



## **PROGRAMA EQ-ANP**

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria  
do Petróleo e Gás Natural**



**Utilização do CO<sub>2</sub> na reforma do glicerol  
para a obtenção de gás de síntese**

**Leandro de Carvalho Pacheco**

**Projeto de Final de Curso**

**Orientador(es)**

**Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.**

**Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.**

**Setembro de 2009**

# UTILIZAÇÃO DO CO<sub>2</sub> NA REFORMA DO GLICEROL PARA A OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

*Leandro de Carvalho Pacheco*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

Aprovado por:

---

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D. Sc.

---

Reinaldo Coelho Mirre, M. Sc.

---

Shayane Pereira de Magalhães, Eng. Química

Orientado por:

---

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

---

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Setembro de 2009

Pacheco, Leandro de Carvalho.

Utilização do CO<sub>2</sub> na reforma do glicerol para a obtenção de gás de síntese/ Leandro de Carvalho Pacheco Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xi, 120 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador(es): Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão.

1. Glicerol. 2. Reforma. 3. Gás de Síntese. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ).  
5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão. I. Utilização do CO<sub>2</sub> na reforma do glicerol para a obtenção de gás de síntese.



Este projeto é dedicado a Deus, à minha família e aos meus amigos.

"O homem, como qualquer outro animal, é por natureza indolente. Se nada o estimula, mal se dedica a pensar e se comporta guiado apenas pelo hábito, como um autômato"

(Albert Einstein)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a Deus por ter me dado o dom da vida, por ter iluminado o meu caminho por todos esses anos e pela oportunidade de estudar e conquistar o grau de Engenheiro Químico na Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Agradeço imensamente aos meus pais por todo o esforço durante anos de trabalho. Apesar de muitas dificuldades, batalhas e pedras em nosso caminho, nunca deixaram de investir em meu futuro, propiciando-me uma educação que foi fundamental para eu me tornar a pessoa e o cidadão que sou hoje.

Aos meus avós pelo carinho, amor, compreensão e ajuda durante todos esses anos e pelo exemplo que sempre me deram.

Agradeço à minha noiva Carolina e à toda a sua família por todo apoio, carinho, amor e dedicação. Diante de muitos desafios e turbulências, nossa relação de cumplicidade venceu tudo e se tornou cada vez mais forte.

Agradeço aos meus orientadores Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão pelos conhecimentos compartilhados na disciplina de Engenharia de Processos e no decorrer deste projeto final.

A todos os meus amigos, em especial ao Michel Menezes, Felipe Bernardes, Thiago Mury e Juliana Freitas pelo apoio, companhia e carinho.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo** – ANP – e da **Financiadora de Estudos e Projetos** – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Gestão e Regulação.

## **UTILIZAÇÃO DO CO<sub>2</sub> NA REFORMA DO GLICEROL PARA A OBTENÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE**

Leandro de Carvalho Pacheco  
(leandro.pacheco@ig.com.br)  
Setembro, 2009

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.  
Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

O gás de síntese, uma mistura de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e monóxido de carbono (CO), é amplamente utilizado como principal intermediário nos processos para a síntese de vários combustíveis e outros produtos químicos de alto valor agregado, tal como o metanol. O processo utilizado comercialmente baseia-se na reforma do metano (CH<sub>4</sub>) com vapor d'água, gerando CO<sub>2</sub> que contribui para o efeito estufa. Com isto, é fundamental o desenvolvimento de novos processos ambientalmente e economicamente viáveis para a sua produção.

O glicerol, que é um subproduto da produção de biodiesel obtido pela transesterificação de óleos vegetais (triglicerídeos) com um álcool, geralmente, metanol, tem sido considerado um excelente candidato para a produção de gás de síntese. O glicerol proveniente da síntese do biodiesel é denominado glicerol bruto, que contém triglicerídeos e metanol não convertidos, além de biodiesel, sabões e outros contaminantes.

A utilização do glicerol para produzir gás de síntese pode reduzir potencialmente os custos da produção de biodiesel. A produção de gás de síntese pela pirólise, gaseificação e reforma a vapor do glicerol tem sido amplamente investigada, entretanto pouco se sabe a respeito da reforma seca do glicerol. Com isto, a reforma do glicerol utilizando CO<sub>2</sub> pode ser um processo atraente.

O intuito deste trabalho é analisar termodinamicamente as reações de reforma do glicerol com CO<sub>2</sub> a diferentes condições (Pressão: 1, 3 e 5 atm; Razão molar entre o CO<sub>2</sub> e o glicerol: 0,25, 0,5, 0,75 e 1; Temperatura: 800K, 975-1000K), levando em consideração apenas o equilíbrio químico. Todos os cálculos foram feitos com o auxílio do software Mathcad® e com o simulador de processos UniSim Design®, com a adoção do modelo de Reator de Gibbs, visando otimizar as condições operacionais. Os resultados obtidos foram usados para uma avaliação econômica do processo, analisando sua viabilidade frente a um processo alternativo de risco zero.



Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Engenheiro Químico with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Management and Regulation.

## **UTILIZATION OF CO<sub>2</sub> IN GLYCEROL REFORMING FOR SYNTHESIS GAS PRODUCTION**

Leandro de Carvalho Pacheco  
September, 2009

Supervisors: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.  
Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

The synthesis gas, a mixture of hydrogen (H<sub>2</sub>) and carbon monoxide (CO), is widely used as major chemical intermediate in fuel production processes and others chemical products with high value-added, e.g. methanol. The commercial process refers to steam reforming of methane, producing carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) that contributes for the greenhouse effect. Thus, it is important to develop new processes for the synthesis gas production which are economical and more environmentally friendly.

The glycerol, which is a byproduct of biodiesel production through transesterification of vegetable oils (triglycerides) with alcohols like methanol, has been considered an excellent candidate for the synthesis gas production. The crude glycerol contains unconverted triglycerides, unconverted methanol, traces of biodiesel, soaps and other contaminants. The use of glycerol to produce synthesis gas could potentially reduce the production costs of biodiesel.

The production of synthesis gas via glycerol pyrolysis, gasification and steam reforming have been widely investigated. However, little has known for glycerol dry reforming. Hence, glycerol reforming with CO<sub>2</sub> may be an attractive process.

A thermodynamic analysis of the reactions involved in the conversion of glycerol into synthesis gas through reforming with CO<sub>2</sub> was investigated and carried out under different conditions (Pressure: 1, 3 and 5 atm; Ratio Glycerol to CO<sub>2</sub>: 0,25, 0,5, 0,75 e 1; Temperature: 800K, 975 – 1000K), in accordance with the chemical equilibria approach. Process simulations were performed with tools such as Mathcad® and UniSim Design® using Gibbs Reactor model aiming at the optimization of the operational conditions. The results were utilized in an economical evaluation for comparison with other alternative processes.

# SUMÁRIO

Capítulo I - Introdução .....	1
Capítulo II - Fundamentos do equilíbrio das reações químicas aplicados à reforma do glicerol com CO <sub>2</sub> .....	10
Capítulo III - Materiais e Métodos .....	23
Capítulo IV - Resultados e Discussão.....	24
IV.1 Determinação da energia de Gibbs de formação padrão de cada componente a 800 e 1000K.....	24
IV.2 Determinação do número de moles de cada componente no equilíbrio químico, a partir da equação da constante de equilíbrio em função do grau de avanço de cada reação.....	27
IV.3 Determinação do número de moles de cada componente no equilíbrio químico, a partir do método da minimização da energia de Gibbs total .....	38
IV.3.1 Via Mathcad® .....	38
IV.3.2 Via UniSim Design® .....	43
IV.3.3 Comparação dos resultados obtidos no Mathcad® e no UniSim Design®, com os da bibliografia.....	47
IV.3.4 Análise das variáveis de processo no UniSim Design® .....	50
IV.4 Fluxograma de Processo .....	60
IV.5 Dimensionamento dos principais equipamentos .....	63
IV.6 Avaliação econômica .....	66
Capítulo V - Conclusão.....	82
Referências Bibliográficas .....	83
ANEXO A .....	86
ANEXO B .....	92
ANEXO C .....	94
ANEXO D .....	100
ANEXO E .....	109
ANEXO F.....	110
ANEXO G .....	122

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Concentração de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> O na atmosfera durante os últimos 10000 anos (gráfico externo) e desde 1750 (gráfico interno) <sup>[15]</sup> .....	2
Figura I-2. Esquema geral da transesterificação de triglicerídeos. R1, R2, R3 e R' representam grupamentos alquila .....	5
Figura I-3. Fluxograma básico da transesterificação <sup>[5*]</sup> .....	5
Figura I-4. Cadeia de produção do Biodiesel .....	6
Figura I-5. Produtos que podem ter glicerol ou derivados deste em sua composição.....	8
Figura II-1. A energia de Gibbs total em função do grau de avanço ( $\alpha$ ) .....	13
Figura IV-1. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009) e no Mathcad® pelo método do grau de avanço, a 800K.....	37
Figura IV-2. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009) e no Mathcad® pelo método do grau de avanço, a 1000K.....	37
Figura IV-3. Ambiente de simulação do UniSim Design® com os Reatores de Gibbs a 800 e 1000K .....	46
Figura IV-4. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009), no Mathcad® e no UniSim Design®, a 800K, pelo método da minimização da energia de Gibbs total .....	48
Figura IV-5. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009), no Mathcad® e no UniSim Design®, a 1000K, pelo método da minimização da energia de Gibbs total....	48
Figura IV-6. Ambiente de simulação do UniSim Design® com os Reatores de Gibbs .	50
Figura IV-7. Fração Molar de CO <sub>2</sub> vs. Temperatura (K).....	52
Figura IV-8. Fração Molar de H <sub>2</sub> vs. Temperatura (K) .....	52
Figura IV-9. Fração Molar de CO vs. Temperatura (K) .....	53
Figura IV-10. Fração Molar de Gás de Síntese vs. Temperatura (K) .....	53
Figura IV-11. Fração Molar de H <sub>2</sub> O vs. Temperatura (K).....	54
Figura IV-12. Gráfico da Fração Molar de CH <sub>4</sub> vs. Temperatura (K).....	54
Figura IV-13. Energia (kJ/h) vs. Temperatura (K) .....	55
Figura IV-14. Conversão de equilíbrio do CO <sub>2</sub> a 1 atm, variando a temperatura e a RCG .....	56
Figura IV-15. Conversão de equilíbrio do CO <sub>2</sub> a 3 atm, variando a temperatura e a RCG .....	56
Figura IV-16. Número de moles de H <sub>2</sub> vs. Temperatura (K) .....	57
Figura IV-17. Número de moles de CO vs. Temperatura (K).....	58
Figura IV-18. Número de moles de Gás de Síntese vs. Temperatura (K) .....	58
Figura IV-19. Número de moles de H <sub>2</sub> O vs. Temperatura (K) .....	59
Figura IV-20. Número de moles de CH <sub>4</sub> vs. Temperatura (K) .....	59
Figura IV-21. Fluxograma de Processo da Reforma do Glicerol com CO <sub>2</sub> .....	61

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV-1. Entalpias e energias de Gibbs de formação padrões, a 298,15K .....	25
Tabela IV-2. Parâmetros da equação de capacidade calorífica de gás ideal <sup>[20]</sup> .....	26
Tabela IV-3. Valores de $\Delta Gf^\circ$ a 800 e 1000K para todos os componentes .....	27
Tabela IV-4. Valores de $v_i, j$ e $v_j$ para cada componente .....	28
Tabela IV-5. Número de moles obtidos por Wang e colaboradores (2009) e pelo Mathcad® a partir do grau de avanço de cada reação, a 800 e 1000K .....	36
Tabela IV-6. Valores de $A_k$ e $aik$ para os componentes das reações em estudo .....	42
Tabela IV-7. Parâmetros dos componentes puros da EOS PRSV .....	44
Tabela IV-8. Parâmetros de interação binária ( $kij$ ) da EOS PRSV .....	44
Tabela IV-9. Composição (fração molar) das correntes a 800 e 1000K .....	46
Tabela IV-10. Propriedades das correntes a 800 e 1000K .....	46
Tabela IV-11. Energia consumida no reator a 800 e 1000K .....	47
Tabela IV-12. Número de moles obtidos no Mathcad® e no UniSim Design®, com a minimização da energia de Gibbs total, com os de Wang e colaboradores (2009) .....	47
Tabela IV-13. Composição (fração molar) das correntes do processo .....	62
Tabela IV-14. Propriedades das correntes do processo .....	63
Tabela IV-15. Propriedades das correntes de energia do processo .....	63
Tabela IV-16. Dados do dimensionamento das bombas .....	64
Tabela IV-17. Dados do dimensionamento do trocador de calor casco e tubo .....	65
Tabela IV-18. Dados do dimensionamento do forno .....	65
Tabela IV-19. Custo total das matérias-primas e utilidades ( $C_{matprim} + C_{util}$ ) .....	71
Tabela IV-20. Custo total dos equipamentos ( $CTCI$ ) .....	80
Tabela IV-21. Receita do processo ( $R$ ) .....	81

## Capítulo I - Introdução

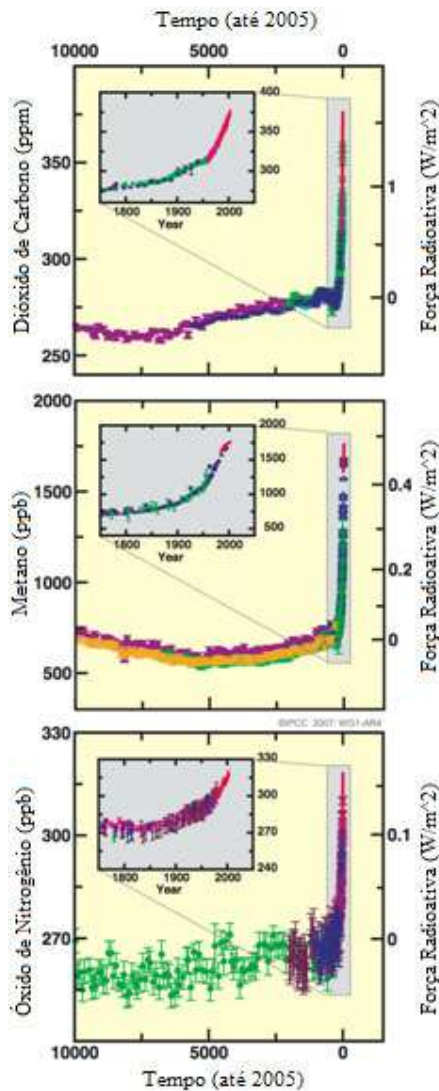
Desde a última década, muitos órgãos governamentais e não governamentais vêm discutindo a respeito do aquecimento global, dos responsáveis pelo seu agravamento e de medidas mitigadoras a serem tomadas no futuro para evitar que maiores danos afetem o meio-ambiente.

Muitos cientistas debatem se o aumento da temperatura média global se deve a causas naturais ou antropogênicas, ou seja, provocadas pelo homem, embora muitos meteorologistas e climatólogos tenham recentemente afirmado publicamente que consideram provado que a ação humana realmente está influenciando na ocorrência do fenômeno.

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), estabelecido pelas Nações Unidas e pela Organização Meteorológica Mundial em 1988, no seu relatório mais recente<sup>[15]</sup>, diz que grande parte do aquecimento observado durante os últimos 50 anos se deve, muito provavelmente, ao efeito estufa, causado pelo aumento nas concentrações de gases estufa, de origem antropogênica, na atmosfera (Figura I-1), tais como CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O e CFC's (Clorofluorcarbonos).

Modelos climáticos referenciados pelo IPCC projetam que as temperaturas globais da superfície provavelmente aumentarão no intervalo entre 1,1 e 6,4 °C entre 1990 e 2100. A variação dos valores reflete no uso de diferentes cenários de futura emissão de gases estufa e resultados de modelos com diferenças na sensibilidade climática. Apesar de a maioria dos estudos ter seu foco no período de até o ano 2100, espera-se que o aquecimento e o aumento no nível do mar continuem por mais de um milênio, mesmo que os níveis de gases estufa se estabilizem, refletindo na grande capacidade calorífica dos oceanos<sup>[15]</sup>.

Um aumento nas temperaturas globais pode, em contrapartida, causar outras alterações, incluindo aumento no nível do mar e em padrões de precipitação, resultando em enchentes e secas<sup>[1\*]</sup>. Podem também haver alterações nas frequências e intensidades de eventos de temperaturas extremas, apesar de ser difícil relacionar eventos específicos ao aquecimento global. Outros eventos podem incluir alterações na disponibilidade agrícola, recuo glacial, vazão reduzida em rios durante o verão, extinção de espécies e aumento em vetores de doenças.



**Figura I-1. Concentração de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O na atmosfera durante os últimos 10000 anos (gráfico externo) e desde 1750 (gráfico interno)<sup>[15]</sup>**

Incertezas científicas restantes incluem o exato grau da alteração climática prevista para o futuro e como essas alterações irão variar de região para região ao redor do globo. Existe um debate político e público para decidir que ação se deve tomar para reduzir ou reverter o aquecimento futuro ou para se adaptar às suas consequências esperadas.

A maioria dos governos nacionais assinou e ratificou o Protocolo de Quioto, que é consequência de uma série de eventos iniciada com a *Toronto Conference on the Changing Atmosphere*, no Canadá (outubro de 1988), seguida pelo *IPCC's First*

*Assessment Report* em Sundsvall, Suécia (agosto de 1990) e que culminou com a *Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática* (CQNUMC, ou UNFCCC em inglês) na ECO-92 no Rio de Janeiro, Brasil (junho de 1992). Constituiu-se no protocolo de um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que provocam o efeito estufa, considerados, de acordo com a maioria das investigações científicas, como causa antropogênica do aquecimento global.

Discutido e negociado em Quioto, no Japão, em 1997, o tratado foi aberto para assinaturas em 11 de dezembro de 1997 e ratificado em 15 de março de 1999. Para que entrasse em vigor, seria necessário que 55% dos países, que juntos produziam 55% das emissões, o ratificassem. Entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005, depois que a Rússia o ratificou em novembro de 2004.

Por ele se propõe um calendário pelo qual os países-membros (principalmente os desenvolvidos) têm a obrigação de reduzir a emissão de gases do efeito estufa em, pelo menos, 5,2% em relação aos níveis de 1990 no período entre 2008 e 2012, também chamado de primeiro período de compromisso (para muitos países, como os membros da UE, isso corresponde a 15% abaixo das emissões esperadas para 2008).

As metas de redução não são homogêneas a todos os países, colocando níveis diferenciados para os 38 países que mais emitem gases. Países em franco desenvolvimento (como Brasil, México, Argentina e Índia) não receberam metas de redução, pelo menos momentaneamente.

A redução dessas emissões deverá acontecer em várias atividades econômicas. O protocolo estimula os países signatários a cooperarem entre si, através de algumas ações básicas:

- Reformar os setores de energia e transportes;
- Promover o uso de fontes energéticas renováveis;
- Eliminar mecanismos financeiros e de mercado inapropriados aos fins da Convenção;
- Limitar as emissões de metano no gerenciamento de resíduos e dos sistemas energéticos;
- Proteger florestas e outros sumidouros de carbono.

Se o Protocolo de Quioto for implementado com sucesso, estima-se que a temperatura global reduza entre 1,4°C e 5,8°C até 2100. Entretanto, isto dependerá muito das negociações pós período 2008/2012, pois há comunidades científicas que afirmam categoricamente que a meta de redução de 5% em relação aos níveis de 1990 é insuficiente para a mitigação do aquecimento global<sup>[2\*]</sup>.

O biodiesel é uma das alternativas aos combustíveis fósseis, propiciando a diminuição das principais emissões veiculares em comparação ao diesel derivado do petróleo. É um combustível biodegradável, derivado de fontes renováveis, e que pode ser obtido por diferentes processos, tais como: o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Esse biocombustível pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, dentre os quais pode-se citar: mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, camionetas, automóveis, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100.

Segundo a Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, o biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Desde 1º de julho de 2008, o óleo diesel comercializado em todo o Brasil passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel. Esta regra foi estabelecida pela Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), publicada em março de 2008, que aumentou de 2% para 3% o percentual obrigatório de mistura de biodiesel ao óleo diesel. A elevação para 3% da adição de biodiesel ao diesel evidencia o sucesso do *Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel* e mostra que o Brasil tem condições de continuar sendo líder na produção e no uso em larga escala de energia obtida a partir de fontes renováveis<sup>[4\*]</sup>.

O Brasil já é o terceiro maior produtor e consumidor de biodiesel do mundo com uma produção anual, em 2008, de 1,2 bilhões de litros e uma capacidade instalada, em janeiro de 2009, de 3,7 bilhões de litros<sup>[4\*]</sup>.



A produção e o uso do biodiesel no Brasil propiciam o desenvolvimento de uma fonte energética sustentável sob os aspectos ambiental, econômico e social, e também trazem a perspectiva da redução das importações de óleo diesel. Em 2008, o uso do biodiesel evitou a importação de 1,1 bilhões de litros de diesel de petróleo resultando numa economia de cerca de US\$ 976 milhões, gerando divisas para o País<sup>[4\*]</sup>.

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Ela consiste na reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool (tipicamente etanol ou o metanol), na presença de um catalisador, obtendo biodiesel e o glicerol (ou glicerina) como sub-produto, que possui diversas aplicações na indústria química (Figura I-2 e I-3).

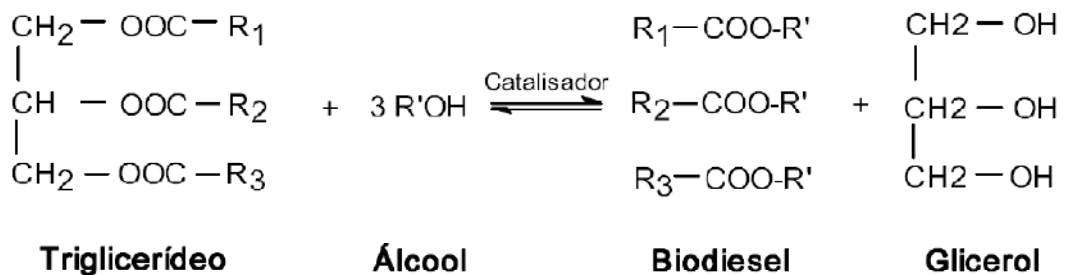


Figura I-2. Esquema geral da transesterificação de triglicerídeos.  
R1, R2, R3 e R' representam grupamentos alquila

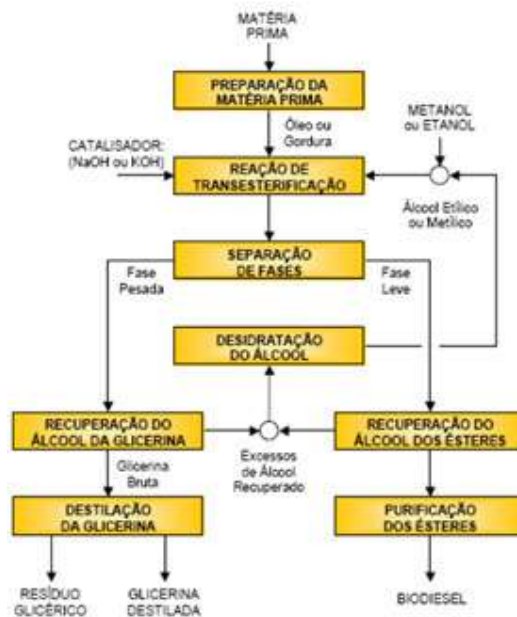
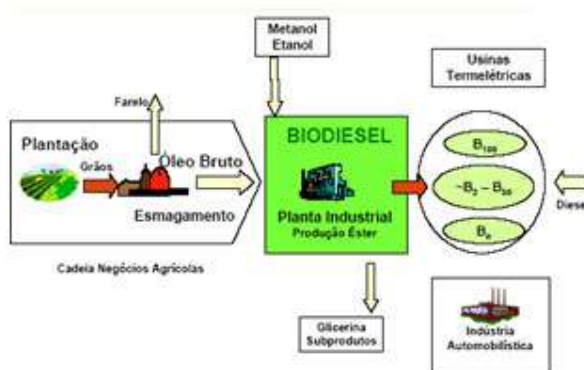


Figura I-3. Fluxograma básico da transesterificação<sup>[5\*]</sup>

Além do glicerol, a cadeia produtiva do biodiesel (Figura I-4) gera uma série de outros co-produtos (torta, farelo etc.) que podem agregar valor e se constituir em outras fontes de renda importantes para os produtores<sup>[3\*]</sup>.



**Figura I-4. Cadeia de produção do Biodiesel**

Na produção de biodiesel, a obtenção de uma tonelada do combustível tem como contrapartida a formação de aproximadamente 100 kg de glicerol bruto. No Brasil, com a adoção do B2 a partir de janeiro de 2008 e do B3 a partir de julho de 2008, será gerado um total de 120 mil toneladas de glicerol<sup>[7\*]</sup>.

O grande desafio tem sido encontrar uma solução para o acúmulo de glicerol gerado pelo incremento da produção brasileira. Até o presente momento, o glicerol tem sido vendido para indústrias de cosméticos, alimentícias e farmacêuticas, mas estes usos são incapazes de consumir todo o glicerol produzido<sup>[6\*]</sup>.

Infelizmente, o glicerol bruto (com pureza entre 50% a 90%) contém muitos contaminantes e dificilmente se encontra uma aplicação industrial sem que seja necessário um tratamento. Como resultado do alto custo para purificação do glicerol, a aplicação em indústrias químicas e farmacêuticas ainda é limitada<sup>[1\*]</sup>. Quando é necessária a utilização de glicerol de alta qualidade, a pureza exigida gira em torno de 99,5%<sup>[14]</sup>.

Num primeiro momento, estes excedentes poderão levar a grandes reduções no preço, eliminando parte da produção de glicerol de outras fontes. Com as reduções substanciais de preço, deverão também entrar no mercado de outros polióis, em particular o sorbitol. Na Europa, o aumento de biodiesel, para atingir apenas alguns pontos percentuais do diesel, cobriria grande parte da demanda atual por glicerol. O glicerol tem sido utilizado na forma bruta, como combustível em cimenteiras ou

exportados para a China, onde será utilizado como combustível em termoelétricas, em instalações para queima de resíduos ou em cimenteiras<sup>[1\*]</sup>. Já no Brasil, o glicerol tem sido utilizado para auxiliar nas perfurações de poços de petróleo<sup>[6\*]</sup>.

