

EXERGIA DE UM REATOR DE REFORMA DE GLICEROL POR RECUPERAÇÃO DE CALOR

Felipe Pinheiro Falcão Dias, felipe.dias@fanor.edu.br¹

André Valente Bueno, bueno@ufc.br²

Jackson Henrique Braga da Silva, jackson.h.b.silva@gmail.com²

Daniel Carlos da Silva, daniel.carlos@alu.ufc.br²

Felipe Augusto Ferreira Gomes, f.augustofgomes@gmail.com³

¹Centro Universitário Devry Brasil (UNIFANOR), Rua Jornalista Nertan Macedo, 165, Cocó, Fortaleza, Brasil

²Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus universitário do Pici, bloco 714, Fortaleza, Brasil

³Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Rua Dr Olímpio da Silva Miranda 646, Cidade Universitária, Campinas, Brasil

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

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

1. INTRODUÇÃO

Dentre as fontes de obtenção de energia, as renováveis estão recebendo atenção pelas tendências de sustentabilidade, chegando a estar entre as fontes com maior crescimento de sua utilização (Administration, 2016). No grupo de fontes renováveis, o biodiesel é explorado, não só pela demanda por energia, mas também pela demanda nos sistemas de transporte, onde se percebe a tendência de alto crescimento do uso de combustíveis líquidos, mas atrelado a necessidade de reduzir emissões nocivas (Agency, 2016). Outro motivo do crescimento é sua utilidade em substituir a gasolina e o diesel nos motores de combustão interna, além do risco de escassez desses combustíveis fósseis (Administration, 2016; Agency, 2016).

O biodiesel pode ser obtido através de várias fontes naturais (Banerjee and Chakraborty, 2009; Graboski and McCormick, 1998; Keera, Sabagh and Taman, 2011; Rathore, Newalkar and Badoni, 2016; Guo, Xiu and Liang, 2012; Shi, Du, Ma, Cheng, Min, Deng, Chen, Li and Ruan, 2013). O fato em bastante debate é a inexistência até o momento de processos suficientemente sustentáveis para substituir completamente os combustíveis fósseis (Solomon, 2010).

A transesterificação, método mais utilizado, forma glicerol [6], substância de baixo valor econômico, tornando seu reuso inviável e a maior fonte de problemas ambientais na cadeia produtiva do biodiesel (Solomon, 2010; Demirbas, 2007; Schwengber, Alves, Schaffner, da Silva, Sequinel, Bach and Ferracin, 2016).

Soluções estão sendo sugeridas para resolver esse problema, como a reforma de glicerol para produção de gases de síntese, que está recebendo bastante atenção, pois consegue gerar hidrogênio e metano (Schwengber, Alves, Schaffner, da Silva, Sequinel, Bach and Ferracin, 2016; Adhikari, Fernando and Haryanto, 2009).

Visto que os processos de reforma ainda estão em desenvolvimento em um panorama comercial, há a preocupação de investigar a viabilidade para atrair interesse econômico. Nesse âmbito, a teoria da exergia torna-se uma ferramenta essencial (Moran, 2007; Szargut, Morris and Steward, 1987). Através dela as pesquisas estão atingindo avaliações termo-econômicas de processos industriais com alta confiabilidade (Zhang Yaning, 2010; Boloy, Silva, Valle, Silveira and Tuna, 2016).

Observando esse panorama, realizou-se uma análise exergética em um sistema de reforma de glicerol a vapor para determinar a exergia do sistema e avaliar a aplicabilidade do processo.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A fonte de calor foi um motor diesel (Tab. 1) que gerou 38,69 kg/h de vazão mássica de gases de escape a 914 °C. Utilizou-se um sistema de controle equipado com sensores de temperatura, pressão e vazão mássica (Fig. 1).

Tabela 1: Especificações do motor utilizado.

