de giro	%/ano	5
Parâmetro de custo de operação		
Taxas operacionais (% do custo com mão-de-obra operacional)	%/ano	25
Custos indiretos da planta (% custo total com trabalhadores e manutenção)	%/ano	50
Custos gerais e administrativos (% subtotal dos custos operacionais)	%/ano	8
Parâmetros gerais de investimento		
Taxa de impostos	%/ano	40
Taxa de juros	%/ano	20
Vida útil econômica do projeto	ano	10
Valorização do investimento	%	20
Método de depreciação		Linha Reta - Straight line
Escalonamento (Aumento)		
Produtos	%/ano	5
Matéria-Prima	%/ano	3,5
Operação e Manutenção	%/ano	3
Utilidades	%/ano	3