Outras aplicações para o glicerol são citadas abaixo<sup>[14], [6\*] e [7\*]</sup> e algumas estão representadas na Figura I-5:

- Alimentos e bebidas (usado como umectante e para conservar bebidas e alimentos, tais como: refrigerantes, balas, bolos, pastas de queijo e carne, ração animal seca. Todas estas aplicações utilizam hoje, principalmente, o sorbitol);
- Cosméticos (por ser não-tóxico, não-irritante, inodor e insípido, tem sido utilizado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes de pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens);
- Drogas (composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos);
- Fabricação de Explosivos (Dinamite e nitroglicerina);
- Fabricação de tintas e resinas;
- Intermediários para plásticos;
- Lubrificantes;
- Produtos farmacêuticos;
- Síntese de ésteres;
- Tabaco (para tornar as fibras do fumo mais resistentes e evitar quebras, na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas);
- Têxteis (para amaciar e aumentar a flexibilidade das fibras têxteis);
- Umectantes;
- Suplemento alimentar;
- Preservação de plantas;
- Queima;
- Produção de biogás.



**Figura I-5. Produtos que podem ter glicerol ou derivados deste em sua composição**

Outra alternativa, que é o escopo do estudo deste projeto, trata da utilização do glicerol para produzir gás de síntese<sup>[27]</sup>, o que pode reduzir, potencialmente, os custos da produção de biodiesel<sup>[11]</sup>. O gás de síntese é de grande importância como principal intermediário nos processos químicos para a síntese de vários combustíveis e outros produtos, tal como o metanol<sup>[16,28-29]</sup>. A patente de Goetsch e colaboradores<sup>[31]</sup> descreve um processo de produção de metanol a partir da reforma da glicerina bruta, proveniente do biodiesel, que será descrito mais detalhadamente num próximo Projeto Final. O glicerol pode ser convertido a gás de síntese via reforma seca, com CO<sub>2</sub>, e então ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch, que pode produzir uma larga variedade de hidrocarbonetos, variando de gases leves às ceras pesadas.

A produção de gás de síntese pela pirólise, gaseificação e reforma a vapor do glicerol tem sido amplamente investigada<sup>[2-4,7-8,13,22-24,30]</sup>. Entretanto, pouco se sabe a respeito da reforma seca do glicerol, que pode ser um processo atraente. Primeiramente, devido à obtenção de gás de síntese a partir de uma fonte renovável, diferentemente da reforma do CH<sub>4</sub> com vapor, oriundo de uma fonte fóssil, o petróleo. Segundo, devido à remoção do CO<sub>2</sub> do ciclo de carbono da biosfera, não contribuindo para o efeito estufa.

Dentre todas as referências encontradas, somente Wang e colaboradores (2009)<sup>[27]</sup> estudaram o mesmo tema proposto por este trabalho, investigando as principais variáveis que impactam no processo, além de determinar o número de moles de cada composto após a reação, em diferentes condições.

A partir dessas considerações, o intuito deste trabalho é analisar o processo de reforma do glicerol, com CO<sub>2</sub>, para produzir gás de síntese e, através da elaboração de

um projeto conceitual de processo, avaliar economicamente essa rota para utilizar o glicerol proveniente da produção industrial de biodiesel.

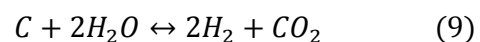
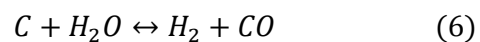
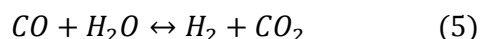
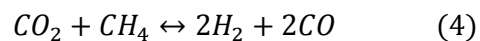
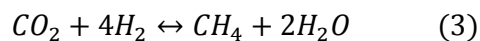
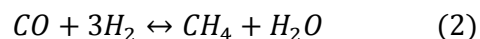
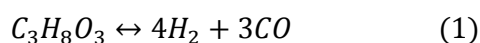
## Capítulo II - Fundamentos do equilíbrio das reações químicas aplicados à reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>

A transformação de matérias-primas em produtos de maior valor agregado, através de reações químicas, é extremamente importante industrialmente.

A taxa e a conversão no equilíbrio de uma reação química dependem da temperatura, da pressão e da composição dos reagentes. Frequentemente, uma taxa de reação aceitável é atingida somente com um catalisador adequado. Tanto o equilíbrio quanto a taxa de reação devem ser levados em consideração no uso das reações químicas com objetivos comerciais. Embora as taxas de reação, oriundas da cinética química, não sejam passíveis de um fácil tratamento termodinâmico, as conversões de equilíbrio o são.

Muitas reações industriais não são conduzidas até o equilíbrio. Com isso, o projeto do reator é baseado, principalmente, na taxa de reação. Contudo, a escolha das condições operacionais pode ainda ser influenciada por considerações sobre o equilíbrio. Além disso, a conversão no equilíbrio de uma reação fornece uma meta para balizar melhoramentos em um processo. Analogamente, ela pode determinar se uma investigação experimental de um novo processo vale a pena ou não.

Considerando que as espécies presentes na reforma do glicerol com CO<sub>2</sub> sejam, provavelmente, hidrogênio (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), metano (CH<sub>4</sub>), água (H<sub>2</sub>O), glicerol (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>) e carbono (C), as principais reações que ocorrem são dadas abaixo:



Na medida em que as reações progredem, as variações nos números de moles das espécies presentes estão em proporção direta com os coeficientes estequiométricos.

Aplicando a uma quantidade infinitesimal de reação, este princípio fornece as relações dadas pela equação 10:

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \frac{dn_3}{v_3} = \frac{dn_4}{v_4} = \dots \quad (10)$$

Onde:

$n_i$  = número de mols do componente  $i$

$v_i$  = coeficiente estequiométrico do componente  $i$

Observação: Usando uma convenção de sinais adequada, utilizamos o coeficiente estequiométrico com sinal negativo (-) quando se trata de um reagente e com sinal positivo (+) quando se trata de um produto.

Pelo fato de todos os termos da equação (10) serem iguais, eles podem ser identificados coletivamente por uma única grandeza, representando uma quantidade de reação, o grau de avanço ( $\alpha$ ).

Conseqüentemente, a relação geral ligando a variação infinitesimal  $dn_i$  com  $d\alpha$  é dada por:

$$dn_i = v_i d\alpha \quad i = 1, \dots, N \quad (11)$$

No caso de duas ou mais reações independentes ocorrerem simultaneamente, o subscrito  $j$  serve como índice da reação. Com isso, um grau de avanço distinto  $\alpha_j$  se aplica a cada reação. Os coeficientes estequiométricos recebem dois subscritos para identificar a sua associação a uma espécie e a uma reação. Assim,  $v_{i,j}$  representa o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$  na reação  $j$ . Como o número de moles de uma espécie  $n_i$  pode variar em função de várias reações, a equação geral (12) descreve o somatório do número de moles para todas as reações:

$$dn_i = \sum_j v_{i,j} d\alpha_j \quad i = 1, \dots, N \quad (12)$$

A integração da equação (12) de um estado inicial sem a ocorrência da reação, no qual  $\alpha = 0$  e  $n_i = n_{i0}$ , até um estado alcançado após uma quantidade arbitrária de reação fornece:

$$n_i = n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \alpha_j \quad i = 1, \dots, N \quad (13)$$

Para considerar todas as espécies envolvidas em uma reação, fazemos:

$$n = \sum_i n_i = \sum_i n_{i0} + \sum_i \sum_j v_{i,j} \alpha_j = n_0 + \sum_j \left( \sum_i v_{i,j} \right) \alpha_j \quad (14)$$

Como  $v_j \equiv \sum_i v_{i,j}$ . Com isso:

$$n = n_0 + \sum_j v_j \alpha_j \quad (15)$$

Com isso, as frações molares  $y_i$  das espécies presentes são representadas pela razão entre as equações (13) e (15):

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \alpha_j}{n_0 + \sum_j v_j \alpha_j} \quad (16)$$

Onde:

$n_{i0}$  = número de mols iniciais do componente  $i$

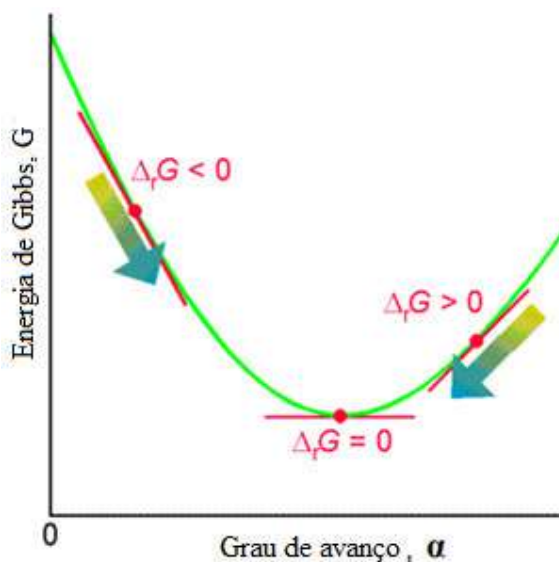
$n_0$  = número de mols iniciais totais

A energia de Gibbs total ( $G^t$ ) de um sistema fechado, a temperatura (T) e pressão (P) constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é atingida quando  $G^t$  alcança o seu valor mínimo. Nesse estado de equilíbrio,

$$(d G^t)_{T,P} = 0 \quad (17)$$



Logo, se uma mistura de espécies químicas não estiver em equilíbrio, qualquer reação que ocorra a T e P constantes levará a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema (Figura II-1).



**Figura II-1. A energia de Gibbs total em função do grau de avanço ( $\alpha$ )**

Embora as expressões para o equilíbrio sejam desenvolvidas para sistemas fechados a T e P constantes, eles não têm a sua aplicação restrita a sistemas que são realmente fechados e atingem estados de equilíbrio ao longo de trajetórias a T e P constantes. Um vez que o estado de equilíbrio seja atingido, não há mudanças posteriores e o sistema continua a existir nesse estado a T e P fixas. Não importa como esse estado foi efetivamente atingido. Sabendo-se que um estado de equilíbrio existe, a T e P especificadas, os critérios se aplicam.

A equação que relaciona a energia de Gibbs total de qualquer sistema fechado com suas variáveis canônicas, T e P, é:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \quad (18)$$

Onde  $n$  é número de moles total,  $V$  o volume e  $S$  a entropia do sistema. Uma aplicação apropriada é para um fluido monofásico em um sistema fechado, no qual não há reação química. Em tal sistema, a composição é necessariamente constante e, conseqüentemente:

$$\left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} = nV \quad (19) \quad e \quad \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} = -nS \quad (20)$$

O subscrito  $n$  indica que o número de moles de todas as espécies químicas são mantidos constantes.

Para o caso mais geral de um sistema monofásico e aberto, matéria pode entrar e sair do sistema, e  $nG$  se torna uma função do número de moles das espécies químicas presentes. Presume-se que ela ainda seja uma função de  $T$  e  $P$  e então escreve-se a seguinte relação funcional:

$$nG = G^t = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (21)$$

Onde  $n_i$  é o número de moles da espécie  $i$ .

Com isso, o diferencial total de  $nG$  é:

$$d(nG) = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \sum_i \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} dn_i \quad (22)$$

O somatório é em relação a todas as espécies presentes e o subscrito  $n_j$  indica que todos os números de moles, exceto o  $i$ -ésimo, são mantidos constantes. A derivada na última parcela é denominada de **potencial químico da espécie  $i$  na mistura** e recebe o símbolo  $\mu_i$ .

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \left[ \frac{\partial(G^t)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (23)$$

Com essa definição e substituindo as duas primeiras derivadas parciais, na equação (22), por  $(nV)$  e  $-(nS)$ , respectivamente, obtém-se a relação fundamental entre propriedades para sistemas de fluidos monofásicos com massa e composição variáveis:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i \mu_i dn_i \quad (24)$$

Se ocorrem variações nos números de moles  $n_i$  como resultado de uma única reação química em um sistema fechado, então cada  $dn_i$  pode ser substituído por  $v_i d\alpha$  conforme equação (11). Logo:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum_i v_i \mu_i d\alpha \quad (25)$$

Pelo fato de  $nG$  ser uma função de estado, o lado direito da equação (25) é uma expressão diferencial exata, onde:

$$\sum_i v_i \mu_i = \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial \alpha} \right]_{T,P} = \left[ \frac{\partial(G^t)}{\partial \alpha} \right]_{T,P} \quad (26)$$

A grandeza  $\sum_i v_i \mu_i$  representa, em geral, a taxa de variação da energia de Gibbs total do sistema em relação ao  $\alpha$ , a T e P constantes, e será igual a 0 no equilíbrio:

$$\sum_i v_i \mu_i = 0 \quad (27)$$

A equação (28) abaixo mostra a relação entre o potencial químico e a fugacidade de uma espécie em solução:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (28)$$

Onde:

$\Gamma_i(T) =$  Constante de integração a T constante

$\hat{f}_i =$  Fugacidade da espécie i em solução

$R =$  Constante dos gases

Para um fluido real, podemos escrever uma equação para a fugacidade da espécie pura i ( $f_i^\circ$ ), no estado padrão, análoga à equação no estado de gás ideal. Com isso:

$$G_i^\circ = F_i(T) + RT \ln f_i^\circ \quad (29)$$

Onde:

$G_i^\circ$  é a energia de Gibbs do componente  $i$  no estado padrão

A diferença entre as equações (28) e (29) é:

$$\mu_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (30)$$

Combinando a equação (27) com a (30), obtém-se:

$$\sum_i v_i \left( G_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right) = 0 \quad (31)$$

$$\sum_i v_i G_i^\circ + RT \sum_i \ln \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = 0 \quad (32)$$

$$\ln \prod_i \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \frac{-\sum_i v_i G_i^\circ}{RT} \quad (33)$$

Onde:

$\prod_i$  = produto sobre todas as espécies  $i$

A equação (33) colocada na forma exponencial fica:

$$\prod_i \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \exp \left( \frac{-\sum_i v_i G_i^\circ}{RT} \right) = K \quad (34)$$

Como:

$$\Delta G^\circ \equiv \sum_i v_i G_i^\circ \quad (35)$$

$$K \equiv \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (36) \quad \text{ou} \quad \ln K = \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (37)$$

Onde:

$K = \text{Constante de equilíbrio}$

$\Delta G^\circ = \text{Variação da energia padrão de Gibbs}$

$R = \text{Constante dos gases}$

Como  $G_i^\circ$  é uma propriedade da espécie pura  $i$  no seu estado padrão a uma pressão fixa, ela depende somente da temperatura. Com isso,  $\Delta G^\circ$  e  $K$  são também funções da temperatura.

As razões entre as fugacidades na equação (34) fornecem a conexão entre o estado de equilíbrio de interesse e os estados padrões das espécies individuais, para os quais os dados são disponíveis em tabelas. Os estados padrões são arbitrários, mas devem sempre estar na temperatura de equilíbrio  $T$ . Os estados padrões selecionados não necessitam ser os mesmos para todas as espécies que participam da reação. Contudo, para uma espécie particular, o estado padrão representado por  $G_i^\circ$  deve ser o mesmo estado que para a fugacidade  $f_i^\circ$ .

A função  $\Delta G^\circ \equiv \sum_i v_i G_i^\circ$  é a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes, ponderadas por seus coeficientes estequiométricos, quando cada um está no seu estado padrão como uma substância pura na pressão do estado padrão, mas na temperatura do sistema. Assim, uma vez especificada a temperatura, o valor de  $\Delta G^\circ$  é estabelecido para uma dada reação, e é independente da pressão do equilíbrio e de sua composição.

Um forma alternativa para a equação (18), uma relação fundamental de propriedades, origina-se da seguinte identidade matemática:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT} dG - \frac{G}{RT^2} dT \quad (38)$$

Substituindo  $dG$  pela equação (18) e manipulando algebricamente, encontramos:

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT \quad (39)$$

Onde  $H$  é a entalpia do sistema.

A vantagem da equação (39) é que todos os termos são adimensionais e, em contraste com a equação (18), a entalpia aparece no lado direito, ao invés da entropia.

Da equação (39) obtemos:

$$\frac{H}{RT} = -T \left[ \frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P \quad (40)$$

A relação entre o calor de reação padrão e a variação da energia de Gibbs padrão da reação pode ser deduzida da equação (40) escrita para a espécie  $i$  no seu estado padrão:

$$H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(G_i^\circ/RT)}{dT} \quad (41)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (41) por  $v_i$  e somando para todas as espécies, temos:

$$\sum_i v_i H_i^\circ = -RT^2 \frac{d(\sum_i v_i G_i^\circ/RT)}{dT} \quad (42)$$

Onde:

$$\sum_i v_i H_i^\circ = \Delta H^\circ$$

$$\sum_i v_i G_i^\circ = \Delta G^\circ$$

Com isso, reescrevemos a equação (42):

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \frac{d(\Delta G^\circ/RT)}{dT} \quad (43)$$

Como a temperatura do estado padrão é igual a da mistura em equilíbrio,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta H^\circ$  são funções da temperatura de equilíbrio.

Da equação (43), temos que:

$$\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} = \frac{d(\ln K)}{dT} \quad (44)$$

A dedução rigorosa do efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio,  $K$ , baseia-se na definição da energia de Gibbs escrita para uma espécie química em seu estado padrão:

$$G_i^\circ = H_i^\circ - TS_i^\circ \quad (45)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (45) por  $v_i$  e somando sobre todas as espécies, temos:

$$\sum_i v_i G_i^\circ = \sum_i v_i H_i^\circ - T \sum_i v_i S_i^\circ \quad \text{ou} \quad \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (46)$$

As entalpias no estado padrão são funções somente da temperatura. Com isso, temos que:

$$dH_i^\circ = C_{P_i}^\circ dT \quad (47)$$

Onde  $C_{P_i}^\circ$  é a capacidade calorífica do componente  $i$  no estado padrão.

Multiplicando ambos os lados da equação (47) por  $v_i$ , somando sobre todas as espécies e utilizando a definição da variação de propriedade padrão de reação, temos:

$$d\Delta H^\circ = \Delta C_p^\circ dT \quad (48)$$

Integrando a equação (48), obtém-se a expressão que relaciona o calor de reação padrão com a temperatura:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT \quad (49)$$

Onde  $\Delta H^\circ$  e  $\Delta H_0^\circ$  são as variações da entalpia padrão de reação na temperatura T e na temperatura de referência  $T_0$ , respectivamente.

A dependência da variação da entropia padrão de reação ( $S_i^\circ$ ) com a temperatura é deduzida de forma similar:

$$dS_i^\circ = C_{p_i}^\circ \frac{dT}{T} \quad (50)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (50) por  $\nu_i$ , somando sobre todas as espécies e utilizando a definição da variação de propriedade padrão de reação, temos:

$$d\Delta S^\circ = \Delta C_p^\circ \frac{dT}{T} \quad (51)$$

Integrando a equação (51):

$$\Delta S^\circ = \Delta S_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (52)$$

Onde  $\Delta S^\circ$  e  $\Delta S_0^\circ$  são as variações da entropia padrão de reação na temperatura T e na temperatura de referência  $T_0$ , respectivamente.

Substituindo as equações (49) e (52) na (46), temos:

$$\Delta G^\circ = \Delta H_0^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - T\Delta S_0^\circ - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (53)$$

Sendo que:

$$\Delta S_0^\circ = \frac{\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ}{T_0} \quad (54)$$



Substituindo a equação (54) na (53) e dividindo ambos os lados por  $RT$ , temos:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{P^\circ}}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_{P^\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad (55)$$

Lembrando que:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (37)$$

Para reações em fase gasosa, o estado padrão é o de gás ideal do gás puro na pressão  $P^\circ$  de 1 bar. Como a fugacidade de um gás ideal é igual à sua pressão,  $f_i^\circ = P^\circ$  para cada espécie  $i$ , para reações em fase gasosa  $\hat{f}_i/f_i^\circ = \hat{f}_i/P^\circ$ , e a equação (31) pode ser reescrita:

$$\prod_i \left( \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \prod_i \left( \frac{\hat{f}_i}{P^\circ} \right)^{v_i} = K \quad (56)$$

A constante de equilíbrio,  $K$ , é função somente da temperatura. Contudo, a equação (56) relaciona  $K$  às fugacidades das espécies que participam da reação. Essas fugacidades refletem as não-idealidades da mistura em equilíbrio e são funções da temperatura, da pressão e da composição. Isso significa que, para uma dada temperatura, a composição no equilíbrio deve variar com a pressão de tal forma que  $\prod_i (\hat{f}_i/P^\circ)^{v_i}$  permaneça constante.

A fugacidade está relacionada ao coeficiente de fugacidade ( $\hat{\phi}_i$ ) pela seguinte equação:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (57)$$

Substituindo a equação (57) na (56), obtemos uma expressão para o equilíbrio envolvendo a pressão e a composição:

$$\prod_i (\hat{\phi}_i y_i)^{v_i} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{\sum v_i} = K \quad (58)$$

Onde:

$$v \equiv \sum_i v_i$$

$P^\circ =$  Pressão do estado padrão de 1 bar, expressa nas mesmas unidades utilizadas para  $P$

Para pressões suficientemente baixas ou temperaturas suficientemente altas, a mistura no equilíbrio se comporta essencialmente como gás ideal. Com isto,  $\hat{\phi}_i = 1$ , e a equação (58) fica reduzida a:

$$\prod_i (y_i)^{v_i} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^v = K \quad (59)$$

Na equação (59), os termos que representam as dependências em relação à temperatura, à pressão e à composição são distintos e separados, e a determinação é direta para qualquer uma das variáveis ( $y_i$ , T ou P), desde que as outras duas sejam especificadas.

### Capítulo III - Materiais e Métodos

Devido à inexistência de experimentos, este projeto consta apenas de ferramentas computacionais. Dentre as quais, foram utilizados dois aplicativos muito úteis na solução de problemas em Engenharia Química:

- Mathcad®, versão 14.0, licenciado por PTC (*Parametric Technology Corporation*), que foi utilizado para efetuar cálculos em geral;
- UniSim Design® Suite R370.1, licenciado por *Honeywell International Inc.*, que foi usado para fazer as simulações do processo.

Com isso, calculou-se o número de moles de cada componente, presente nas reações de reforma do glicerol, no equilíbrio químico, a partir dos seguintes métodos:

- Resolução de um sistema altamente não-linear, composto pelas equações das constantes de equilíbrio de cada reação, em função do grau de avanço, no Mathcad®;
- Minimização da energia de Gibbs total do sistema reacional por dois métodos: no Mathcad®, utilizando como função objetivo a equação da energia de Gibbs total em função do número de moles e no UniSim Design®, com a adoção do reator de Gibbs.

Após a análise das variáveis mais impactantes no processo em estudo, foi proposto um Fluxograma de Processo e, por fim, realizou-se uma avaliação econômica com os dados das matérias-primas e utilidades, além dos dados obtidos no dimensionamento dos equipamentos considerados a partir das simulações no UniSim Design®.

Não há referências bibliográficas ou estudos anteriores que reportem experimentos com catalisadores que forneçam a cinética das reações envolvidas na reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>.

Neste projeto, foi possível utilizar softwares importantes na Engenharia Química de uma maneira eficaz, visto que o objetivo não foi somente aprender a manusear as ferramentas, mas sim interpretar e compreender os conceitos envolvidos.

## Capítulo IV – Resultados e Discussão

Inicialmente, foi realizada uma vasta pesquisa bibliográfica em fontes de artigos científicos, tais como: Science Direct, Scirus e Scopus, e em livros didáticos citados nas referências [25] e [10].

Utilizou-se como referência o artigo Wang e colaboradores (2009)<sup>[27]</sup>, cujo tema é o mesmo que o proposto neste projeto, e contém informações relevantes, porém os autores não investigaram a cinética da reação de reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>. Todo o estudo foi baseado na minimização da energia livre de Gibbs do sistema reacional, através do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, empregando-se o aplicativo Matlab®, nas seguintes faixas das variáveis mais impactantes:

- Quantidade inicial de glicerol,  $n_{(C_3H_8O_3)_0} = 1$  mol;
- Pressão de 1 a 5 atm;
- Temperatura de 600 a 1000K;
- Razão molar entre as quantidades de CO<sub>2</sub> e glicerol (RCG) de 0 a 5.

Como a constante de equilíbrio, K, depende apenas da temperatura, foi possível variar a RCG de 0 a 5 sem que ela fosse afetada. Para um sistema com múltiplas reações, como é o caso da reforma em questão, a obtenção dos produtos principais depende praticamente das reações com altos valores de K.

As condições ótimas da reação de reforma do glicerol com CO<sub>2</sub> foram identificadas no trabalho de Wang e colaboradores (2009) como sendo: **pressão atmosférica, temperatura acima de 975K e RCG entre 0 e 1**. Com isto, a conversão de glicerol alcançada foi de **100%** e, a **1000K e RCG igual a 1** obteve-se a máxima produção de gás de síntese (H<sub>2</sub>/CO = 1), equivalente a 6,4 moles para cada mol de glicerol, com uma conversão de CO<sub>2</sub> igual a **33%**.

### IV.1 Determinação da energia de Gibbs de formação padrão de cada componente a 800 e 1000K

A determinação de cada  $\Delta G_f^\circ_i$  foi realizada na temperatura de interesse (T) através da equação (55):

$$\frac{\Delta G_f^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (55)$$

A Tabela IV-1 mostra os valores das entalpias e energias de Gibbs de formação padrões, a 298,15K, para cada componente envolvido nas reações de reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>, exceto o carbono (grafite).