Característica	Valor
Configuração	Monocilindro com aspiração frontal
Ciclo	4 tempos
Sistema de injeção	Mecânica direta
Curso x Diâmetro do pistão (mm)	78 X 62
Taxa de compressão	23:11
Combustível utilizado	Biodiesel de soja
Potência máxima de frenagem (kW)	4,25 a 3694 rpm
Eficiência térmica	19,37%

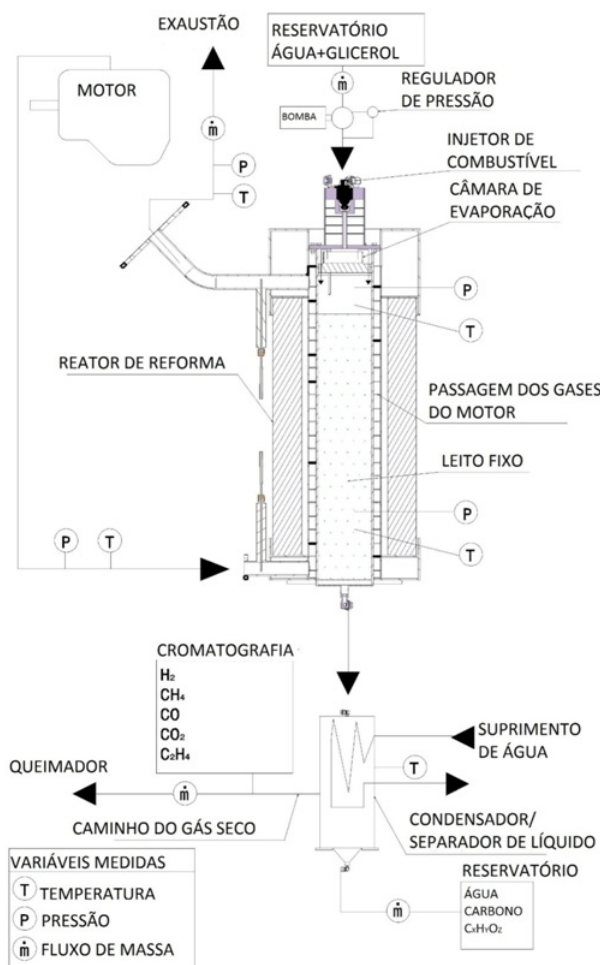


Figura 1: Diagrama esquemático do experimento.

Um reservatório armazenava a solução de glicerol em água, cuja concentração variou entre 10% e 90% em massa de

glicerol. A alimentação foi controlada utilizando um sistema constituído de bomba, regulador de pressão, ajustado para 3,5 barg, e um bico injetor automotivo, controlado por sinal PWM.

Na entrada do reator, a solução injetada ficava contida em uma câmara de evaporação até fluir pelos canais, localizados nas regiões periféricas, em forma única de vapor, que continuava a ser aquecida no reator, cujo leito continha esferas de alumina. O calor necessário para manter o reator (600 °C a 800 °C) foi provido pelos gases de escape do motor. A região entre o leito e o isolamento era formada por um trocador casco tubo de 21 chicanas. Os gases de escape são inseridos na porção inferior do reator, formando um fluxo de contracorrente em relação ao fluxo da solução. Uma camisa de concreto refratário foi utilizada para isolar adequadamente essa região.

Um condensador foi adicionado após o reator para secagem. Cada ponto de operação teve seus produtos avaliados por balança de precisão e cromatógrafo. A porção não utilizada dos gases de síntese foi direcionada para um sistema de exaustão com queimador. Todos os dados experimentais foram extraídos após a constatação de que os experimentos atingiram regime permanente. A composição química do gás de síntese é apresentada na Tabela 2. Os balanços termodinâmicos foram montados seguindo a metodologia de Szargut *et al.* (1987).

2.1 Determinação das Propriedades

A exergia de cada componente foi avaliado em função de seu valor físico e químico conforme Eq. 1.

$$E_t = E_f + E_q \quad (1)$$

Onde E_t , E_q e E_f são as exergias total, química e física. Para estabelecer valores que demonstrem a disponibilidade total de energia, utilizou-se a metodologia da exergia irrestrita recomendado por Szargut *et al.* (1987), Gallo and Milanez (1990) e Moran (2007). Assim, a exergia física é determinada através da Eq. 2.

$$E_f = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (2)$$

Onde h , T e s representam entalpia, temperatura e exergia respectivamente. A numeração 0 representa propriedades no ponto morto, considerado nesse trabalho como ambiente a 25 °C, 101,3 kPa e concentrações molares usuais encontrados na atmosfera.

No caso da exergia química, as formas de obtenção foram selecionadas de acordo com o estado do componente e a disponibilidade de informação na literatura. Na determinação da exergia química dos gases de síntese, utilizou-se e Eq. 3.

$$E_{ch} = \sum_i y_i e_{ch,i} + RT_0 \sum_i y_i \ln y_i \quad (3)$$

Onde y , e_{ch} e R representam concentração molar, exergia específica e a constante universal dos gases, respectivamente, do componente i do gas.

Para o caso do glicerol, que entra no sistema na forma de líquido, utilizou-se a equação proposta por Song *et al.* (2012), apresentada na Eq. 4 com adaptações.

$$E_{x_{ch}}^0 = 362,545C + 1078,376H - 91,048O \quad (4)$$

Onde C , H e O indicam as concentrações mássicas de cada componente da substância.

Finalmente, o último componente com necessidade de terminação de propriedades são os componentes formados como subprodutos da gaseificação, determinados de forma genérica pelas correlação propostas por Eisermann *et al.* (1980), demonstrado pelas equações de 5 a 8 com adaptações.

$$h_{tar} = 0,00211(T^2 - T_0^2) \quad (5)$$

$$h_{tar,0} = -30980 + n_C h_{c,0} + \frac{1}{2} n_H h_{H,0} \quad (6)$$

$$s_{tar} = 0,00422(T - T_0) \quad (7)$$

$$s_{tar,0} = \left(37,1653 - 31,4767 \exp\left(-0,564682\left(\frac{n_H}{n_C}\right)\right) + 20,1145\left(\frac{n_O}{n_C}\right) \right) \quad (8)$$

Onde tar representa o conjunto de componentes orgânicos e n a concentração molar.

2.2 Determinação das Eficiências

Após determinação das propriedades, consegue-se verificar determinar as eficiências pela relação entre a exergia verificada e a exergia total de entrada (Zhang Yaning, 2010), demonstradas nas equações 9, 10 e 11

$$\eta_{gases} = E_{gases} / E_{entrada} \quad (9)$$

$$\eta_{H_2} = E_{H_2} / E_{entrada} \quad (10)$$

$$\eta_{CH_4} = E_{CH_4} / E_{entrada} \quad (11)$$

Onde η é a eficiência de exergia, E a exergia total (química e física) do item analisado. A exergia total de entrada ($E_{entrada}$) inclui a exergia do glicerol em água e a exergia dos gases de escape do motor, utilizado para fornecer calor ao sistema.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

Observando a Figura 2, o processo de maior eficiência atingiu 61,4%, ocorrido a 700 °C com 70% c.m.g, semelhante aos processos encontrados na literatura que operam com reforma a vapor (Hajjaji, Chahbani, Khila and Pons, 2014b; Ortiz, Ollero, Serrera and Galera, 2012b,a) e o que opera com sistema autotérmico (Hajjaji, Baccar and Pons, 2014a). Também demonstrou ser o processo com a maior contribuição exergética do metano (40,1%), enquanto que a contribuição do hidrogênio foi de 11,8%.