**Tabela IV-1. Entalpias e energias de Gibbs de formação padrões, a 298,15K**

<b>Componente</b>	$\Delta G_f^\circ_{298}$ <i>J/mol</i>	$\Delta H_f^\circ_{298}$ <i>J/mol</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	-435900	-578442
CO <sub>2</sub>	-394600	-393800
CO	-137400	-110600
H <sub>2</sub> O	-228800	-242000
CH <sub>4</sub>	-50870	-74520
H <sub>2</sub>	0	0

Os valores referentes ao C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> foram obtidos do *PPDS System DataBank VI.30* e os demais do *Apêndice A* da referência [20].

Além dos valores de  $\Delta G_f^\circ_{298}$  e  $\Delta H_f^\circ_{298}$ , são necessários os valores das capacidades caloríficas de gás ideal para cada componente na temperatura de operação.

Para os componentes gasosos, conforme a referência [20], a capacidade calorífica de gás ideal, em J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, a uma determinada temperatura T, em K, é dada pela seguinte equação:

$$C_p^{gi} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (60)$$

Os parâmetros A, B, C e D da equação (60), para cada componente, estão listados na Tabela IV-2.

**Tabela IV-2. Parâmetros da equação de capacidade calorífica de gás ideal<sup>[20]</sup>**

<b>Componente</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	8,424	4,442E-01	-3,159E-04	9,378E-08
CO <sub>2</sub>	19,80	7,344E-02	-5,602E-05	1,715E-08
CO	30,87	-1,285E-02	2,789E-05	-1,272E-08
H <sub>2</sub> O	32,24	1,924E-03	1,055E-05	-3,596E-09
H <sub>2</sub>	27,14	9,274E-03	-1,381E-05	7,645E-09
CH <sub>4</sub>	19,25	5,213E-02	1,197E-05	-1,132E-08

Adequando a equação (55) aos termos utilizados neste item, tem-se que:

$$\Delta G_0^\circ = \Delta G_f^\circ_{298}$$

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_f^\circ_{298}$$

$$\Delta C_p^\circ = C_p^{gi}$$

$$T_0 = 298,15K$$

$$T = 800K \text{ ou } 1000K$$

$$R = 8,3144 \frac{J}{mol.K}$$

Com isso:

$$\frac{\Delta G_{fi}^\circ}{8,3144 * T} = \frac{\Delta G_f^\circ_{298} - \Delta H_f^\circ_{298}}{8,3144 * 298,15} + \frac{\Delta H_f^\circ_{298}}{8,3144 * T} + \frac{1}{T} \int_{298,15}^T \frac{C_p^{gi}}{8,3144} dT - \int_{298,15}^T \frac{C_p^{gi}}{8,3144 T} dT \quad (61)$$

Substituindo os parâmetros A, B, C e D da Tabela IV-2 na equação (60), obtém-se, para cada componente, equações para o  $C_p^{gi}$  em função da temperatura T.

Ao aplicar estas equações de  $C_p^{gi}$  na equação (61), assim como os valores de  $\Delta G_f^\circ_{298}$  e  $\Delta H_f^\circ_{298}$  de cada componente, determinou-se os seguintes valores de  $\Delta G_f^\circ$  a 800 e 1000K, com o auxílio do Mathcad®:

**Tabela IV-3. Valores de  $\Delta G_f^\circ$  a 800 e 1000K para todos os componentes**

<b>Componente</b>	<b><math>\Delta G_f^\circ</math> J/mol</b>	
	<b>800K</b>	<b>1000K</b>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	-238600	-179900
CO <sub>2</sub>	-408100	-418600
CO	-191000	-215700
H <sub>2</sub> O	-216600	-215700
CH <sub>4</sub>	-22900	-17630
H <sub>2</sub>	-8390	-14850

A temperatura de 1000K foi escolhida, pois é o valor ótimo investigado por Wang e colaboradores (2009). Já a temperatura de 800K, por estar distante da anterior e fora da faixa ótima.

A seguir são discutidos os resultados da determinação da composição através dos seguintes métodos:

- Resolução de um sistema altamente não-linear, composto pelas equações das constantes de equilíbrio de cada reação, em função do grau de avanço, no Mathcad®;
- Minimização da energia de Gibbs total do sistema reacional por dois métodos: no Mathcad®, utilizando como função objetivo a equação da energia de Gibbs total em função do número de moles, e no UniSim Design®, com a adoção do Reator de Gibbs.

#### **IV.2 Determinação do número de moles de cada componente no equilíbrio químico, a partir da equação da constante de equilíbrio em função do grau de avanço de cada reação**

Este método foi adotado para determinar o número de moles de cada componente a partir das equações das constantes de equilíbrio em função dos graus de avanço das reações consideradas.

Para avaliar o efeito das reações envolvendo o carbono (grafite) nos resultados, não foram consideradas as reações (6), (7), (8) e (9). Mediante esta consideração, as frações molares das espécies presentes nas reações (1) a (5) são representadas a partir da equação (16).

Primeiramente, montou-se a Tabela IV-4 para visualizar os valores de  $v_{i,j}$  e  $v_j$  para cada componente.

**Tabela IV-4. Valores de  $v_{i,j}$  e  $v_j$  para cada componente**

$i =$	$C_3H_8O_3$	$H_2$	$CO$	$CH_4$	$H_2O$	$CO_2$	
$j$	$v_{i,j}$						$v_j$
<b>1</b>	-1	4	3	0	0	0	6
<b>2</b>	0	-3	-1	1	1	0	-2
<b>3</b>	0	-4	0	1	2	-1	-2
<b>4</b>	0	2	2	-1	0	-1	2
<b>5</b>	0	1	-1	0	-1	1	0

Com isso, a fração molar de cada componente será dada por:

$$y_{C_3H_8O_3} = \frac{n_{(C_3H_8O_3)_0} - \alpha_1}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4} \quad (62)$$

$$y_{H_2} = \frac{n_{(H_2)_0} + 4\alpha_1 - 3\alpha_2 - 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4} \quad (63)$$

$$y_{CO} = \frac{n_{(CO)_0} + 3\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_4 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4} \quad (64)$$

$$y_{CH_4} = \frac{n_{(CH_4)_0} + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4} \quad (65)$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_{(H_2O)_0} + \alpha_2 + 2\alpha_3 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4} \quad (66)$$

$$y_{CO_2} = \frac{n_{(CO_2)_0} - \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4} \quad (67)$$

Sabe-se que o número de moles dos componentes no início da reação é dado por:

$$n_{(CO)_0} = n_{(H_2)_0} = n_{(CH_4)_0} = n_{(H_2O)_0} = 0.$$



Aplicando a equação (59) a cada reação que ocorre na reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>, descritas no item 3, temos:

Para a reação 1:

$K_1 = \text{Constante de equilíbrio da reação 1}$

$\alpha_1 = \text{grau de avanço da reação 1}$

$$v = 4 + 3 - 1 = 6$$

$$K_1 = \frac{y_{H_2}^4 \cdot y_{CO}^3}{y_{C_3H_8O_3}} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^6 \quad (68)$$

Substituindo as equações (62), (63) e (64) na (68):

$$K_1 = \frac{\left(\frac{4\alpha_1 - 3\alpha_2 - 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^4 \cdot \left(\frac{3\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_4 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^3}{\left(\frac{n_{(C_3H_8O_3)_0} - \alpha_1}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^6 \quad (69)$$

Para a reação 2:

$K_2 = \text{Constante de equilíbrio da reação 2}$

$\alpha_2 = \text{grau de avanço da reação 2}$

$$v = 1 + 1 - 1 - 3 = -2$$

$$K_2 = \frac{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}}{y_{CO} \cdot y_{H_2}^3} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \quad (70)$$

Substituindo as equações (63), (64), (65) e (66) na (70):

$$K_2 = \frac{\left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_2 + 2\alpha_3 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)}{\left(\frac{3\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_4 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{4\alpha_1 - 3\alpha_2 - 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^3} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \quad (71)$$

Para a reação 3:

$K_3 =$  Constante de equilíbrio da reação 3

$\alpha_3 =$  grau de avanço da reação 3

$$v = 1 + 2 - 1 - 4 = -2$$

$$K_3 = \frac{y_{CH_4} \cdot y_{H_2O}^2}{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}^4} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \quad (72)$$

Substituindo as equações (63), (65), (66) e (67) na (72):

$$K_3 = \frac{\left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_2 + 2\alpha_3 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^2}{\left(\frac{n_{(CO_2)_0} - \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{4\alpha_1 - 3\alpha_2 - 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^4} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} \quad (73)$$

Para a reação 4:

$K_4 =$  Constante de equilíbrio da reação 4

$\alpha_4 =$  grau de avanço da reação 4

$$v = 2 + 2 - 1 - 1 = 2$$

$$K_4 = \frac{y_{H_2}^2 \cdot y_{CO}^2}{y_{CO_2} \cdot y_{CH_4}} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \quad (74)$$

Substituindo as equações (63), (64), (65) e (67) na (74):

$$K_4 = \frac{\left(\frac{4\alpha_1 - 3\alpha_2 - 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^2 \cdot \left(\frac{3\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_4 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)^2}{\left(\frac{n_{(CO_2)_0} - \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2 \quad (75)$$

Para a reação 5:

$K_5 =$  Constante de equilíbrio da reação 5

$\alpha_5 =$  grau de avanço da reação 5

$$v = 1 + 1 - 1 - 1 = 0$$

$$K_5 = \frac{y_{H_2} \cdot y_{CO_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \cdot \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^0 = \frac{y_{H_2} \cdot y_{CO_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \quad (76)$$

Substituindo as equações (63), (64), (66) e (67) na (76):

$$K_5 = \frac{\left(\frac{4\alpha_1 - 3\alpha_2 - 4\alpha_3 + 2\alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{n_{(CO_2)_0} - \alpha_3 - \alpha_4 + \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)}{\left(\frac{3\alpha_1 - \alpha_2 + 2\alpha_4 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right) \cdot \left(\frac{\alpha_2 + 2\alpha_3 - \alpha_5}{n_0 + 6\alpha_1 - 2\alpha_2 - 2\alpha_3 + 2\alpha_4}\right)} \quad (77)$$

As constantes de equilíbrio de cada reação foram calculadas a partir da equação (37), com a aplicação dos valores de  $\Delta G_f^\circ$ , na Tabela IV-3.

Com isto, para **800K** obteve-se:

$$\ln K_1 = 50,1 \quad \rightarrow \quad K_1 = 5,73 \times 10^{21}$$

$$\ln K_2 = 7,24 \quad \rightarrow \quad K_2 = 1,39 \times 10^3$$

$$\ln K_3 = 7,05 \quad \rightarrow \quad K_3 = 1,15 \times 10^3$$

$$\ln K_4 = -7,44 \quad \rightarrow \quad K_4 = 5,87 \times 10^{-4}$$

$$\ln K_5 = 0,20 \quad \rightarrow \quad K_5 = 1,22$$

E para **1000K** obteve-se:

$$\ln K_1 = 56,0 \quad \rightarrow \quad K_1 = 2,09 \times 10^{24}$$

$$\ln K_2 = 2,09 \quad \rightarrow \quad K_2 = 8,08$$

$$\ln K_3 = 3,72 \quad \rightarrow \quad K_3 = 41,26$$

$$\ln K_4 = -0,69 \quad \rightarrow \quad K_4 = 0,50$$

$$\ln K_5 = -1,40 \quad \rightarrow \quad K_5 = 0,25$$

Com os valores das constantes de equilíbrio para cada reação a 800 e 1000K determinadas, as equações (71), (73), (75) e (77) foram inseridas no Mathcad® e, com isso, obteve-se um sistema de equações altamente não linear, com 4 equações e 4 incógnitas ( $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  e  $\alpha_5$ ). A equação (69) não precisou ser inserida, pois como a conversão do glicerol é de 100%, o valor de  $\alpha_1$  foi determinado pela equação abaixo:

$$\alpha_1 = \frac{n_{(C_3H_8O_3)} - n_{(C_3H_8O_3)_0}}{v_{(C_3H_8O_3)}} = \frac{0 - 1}{-1} = 1$$

A partir de  $P^0 = 1$  bar e  $P = 1,01325$  bar (1 atm), estimou-se valores iniciais de  $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  e  $\alpha_5$ .

É importante enfatizar que a alta não linearidade do sistema resultante é uma desvantagem deste método de cálculo da composição do equilíbrio através dos graus de avanço. A convergência é altamente dependente da estimativa inicial, que deve ser consistente com o balanço material dos elementos químicos.

A função “*Minerr*” foi utilizada para resolver numericamente o sistema de equações para as variáveis  $\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$  e  $\alpha_5$ . Foi utilizado o método numérico do **gradiente conjugado** com uma tolerância igual a  $10^{-12}$ . Apesar dessa função ser menos precisa que o solver “Given-Find”, ela foi usada, pois, devido à elevada não-linearidade do sistema de equações, a convergência com este “solver” não foi alcançada.

No intuito de avaliar a conversão em gás de síntese considerando-se apenas o equilíbrio químico das reações envolvidas, estudou-se o sistema reacional nas seguintes condições operacionais, as quais estão dentro das faixas comentadas acima:

- Quantidade inicial de glicerol,  $n_{(C_3H_8O_3)_0} = 1$  mol;
- Pressão: 1 atm;
- Temperatura: 800 e 1000K;

- RCG igual a 1.

A rotina completa utilizada no Mathcad® se encontra no Anexo A.

Para a comparação dos resultados com aqueles obtidos por Wang e colaboradores (2009), converteu-se as frações molares em frações mássicas, visto que a massa é a única variável que se conserva. Para isto, considerou-se um número de moles de referência igual a 100 moles ( $n_R$ ). Com as frações molares determinadas no Mathcad®, temos:

Para **800K**:

$$n_{CH_4} = y_{CH_4} * n_R = 0,3031 * 100 = 30,31 \text{ moles}$$

$$n_{H_2O} = y_{H_2O} * n_R = 0,1366 * 100 = 13,66 \text{ moles}$$

$$n_{CO} = y_{CO} * n_R = 0,1327 * 100 = 13,27 \text{ moles}$$

$$n_{H_2} = y_{H_2} * n_R = 0,0602 * 100 = 6,02 \text{ moles}$$

$$n_{CO_2} = y_{CO_2} * n_R = 0,3673 * 100 = 36,73 \text{ moles}$$

A massa de cada componente foi calculada pela seguinte expressão:

$$m_i = n_i * MM_i \quad (78)$$

Onde:

$m_i$  = massa do componente i, em g;

$n_i$  = número de moles do componente i, em moles;

$MM_i$  = massa molar do componente i, em g/mol.

Logo:

$$m_{CH_4} = n_{CH_4} * MM_{CH_4} = 30,31 * 16,04 = 486,17g$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} * MM_{H_2O} = 13,66 * 18,02 = 246,15g$$

$$m_{CO} = n_{CO} * MM_{CO} = 13,27 * 28,01 = 371,69g$$

$$m_{H_2} = n_{H_2} * MM_{H_2} = 6,02 * 2,02 = 12,16g$$

$$m_{CO_2} = n_{CO_2} * MM_{CO_2} = 36,73 * 44,01 = 1616,49g$$

$$m_{T_R} = 2732,66g$$

A fração mássica de cada componente foi então calculada:

$$y_i = \frac{m_i}{m_{T_R}} \quad (79)$$

Onde:

$y_i$  = fração mássica do componente i;

$m_i$  = massa do componente i, em g;

$m_{T_R}$  = massa total de referência, em g.

Logo:

$$y_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{m_{T_R}} = \frac{486,17g}{2732,66g} = 0,1779$$

$$y_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{T_R}} = \frac{246,15g}{2732,66g} = 0,0900$$

$$y_{CO} = \frac{m_{CO}}{m_{T_R}} = \frac{371,69g}{2732,66g} = 0,1360$$

$$y_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{T_R}} = \frac{12,16g}{2732,66g} = 0,0044$$

$$y_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_{T_R}} = \frac{1616,49g}{2732,66g} = 0,5915$$

Como nesta análise foi utilizado RCG igual a 1 e  $n_{(C_3H_8O_3)_0} = 1$  mol, tem-se que  $n_{(CO_2)_0} = 1$  mol.

Com isso, a massa total do sistema é dada pela equação (78):

$$m_T = n_{(C_3H_8O_3)_0} * MM_{C_3H_8O_3} + n_{(CO_2)_0} * MM_{CO_2} = 1 * 92,10 + 1 * 44,01 = 136,11g$$

O número de moles final de cada espécie foi calculado pela seguinte equação:

$$n_i = \frac{y_i * m_T}{MM_i} \quad (80)$$

Logo:

$$n_{CH_4} = \frac{y_{CH_4} * m_T}{MM_{CH_4}} = \frac{0,1779 * 136,11g}{16,04} = 1,51 \text{ moles}$$

$$n_{H_2O} = \frac{y_{H_2O} * m_T}{MM_{H_2O}} = \frac{0,0900 * 136,11g}{18,02} = 0,68 \text{ moles}$$

$$n_{CO} = \frac{y_{CO} * m_T}{MM_{CO}} = \frac{0,1360 * 136,11g}{28,01} = 0,66 \text{ moles}$$

$$n_{H_2} = \frac{y_{H_2} * m_T}{MM_{H_2}} = \frac{0,0044 * 136,11g}{2,02} = 0,30 \text{ moles}$$

$$n_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} * m_T}{MM_{CO_2}} = \frac{0,5915 * 136,11g}{44,01} = 1,83 \text{ moles}$$

Para **1000K**:

$$n_{CH_4} = y_{CH_4} * n_R = 0,1254 * 100 = 12,54 \text{ moles}$$

$$n_{H_2O} = y_{H_2O} * n_R = 0,1855 * 100 = 18,55 \text{ moles}$$

$$n_{CO} = y_{CO} * n_R = 0,4037 * 100 = 40,37 \text{ moles}$$

$$n_{H_2} = y_{H_2} * n_R = 0,1891 * 100 = 18,91 \text{ moles}$$

$$n_{CO_2} = y_{CO_2} * n_R = 0,0963 * 100 = 9,63 \text{ moles}$$

A massa de cada componente foi calculada pela equação (78):

$$m_{CH_4} = n_{CH_4} * MM_{CH_4} = 12,54 * 16,04 = 201,14g$$

$$m_{H_2O} = n_{H_2O} * MM_{H_2O} = 18,55 * 18,02 = 334,27g$$

$$m_{CO} = n_{CO} * MM_{CO} = 40,37 * 28,01 = 1130,76g$$

$$m_{H_2} = n_{H_2} * MM_{H_2} = 18,91 * 2,02 = 38,20g$$

$$m_{CO_2} = n_{CO_2} * MM_{CO_2} = 9,63 * 44,01 = 423,82g$$

$$m_{T_R} = \mathbf{2128,19g}$$

A fração mássica de cada componente foi calculada pela equação (79):

$$y_{CH_4} = \frac{m_{CH_4}}{m_{T_R}} = \frac{201,14g}{2128,19g} = 0,0945$$

$$y_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{m_{T_R}} = \frac{334,27g}{2128,19g} = 0,1571$$

$$y_{CO} = \frac{m_{CO}}{m_{T_R}} = \frac{1130,76g}{2128,19g} = 0,5313$$

$$y_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{m_{T_R}} = \frac{38,20g}{2128,19g} = 0,0179$$

$$y_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_{T_R}} = \frac{423,82g}{2128,19g} = 0,1991$$

A massa total do sistema foi calculada anteriormente e é igual a:

$$m_T = 136,11g$$

O número de moles final de cada espécie foi calculado pela equação (80):

$$n_{CH_4} = \frac{y_{CH_4} * m_T}{MM_{CH_4}} = \frac{0,0945 * 136,11g}{16,04} = 0,80 \text{ moles}$$

$$n_{H_2O} = \frac{y_{H_2O} * m_T}{MM_{H_2O}} = \frac{0,1571 * 136,11g}{18,02} = 1,19 \text{ moles}$$

$$n_{CO} = \frac{y_{CO} * m_T}{MM_{CO}} = \frac{0,5313 * 136,11g}{28,01} = 2,58 \text{ moles}$$

$$n_{H_2} = \frac{y_{H_2} * m_T}{MM_{H_2}} = \frac{0,0179 * 136,11g}{2,02} = 1,21 \text{ moles}$$

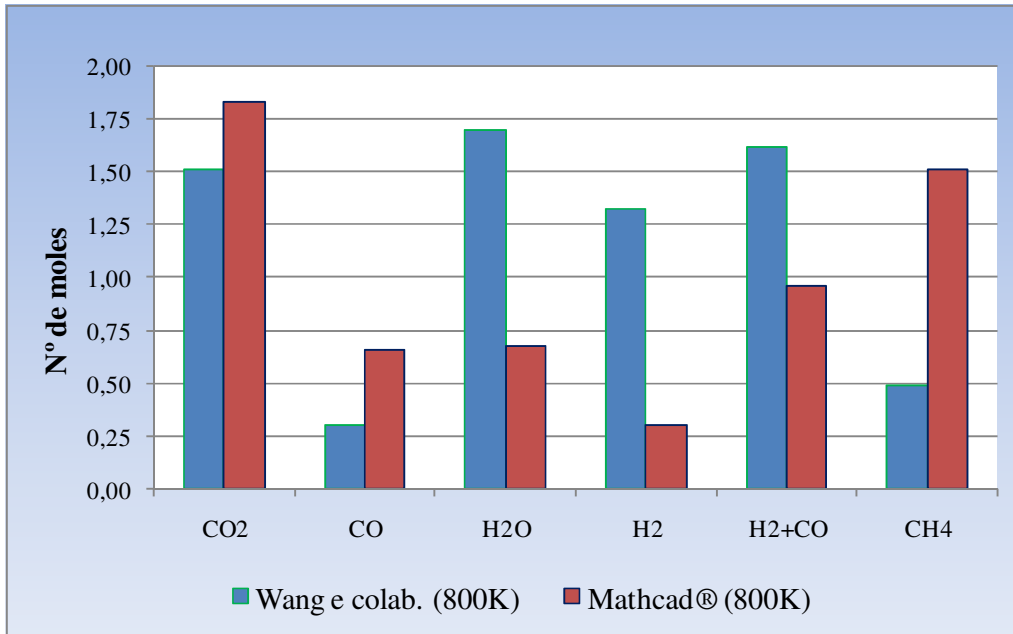
$$n_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} * m_T}{MM_{CO_2}} = \frac{0,1991 * 136,11g}{44,01} = 0,62 \text{ moles}$$

Os resultados com este método estão mostrados na Tabela IV-5 e Figuras IV-1 e IV-2, juntamente com os de Wang e colaboradores (2009).

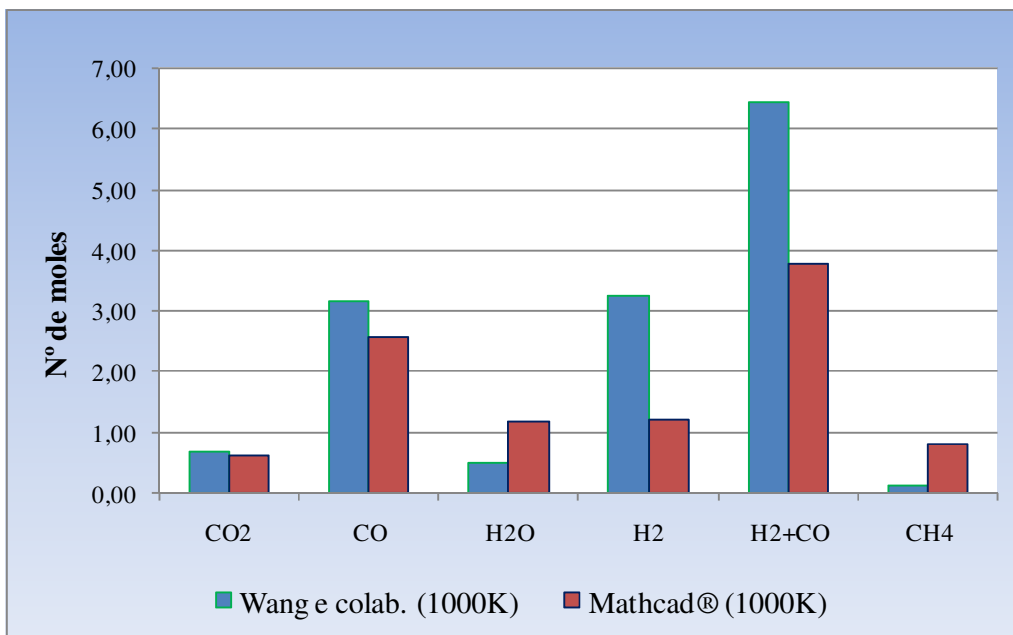
**Tabela IV-5. Número de moles obtidos por Wang e colaboradores (2009) e pelo Mathcad ® a partir do grau de avanço de cada reação, a 800 e 1000K**

Componente	800K		1000K	
	Wang e colab. (2009)	Mathcad®	Wang e colab. (2009)	Mathcad®
CO <sub>2</sub>	1,51 moles	1,83 moles	0,67 moles	0,62 moles
CO	0,30 moles	0,66 moles	3,17 moles	2,58 moles
H <sub>2</sub> O	1,70 moles	0,68 moles	0,5 moles	1,19 moles
H <sub>2</sub>	1,32 moles	0,30 moles	3,26 moles	1,21 moles
H <sub>2</sub> +CO	1,62 moles	0,96 moles	6,43 moles	3,79 moles
CH <sub>4</sub>	0,49 moles	1,51 moles	0,13 moles	0,80 moles





**Figura IV-1. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009) e no Mathcad® pelo método do grau de avanço, a 800K**



**Figura IV-2. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009) e no Mathcad® pelo método do grau de avanço, a 1000K**

De acordo com a comparação dos resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009) e pelo método do grau de avanço, mostrada na Tabela IV-5 e Figuras IV-1 e IV-

2, nota-se que há discrepâncias, principalmente a 800K. Esta diferença se deu, principalmente, ao fato de não terem sido consideradas as equações (6), (7), (8) e (9), envolvendo o carbono (grafite).

Observou-se que nos dois casos houve geração de CO<sub>2</sub> ao invés da conversão deste composto em gás de síntese a 800K. Segundo Wang e colaboradores (2009), o número de moles de CO<sub>2</sub> no equilíbrio é influenciado pela reação de reforma do CH<sub>4</sub> com CO<sub>2</sub> (equação 4) e alcança seu máximo valor entre 750K e 825K.

Entretanto, a 1000K observa-se que o número de moles de CO<sub>2</sub> ao final da reforma é inferior ao inicial, o que mostra que parte do CO<sub>2</sub> foi convertido. Este foi um dos melhores resultados, já que a diferença foi de 7,5% em relação ao obtido por Wang e colaboradores (2009).

Esta discussão é importante, pois como já foi comentado, umas das principais vantagens da reforma do glicerol é que o CO<sub>2</sub> pode ser convertido em gás de síntese, sequestrado e removido da atmosfera, contribuindo para a mitigação do efeito estufa. Wang e colaboradores (2009) definiram a faixa de temperatura entre 975 e 1000K como sendo a faixa ótima de operação, visto que temperaturas nesta faixa favorecem a conversão de CO<sub>2</sub>.

Além disto, observa-se que com o aumento da temperatura, aumentaram as quantidades de CO e H<sub>2</sub> obtidos e, conseqüentemente, de gás de síntese (H<sub>2</sub>+CO) e diminuiu-se a quantidade do contaminante CH<sub>4</sub>, conforme foi reportado por Wang e colaboradores (2009).

### **IV.3 Determinação do número de moles de cada componente no equilíbrio químico, a partir do método da minimização da energia de Gibbs total**

O método baseia-se na premissa de que a energia de Gibbs total do sistema possui valor mínimo no equilíbrio.

#### **IV.3.1 Via Mathcad®**

Rearrmando a equação (30), temos:

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (81)$$

Sabe-se que o **potencial químico da espécie i na mistura**,  $\mu_i$ , é dado pela equação (23):

$$\mu_i \equiv \left[ \frac{\partial(nG)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \left[ \frac{\partial(G^t)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (23)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (81) por  $n_i$  e aplicando o somatório para todas as espécies, teremos:

$$\sum_i n_i \mu_i = G^t = \sum_i n_i G_i^\circ + RT \sum_i n_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (82)$$

Onde  $f_i^\circ = P^\circ$  para cada espécie i e a fugacidade está relacionada ao coeficiente de fugacidade pela equação (57):

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (57)$$

Como a pressão do sistema é baixa e a temperatura alta, a mistura no equilíbrio se comporta como gás ideal, conforme dito anteriormente e pode-se considerar que  $\hat{\phi}_i = 1$ . Além disto, se  $G_i^\circ$  for arbitrariamente igualada a zero para todos os elementos nos seus estados padrões, então para os compostos  $G_i^\circ = \Delta G_{f,i}^\circ$ , a variação da energia de Gibbs padrão na formação da espécie i. Se a espécie i for um elemento,  $\Delta G_{f,i}^\circ = 0$ .

Com isso, a equação (82) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$G^t = \sum_i n_i \Delta G_{f,i}^\circ + RT \sum_i n_i \ln y_i P \quad (83)$$

Onde:

$$y_i = \text{fração molar da espécie } i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$$

A formação de carbono nas reações em fase gasosa pode ser estimada através da extrapolação do equilíbrio de fases existente entre o carbono (grafite) e o vapor na fase gasosa<sup>[17]</sup>. Com isso:

$$\bar{G}_{C(g)} = \bar{G}_{C(s)} \quad (84)$$

Onde :

$$\bar{G}_{C(g)} = \textit{energia livre de Gibbs do carbono na mistura gasosa}$$

Se o carbono formado for considerado na forma de grafite puro, então:

$$\bar{G}_{C(s)} = G_{C(s)} \cong \Delta G_f^\circ_{C(s)} = 0 \quad (85)$$

Da equação (84) e (85), temos que:

$$(n\bar{G})_{C(g)} = (n\bar{G})_{C(s)} \quad (86)$$

Onde:

$$G_{C(s)} = \textit{energia livre de Gibbs do carbono puro nas condições operacionais}$$

$$\Delta G_f^\circ_{C(s)} = \textit{energia de Gibbs de formação padrão do carbono}$$

Levando em consideração a formação de carbono, a equação (83) é complementada da seguinte maneira:

$$G^t = \sum_i n_i \Delta G_f^\circ_i + RT \sum_i n_i \ln y_i P + n_C \Delta G_f^\circ_{C(s)} \quad (87)$$

A quantidade de carbono na fase vapor pode ser considerada desprezível, visto que ele possui uma pressão de vapor extremamente baixa nas condições operacionais utilizadas. Entretanto, observa-se que a energia de Gibbs total é influenciada pela presença de carbono, conforme equação (87).

Embora o valor de  $\Delta G_f^\circ_{C(s)}$  seja igual a 0, conforme equação (85), é fundamental incorporar este termo na função objetivo da energia de Gibbs total para garantir a estabilidade numérica na resolução do problema<sup>[17]</sup>.

Conforme dito anteriormente, a energia de Gibbs total do sistema possui o seu valor mínimo no equilíbrio.

A energia de Gibbs total de um sistema monofásico é mostrada pela equação (21):

$$nG = G^t = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (21)$$

Com T e P especificadas, esta equação torna-se:

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (88)$$

O problema é encontrar o conjunto  $\{n_i\}$  que minimiza  $G^t$  com T e P especificadas, sujeito às restrições dos balanços de massa.

A primeira etapa é formular as equações das restrições, ou seja, os balanços de massa. Embora em um sistema fechado as espécies moleculares que participam de uma reação não se conservem, o número total de átomos de cada elemento é constante. Definindo o subscrito  $k$  para identificar um átomo em particular, pode-se dizer que  $A_k$  é o número total de massas atômicas do  $k$ -ésimo elemento no sistema, como determinado pela constituição inicial do sistema. Além disso, define-se  $a_{ik}$  como sendo o número de átomos do  $k$ -ésimo elemento presentes em cada molécula da espécie química  $i$ .

O balanço de massa de cada elemento  $k$  é escrito da seguinte maneira:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (89)$$

Onde  $w$  é o número total de elementos químicos presentes no sistema.

Neste estudo, serão consideradas todas as reações, inclusive as que envolvem o carbono (grafite). Com isso, o sistema inicial é composto por sete moléculas:  $C_3H_8O_3$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $C$ .

As condições operacionais consideradas são as mesmas do item IV.2. Logo, no estado inicial, estão presentes 1 mol de  $C_3H_8O_3$  e 1 mol de  $CO_2$ .

Os valores necessários de  $A_k$  são determinados a partir dos números de moles iniciais e os valores de  $a_{ik}$  são obtidos diretamente das fórmulas químicas das espécies. Todos eles estão consolidados na Tabela IV-6.

Tabela IV-6. Valores de  $A_k$  e  $a_{ik}$  para os componentes das reações em estudo

		Elemento k		
		Carbono	Oxigênio	Hidrogênio
		$A_k = \text{n}^\circ \text{ de massas atômicas de k no sistema}$		
		$A_C = 4$	$A_O = 5$	$A_H = 8$
Molécula i	$a_{ik} = \text{n}^\circ \text{ de átomos de k por molécula i}$			
$C_3H_8O_3$ (1)	$a_{1,C} = 3$	$a_{1,O} = 3$	$a_{1,H} = 8$	
$CO_2$ (2)	$a_{2,C} = 1$	$a_{2,O} = 2$	$a_{2,H} = 0$	
$CO$ (3)	$a_{3,C} = 1$	$a_{3,O} = 1$	$a_{3,H} = 0$	
$H_2O$ (4)	$a_{4,C} = 0$	$a_{4,O} = 1$	$a_{4,H} = 2$	
$H_2$ (5)	$a_{5,C} = 0$	$a_{5,O} = 0$	$a_{5,H} = 2$	
$CH_4$ (6)	$a_{6,C} = 1$	$a_{6,O} = 0$	$a_{6,H} = 4$	
$C$ (7)	$a_{7,C} = 1$	$a_{7,O} = 0$	$a_{7,H} = 0$	

Com isso, os balanços de massa podem ser feitos a partir da equação (89) aplicando os valores de  $A_k$  e  $a_{ik}$  consolidados na Tabela IV-6.

Logo:

$$3n_1 + n_2 + n_3 + n_6 + n_7 = 4 \quad (90)$$

$$3n_1 + 2n_2 + n_3 + n_4 = 5 \quad (91)$$

$$8n_1 + 2n_4 + 2n_5 + 4n_6 = 8 \quad (92)$$

Com os valores de  $\Delta G_{fi}^\circ$  para cada componente, nas temperaturas de 800 e 1000K, apresentados na Tabela IV-3, e das equações das restrições (balanços de massa) do sistema, pode-se aplicar a equação (87), como função objetivo para determinar o número de moles e as frações molares  $y_i$  de cada componente no equilíbrio, com a minimização de  $G^t$ .

As rotinas utilizadas para minimização no Mathcad® encontram-se no Anexo B. Primeiro foram calculadas as frações molares a 800K e depois a 1000K. Foi utilizado o solver “*Given-Minimize*” para obter o valor mínimo de  $G^t$ . A função “*Minimize*” difere da “*Find*” ou “*Minerr*”, pois a função é definida fora do solver “*Given-Minimize*”. Foi utilizado o método numérico do **gradiente conjugado** para convergir este cálculo.

Os resultados deste método estão listados na Tabela IV-12 e plotados nas Figuras IV-3 e IV-4, no item IV.3.3, onde foi feito um comparativo com os obtidos no UniSim Design®.

### IV.3.2 Via UniSim Design®

A utilização do UniSim Design® para efetuar a minimização  $G^t$  teve como objetivo uma análise mais abrangente da reforma do glicerol com  $\text{CO}_2$ , visto que ao invés de restringir a apenas 5 reações, como foi feito no item IV.2, o simulador realiza a análise para todas as reações possíveis entre os componentes inseridos na corrente de entrada no reator.

Adotou-se o modelo do Reator de Gibbs, visto que, para a minimização da energia livre, as equações estequiométricas não são exigidas. O equilíbrio é determinado a partir da minimização da energia livre. O método é completamente geral e preditivo e o calor da reação é calculado automaticamente.

Processos que alcançam o equilíbrio ou próximo a ele devem ser modelados com esta técnica. O UniSim Design® permite que o usuário defina quais os componentes são reativos e quais são inertes. Em uma refinaria, uma planta de hidrogênio pode ser modelada utilizando o Reator de Gibbs, tanto para a reforma quanto para a “conversão de shift”. Em reformas a altas temperaturas, a maior parte dos componentes pode reagir entre si. A temperatura na “conversão de shift” é menor e somente os componentes na reação gás-água podem reagir.

Após inserir os 7 componentes presentes nas reações de reforma do glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}$ ), escolheu-se como pacote termodinâmico, para a descrição do equilíbrio de fases, a equação de estado cúbica (EOS) PRSV (Peng Robinson Stryjek-Vera, 1986)<sup>[6]</sup>, uma modificação da EOS de Peng Robinson (1976). Foi adotada, portanto, a abordagem  $\Phi$ - $\Phi$ . Este modelo satisfaz às condições de não idealidade do sistema, tanto em relação à natureza dos componentes como à pressão do sistema. Trata-se de uma mistura de componentes apolares (exceto pelo glicerol, água e  $\text{CO}$ ) e gases leves submetida à baixa pressão. Os parâmetros de componente puro da equação de estado PRSV ( $kappa$ ), bem como os parâmetros de interação binária ( $kij$ ) foram retirados do banco de dados do próprio simulador e estão mostrados nas Tabelas IV-7 e IV-8, respectivamente. O único parâmetro de interação binária disponível no simulador, para binários envolvendo o glicerol, é água+glicerol. Todos os demais são zero, devido à inexistência de dados experimentais que possam ser utilizados para ajustá-los. A ausência destes parâmetros deve ser listada como fonte de erro deste método via UniSim Design®.

Tabela IV-7. Parâmetros dos componentes puros da EOS PRSV

Componente	$kappa$
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,1077
CO <sub>2</sub>	0,1430
CO	-0,2150
H <sub>2</sub> O	-0,0767
H <sub>2</sub>	-0,5018
CH <sub>4</sub>	-0,0193
C	-

Tabela IV-8. Parâmetros de interação binária ( $k_{ij}$ ) da EOS PRSV

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>		0,00000	0,00000	-0,02247	0,00000	0,00000	0,00000
CO <sub>2</sub>	0,00000		-0,03140	0,04450	0,12020	0,10000	0,00000
CO	0,00000	-0,03140		-0,38960	0,02530	0,02100	0,00000
H <sub>2</sub> O	-0,11323	0,04450	-0,38960		-0,29980	0,48000	0,00000
H <sub>2</sub>	0,00000	0,12020	0,02530	-0,29980		0,20230	0,00000
CH <sub>4</sub>	0,00000	0,10000	0,02100	0,48000	0,20230		0,00000
C	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	

A EOS PRSV é dada por<sup>[6]</sup>:

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_{ii}}{V^2 + 2b_iV - b_i^2} \quad (93)$$

Onde “a” e “b” são parâmetros específicos de cada substância pura, em que “a” refere-se ao termo de atração e representa as forças de atração entre as moléculas (forças intermoleculares) e “b” refere-se ao termo de repulsão e representa a forma e o volume das moléculas. Eles são dados por:

$$a_{ii} = \frac{0,477235R^2T_{ci}^2}{P_{ci}} \alpha_{PRi} \quad (94)$$

$$b_i = \frac{0,077796RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (95)$$



Com  $\alpha_{PR_i}$  dado por:

$$\alpha_{PR_i} = \left[ 1 + k_i \left( 1 - \sqrt{T_{R_i}} \right) \right]^2 \quad (96)$$

As regras de mistura de van der Waals são dadas por:

$$a = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (97)$$

$$b = \sum_{i=1}^n x_i b_i \quad (98)$$

Onde:

$T_{c_i}$  é a temperatura crítica;

$P_{c_i}$  é a pressão crítica;

$T_{R_i}$  é a temperatura reduzida e é determinada por:

$$T_{R_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \quad (99)$$

Na EOS PRSV,  $k_i$  é dado por:

$$k_i = k_{0i} + k_{1i} \left( 1 + \sqrt{T_{R_i}} \right) (0,7 - T_{R_i}) \quad (100)$$

Onde:

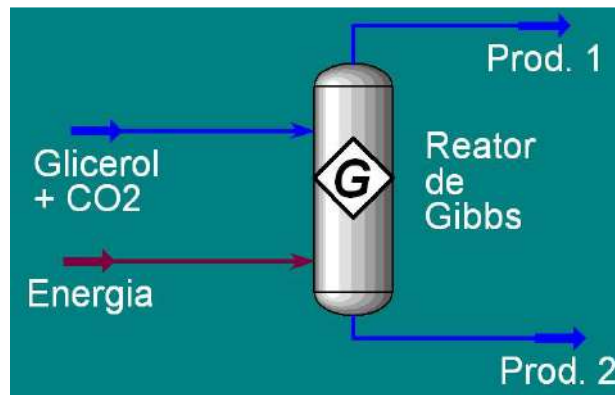
$$k_{0i} = 0,378893 + 1,4897153\omega_i - 0,17131848\omega_i^2 + 0,0196554\omega_i^3 \quad (101)$$

$\omega_i$  é o fator acêntrico do componente  $i$ ;

$k_{1i}$  é um parâmetro característico de cada componente (**kappa**).

As condições operacionais consideradas nas simulações são as mesmas do item IV.3.2. A Figura IV-3 representa o ambiente de simulação deste item e as Tabelas IV-9,

IV-10 e IV-11 a composição, as propriedades e a energia das correntes, respectivamente.



**Figura IV-3. Ambiente de simulação do UniSim Design® com os Reatores de Gibbs a 800 e 1000K**

**Tabela IV-9. Composição (fração molar) das correntes a 800 e 1000K**

Corrente	Glicerol + CO <sub>2</sub>		Prod 1		Prod 2	
	800	1000	800	1000	800	1000
<i>Temperatura (K)</i>	800	1000	800	1000	800	1000
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,5000	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,5000	0,5000	0,3464	0,0886	0,3464	0,0886
CO	0,0000	0,0000	0,1536	0,4114	0,1536	0,4114
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0861	0,0620	0,0861	0,0620
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,1679	0,4174	0,1679	0,4174
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,2460	0,0206	0,2460	0,0206
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela IV-10. Propriedades das correntes a 800 e 1000K**

Corrente	Glicerol + CO <sub>2</sub>		Prod 1		Prod 2	
	800	1000	800	1000	800	1000
<i>Temperatura (K)</i>	800	1000	800	1000	800	1000
Fração Vaporizada	0,4993	0,4993	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	526,9	726,9	526,9	726,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	2,4041	2,4041	6,4453	9,2366	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	163,6022	163,6022	163,6025	163,6042	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica do Líquido (m <sup>3</sup> /h)	0,1519	0,1519	0,2799	0,3086	0,0000	0,0000

**Tabela IV-11. Energia consumida no reator a 800 e 1000K**

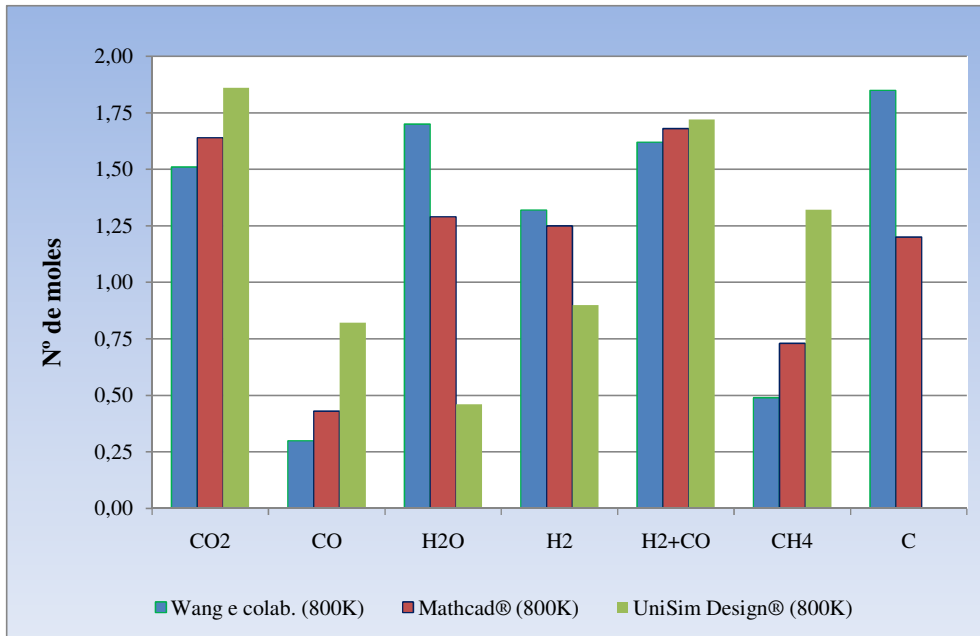
Corrente	Energia	
	800	1000
Temperatura (K)	800	1000
Energia (kJ/h)	2,300E+05	6,569E+05

### IV.3.3 Comparação dos resultados obtidos no Mathcad® e no UniSim Design®, com os da literatura

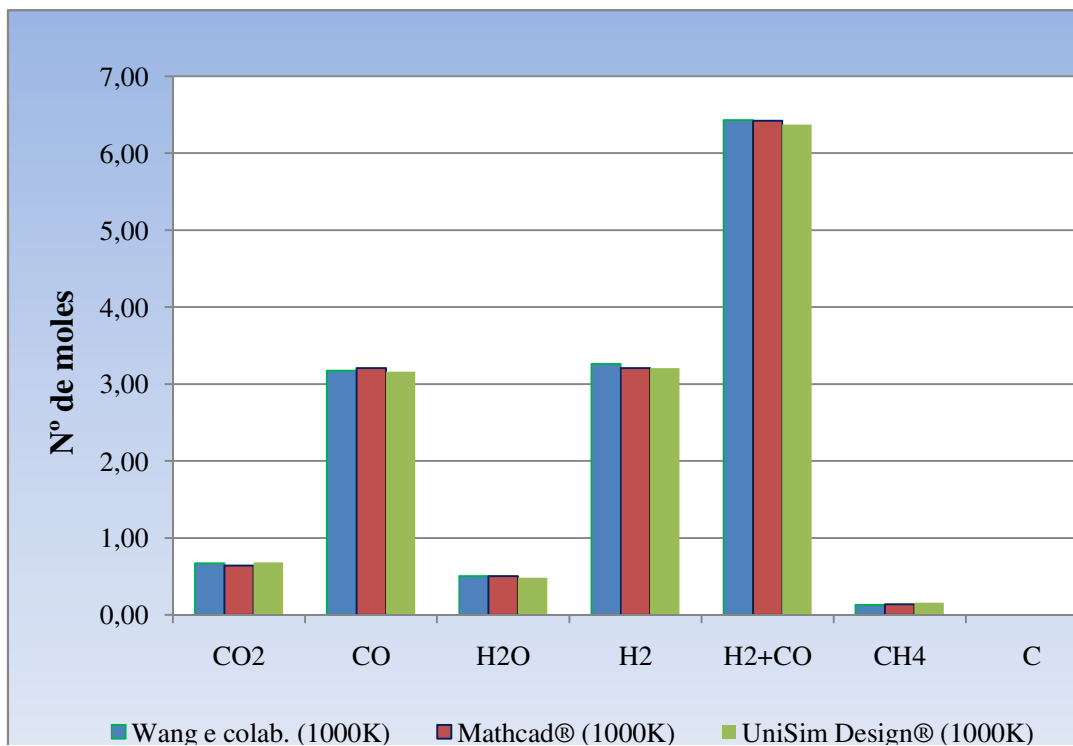
Conforme os cálculos realizados pelas rotinas desenvolvidas no Mathcad® e as simulações do UniSim Design®, pode-se fazer uma comparação com os previstos por Wang e colaboradores (2009), mostrada na Tabela IV-12. Vale ressaltar que os três métodos baseiam-se na minimização da energia de Gibbs total do sistema.

**Tabela IV-12. Número de moles obtidos no Mathcad® e no UniSim Design®, com a minimização da energia de Gibbs total, com os de Wang e colaboradores (2009)**

Componente	800K			1000K		
	Wang e colab. (2009)	Mathcad®	UniSim Design®	Wang e colab. (2009)	Mathcad®	UniSim Design®
CO <sub>2</sub>	1,51 moles	1,64 moles	1,86 moles	0,67 moles	0,64 moles	0,68 moles
CO	0,30 moles	0,43 moles	0,82 moles	3,17 moles	3,21 moles	3,16 moles
H <sub>2</sub> O	1,70 moles	1,29 moles	0,46 moles	0,50 moles	0,50 moles	0,48 moles
H <sub>2</sub>	1,32 moles	1,25 moles	0,90 moles	3,26 moles	3,21 moles	3,21 moles
H <sub>2</sub> +CO	1,62 moles	1,68 moles	1,72 moles	6,43 moles	6,42 moles	6,37 moles
CH <sub>4</sub>	0,49 moles	0,73 moles	1,32 moles	0,13 moles	0,14 moles	0,16 moles
C	1,85 moles	1,20 moles	0,00 moles	0,00 moles	0,00 moles	0,00 moles



**Figura IV-4. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009), no Mathcad® e no UniSim Design®, a 800K, pelo método da minimização da energia de Gibbs total**



**Figura IV-5. Resultados obtidos por Wang e colaboradores (2009), no Mathcad® e no UniSim Design®, a 1000K, pelo método da minimização da energia de Gibbs total**

Conforme as Figuras IV-4 e IV-5, observa-se que os resultados obtidos com este método foram muito melhores que os obtidos no método baseado no grau de avanço das reações. Isto ratifica a conclusão que foi feita no item IV.3.2, visto que nota-se o impacto ao não considerar as reações envolvendo o carbono (grafite).

Pelo fato de a pressão no sistema ser baixa e a temperatura alta, considerou-se que a mistura no equilíbrio se comporta como gás ideal, ou seja,  $\hat{\phi}_i = 1$ . Pode-se concluir que a diferença entre os resultados obtidos no Mathcad® e no UniSim Design® também pode ter sido gerada por esta consideração, embora a influência seja muito pequena.

Os resultados a 1000K, que está inserida na faixa operacional ótima estudada por Wang e colaboradores (2009), foram muito superiores aos obtidos a 800K (Vide Figura IV.4). Wang e colaboradores (2009) observaram que, nas condições ótimas de temperatura, pressão e RCG, não há formação de carbono, o que foi comprovado pelos cálculos deste trabalho, tanto no Mathcad® quanto no UniSim Design®. Vale ressaltar que a ausência de carbono nos gases efluentes do reator é benéfico para o processo, pois ele contamina o catalisador utilizado nos reatores da síntese do metanol, por exemplo.

Já a 800K, as simulações do UniSim Design® não detectaram a presença de carbono (grafite), provavelmente devido ao pacote termodinâmico utilizado e à maior diversidade de reações consideradas. A corrente de saída do Reator de Gibbs só é composta por componentes gasosos. Entretanto, comparando os resultados obtidos no Mathcad® com os de Wang e colaboradores (2009), verifica-se que estão consistentes e ambos detectaram a presença de carbono. Os melhores resultados referem-se ao número de moles do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO), cujas diferenças entre os valores calculados e os da literatura foram iguais a 8,6%, 5,3% e 3,7%, respectivamente (vide Figura IV-4).

Além disso, o número de moles de CO<sub>2</sub> após a reação, a 800K, foi superior ao inicial, da mesma maneira que Wang e colaboradores (2009) previram e como já foi discutido no item IV.2.

Comparando os resultados a 800 e 1000K, observa-se que produção de CO, H<sub>2</sub> e, conseqüentemente, de gás de síntese (H<sub>2</sub>+CO) são maiores com o aumento da temperatura. Além disso, obteve-se menor produção do contaminante CH<sub>4</sub>, conforme resultados reportados por Wang e colaboradores (2009).

A seguir são analisadas as variáveis de processo do reator, via simulação com o UniSim Design®.