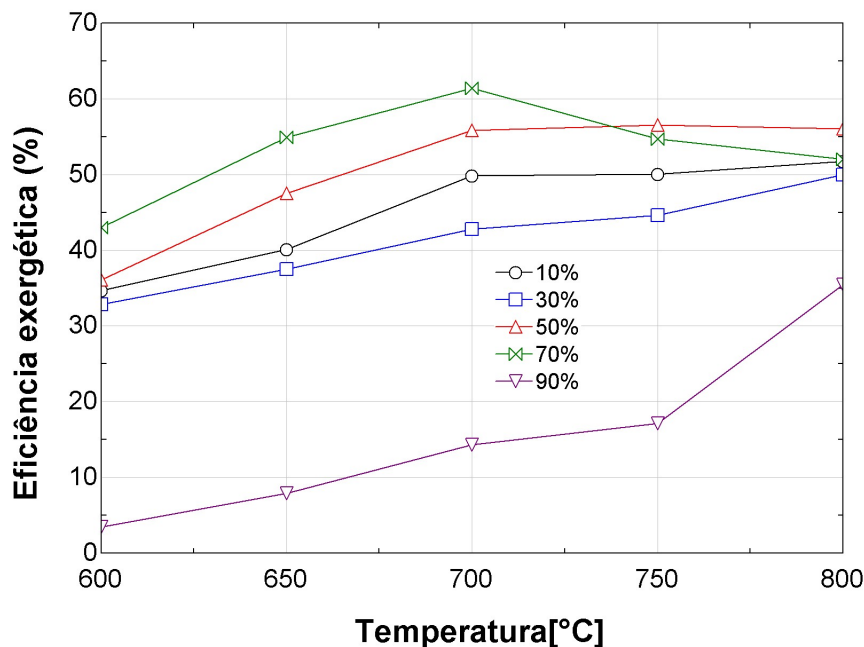


Figura 2: Eficiência de exergia dos gases de síntese.

A Figura 3 demonstra os valores detalhados de exergia encontrados no processo em operação com valores em kJ/s. Percebe-se a possibilidade de utilizar 23,77 kJ/s de gases de síntese para cada 5,84 kJ/s de gas de exaustão e 32,78 kJ/s de mistura glicerol-água. A parcela considerável de perda devido a irreversibilidades nas reações (7,31 kJ/s) justifica o grande número de trabalhos na literatura com foco em catalisadores (Schwengber, Alves, Schaffner, da Silva, Sequinel, Bach and Ferracin, 2016).

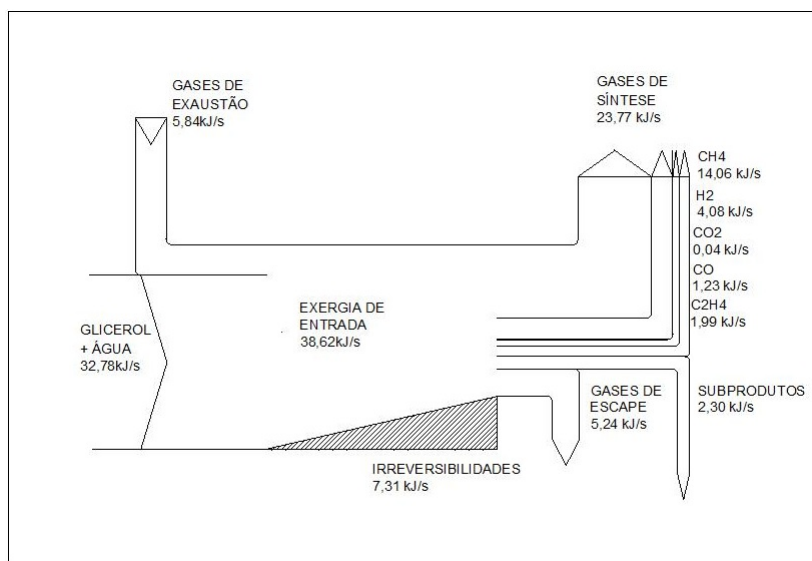


Figura 3: Diagrama de exergia para o caso com 70% de glicerol a 700°C.

O processo com 90% de glicerol não demonstrou aplicabilidade suficiente para as utilizações desejadas. Conforme

demonstrada na Tab 2, apresentaram a maior distribuição dos componentes do gás de síntese, incluindo a formação considerável de etileno a partir de 750°C, que atingiu seu pico de contribuição exergética de 18,1% a 800°C. A eficiência exergética do gás de síntese variou de 3,5% (600°C) a 35,4% (800°C). Tal aumento demonstra que, com o aumento da temperatura e devido à baixa quantidade de água na solução, o regime de 90% c.m.g. aproxima-se da reforma autotérmica. Porém, seria necessário temperaturas mais elevadas, superiores a 1000°C, para apresentar eficiência de exergia comparáveis aos outros processos (Skoulou, Manara and Zabaniotou, 2012; Valliyappan, Bakhshi and Dalai, 2008).

Os processos com 10% e 30% apresentaram valores semelhantes de eficiência, também em comparação com o processo de 50%. Entretanto, os valores, apesar de apenas um pouco maiores, são significativos quando pensado em processos de larga escala. Incluindo isso com a necessidade de utilizar o máximo possível de glicerol para redução de custos e problemas ambientais em biorrefinarias (Demirbas, 2007; Solomon, 2010), demonstra-se que os pontos de maior interesse de utilização seriam as faixas com 50% e 70% de glicerol.

Tabela 2: Resultados.

Glicerol (%m)	T (°C)	H ₂ (%mol)	CH ₄ (%mol)	η_{gases} (%)	η_{H_2} (%)	η_{CH_4} (%)
10	600	15,4	25,5	31,7	3,4	20,3
	650	23,9	26,6	36,9	5,9	23,2
	700	48,5	20,2	46,4	15,7	22,2
	750	48,9	19,4	46,6	15,8	21,3
	800	50,6	18,5	48,2	16,2	20,9
30	600	5,9	26,4	32,0	1,3	19,9
	650	20,6	25,0	36,6	4,9	22,3
	700	35,2	24,5	41,9	9,8	24,9
	750	40,3	20,7	43,7	12,1	22,1
	800	46,1	17,6	49,1	14,7	20,1
50	600	7,8	32,2	35,7	1,6	23,8
	650	30,0	31,5	47,2	7,8	29,6
	700	44,0	31,0	55,6	13,5	34,3
	750	47,5	27,5	56,4	15,4	31,7
	800	54,0	19,8	55,9	18,8	24,5
70	600	11,2	39,7	42,9	2,2	29,7
	650	31,2	39,9	55,0	7,9	36,8
	700	40,4	39,0	61,6	11,7	40,5
	750	50,4	21,7	54,8	16,5	25,3
	800	50,7	16,9	52,0	16,8	20,1
90	600	0,3	4,2	3,4	0,0	0,7
	650	1,6	12,6	7,8	0,0	3,0
	700	5,1	21,4	14,2	0,4	6,7
	750	8,0	25,8	17,0	0,8	8,8
	800	15,3	24,8	35,4	2,8	15,4

A alta parcela de metano demonstra a possibilidade de utilizar o sistema em processos de produção de combustíveis líquidos pelo processo de Fischer-Tropsch, visto que: A temperatura de maior contribuição do metano na exergia ocorre na mesma temperatura do estudo de Im-orb *et al.* (2016); Permite a reutilização dos gases de escape de uma fonte de calor ao invés de utilizá-la diretamente; Reduz a complexidade do processo, pois água e biomassas reagem em conjunto ao invés de unidades separadas; Os ajustes na proporção hidrogênio-monóxido de carbono podem ser realizados com o simples controle das proporções dos reagentes glicerol-água na entrada do sistema.

Caso fosse possível utilizar o gaseificador proposto em temperaturas mais elevadas, na ordem de 1000 °C, a expectativa seria de que a eficiência exergética fosse elevada, seguindo as tendências demonstradas por Zhang Yaning (2010). Entretanto, não haveria aumento de eficiência no âmbito termo-econômico, pois ocorreria um aumento inviável de custos pela necessidade de fabricar um reator com materiais especiais para suportar o processo (Hajjaji, Baccar and Pons, 2014a).

Em quase todos os casos, o metano apresentou a maior contribuição exergética entre os componentes do gás de síntese. Visto isso, percebe-se que, ao invés de utilizar o sistema para obtenção de hidrogênio, a utilização de todo o gás de síntese ou o desejo pelo metano teriam maior viabilidade.

4. CONCLUSÃO

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

Considerando todos os componentes do gás de síntese como úteis, encontrou-se uma eficiência exergética máxima de 61,4% a 700°C e 70% c.m.g., onde o metano também apresentou a maior eficiência exergética (34,1%) e o hidrogênio

11,8%. Esse nível de eficiência demonstra viabilidade para aplicação industrial. Considerando o hidrogênio o único componente desejado, a maior eficiência exergética foi de 19,0%, atingida a 800°C com 70% c.m.g.