### IV.3.4 Análise das variáveis de processo no UniSim Design®

Foram considerados intervalos de variáveis de processo que envolvam as condições correspondentes às ótimas, determinadas por Wang e colaboradores (2009), exceto a carga de glicerol, que corresponde àquela obtida em outro Projeto Final, que visava estudar o processo de produção de biodiesel via catálise enzimática<sup>[18]</sup>:

- Vazão molar inicial de glicerol,  $n_{(C_3H_8O_3)_0} = 1,20 \text{ kgmol/h}^{[18]}$  (110,52 kg/h);
- Pressão: 1, 3 e 5 atm;
- Temperatura de 975 a 1000K, com intervalos de 5K;
- RCG igual a 0,25, 0,5, 0,75 e 1.

O objetivo destes cálculos é investigar a influência das condições operacionais e gerar dados relativos às características e dimensões dos equipamentos principais que serão usados para a estimativa de custos, que possibilitam a avaliação econômica do processo (Projeto Conceitual de Processo com margem de incerteza de  $\pm 25\%$ ).

O ambiente de simulação do UniSim Design® pode ser observado na Figura IV-6:

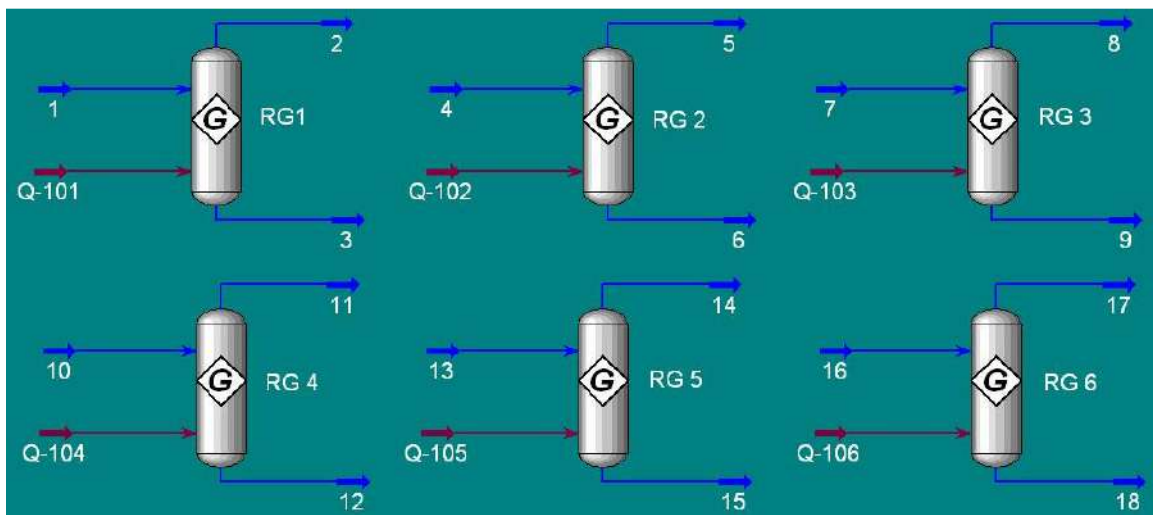


Figura IV-6. Ambiente de simulação do UniSim Design® com os Reatores de Gibbs

Foi considerada uma perda de carga dentro do reator de 0,5 atm. Com isso, a pressão das correntes de entrada nos reatores foram fixadas em 1,5, 3,5 e 5,5 atm, para que se garantisse que as reações ocorressem nas pressões desejadas.

As temperaturas de operação (975, 980, 985, 990, 995 e 1000K) foram fixadas nas correntes de saída dos reatores RG1, RG2, RG3, RG4, RG5 e RG6, respectivamente. Para determinar a energia necessária a ser fornecida ao reator para cada caso, criou-se as correntes de calor Q-101, Q-102, Q-103, Q-104, Q-105 e Q-106.

A corrente de alimentação contém glicerol e CO<sub>2</sub> e são alimentados ao reator a 298K (25°C).

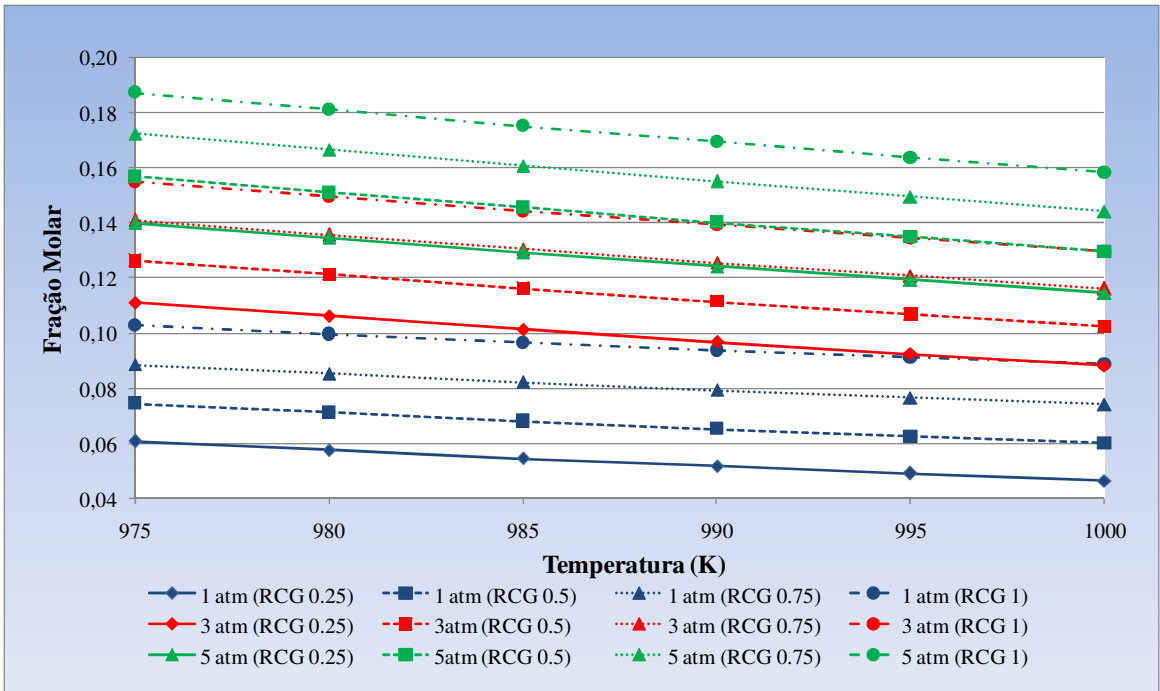
Inicialmente, as simulações foram realizadas com uma RCG igual a 0,25 e uma pressão de **1 atm**, na faixa de temperatura fornecida. A vazão de glicerol foi mantida constante, variando apenas a vazão de CO<sub>2</sub>. O mesmo procedimento foi repetido para **3** e **5 atm**. Variando pressão e temperatura, todo o procedimento foi repetido para outros valores de RCG: 0,5, 0,75 e 1.

A composição e as propriedades das correntes, assim como a energia fornecida ao reator para alcançar cada temperatura estão dispostas nos Anexos C, D e E, respectivamente.

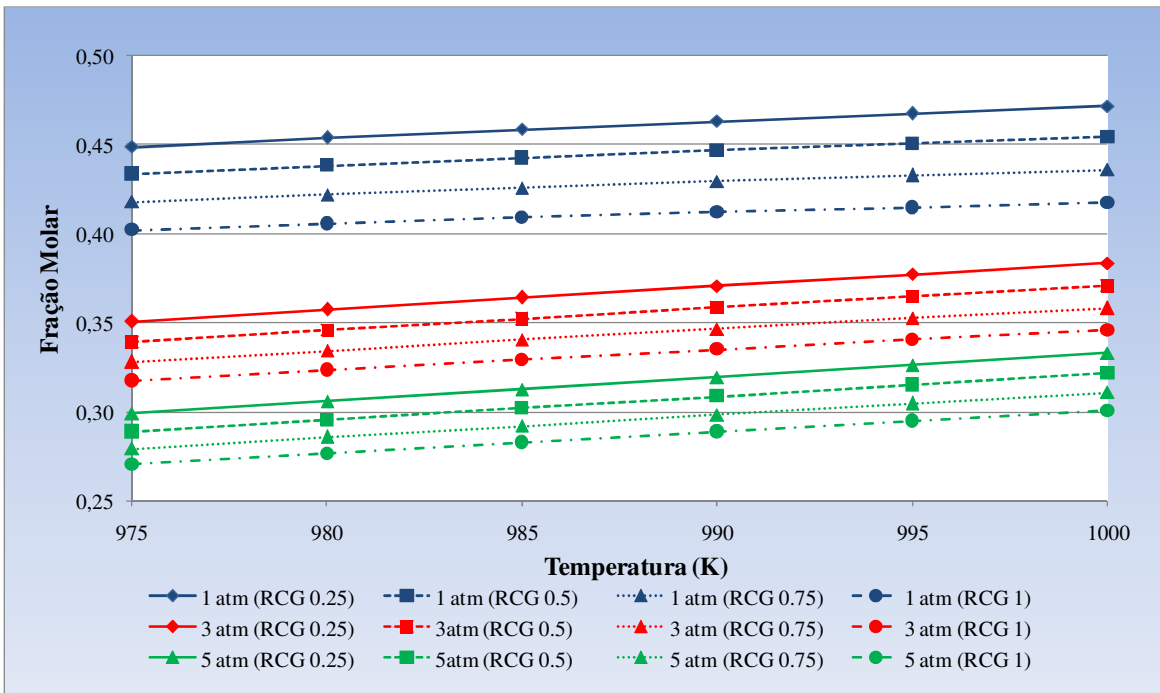
A partir dos dados das frações molares de cada componente em diferentes temperaturas, pressões e RCG's, consolidadas nas tabelas do Anexo C, plotou-se 6 gráficos de **Fração Molar vs. Temperatura (K)** para cada espécie. Da Figura IV-7 a IV-12, respectivamente, pode-se avaliar o comportamento da fração molar à diferentes temperaturas, pressões e RCG's para o CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, gás de síntese, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, sendo os dados do gás de síntese referentes à soma das frações molares do H<sub>2</sub> e do CO.

Além dos gráficos de Fração Molar vs. Temperatura (K) para cada espécie, plotou-se o gráfico **Energia (kJ/h) vs. Temperatura (K)** em cada pressão e RCG, a partir das tabelas do Anexo E, conforme Figura IV-13.

Para enriquecer ainda mais o trabalho, plotou-se mais 8 gráficos, sendo 2 referentes à conversão do CO<sub>2</sub> a 1 e 3 atm e os demais ao **Nº de moles vs. Temperatura (K)** para o CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, gás de síntese, H<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>, respectivamente, a partir das tabelas do Anexo F, conforme as Figuras IV-14 a IV-20.



**Figura IV-7. Fração Molar de CO<sub>2</sub> vs. Temperatura (K)**



**Figura IV-8. Fração Molar de H<sub>2</sub> vs. Temperatura (K)**



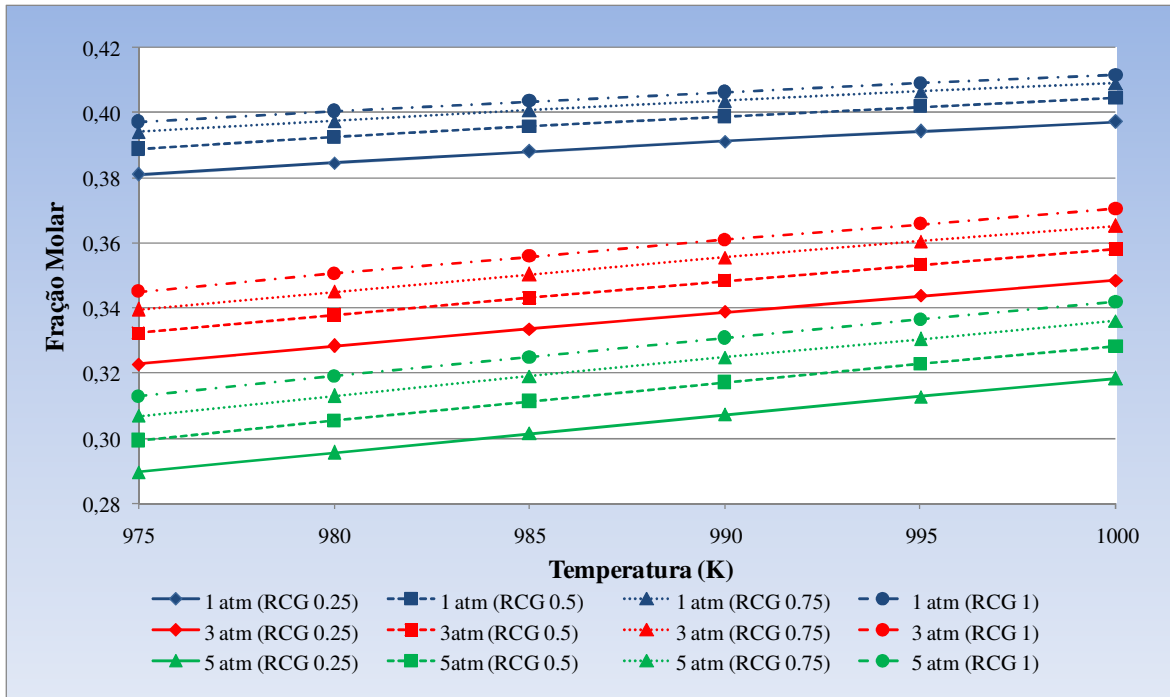


Figura IV-9. Fração Molar de CO vs. Temperatura (K)

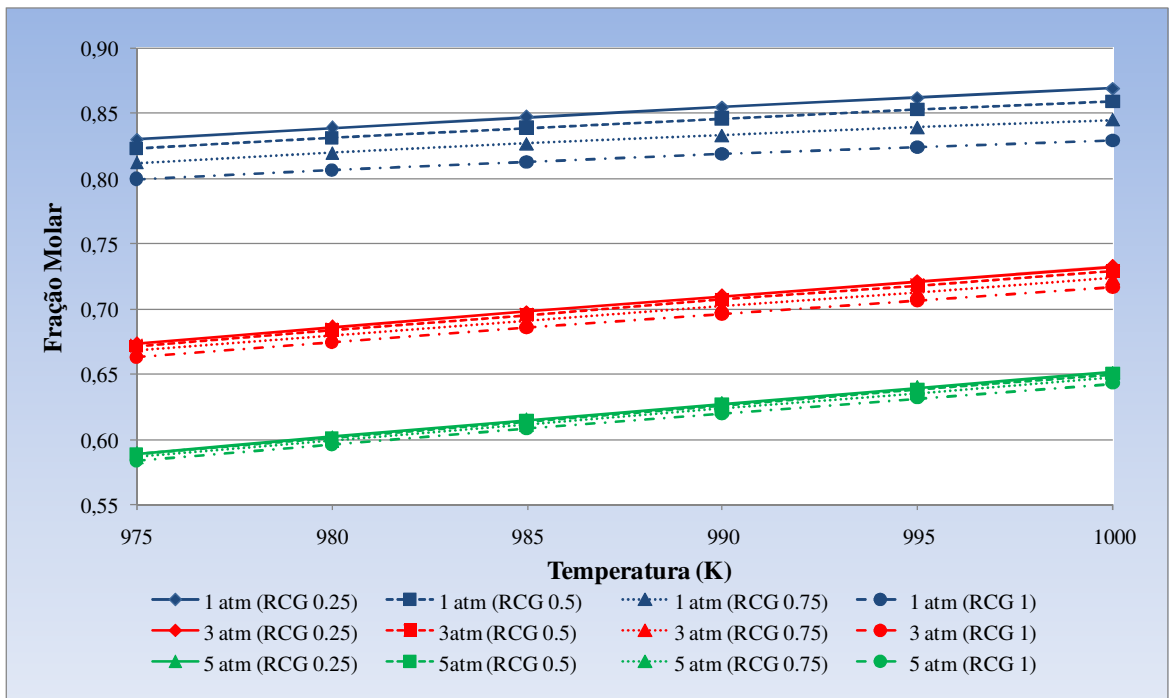


Figura IV-10. Fração Molar de Gás de Síntese vs. Temperatura (K)

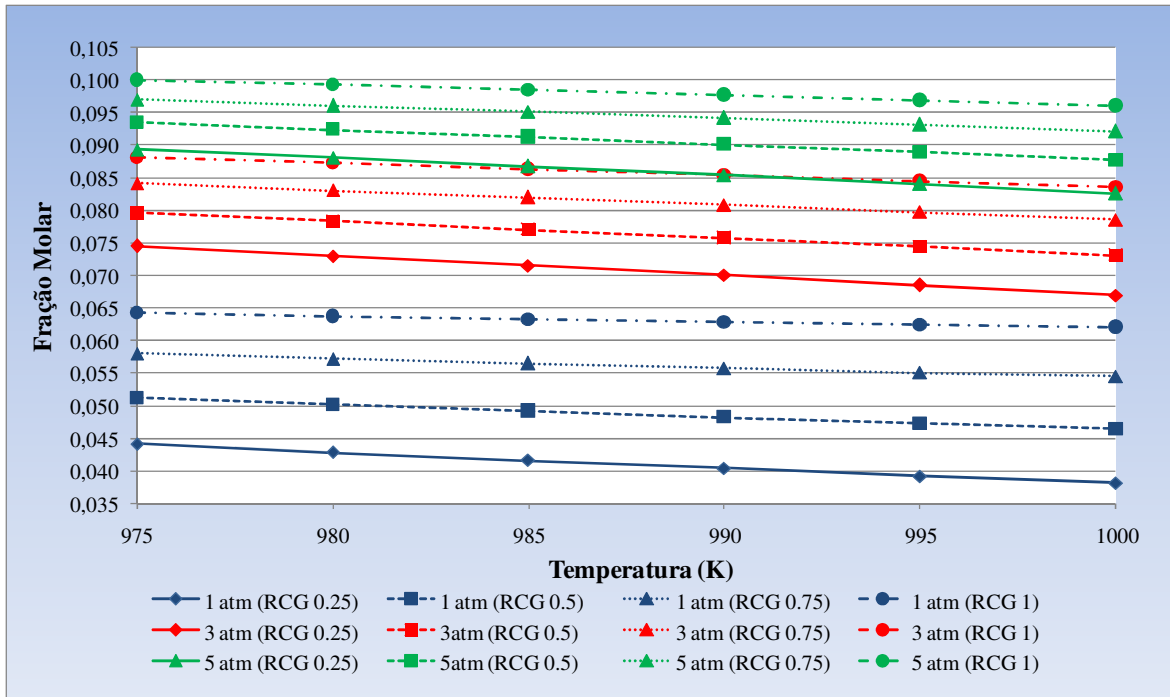


Figura IV-11. Fração Molar de H<sub>2</sub>O vs. Temperatura (K)

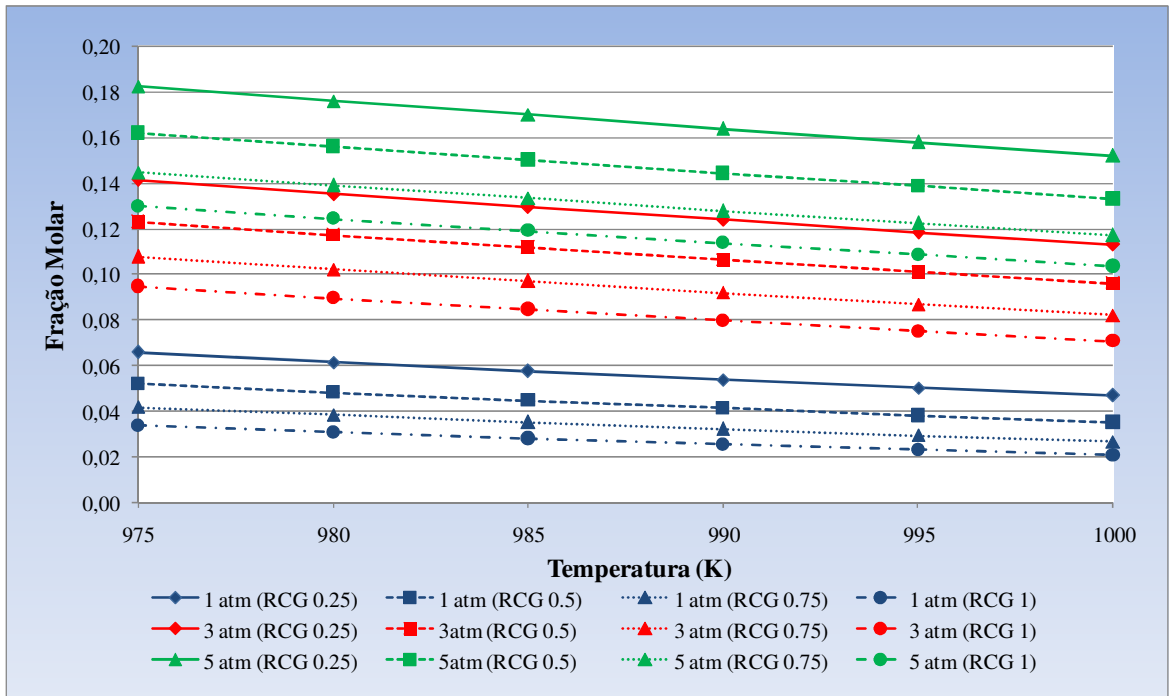


Figura IV-12. Gráfico da Fração Molar de CH<sub>4</sub> vs. Temperatura (K)

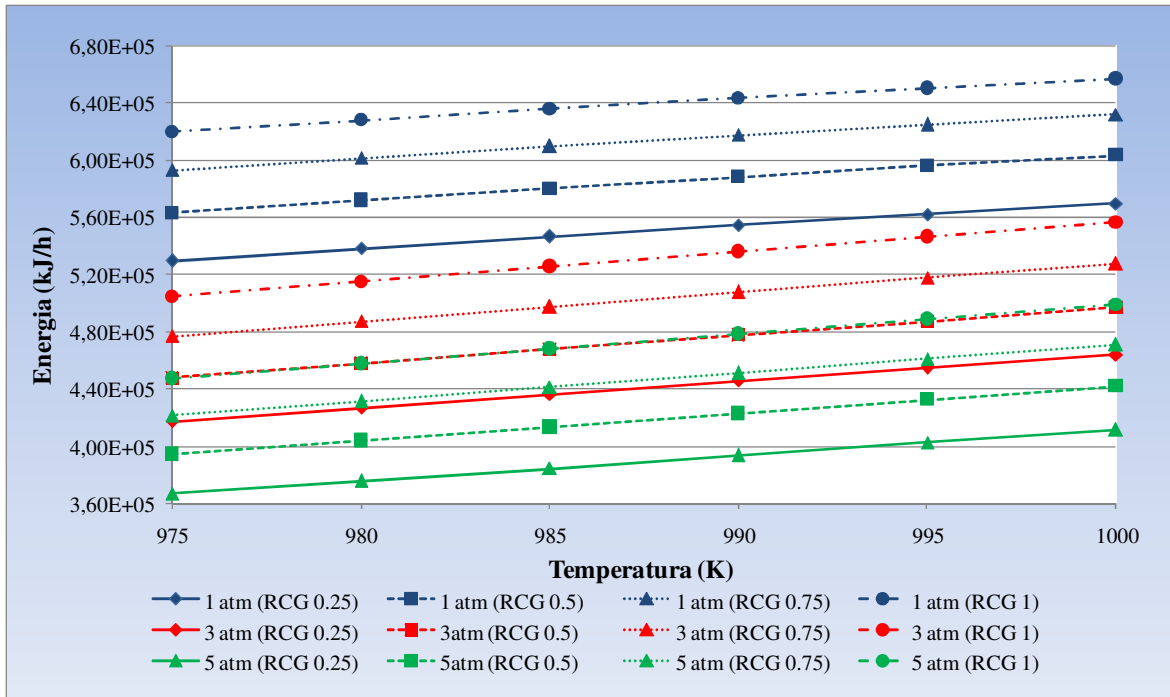
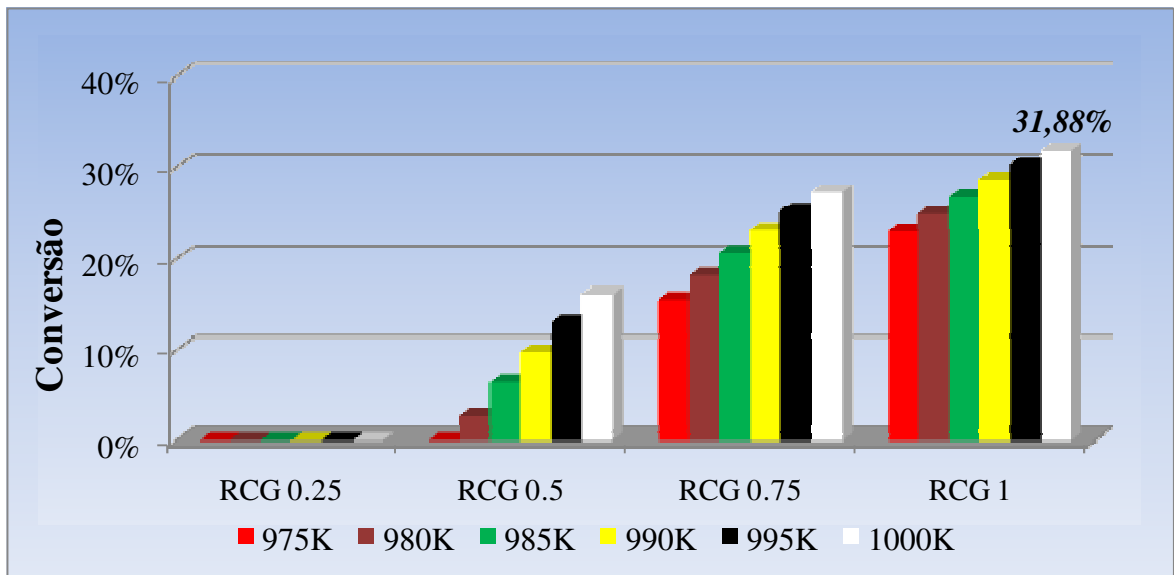


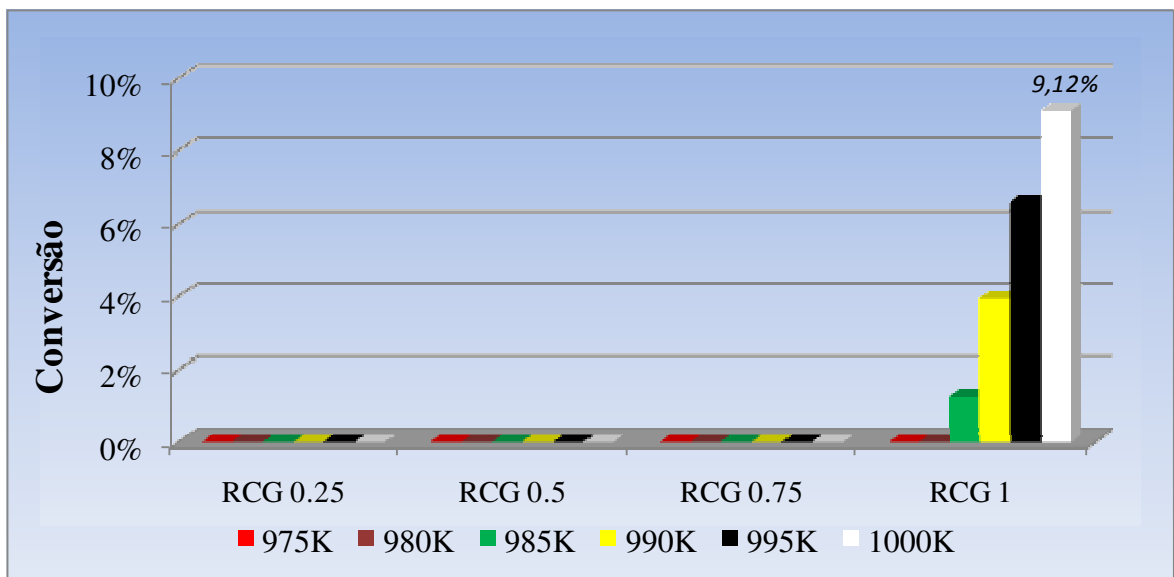
Figura IV-13. Energia (kJ/h) vs. Temperatura (K)

Dos gráficos plotados acima, pode-se extrair as seguintes informações:

1. **Para o CO<sub>2</sub>:** Em uma mesma RCG, observa-se que quanto **maior** a temperatura e **menor** a pressão, **menor** é a fração molar deste componente na corrente de saída;
2. **Para o H<sub>2</sub>:** Quanto **maior** a temperatura e **menor** RCG e pressão, **maior** é a fração molar deste componente na corrente de saída;
3. **Para o CO:** Quanto **maior** a temperatura e RCG e **menor** a pressão, **maior** é a fração molar deste componente na corrente de saída;
4. **Para o Gás de Síntese:** Quanto **maior** a temperatura e **menor** RCG e pressão, **maior** é a fração molar deste componente na corrente de saída, ressaltando que neste caso somou-se a fração molar do H<sub>2</sub> e do CO;
5. **Para a H<sub>2</sub>O:** Quanto **maior** a temperatura, **menor** pressão e RCG, **menor** a fração molar deste componente na corrente de saída;
6. **Para o CH<sub>4</sub>:** Quanto **maior** a temperatura e RCG e **menor** pressão, **menor** a fração molar deste componente na corrente de saída;
7. Quanto **maior** a temperatura e RCG e **menor** a pressão, **maior** será o consumo de energia pelo reator.