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

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

Confirmando o previsto na literatura, a maior fonte de perda de exergia está nas reações químicas que ocorrem no reator, o que justifica o aumento de trabalhos na área de catalisadores voltados para reforma a vapor.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi apoiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (registro nº 574640/2008-8).

6. REFERÊNCIAS

- Adhikari, S., Fernando, S.D. and Haryanto, A., 2009. "Hydrogen production from glycerol: An update". *Energy Conversion and Management*, Vol. 50, No. 10, pp. 2600 – 2604. ISSN 0196-8904. doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.06.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890409002295>.
- Administration, U.E.I., 2016. *International Energy Outlook 2016*. U.S. Energy Information Administration. URL [http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484\(2016\).pdf](http://www.eia.gov/forecasts/ieo/pdf/0484(2016).pdf).
- Agency, I.E., 2016. *Energy and air pollution: world energy outlook 2016*. International Energy Agency. URL <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WorldEnergyOutlookSpecialReport2016Energy>.
- Banerjee, A. and Chakraborty, R., 2009. "Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—a review". *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 53, No. 9, pp. 490 – 497. ISSN 0921-3449. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.04.003>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344909000640>.
- Boloy, R.A.M., Silva, M.E., Valle, A.E., Silveira, J.L. and Tuna, C.E., 2016. "Thermoeconomic analysis of hydrogen incorporation in a biodiesel plant". *Applied Thermal Engineering*, pp. –. ISSN 1359-4311. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.171>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431116328010>.
- Demirbas, A., 2007. "Progress and recent trends in biofuels". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 33, No. 1, pp. 1 – 18. ISSN 0360-1285. doi:<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2006.06.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128506000256>.
- Eisermann, W., Johnson, P. and Conger, W., 1980. "Estimating thermodynamic properties of coal, char, tar and ash". *Fuel Processing Technology*, Vol. 3, No. 1, pp. 39 – 53. ISSN 0378-3820. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820\(80\)90022-3](http://dx.doi.org/10.1016/0378-3820(80)90022-3). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378382080900223>.
- Gallo, W. and Milanez, L., 1990. "Choice of a reference state for exergetic analysis". *Energy*, Vol. 15, No. 2, pp. 113 – 121. ISSN 0360-5442. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442\(90\)90048-7](http://dx.doi.org/10.1016/0360-5442(90)90048-7). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360544290900487>.
- Graboski, M.S. and McCormick, R.L., 1998. "Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines". *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 24, No. 2, pp. 125 – 164. ISSN 0360-1285. doi:[https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00034-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00034-8). URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128597000348>.
- Guo, F., Xiu, Z.L. and Liang, Z.X., 2012. "Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst". *Applied Energy*, Vol. 98, pp. 47 – 52. ISSN 0306-2619. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.02.071>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912001729>.
- Hajjaji, N., Baccar, I. and Pons, M.N., 2014a. "Energy and exergy analysis as tools for optimization of hydrogen production by glycerol autothermal reforming". *Renewable Energy*, Vol. 71, pp. 368 – 380. ISSN 0960-1481. doi:<https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.05.056>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148114003176>.
- Hajjaji, N., Chahbani, A., Khila, Z. and Pons, M.N., 2014b. "A comprehensive energy–exergy-based assessment and parametric study of a hydrogen production process using steam glycerol reforming". *Energy*, Vol. 64, pp. 473 – 483. ISSN 0360-5442. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.10.023>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544213008724>.