**Figura IV-14. Conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub> a 1 atm, variando a temperatura e a RCG**



**Figura IV-15. Conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub> a 3 atm, variando a temperatura e a RCG**

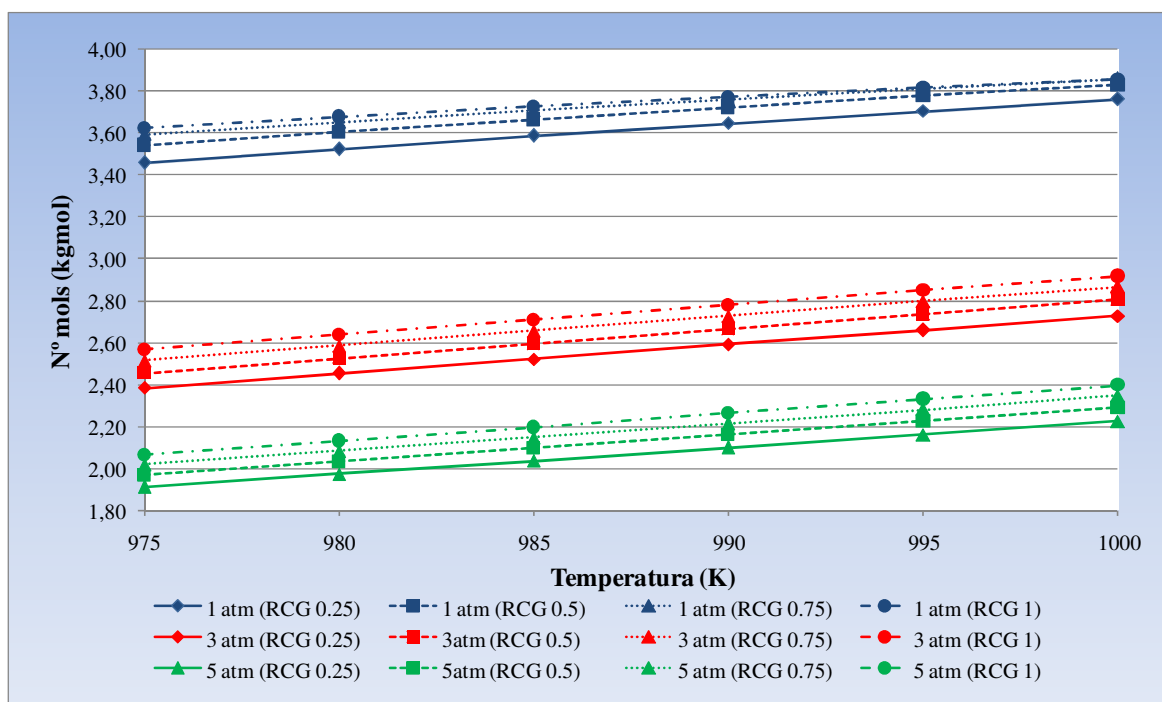
Analisando a **conversão do CO<sub>2</sub>**, no equilíbrio, em gás de síntese na reforma do glicerol, um importante parâmetro para se chegar à melhor condição operacional para este processo, observa-se que quanto **maior** a pressão e **menor** a temperatura e RCG, **menor** a conversão, sendo que para uma pressão de **5 atm**, em nenhuma condição de RCG e temperatura obteve-se um número de moles de CO<sub>2</sub> inferior ao inicial, conforme Tabela F.1. Para uma pressão de **3 atm**, somente com uma RCG igual a 1 e temperatura

a partir de 985K, começou-se a observar uma conversão de CO<sub>2</sub>, conforme a Figura IV-15, sendo seu valor máximo igual a **9,12%**, alcançado a uma temperatura de 1000K.

Já a uma pressão de **1 atm** (Figura IV-14), somente com uma RCG a partir de 0,5 e temperatura a partir de 980K (apenas para a RCG igual a 0,5) obteve-se um número de moles, após a reforma, inferior ao inicial, sendo a conversão máxima de CO<sub>2</sub> igual a **31,88%**, obtida a uma **RCG igual a 1 e temperatura de 1000K**, conforme Wang e colaboradores (2009) observaram.

Mais uma vez ressalta-se a importância desta análise da conversão do CO<sub>2</sub>, visto que uma das principais vantagens da reforma do glicerol com o CO<sub>2</sub> é a remoção deste componente da atmosfera, contribuindo para a mitigação do efeito estufa.

Quanto à **obtenção de H<sub>2</sub>, CO e Gás de Síntese**, as Figuras IV-16, IV-17 e IV-18 mostram que quanto **maior** a temperatura e RCG e **menor** a pressão, **maior** o número de moles formados destes compostos, sendo os maiores valores iguais a 3,86, 3,80 e 7,85, respectivamente, nas condições de **1 atm, RCG igual a 1 e temperatura de 1000K**.



**Figura IV-16. Número de moles de H<sub>2</sub> vs. Temperatura (K)**

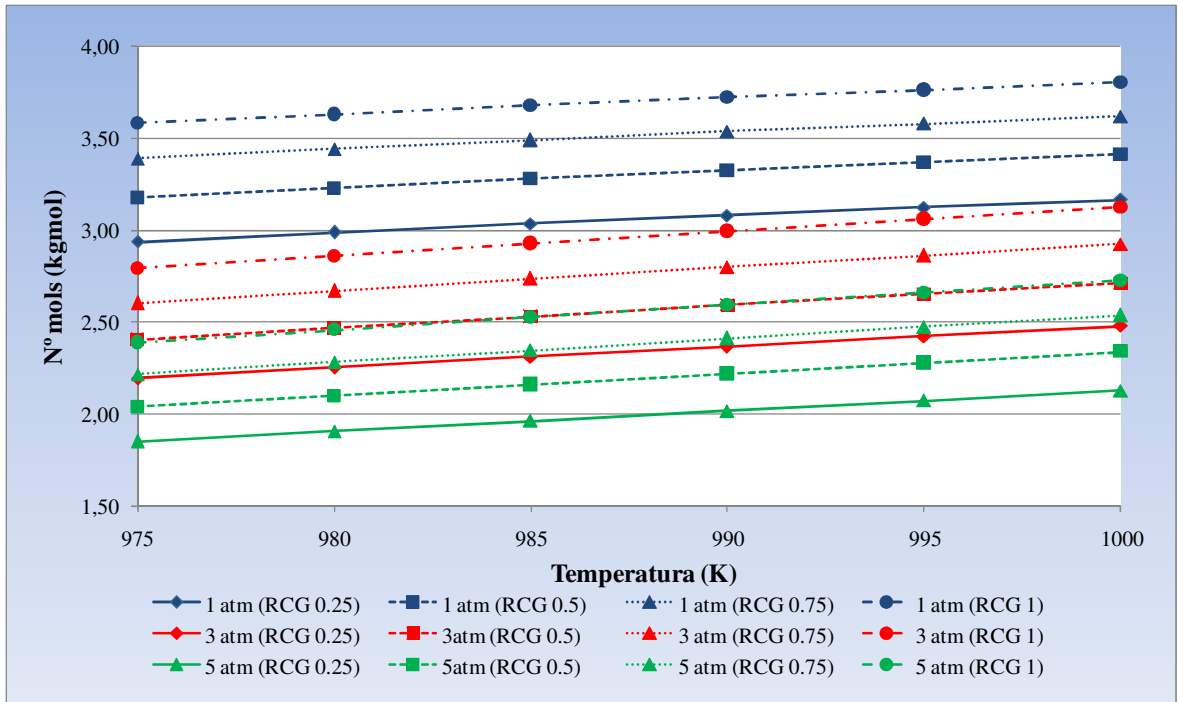


Figura IV-17. Número de moles de CO vs. Temperatura (K)

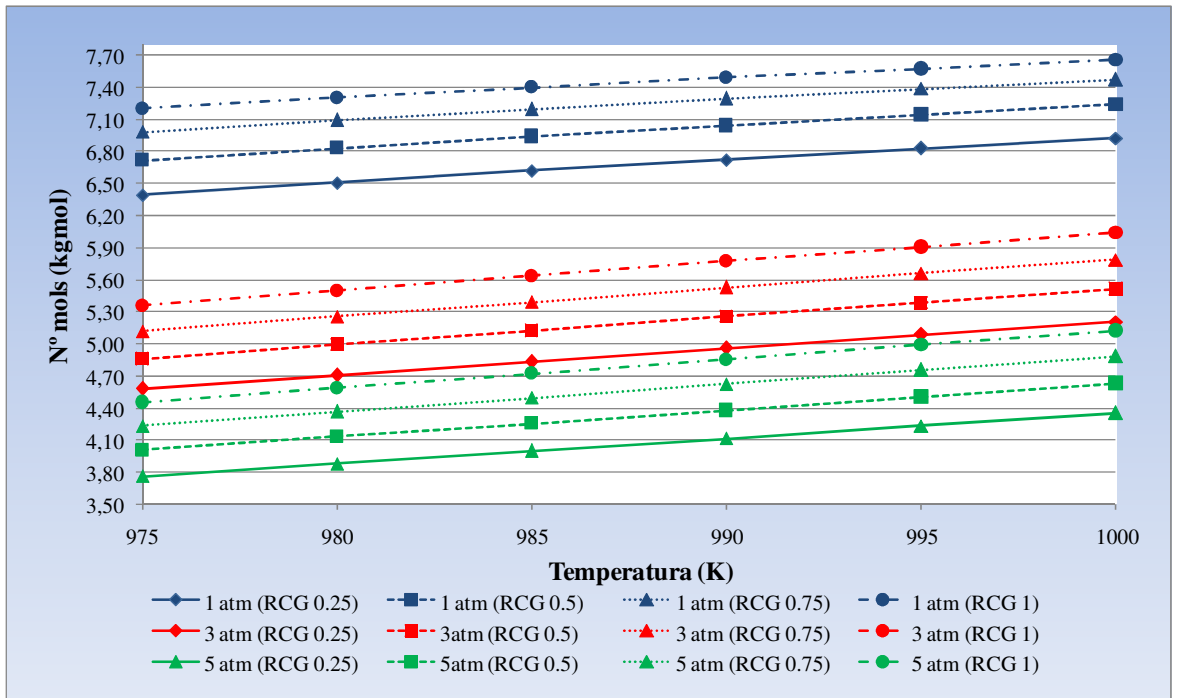


Figura IV-18. Número de moles de Gas de Síntesis vs. Temperatura (K)

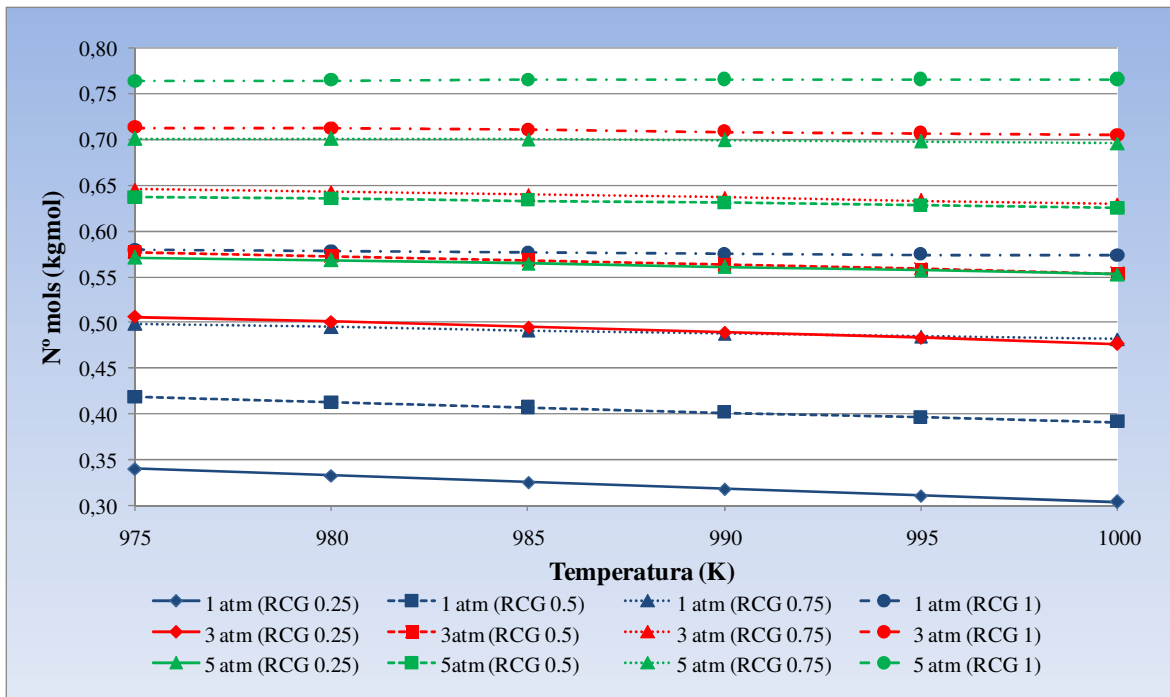


Figura IV-19. Número de moles de H<sub>2</sub>O vs. Temperatura (K)

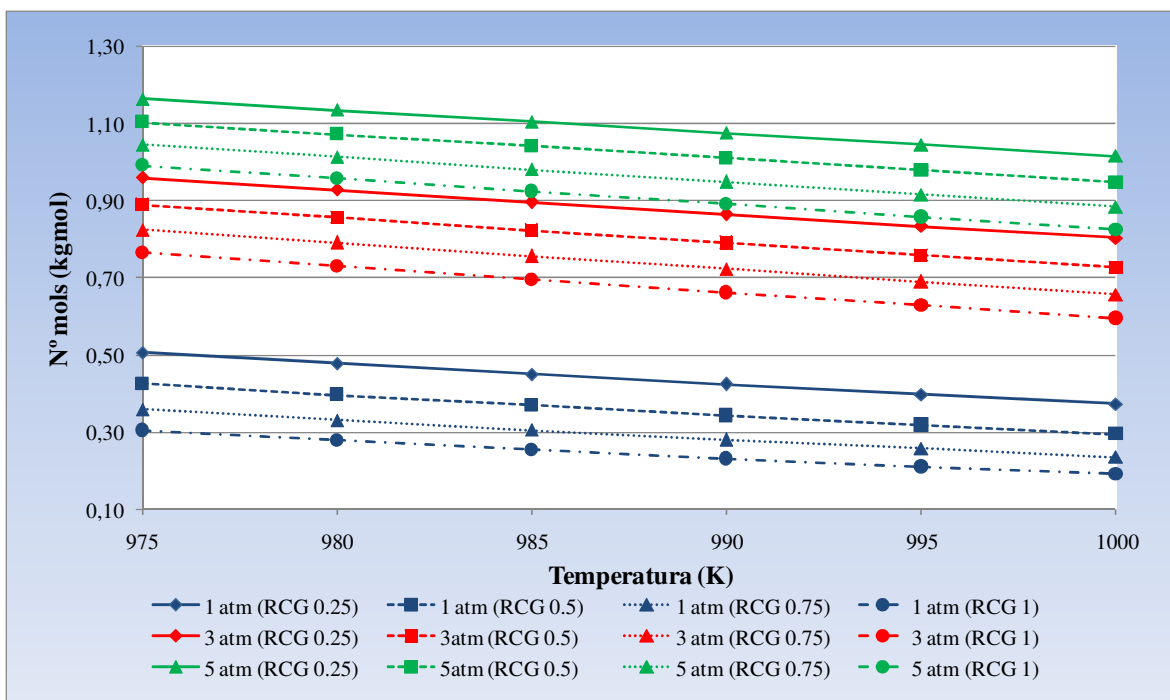


Figura IV-20. Número de moles de CH<sub>4</sub> vs. Temperatura (K)

A Figura IV-20 mostra que quanto **maior** a temperatura e RCG e **menor** a pressão, **menor** será a formação de CH<sub>4</sub>, um produto indesejável na produção de gás de síntese.

## IV.4 Fluxograma de Processo

Após a determinação das condições operacionais ótimas no item anterior, a próxima etapa deste trabalho consistiu em desenvolver um Fluxograma de Processo para a reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>.

Conforme comentado no início deste projeto, a carga inicial a ser alimentada ao reator consiste em uma corrente de glicerol a 298,2K (25°C) e 1 atm e uma de CO<sub>2</sub> a 298,2K (25°C) e 1,84 atm, onde ao misturá-las obtém-se uma RCG igual a 1. Desta forma, as vazões iniciais das duas correntes foram iguais a 110,5 kg/h (1,20 kgmoles/h) e 52,8 kg/h, respectivamente.

O sistema proposto consiste dos seguintes equipamentos:

- 2 Bombas com motor elétrico, sendo uma reserva da outra;
- 1 Forno (Reator de Gibbs no UniSim Design®);
- 1 Trocador de Calor Casco e Tubo.

As bombas servem para transportar o glicerol (Corrente C1) armazenado em um vaso, próximo da planta, no estado líquido e a 298,2K (25°C). O  $\Delta P$  da bomba é de 0,84 atm, para garantir que a reação ocorra a 1 atm no reator, ao considerar o  $\Delta P$  do tubo do trocador de calor igual a 0,34 atm e o  $\Delta P$  do próprio reator igual a 0,5 atm. A corrente E-001 (Vide Figura IV-21) representa a energia elétrica consumida no motor elétrico da bomba.

O CO<sub>2</sub> (Corrente C2) é fornecido na pressão de 1,84 atm e a 298,2K (25°C), para que seja misturado à corrente de glicerol na descarga da bomba, que está nesta condição.

Após a mistura, a corrente C4 entra nos tubos de um trocador de calor para o pré-aquecimento da carga com a corrente de saída do reator (Corrente C6), que está a 1000K (726,9°C) e entra no lado do casco, por ser a corrente de produto e “limpa”. Esta proposta visa uma integração energética para minimização dos custos. Tem-se uma corrente bifásica (Corrente C4) trocando calor com uma corrente gasosa (Corrente C6). O  $\Delta P$  tanto do casco quanto do tubo foi estimado em 0,34 atm (5 psi), segundo regra heurística retirada da fonte *Experienced-Based Rules of Chemical Engineering*<sup>[13\*]</sup>.

Além de pré-aquecer a carga, o trocador de calor resfria a corrente de saída do reator (Corrente C6), totalmente vaporizada, de 1000K (726,9°C) para 480K (206,9°C), para que esta corrente (Corrente C7) seja interligada com uma unidade de produção de



metanol a partir de gás de síntese, tratada em outro Projeto Final, cuja temperatura da carga é de 480K.

A corrente pré-aquecida na saída dos tubos do trocador de calor (Corrente C5) a 528,5K (255,3°C) entra no forno, representado no UniSim Design® pelo Reator de Gibbs, para que a reação possa ocorrer e alcance o equilíbrio, onde a energia de Gibbs total será a mínima. Foi proposto a instalação de um forno, pois é o único equipamento capaz de fornecer calor por meio da queima de óleo combustível (tipo 2 – Diesel), para que a reação possa ocorrer a 1000K, partindo de uma temperatura de 528,5K da corrente C5. A corrente E-002 representa a carga térmica do forno, ou seja, a energia necessária para aquecer a carga e proceder a reação a 1000K.

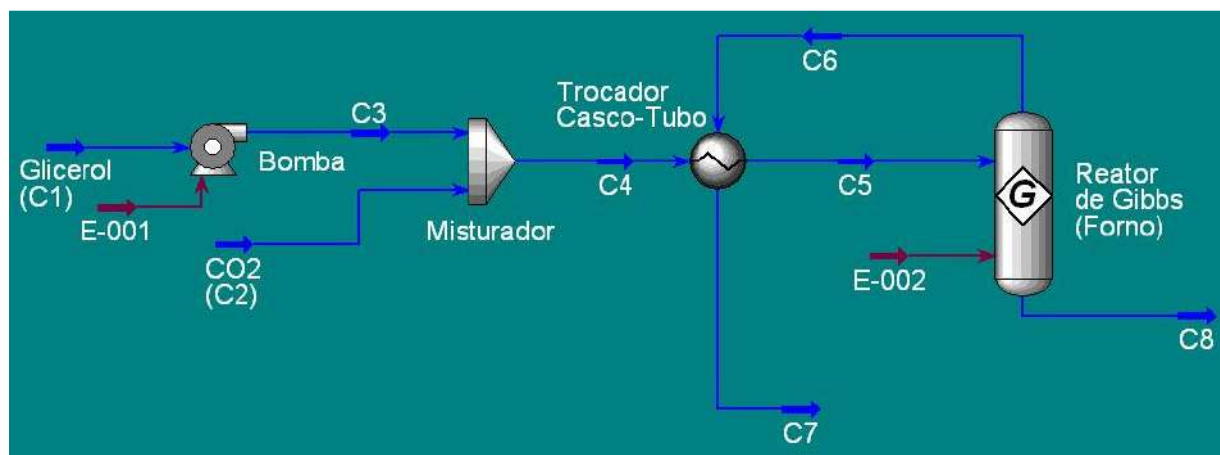
A partir desta carga térmica, a vazão mássica de óleo combustível é calculada. A quantidade de CO<sub>2</sub> gerada é obtida através da estequiometria da reação de combustão.

Foi realizado um estudo para averiguar se mesmo com a combustão do óleo combustível e conseqüente emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o balanço global deste componente ainda permite que o processo seja vantajoso quanto ao sequestro de CO<sub>2</sub> do ambiente, contribuindo com a diminuição do efeito estufa.

O sistema foi simulado no UniSim Design® para obtenção de dados referentes a cada equipamento, que serão utilizados no dimensionamento e na estimativa de custos. Vale ressaltar que não foi incluída a cinética no reator, já que não está disponível na literatura.

O modelo termodinâmico utilizado foi a equação de estado PRSV, com regra de mistura quadrática.

O ambiente de simulação do processo proposto acima pode ser visualizado na Figura IV-21.



**Figura IV-21. Fluxograma de Processo da Reforma do Glicerol com CO<sub>2</sub>**

A composição e as propriedades das correntes, além das energias das correntes E-001 e E-002, estão disponíveis nas Tabelas IV-13, IV-14 e IV-15, respectivamente.

**Tabela IV-13. Composição (fração molar) das correntes do processo**

Corrente	Glicerol (C1)	CO <sub>2</sub> (C2)	C3	C4
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	1,0000	0,0000	1,0000	0,5000
CO <sub>2</sub>	0,0000	1,0000	0,0000	0,5000
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	C5	C6	C7	C8
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,5000	0,0887	0,0887	0,0886
CO	0,0000	0,4113	0,4113	0,4114
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0617	0,0617	0,0620
H <sub>2</sub>	0,0000	0,4177	0,4177	0,4174
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0206	0,0206	0,0206
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela IV-14. Propriedades das correntes do processo**

Corrente	Glicerol (C1)	CO <sub>2</sub> (C2)	C3	C4
Fração Vaporizada	0,0000	1,0000	0,0000	0,4991
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0
Pressão (kPa)	101,3	186,4	186,4	186,4
Vazão Molar (kgmol/h)	1,2000	1,2000	1,2000	2,4000
Vazão Mássica (kg/h)	110,5140	52,8116	110,5140	163,3256
Vazão Volumétrica do Líquido (m <sup>3</sup> /h)	0,0877	0,0640	0,0877	0,1516
Corrente	C5	C6	C7	C8
Fração Vaporizada	0,7450	1,0000	1,0000	0,0000
Temperatura (°C)	255,3	726,9	206,9	726,9
Pressão (kPa)	152,0	101,3	66,9	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	2,4000	9,2210	9,2210	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	163,3256	163,2914	163,2914	0,0000
Vazão Volumétrica do Líquido (m <sup>3</sup> /h)	0,1516	0,3081	0,3081	0,0000

**Tabela IV-15. Propriedades das correntes de energia do processo**

Corrente	E-001	E-002
Energia (kJ/h)	9,7136	4,963E+05

## IV.5 Dimensionamento dos principais equipamentos

Os dados dos principais equipamentos dimensionados foram retirados da simulação realizada no item anterior, e estão listados abaixo com as unidades que serão utilizadas na estimativa de custos aplicando as correlações de **SEIDER e colaboradores [21]**:

### ✓ *Bombas com motores elétricos*

Os principais dados referentes às bombas e motores elétricos são: altura manométrica ( $H$ ), em ft; vazão volumétrica ( $Q_V$ ), em gal/min; Eficiência ( $\varepsilon$ ), em %;

NPSH disponível, em ft; e Potência do Motor ( $P_C$ ), em HP. Todos eles estão listados na Tabela IV-16.

**Tabela IV-16. Dados do dimensionamento das bombas**

Propriedade	Unidade	Valor
Altura Manométrica (H)	ft	22,05
Vazão Volumétrica ( $Q_V$ )	gal/min	0,31
Potência do Motor ( $P_C$ )	HP	3,62E-03
Eficiência ( $\epsilon$ )	%	75
NPSH disponível	ft	26,25

### ✓ *Trocador de Calor Casco e Tubo*

O trocador de calor casco e tubo adotado é do tipo **cabeçote flutuante**, cuja especificação, segundo a TEMA (“*Tubular Exchangers Manufactures Association*”), é A/F/S, onde o número de passes, tanto do tubo quanto do casco, é igual a 2. Foi escolhido este tipo devido à praticidade na limpeza.

O principal dado do dimensionamento deste equipamento é a área de troca térmica ( $A$ ), em  $ft^2$ , mas foi detectado que o UniSim Design® usa um valor padrão igual a  $60,32 m^2$  ( $649,3 ft^2$ ), variando o coeficiente global de transferência de calor ( $U$ ), o que não atende às necessidades deste estudo. Para contornar este problema, utilizou-se apenas o valor de  $UA$ , em  $kJ \cdot ^\circ C^{-1} \cdot h^{-1}$ , fornecido pelo simulador, e estimando um valor de  $U$ , em  $kJ \cdot ^\circ C^{-1} \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ , segundo regras heurísticas, encontrou-se a área de troca térmica desejada.

O valor de  $UA$  obtido foi igual a  $524,9 kJ \cdot ^\circ C^{-1} \cdot h^{-1}$  e o de  $U$  estimado igual a  $31,54 kJ \cdot ^\circ C^{-1} \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ , segundo regra heurística retirada da fonte *Experienced-Based Rules of Chemical Engineering*<sup>[13\*]</sup> Com isto, a área de troca térmica  $A$  foi obtida da seguinte maneira:

$$A = \frac{UA}{U} = \frac{524,9 \frac{kJ}{^\circ C \cdot h}}{31,54 \frac{kJ}{^\circ C \cdot h \cdot m^2}} = 16,6 m^2 (178,7 ft^2)$$

O valor da área de troca térmica, além de outros dados importantes, obtidos no dimensionamento do trocador de calor casco e tubo, estão listados na Tabela IV-17.

**Tabela IV-17. Dados do dimensionamento do trocador de calor casco e tubo**

Propriedade	Unidade	Valor
Pressão no lado casco (P)	psia	14,7
Calor trocado ( $Q_C$ )	kJ/h	1,596E+05
Área de troca térmica (A)	ft <sup>2</sup>	178,7
Coefficiente Global (U)	kJ/h.m <sup>2</sup> .°C	31,54
LMTD*	°C	304

\*LMTD: “Log Mean Temperature Difference”

### ✓ *Forno (“Fired Heater”)*

Conforme mencionado no item IV.4, a reação de reforma do glicerol com CO<sub>2</sub> precisará ser realizada em um forno, devido à elevada temperatura requerida.

O principal dado obtido na simulação foi a carga térmica do forno ( $Q_F$ ), em kJ/h. Com ela, calculou-se a vazão mássica de óleo combustível consumida ( $\dot{m}_{OC}$ ), em kg/h, dividindo-a pelo poder calorífico superior (HHV), em kJ/kg, do óleo adotado (tipo 2 – Diesel).

Estes dados estão listados na Tabela IV-18.

**Tabela IV-18. Dados do dimensionamento do forno**

Propriedade	Unidade	Valor
Pressão de entrada (P)	psia	22,0
Carga térmica ( $Q_F$ )	Btu/h	4,704E+05
	kJ/h	4,963E+05
Poder calorífico do óleo (HHV)	kJ/kg	4,520E+04
Vazão mássica do óleo ( $\dot{m}_{OC}$ )	kg/h	11,0

O poder calorífico do óleo foi obtido da Figura 13.2 do *SADC Industrial Energy Management Project, Module 13* (Anexo G), que fornece os dados estequiométricos da combustão de diversos tipos de óleos combustíveis, dentre outros dados.

Como foi comentado anteriormente, uma das principais vantagens da reforma do glicerol com CO<sub>2</sub> é o sequestro dele da atmosfera. Entretanto, com a adoção de um

forno no processo, haverá a produção de efluentes gasosos, compostos basicamente de CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

Conforme a Figura 13.2 do *SADC Industrial Energy Management Project, Module 13* (Anexo G), a composição de CO<sub>2</sub> no efluente gasoso, produzido a partir do óleo combustível tipo 2, é de 20,93% p/p. Como a vazão mássica de óleo é de **11,0 kg/h**, conclui-se que a produção de CO<sub>2</sub> é de **2,30 kg/h** ou **5,3x10<sup>-2</sup> kgmoles/h**, ao dividir o valor obtido pela massa molar do CO<sub>2</sub> (44,01 kg/kgmol).

Somando-se a vazão molar de CO<sub>2</sub> contida nos efluentes gasosos com a obtida após a reação de reforma do glicerol (corrente C7), **0,82 kgmoles/h**, obtém-se **0,87 kgmoles/h**. Como foram utilizados **1,20 kgmoles/h de CO<sub>2</sub>**, conclui-se que a conversão do CO<sub>2</sub> é de **33%**, comprovando que o processo continua sendo vantajoso ambientalmente, mesmo com a geração de efluentes gasosos pelo forno.

#### IV.6 Avaliação econômica

Um dos itens mais importantes deste trabalho trata da realização de uma avaliação econômica preliminar do processo, sugerido no item IV.4, a partir dos dados consolidados no item IV.5. Esta avaliação é fundamental para averiguarmos a viabilidade econômica do sistema.

Dentre diversos critérios de avaliação econômica dispostos na literatura, escolheu-se o denominado *Venture Profit*, criado por Happel J.<sup>[12]</sup>, que pode ser traduzido como *Lucro do Empreendimento (LE)*. Trata-se de um lucro relativo que estima a vantagem de investir no processo industrial, sujeito a um risco comercial, em detrimento de outro investimento que oferece uma taxa de retorno garantida  $i$  [(\$/a)/\$ investido], com risco zero<sup>[19]</sup>.

Segundo **PERLINGEIRO [19]**, uma vez em operação, o empreendimento deve gerar uma *Receita (R)* \$/a, decorrente da venda do produto:

$$R = p * Prod \text{ [}/a] \quad (102)$$

Onde:

$p$ : preço de venda [\$/t]

$Prod$ : taxa de produção prevista [t/a]

Simultaneamente, a empresa incorre em custos diversos, dentre os quais o custo com matérias-primas e insumos,  $C_{matprim}$ . Com  $R$  e  $C_{matprim}$  pode-se calcular a

**Margem Bruta (MB)**  $\$/a$ , que permite a primeira avaliação do potencial econômico do processo:

$$MB = R - C_{matprim} \ [\$/a] \quad (103)$$

Sendo  $MB > 0$ , o projeto pode prosseguir com o seu dimensionamento e a inclusão dos demais custos que, somados, resultam no **Custo Total ( $C_{total}$ )**  $\$/a$ .

A diferença entre a **Receita** e o **Custo Total** é o **Lucro Bruto (LB)**  $\$/a$ :

$$LB = R - C_{total} \ [\$/a] \quad (104)$$

O Lucro Bruto não avalia definitivamente o desempenho do empreendimento, porque não retorna integralmente para o caixa. Em primeiro lugar, a empresa há que se ressarcir do valor investido nas instalações físicas que se deterioram durante a vida útil do processo. Isso corresponde ao **Investimento Direto ( $I_{direto}$ )**  $\$$ . A parcela deduzida contabilmente para essa finalidade é chamada de **Depreciação (D)**  $\$/a$ :

$$D = e * I_{direto} \ [\$/a] \quad (105)$$

Onde:

$e$  é a taxa de depreciação [ $(\$/a)/\$$  investido]

Entre as diferentes formas de depreciação adotadas, a mais simples é a depreciação linear, em que se considera  $e = 1/n$ , onde  $n$  é o número de anos previstos como vida útil do processo, de tal forma que, depois de  $n$  anos, o  $I_{direto}$  já terá retornado integralmente ao caixa da empresa. O que resulta dessa dedução é o chamado **Lucro Líquido Antes do Imposto de Renda (LA)**  $\$/a$ :

$$LA = LB - D \ [\$/a] \quad (106)$$

O  $LA$  também não avalia definitivamente o desempenho do empreendimento, porque dele deve ser deduzido o **Imposto de Renda (IR)**  $\$/a$ . O valor dessa dedução corresponde a uma **Taxa Anual de Imposto de Renda ( $t$ )** [ $(\$/a)/\$$  investido], aplicada sobre o **Lucro Tributável ( $LB - D_f$ )**. Este, por sua vez, corresponde à diferença entre o

**Lucro Bruto** e a **Depreciação Fiscal** ( $D_f$ ), que é uma depreciação calculada com uma taxa  $d$  [(\$/a)/\$ investido] estipulada por autoridades tributárias:

$$D_f = d * I_{direto} \text{ [}/a] \quad (107)$$

$$IR = t * (LB - D_f) \text{ [}/a] \quad (108)$$

Resulta, então, o **Lucro Líquido Depois do Imposto de Renda** (**LD**) \$/a:

$$LD = LA - IR \text{ [}/a] \quad (109)$$

O **LD** deve ser positivo, para que o investimento no processo seja rentável. Neste ponto, inicia-se a caracterização do **Lucro do Empreendimento** como critério comparativo. Inicialmente, é deduzida, contabilmente, uma parcela equivalente ao que a empresa lucraria com um outro empreendimento que lhe garanta uma **Taxa de Retorno**  $i$  [(\$/a)/\$ investido] sobre o **Investimento Total** ( $I_{total}$ ) que seria investido no processo. Essa parcela é denominada **Retorno sobre o Investimento Alternativo** (**RI**) \$/a:

$$RI = i * I_{total} \text{ [}/a] \quad (110)$$

Resulta, então, o **Lucro Líquido Descontado o Retorno sobre o Investimento Alternativo**(**LL**) \$/a:

$$LL = LD - RI \text{ [}/a] \quad (111)$$

Finalmente, há que se deduzir, contabilmente, uma parcela referente ao risco comercial, que a empresa entende correr com o empreendimento. Essa parcela é denominada **Compensação pelo Risco** (**CR**) \$/a, estimada aplicando ao  $I_{total}$  uma **Taxa de Risco**  $h$  [(\$/a)/\$ investido]:

$$CR = h * I_{total} \text{ [}/a] \quad (112)$$

As taxas  $i$  e  $h$  podem ser somadas gerando a **Taxa de Retorno com Risco**  $i_m$  [(\$/a)/\$ investido]:



$$i_m = i + h \ [(\$ / a) / \$ \text{ investido}] \quad (113)$$

Podendo definir a **Taxa de Retorno sobre o Investimento com Risco (RIR)**  $\$/a$  como:

$$RIR = i_m * I_{total} \ [\$ / a] \quad (114)$$

As parcelas  $RI$  e  $CR$  são retornadas ao caixa da empresa.

O **Lucro do Empreendimento (LE)** vem a ser, então, o **Lucro Bruto (LB)**, deduzidos a **Depreciação (D)**, o **Imposto de Renda (IR)**, o **Retorno sobre o Investimento Alternativo (RI)** e a **Compensação pelo Risco (CR)**:

$$LE = LB - (D + IR + RI + CR) \ [\$ / a] \quad (115)$$

A equação (115) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$LE = LB - (D + IR + RIR) \ [\$ / a] \quad (116)$$

Um valor positivo de  $LE$  significa que o investimento no processo, com uma taxa de risco  $h$ , deverá ser mais vantajoso do que o investimento alternativo que oferece uma taxa de retorno  $i$  e risco zero.

Uma estimativa aproximada se baseia nas dimensões principais dos equipamentos mais importantes e nas estimativas de consumo de matérias-primas, de insumos e de utilidades.

Considerando que as taxas de depreciação  $e$  e  $d$  sejam iguais, pode-se considerar que  $D$  e  $D_f$  também são iguais e representadas por  $D$ . Substituindo as equações (104) e (108) e adotando as estimativas abaixo para  $D$ ,  $t$  e  $RIR$  na equação (116), obtemos uma equação para o  $LE$  em função do  $C_{total}$ ,  $I_{fixo}$  e  $I_{total}$ , que serão mais detalhados adiante:

$$D = 0,10 * I_{fixo} \quad (117)$$

$$RIR = 0,10 * I_{total} \quad (118)$$

$$t = 0,50 \quad (119)$$

Obtém-se:

$$LE = 0,5 * (R - C_{total} - 0,1 * I_{fixo}) - 0,5 * I_{total} \quad (120)$$

O  $C_{total}$  é a soma dos custos diversos em que incorre o empreendimento. Incluem os **Custos de Produção** ( $C_{prod}$ ) e os **Custos Gerais** ( $C_{gerais}$ ):

$$C_{total} = C_{prod} + C_{gerais} \quad (121)$$

Os  $C_{prod}$  incluem os **Custos Diretos** ( $C_{diretos}$ ) e os **Custos Fixos** ( $C_{fixos}$ ).

$$C_{prod} = C_{diretos} + C_{fixos} \quad (122)$$

Os  $C_{diretos}$  são os custos diretamente proporcionais à produção. Incluem custos com **matéria-prima** ( $C_{matprim}$ ), com **utilidades** ( $C_{util}$ ), com **manutenção** ( $C_{manut}$ ), com **suprimentos operacionais** ( $C_{supr}$ ), com **mão-de-obra operacional e de supervisão** ( $C_{mobra}$ ), com **administração** ( $C_{adm}$ ), com a **utilização de laboratórios** ( $C_{lab}$ ), com **patentes e “royalties”** ( $C_{roy}$ ).

$$C_{diretos} = (C_{matprim} + C_{util}) + C_{manut} + C_{supr} + (C_{mobra} + C_{adm} + C_{lab}) + C_{roy} \quad (123)$$

Os custos com matéria-prima e utilidades são calculados por:

$$C_{matprim} + C_{util} = \sum (p_i * q_i) * f_0 \quad [R\$/a] \quad (124)$$

Onde:

$p_i$ : preço ou custo unitário do item  $i$  [R\$/kg];

$q_i$ : taxa de consumo horário do item  $i$  [kg/h];

$f_0$ : fator anual de operação da planta [h/a].

O fator anual de operação da planta foi considerado como sendo igual a **7920 h/a** (**330 d/a**). As matérias-primas e utilidades consumidas, assim como o preço, taxa de

consumo e custo unitário de cada uma delas, além do custo total ( $C_{matprim} + C_{util}$ ) estão listadas na Tabela IV-19.

**Tabela IV-19. Custo total das matérias-primas e utilidades ( $C_{matprim} + C_{util}$ )**

Item	Taxa de consumo	Preço	Custo Unitário (R\$/h)	f <sub>0</sub> (h/a)	Custo Total (R\$/a)
Glicerol	110,5 kg/h	3,29 R\$/kg	363,55	7920	<b>19.678.195</b>
CO <sub>2</sub>	52,8 kg/h	40,00 R\$/kg	2.112,00		
Óleo combustível	11,2 kg/h	0,81 R\$/kg	9,07		
Energia Elétrica	2,698E-03 kW	0,25 R\$/kW	6,75E-04		

Todas as taxas de consumo foram obtidas a partir da simulação no UniSim Design ® e os preços de cada item foram obtidos em diferentes fontes.

O preço do glicerol foi obtido na referência [11\*]. O do CO<sub>2</sub> junto à Linde Gas<sup>[9\*]</sup>. O preço do óleo combustível foi informado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis)<sup>[10\*]</sup>, considerando que o mesmo é do tipo B1, um óleo com teor baixo de enxofre, que gera menos SO<sub>x</sub> ao ser queimado. O preço da energia elétrica para fins industriais foi informado pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica)<sup>[11\*]</sup>.

Retornando para o desenvolvimento das equações relacionadas à avaliação econômica, a partir da equação (123), os demais custos referentes a  $C_{diretos}$  podem ser estimados da seguinte maneira:

$$C_{manut} = 0,04 * I_{fixo} \quad (125)$$

$$C_{supr} = 0,15 * C_{manut} = 0,006 * I_{fixo} \quad (126)$$

$$C_{adm} = 0,20 * C_{mobra} \quad (127)$$

$$C_{lab} = 0,15 * C_{mobra} \quad (128)$$

$$C_{mobra} = 0,20 * C_{total} \quad (129)$$

Substituindo as equações (125) a (129) na (123), obtém-se:

$$C_{diretos} = (C_{matprim} + C_{util}) + 0,046 * I_{fixo} + 0,27 * C_{total} \quad (130)$$

Os  $C_{fixos}$  são aqueles que permanecem, mesmo quando a produção é interrompida. Incluem os *impostos* ( $C_{imp}$ ), *seguros* ( $C_{seg}$ ), *aluguéis* ( $C_{alug}$ ) e *juros* ( $C_{jur}$ ).

$$C_{fixos} = C_{imp} + C_{seg} + C_{alug} + C_{jur} \quad (131)$$

Onde:

$$(C_{imp} + C_{seg}) = 0,03 * I_{fixo} \quad (132)$$

$$C_{alug} = C_{jur} = 0 \quad (133)$$

Substituindo as equações (132) e (133) na (131), obtém-se:

$$C_{fixos} = 0,03 * I_{fixo} \quad (134)$$

Substituindo as equações (130) e (134) na (122), obtém-se:

$$C_{prod} = (C_{matprim} + C_{util}) + 0,076 * I_{fixo} + 0,27 * C_{total} \quad (135)$$

Os  $C_{gerais}$  correspondem às despesas administrativas que incluem salários de executivos e auxiliares, material de escritório, comunicações e etc., e que se encontram correlacionadas apenas com  $R$ :

$$C_{gerais} = 0,025 * R \quad (136)$$

Substituindo as equações (135) e (136) na (121), obtém-se:

$$C_{total} = 1,37 * (C_{matprim} + C_{util}) + 0,104 * I_{fixo} + 0,034 * R \quad (137)$$

Substituindo a equação (137) na (120) obtém-se:

$$LE = 0,5 * [0,97 * R - 1,37 * (C_{matprim} + C_{util}) - 0,204 * I_{fixo}] - 0,1 * I_{total} \quad (138)$$

Conforme a equação (138), obteve-se uma expressão para  $LE$  em termos apenas de  $R$ ,  $C_{matprim}$ ,  $C_{util}$ ,  $I_{fixo}$  e  $I_{total}$ . Como  $R$ ,  $C_{matprim}$  e  $C_{util}$  podem ser calculados com facilidade, a única pendência refere-se ao  $I_{fixo}$  e o  $I_{total}$ , que serão detalhados a partir deste momento.

O **Investimento Total** ( $I_{total}$ ) \$ corresponde ao total de recursos empatados e arriscados no empreendimento. É constituído do **Investimento Fixo** ( $I_{fixo}$ ), do **Capital de Giro** ( $I_{giro}$ ) e do **Investimento para a Partida** ( $I_{partida}$ ).

$$I_{total} = I_{fixo} + I_{giro} + I_{partida} \quad (139)$$

O  $I_{fixo}$  corresponde aos recursos necessários à construção do processo, incluindo o **Investimento Direto** ( $I_{direto}$ ) e o **Investimento Indireto** ( $I_{indireto}$ ).

$$I_{fixo} = I_{direto} + I_{indireto} \quad (140)$$

O  $I_{direto}$  inclui os recursos para adquirir o material necessário para a montagem das instalações, incluindo investimentos em **ISBL** e em **OSBL**.

$$I_{direto} = ISBL + OSBL \quad (141)$$

O  $I_{giro}$  corresponde aos recursos necessários para manter a empresa em funcionamento durante as interrupções ocasionais de produção. O  $I_{partida}$  serve para cobrir custos que ocorrem antes e durante a partida do processo, como contratação antecipada de certo tipo de pessoal e a operação ineficiente do processo durante essa fase inicial.

Ainda segundo **PERLINGEIRO** [19], o investimento em **ISBL** é aquele realizado na aquisição, no transporte e na instalação dos equipamentos que participam diretamente no processamento. Inclui suportes estruturais, isolamento, pintura,

instrumentação, tubulações, válvulas, equipamento e material elétrico. ISBL é a abreviatura de “InSide Battery Limits” que significa o interior dos “limites de bateria”.

O **OSBL** (“OutSide Battery Limits”) é o investimento realizado em itens relacionados com o processo, porém localizados fora da área de processamento. Inclui edificações para abrigar os equipamentos (estrutura, escadas, elevadores, etc.), edificações auxiliares (administração, serviço médico, refeitório e etc.), oficinas de manutenção, com seus instrumentos e equipamentos, e serviços gerais (aquecimento, ventilação, condicionamento de ar, comunicações, alarmes contra incêndio e etc.). Inclui ainda, melhorias da área da planta (pavimentação, cerca e etc.), serviços de utilidades (água, vapor, ar comprimido e etc.), facilidades (incineração, poços, tratamento de água e etc.), acondicionamento e armazenamento do produto e investimento no terreno, onde é construída a planta. Estima-se que:

$$OSBL = 0,45 * ISBL \quad (142)$$

Substituindo a equação (142) na (141), obtém-se:

$$I_{direto} = 1,45 * ISBL \quad (143)$$

O  $I_{indireto}$  inclui despesas com o projeto, com a **construção próprios**  $C_{pr\u00f3prios}$  e **eventuais**  $C_{eventuais}$ :

$$I_{indireto} = C_{pr\u00f3prios} + C_{eventuais} \quad (144)$$

O  $C_{pr\u00f3prios}$  e o  $C_{eventuais}$  são estimados da seguinte maneira:

$$C_{pr\u00f3prios} = 0,05 * I_{direto} \quad (145)$$

$$C_{eventuais} = 0,20 * I_{direto} \quad (146)$$

Substituindo as equações (145) e (146) na (144), obtém-se:

$$I_{indireto} = 0,25 * I_{direto} \quad (147)$$

Substituindo as equações (143) e (147) na (140) e novamente a (143) na resultante da operação anterior, obtém-se:

$$I_{fixo} = 1,81 * ISBL \quad (148)$$

O  $I_{giro}$  inclui os recursos necessários à operação da planta, incluindo estoque de matéria-prima, estoque de produtos, contas a receber, dinheiro em caixa para despesas gerais, contas e impostos a pagar. Estima-se o  $I_{giro}$  da seguinte maneira:

$$I_{giro} = 0,15 * I_{total} \quad (149)$$

O  $I_{partida}$  compreende os recursos para modificações eventuais no processo, pessoal adicional para a partida e perdas eventuais. Estima-se o  $I_{partida}$  da seguinte maneira:

$$I_{partida} = 0,10 * I_{fixo} \quad (150)$$

Substituindo a equação (148) na (150) e a equação resultante, juntamente com a (149) na (139), obtém-se:

$$I_{total} = 2,34 * ISBL \quad (151)$$

Substituindo as equações (148) e (151) na (138), obtém-se:

$$LE = 0,48 * R - 0,68 * (C_{matprim} + C_{util}) - 0,54 * ISBL \quad (152)$$

Conforme a equação acima, nota-se que o  $LE$  está em função apenas de  $C_{matprim}$ ,  $C_{util}$  e  $ISBL$ , que são itens calculados facilmente a partir do dimensionamento do processo.

Após uma análise sucinta, chegou-se à conclusão de que o  $ISBL$ , definido por **PERLINGEIRO [19]**, pode ser calculado a partir do *Método “Study Estimate”*, proposto por **SEIDER e colaboradores [21]**, para uma estimativa do investimento total de capital.

O Método “*Study Estimate*” baseia-se no fator experimental de Lang ( $f_{LTCI}$ ), que foi desenvolvido para estimar o investimento total ( $C_{TCl}$ ) de uma planta química, ao multiplicá-lo pelas estimativas do custo dos principais itens de um equipamento de processo. O  $C_{TCl}$  considera o investimento em mão de obra, equivalente a uma estimativa de 15% do investimento total.

Este método exige um projeto de um processo, com balanço de massa e energia e dimensionamento dos equipamentos. Além disto, o material de construção destes equipamentos, incluindo trocadores de calor e bombas, deve ser conhecido. Com isto, o investimento total de uma planta química é determinado pela seguinte equação:

$$C_{TCl} = ISBL = 1,05 * f_{LTCI} * \sum_i \left( \frac{I_{2009}}{I_{b\ 2000}} \right) * C_{Pi} \quad (153)$$

Onde:

$C_{TCl}$ : investimento total [\\$];

$f_{LTCI}$ : fator experimental de Lang;

$\frac{I_{2009}}{I_{b\ 2000}}$ : fator de atualização de preços para o ano vigente;

$I_{2009}$ : valor do índice no ano 2009;

$I_{b\ 2000}$ : valor do índice no ano – base 2000, no qual foi estimado o investimento no equipamento;

$C_{Pi}$ : estimativa do custo do equipamento  $i$ .