- Im-orb, K., Simasatitkul, L. and Arpornwichanop, A., 2016. “Techno-economic analysis of the biomass gasification and fischer–tropsch integrated process with off-gas recirculation”. *Energy*, Vol. 94, pp. 483 – 496. ISSN 0360-5442. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.11.012>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544215015364>.
- Keera, S., Sabagh, S.E. and Taman, A., 2011. “Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst”. *Fuel*, Vol. 90, No. 1, pp. 42 – 47. ISSN 0016-2361. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.046>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236110004059>.
- Moran, M., 2007. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics 6th Edition with Wiley Plus WebCT Powrpack Set*. John Wiley & Sons, Limited. ISBN 9780470136515. URL <https://books.google.com.br/books?id=zBAoGQAACAAJ>.
- Ortiz, F.G., Ollero, P., Serrera, A. and Galera, S., 2012a. “An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production”. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 37, No. 1, pp. 209 – 226. ISSN 0360-3199. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.058>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911021719>. 11th China Hydrogen Energy Conference.
- Ortiz, F.G., Ollero, P., Serrera, A. and Galera, S., 2012b. “Process integration and exergy analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water”. *Energy*, Vol. 42, No. 1, pp. 192 – 203. ISSN 0360-5442. doi:<https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.03.069>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544212002721>. 8th World Energy System Conference, WESC 2010.
- Rathore, V., Newalkar, B.L. and Badoni, R., 2016. “Processing of vegetable oil for biofuel production through conventional and non-conventional routes”. *Energy for Sustainable Development*, Vol. 31, pp. 24 – 49. ISSN 0973-0826. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.esd.2015.11.003>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0973082615001283>.
- Schwengber, C.A., Alves, H.J., Schaffner, R.A., da Silva, F.A., Sequinel, R., Bach, V.R. and Ferracin, R.J., 2016. “Overview of glycerol reforming for hydrogen production”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 58, pp. 259 – 266. ISSN 1364-0321. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.279>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032115016627>.
- Shi, A., Du, Z., Ma, X., Cheng, Y., Min, M., Deng, S., Chen, P., Li, D. and Ruan, R., 2013. “Production and evaluation of biodiesel and bioethanol from high oil corn using three processing routes”. *Bioresource Technology*, Vol. 128, pp. 100 – 106. ISSN 0960-8524. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.007>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085241201509X>.
- Skoulou, V., Manara, P. and Zabaniotou, A., 2012. “{H₂} enriched fuels from co-pyrolysis of crude glycerol with biomass”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 97, pp. 198 – 204. ISSN 0165-2370. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.011>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237012001131>.
- Solomon, B.D., 2010. “Biofuels and sustainability”. *Annals of the New York Academy of Sciences*, Vol. 1185, No. 1, pp. 119–134.
- Song, G., Xiao, J., Zhao, H. and Shen, L., 2012. “A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels”. *Energy*, Vol. 40, No. 1, pp. 164 – 173. ISSN 0360-5442. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.016>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360544212001119>.
- Szargut, J., Morris, D. and Steward, F., 1987. *Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes*. Hemisphere Publishing, New York, NY.
- Valliyappan, T., Bakhshi, N. and Dalai, A., 2008. “Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas”. *Bioresource Technology*, Vol. 99, No. 10, pp. 4476 – 4483. ISSN 0960-8524. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.08.069>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700733X>.
- Zhang Yaning, Li Bingxi, L.H.L.H., 2010. “Exergy analysis of biomass gasification with steam air: A comparison study”. *International Conference on Digital Manufacturing & Automation*, pp. 678 – 681. doi:10.1109/ICDMA.2010.453. URL <http://ieeexplore.ieee.org/document/5701251/>.

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho.

EXERGY OF GLYCEROL REFORMING IN A HEAT RECOVERY REACTOR

Felipe Pinheiro Falcão Dias, felipe.dias@fanor.edu.br¹

André Valente Bueno, bueno@ufc.br²

Jackson Henrique Braga da Silva, jackson.h.b.silva@gmail.com²

Daniel Carlos da Silva, daniel.carlos@alu.ufc.br²

Felipe Augusto Ferreira Gomes, f.augustofgomes@gmail.com³

¹Centro Universitário Devry Brasil (UNIFANOR), Rua Jornalista Nertan Macedo, 165, Cocó, Fortaleza, Brasil

²Universidade Federal do Ceará (UFC), Campus universitário do Pici, bloco 714, Fortaleza, Brasil

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Rua Dr Olímpio da Silva Miranda 646, Cidade Universitária, Campinas, Brasil

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

Palavras-chave: Glycerol, steam reforming, exergy, biofuels, syngas.