Os índices mais recomendados são o *Chemical Engineering Cost Index* e o *Marshall & Swift Index*, ambos divulgados mensalmente na revista *Chemical Engineering*. Segundo o *CE Cost Index*<sup>[8\*]</sup>, o valor de  $I_{b\ 2000}$  é igual a **394** e o de  $I_{2009}$  igual a **509,1**, referente ao mês de maio de 2009, o valor final mais atual.

O valor de  $f_{LTCI}$  é definido a partir do tipo de material processado na unidade. Neste estudo, considerou-se  $f_{LTCI}$  igual a **5,7**, retirado da tabela 16.16 da referência [21], pois refere-se às plantas que trabalham com fluidos.

Com os fatores informados acima, a equação (153) pode ser expressa da seguinte maneira:



$$C_{TCI} = ISBL = 1,05 * 5,7 * \sum_i \left( \frac{509,1}{394} \right) * C_{P_i} \quad (154)$$

A estimativa do custo de cada equipamento ( $C_{P_i}$ ) sugerido para o processo de reforma do glicerol com CO<sub>2</sub>, no item IV.5, utilizando os dados consolidados no item IV.6, será detalhada a seguir, a partir das correlações reportadas por **SEIDER e colaboradores [21]**.

Antes disto, considerou-se que o material de todos os equipamentos é **aço-carbono**, visto que as matérias-primas e os produtos não são corrosivos e capazes de danificar o material. O único produto capaz de danificar o material é o H<sub>2</sub> formado, mas pelo fato de a reação ser realizada à pressão atmosférica, pode-se considerar o ataque do H<sub>2</sub> desprezível.

### ✓ *Bombas com motores elétricos*

Neste estudo, considerou-se que as bombas são do **tipo centrífuga**, com **rotação de 3600 rpm** e construídas com **aço carbono**.

O *custo da bomba* ( $C_{P_{BOMBA}}$ ), sem considerar o motor elétrico, pode ser estimado pela seguinte equação:

$$C_{P_{BOMBA}} = F_T * F_M * C_B \quad (155)$$

Onde  $F_T$  é o fator relacionado ao tipo da bomba e  $F_M$  é o fator relacionado ao material de construção da bomba. Neste caso,  $F_T = F_M = 1$  para bomba do tipo centrífuga e construída com aço-carbono. Os dois fatores foram retirados das tabelas 16.20 e 16.21 da referência [21].

Com isto:

$$C_{P_{BOMBA}} = C_B = \exp\{9,2951 - 0,6019 * [\ln(S)] + 0,0519 * [\ln(S)]^2\} \quad (156)$$

Onde  $S$  é o fator de dimensionamento calculado da seguinte maneira:

$$S = Q_V * H^{0,5} \quad (157)$$

Onde:

$Q_V = \text{vazão volumétrica através da bomba [gal/min]}$ ;

$H = \text{altura manométrica da bomba [ft]}$ .

Com relação ao motor elétrico, considerou-se que eles são **abertos** e do **tipo drip-proof**, que são projetados para prevenir a entrada de líquido e partículas de sujeira. Além disso, a velocidade do motor é de **3600 rpm**.

O *custo do motor elétrico* ( $C_{P_{MOTOR}}$ ) pode ser estimado pela seguinte expressão:

$$C_{P_{MOTOR}} = F_T * C_B \quad (158)$$

Onde  $F_T$  é o fator relacionado ao tipo de motor. Neste caso,  $F_T = 1$ , retirado da tabela 16.22 da referência [21].

Com isto:

$$C_{P_{MOTOR}} = C_B = \exp\{5,4866 + 0,13141 * [\ln(P_C)] + 0,053255 * [\ln(P_C)]^2 + 0,028628 * [\ln(P_C)]^3 - 0,0035549 * [\ln(P_C)]^4\} \quad (159)$$

Onde:

$P_C$ : potência do motor [HP].

O *custo total da bomba com motor elétrico* ( $C_{P_{TBM}}$ ), considerando a reserva, é dado por:

$$C_{P_{TBM}} = 2 * (C_{P_{BOMBA}} + C_{P_{MOTOR}}) \quad (160)$$

### ✓ *Trocador de Calor Casco e Tubo*

Neste estudo, considerou-se que o trocador de calor casco e tubo é do **tipo cabeçote flutuante** e construído de **aço carbono**.

O *custo do trocador de calor casco e tubo* ( $C_{P_{TROC}}$ ) pode ser estimado pela seguinte equação:

$$C_{P_{TROC}} = F_P * F_M * F_L * C_B \quad (161)$$

Onde  $F_M$  é o fator relacionado ao material do casco e do tubo do trocador e é dado pela seguinte expressão:

$$F_M = a + \left(\frac{A}{100}\right)^b \quad (162)$$

Onde:

$A$ : área de troca térmica do trocador [ $ft^2$ ];

$a$  e  $b$ : fatores relacionados ao material do casco e do tubo.

Neste estudo,  $a = b = 0$ , conforme tabela 16.25 da referência [21], visto que tanto o casco quanto o tubo são construídos com aço carbono. Com isso,  $F_M = 1$ .

O  $F_L$  é um fator de correção do comprimento do tubo. Considerou-se que os tubos possuem 2,4 m (8 ft). Com isto,  $F_L = 1,25$ , conforme valores informados por **SEIDER e colaboradores [21]**.

Já  $F_P$  é um fator relacionado à pressão  $P$  [ $psig$ ] do lado do casco do trocador. É dado pela seguinte expressão:

$$F_P = 0,9803 + 0,018 * \left(\frac{P}{100}\right) + 0,0017 * \left(\frac{P}{100}\right)^2 \quad (163)$$

Neste estudo, a pressão de entrada no lado do casco do trocador é igual a 14,7 psia, logo 0,0 psig. Substituindo na equação (163) encontra-se  $F_P \cong 1$ .

Com isto:

$$C_{P_{TROC}} = F_L * C_B = 1,25 * \exp\{11,667 - 0,8709 * [\ln(A)] + 0,09005 * [\ln(A)]^2\} \quad (164)$$

Onde:

$A$ : área de troca térmica do trocador [ $ft^2$ ].

### ✓ Forno (“Fired Heater”)

Neste estudo, o custo do forno será estimado considerando-o como sendo de **aço carbono**. Além disto, será utilizado refratário.

O **custo do forno** ( $C_{P_{FORNO}}$ ) pode ser estimado pela seguinte equação:

$$C_{P_{FORNO}} = F_P * F_M * C_B \quad (165)$$

O  $F_M$  é o fator relacionado ao tipo de material empregado no vaso. Neste estudo,  $F_M = 1$ .

Já  $F_p$  é um fator relacionado à pressão de operação  $P$  [psig] do forno. É dado pela seguinte expressão:

$$F_p = 0,986 - 0,0035 * \left(\frac{P}{500}\right) + 0,0175 * \left(\frac{P}{500}\right)^2 \quad (166)$$

Neste estudo, a pressão de entrada nos tubos do forno é igual a 22,0 psia ou 7,3 psig. Substituindo na equação (166) encontra-se  $F_p \cong 1$ .

Com isto:

$$C_{P_{FORNO}} = C_B = \exp\{0,08505 + 0,766 * [\ln(Q_F)]\} \quad (167)$$

Onde:

$Q_F$ : carga térmica do forno [Btu/h].

Após a descrição das equações para o cálculo do custo associado a cada equipamento considerado, a equação (154) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$C_{TCI} = ISBL = 1,05 * 5,7 * \left(\frac{509,1}{394}\right) * [C_{P_{TBM}} + C_{P_{TROC}} + C_{P_{FORNO}}] \quad (168)$$

A Tabela IV-20 consolida o custo de cada equipamento, baseado nas equações desenvolvidas acima, além de informar o custo total ( $C_{TCI}$ ), a partir da equação (168).

**Tabela IV-20. Custo total dos equipamentos ( $C_{TCI}$ )**

Equipamento	Custo Unitário (US\$)	Custo Total (US\$)	Cotação do dólar (R\$)*	Custo Total (R\$)
Bombas com motores elétricos	17.493	460.507	1,9050	<b>877.266</b>
Trocador de Calor Casco e Tubo	17.952			
Forno	24.102			

\*Cotação do dólar no dia 01/09/2009.

A receita ( $R$ ) deste processo foi calculada com base na produção de **gás de síntese**. Considerou-se **R\$150,00/kg** o preço de venda. Os demais cálculos estão mostrados na Tabela IV-21.

**Tabela IV-21. Receita do processo (*R*)**

<b>Item</b>	<b>Produção (kg/h)</b>	<b>Preço</b>	<b>Custo Unitário (R\$/h)</b>	<b>f<sub>0</sub> (h/a)</b>	<b>Receita (R\$/a)</b>
Gás de Síntese	114,0 kg/h	150,00 R\$/kg	17.100	7920	<b>135.432.000</b>

Com os custos totais de matérias-primas e utilidades ( $C_{matprim} + C_{util}$ ), equipamentos ( $C_{TCI}$ ) e a receita ( $R$ ) calculados e contidos nas Tabelas IV-19, IV-20 e IV-21, respectivamente, o Lucro do Empreendimento ( $LE$ ) foi calculado utilizando a equação (152) e corresponde a:

$$LE = R\$ 51.152.464$$

O **valor mínimo** do preço de venda do gás de síntese, para que o ( $LE$ ) seja positivo é de **R\$32,00/kg**.

## Capítulo V - Conclusão

Este estudo contemplou, principalmente, a influência da pressão, temperatura e RCG nas frações molares e números de moles dos reagentes e produtos, baseada no equilíbrio químico, além da energia consumida após a reação de reforma. Após todos os cálculos e análises realizados nos capítulos anteriores, concluiu-se que as condições ótimas de operação da reforma do glicerol com CO<sub>2</sub> são: **1000K, 1 atm** e RCG igual a **1**. Nestas condições, obteve-se a máxima conversão de CO<sub>2</sub> (**31,88%**), a máxima produção de H<sub>2</sub> e gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO), **7,80 kg/h (3,86 kgmol/h) e 106,4 kg/h (7,65 kgmol/h)**, respectivamente, e a mínima produção de CH<sub>4</sub>, **3,04 kg/h (0,19 kgmol/h)**, indesejável tanto na produção do H<sub>2</sub> quanto na do gás de síntese. Estas observações ratificaram as conclusões obtidas por Wang e colaboradores (2009).

Dentre os dois métodos utilizados com a aplicação no Mathcad®, o que se baseia na minimização da energia de Gibbs total do sistema apresentou melhores resultados, destacando o número de mols de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e gás de síntese, que obtiveram diferenças de 8,6%, 5,3% e 3,7%, respectivamente, com relação aos valores da literatura.

A avaliação econômica realizada com os resultados obtidos a partir da simulação do processo no UniSim Design®, nas condições ótimas investigadas, revelou um Lucro do Empreendimento (*LE*) de **R\$ 51.152.464**, estimando um valor de venda do gás de síntese igual a **R\$ 150,00/kg**. O valor mínimo de venda para que o *LE* seja positivo, ou seja, para que o investimento no processo estudado seja mais vantajoso que um investimento alternativo com risco zero foi **R\$ 32,00**.

Uma das principais vantagens da reforma seca do glicerol é a possibilidade de utilizar o CO<sub>2</sub> sequestrado da atmosfera, contribuindo desta forma para a mitigação do efeito estufa. Uma grande quantidade de energia ( $\cong 5 \times 10^5$  kJ/h), proveniente da queima de óleo combustível, é requerida pelo processo, com consequente geração de CO<sub>2</sub>. O cálculo da quantidade gerada ratificou a vantagem do processo do ponto de vista ambiental e concluiu-se que, apesar da geração de efluentes gasosos, a quantidade de CO<sub>2</sub> gerada foi desprezível frente à vazão de CO<sub>2</sub> alimentada no processo.

Algumas conclusões sobre este projeto conceitual de processo poderão ser modificadas a partir de informações sobre a cinética das reações envolvidas.

## Referências Bibliográficas

- [1] **ADIDHARMA, H.; TEMYANKO, V.**; Mathcad for Chemical Engineers; Trafford Publishing, 2007; p. 98;
- [2] **ADHIKARI, S; FERNANDO, S; HARYANTO, A**; Hydrogen production from glycerin by steam reforming over nickel catalysts; *Renew Energy*, 2008; 33(5):1097–100;
- [3] **ADHIKARI, S; FERNANDO, S; HARYANTO, A.**; Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts; *Catal. Today*, 2007; 129(3–4):355–64;
- [4] **ADHIKARI, S; FERNANDO, S; TO SDF; BRICKA, RM; STEELE, PH; HARYANTO, A**; Conversion of glycerol to hydrogen via a steam reforming process over nickel catalysts; *Energy Fuels*, 2008; 22(2):1220–6;
- [5] **BEHR, A; EILTING, J; IRAWADI, K; LESCHINSKI, J; LINDNER, F**; Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol; *Green Chem*, 2008;10(1):13–30;
- [6] **CASTIER, M.; GALICIA-LUNA, L. A.; SANDLER, S. I.**; Modeling the high-pressure behavior of binary mixtures of carbon dioxide + alkanols using an excess free energy mixing rule; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 21, nº 04, Oct-Dec 2004, p. 659-666;
- [7] **CZERNIK, S; FRENCH, R; FEIK, C; CHORNET, E**; Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes; *Ind Eng Chem Res*, 2002; 41(17):4209–15;
- [8] **DOUETTE, AMD; TURN, SQ; WANG, WY; KEFFER, VI**; Experimental investigation of hydrogen production from glycerin reforming. *Energy Fuels*, 2007; 21(6):3499–504;
- [9] **EDWARDS, JH; MAITRA, AM**; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications; *Fuel Process Technol.*, 1995; 42:269–89;
- [10] **FOGLER, H. S.**; Elementos de Engenharia das Reações Químicas; Editora LTC, 3ª edição;
- [11] **HAAS MJ., MCALOON AJ., YEE WC., FOGLIA, TA**; A process model to estimate biodiesel production costs; *Bioresour. Technol.*, 2006; 97(4):671–8;
- [12] **HAPPEL, J.; JORDAN, D. G.**; *Chemical Process Economics*, Marcel Dekker (1975);
- [13] **HIRAI, T; IKENAGA, NO; MIYAKE, T; SUZUKI, T**; Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst; *Energy Fuels*, 2005; 19(4): 1761–2;
- [14] **HOOGENDOORN, A.; ADRIAANS, T; VAN KASTEREN, J.M.N; JAYARAJ K.M.**; Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for highquality applications, 2007; *Ingenia Consultants & Engineers*; pág. 7-8, 17-21;
- [15] **Intergovernmental Panel on Climate Change**; *Climate Change 2007: The Physical Science Basis – Summary for Policymakers*;

- [16] **KNIFTON, JF**; Ethylene glycol from synthesis gas via ruthenium melt catalysis; *J. Am. Chem. Soc.*, 1981;103:3959–61;
- [17] **LWIN, L.; DAUD, W. R. W.; MOHAMAD, A. B.; YAAKOB, Z.**; Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis; *International Journal of Hydrogen Energy* 25 (2000); 47-53;
- [18] **MAGALHÃES, S. P.**; Estudo do processo de produção de biodiesel via catálise enzimática/ Shayane Pereira de Magalhães (Monografia). Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008, pág. 24, Tabela 5;
- [19] **PERLINGEIRO, C. A. G.**; Engenharia de Processos – Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos; Editora Edgard Blücher, 1ª edição, 2005; p. 77 – 90;
- [20] **PRAUSNITZ, J. M.; REID, R. C.; POLING, B. E.**; *The Properties of Gases & Liquids*, Mc-Graw Hill, 4ª edição, 1987; Apêndice A; p. 656-657, 682-683;
- [21] **SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.**; *Product and Process Design Principles – Synthesis, Analysis and Evaluation*; Ed. J. Wiley and Sons, 2<sup>nd</sup> Edition, 2004; p. 472-557.
- [22] **SLINN, M; KENDALL, K; MALLON, C; ANDREWS, J**; Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen; *Bioresour Technol*, 2008;99(13):5851–68;
- [23] **VALLIYAPPAN, T; BAKHSHI, NN; DALAI, AK**; Pyrolysis of glycerol for the production of hydrogen or syn gas; *Bioresour. Technol.*, 2008; 99(10):4476–83;
- [24] **VALLIYAPPAN, T; FERDOUS, D; BAKHSHI, NN; DALAI, AK**; Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor; *Top Catal.*, 2008; 49(1–2):59–67;
- [25] **VAN NESS, H. C.; SMITH, J. M.; ABBOTT, M. M.**; *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*; Editora LTC, 7ª edição; Capítulo 4, 11, 13 e Apêndice C (Tabelas C.1 e C.4);
- [26] **VASUDEVA, K.; MITRA, N.; UMASANKAR, P.; DHINGRA, S. C.**; Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis; *International Journal of Hydrogen Energy* 21 (1996); 13-18.
- [27] **WANG X ET AL**; Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production; *Fuel* (2009), doi:10.1016/j.fuel.2009.01.015;
- [28] **XU, BQ; SUN, KQ; ZHU, QM; SACHTLER, WMH**; Unusual selectivity of oxygenate synthesis formation of acetic acid from syngas over unpromoted Rh in NaY zeolite; *Catal. Today*, 2000; 63:453–60;
- [29] **YANG, YC; LIU, XQ; LUO, SZ; WU, YT; JIA, CX; LI, SF**; One-step synthesis of methyl formate from synthesis gas; I. Reaction conditions; *Fuel Energy Abstr.*, 1999; 40(3):197;
- [30] **ZHANG, BC; TANG, XL; LI, Y; XU, Y; SHEN, WJ**; Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts; *Int J. Hyd Energy*, 2007; 32(13):2367–73;
- [31] **GOETSCH, ET AL**; United States Patent; Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel, 17 de junho de 2008;



### **Sites consultados da Internet:**

- [1\*] <http://www.lilith-ezine.com/articles/environmental/Australian-Drought.html>, acessado em 27/05/2009 às 00:07h;
- [2\*] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Protocolo\\_de\\_Quito](http://pt.wikipedia.org/wiki/Protocolo_de_Quito), acessado em 27/05/2009 às 00:21h;
- [3\*] <http://www.biodiesel.gov.br/>, acessado em 27/05/2009 às 00:43h;
- [4\*] <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>, acessado em 28/05/2009 às 23:08h;
- [5\*] [http://www.sfipec.org.br/artigos/tecnologia/BIODIESEL\\_2003.pdf](http://www.sfipec.org.br/artigos/tecnologia/BIODIESEL_2003.pdf), acessado em 28/05/2009 às 23:50h;
- [6\*] <http://biocombustiveis-brasil.blogspot.com/2008/05/glicerina-soluo-ou-problema.html>, acessado em 29/05/2009 às 00:30h;
- [7\*] <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/glicerina/biodiesel-glicerina.htm>, acessado em 29/05/2009 às 01:50h;
- [8\*] <http://www.che.com/pci/>, acessado em 22/08/2009 às 12:15h;
- [9\*] <http://www.aga.com.br/international/web/lg/br/likelgbr.nsf/docbyalias/homepage>, acessado em 26/08/2009 às 23:40h;
- [10\*] [http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/2009/comerc\\_ocA209.pdf](http://www.anp.gov.br/doc/petroleo/2009/comerc_ocA209.pdf), acessado em 26/08/2009 às 23:52h;
- [11\*] <http://www.aneel.gov.br/>, acessado em 27/08/2009 às 00:10h;
- [12\*] <http://www.icis.com/StaticPages/f-j.htm#G>, acessado em 28/08/2009 às 11:30h;
- [13\*] <http://www.cheresources.com/exprules.shtml/>, *EBRCE. Experience-Based Rules of Chemical Engineering. Chemical Engineering Tools and Information*, acessado em 28/08/2009 às 12:00h.

# ANEXO A

## Memória de Cálculo das Equações da Reforma do Glicerol com CO<sub>2</sub>

(Equações da constante de equilíbrio em função dos graus de avanço)

$$\text{Tolerância: } \text{TOL} := 10^{-12} \quad \text{CTOL} := 10^{-12}$$

Número de mols iniciais das espécies presentes nas reações (em lbmol)

$$\begin{aligned} n_{o} &:= 2 & n_{c3h8o3} &:= 1 & n_{co2} &:= 1 & n_{ch4} &:= 0 \\ n_{co} &:= 0 & n_{h2o} &:= 0 & n_{h2} &:= 0 \end{aligned}$$

Pressão de operação (em bar)

$$P := 1.01325 \quad P_0 := 1$$

Constantes de equilíbrio a 800K

$$K_1 := 5.73 \cdot 10^{21} \quad K_2 := 1.39 \cdot 10^3 \quad K_3 := 1.15 \cdot 10^3 \quad K_4 := 5.87 \cdot 10^{-4} \quad K_5 := 1.22$$

Chute inicial para os graus de avanço

$$\alpha_1 := 1 \quad \alpha_2 := 2.362 \quad \alpha_3 := 0.48 \quad \alpha_4 := 0 \quad \alpha_5 := 2$$

Cálculos

Given

$$\alpha_2 \geq 0 \quad \alpha_3 \geq 0 \quad \alpha_4 \geq 0 \quad \alpha_5 \geq 0$$

$$\ln(K_2) = \ln\left(\frac{n_{ch4} + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{n_o + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right) + \ln\left(\frac{n_{h2o} + \alpha_2 + 2 \cdot \alpha_3 - \alpha_5}{n_o + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right) - 2 \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) - \ln\left(\frac{n_{co} + 3 \cdot \alpha_1 - \alpha_2 + 2 \cdot \alpha_4 - \alpha_5}{n_o + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right) - 3 \cdot \ln\left(\frac{n_{h2} + 4 \cdot \alpha_1 - 3 \cdot \alpha_2 - 4 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4 + \alpha_5}{n_o + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right)$$

$$\ln(K3) = \ln\left(\frac{nch4 + \alpha2 + \alpha3 - \alpha4}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + 2 \cdot \ln\left(\frac{nh2o + \alpha2 + 2 \cdot \alpha3 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - 2 \ln\left(\frac{P}{P0}\right) - \ln\left(\frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - 4 \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right)$$

$$\ln(K4) = 2 \cdot \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + 2 \cdot \ln\left(\frac{nco + 3 \cdot \alpha1 - \alpha2 + 2 \alpha4 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + 2 \cdot \ln\left(\frac{P}{P0}\right) - \ln\left(\frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - \ln\left(\frac{nch4 + \alpha2 + \alpha3 - \alpha4}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right)$$

$$\ln(K5) = \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + \ln\left(\frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - \ln\left(\frac{nco + 3 \cdot \alpha1 - \alpha2 + 2 \alpha4 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - \ln\left(\frac{nh2o + \alpha2 + 2 \cdot \alpha3 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha2 \\ \alpha3 \\ \alpha4 \\ \alpha5 \end{pmatrix} := \text{Minerr}(\alpha2, \alpha3, \alpha4, \alpha5)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha2 \\ \alpha3 \\ \alpha4 \\ \alpha5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.4049 \\ 0.1048 \\ 0 \\ 0.934 \end{pmatrix}$$

### Cálculo das frações molares de cada espécie

$$ych4 := \frac{nch4 + \alpha2 + \alpha3 - \alpha4}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$ych4 = 0.3031$$

$$yh2o := \frac{nh2o + \alpha2 + 2 \cdot \alpha3 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yh2o = 0.1366$$

$$yco := \frac{nco + 3 \cdot \alpha1 - \alpha2 + 2\alpha4 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yco = 0.1327$$

$$yh2 := \frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yh2 = 0.0602$$

$$yco2 := \frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yco2 = 0.3673$$

## Memória de Cálculo das Equações da Reforma do Glicerol com CO<sub>2</sub>

(Equações da constante de equilíbrio em função dos graus de avanço)

Tolerância:  $\underline{\text{TOL}} := 10^{-12}$      $\underline{\text{CTOL}} := 10^{-12}$

Número de mols iniciais das espécies presentes nas reações (em lbmol)

no := 2      nc3h8o3 := 1      nco2 := 1      nch4 := 0  
nco := 0      nh2o := 0      nh2 := 0

Pressão de operação (em bar)

P := 1.01325      P0 := 1

Constantes de equilíbrio a 1000K

K1 := 2.09 10<sup>24</sup>      K2 := 8.08      K3 := 41.26      K4 := 0.5      K5 := 0.25

Chute inicial para os graus de avanço

$\alpha_1 := 1$        $\alpha_2 := 2.362$        $\alpha_3 := 0.48$        $\alpha_4 := 0$        $\alpha_5 := 2$

Cálculos

Given

$\alpha_2 \geq 0$        $\alpha_3 \geq 0$        $\alpha_4 \geq 0$        $\alpha_5 \geq 0$

$$\ln(K2) = \ln\left(\frac{nch4 + \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4}{no + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right) + \ln\left(\frac{nh2o + \alpha_2 + 2 \cdot \alpha_3 - \alpha_5}{no + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right) - 2 \ln\left(\frac{P}{P0}\right) - \ln\left(\frac{nco + 3 \cdot \alpha_1 - \alpha_2 + 2 \cdot \alpha_4 - \alpha_5}{no + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right) - 3 \cdot \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha_1 - 3 \cdot \alpha_2 - 4 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4 + \alpha_5}{no + 6 \cdot \alpha_1 - 2 \cdot \alpha_2 - 2 \cdot \alpha_3 + 2 \cdot \alpha_4}\right)$$

$$\ln(K3) = \ln\left(\frac{nch4 + \alpha2 + \alpha3 - \alpha4}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + 2 \cdot \ln\left(\frac{nh2o + \alpha2 + 2 \cdot \alpha3 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - 2 \ln\left(\frac{P}{P0}\right) - \ln\left(\frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - 4 \cdot \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right)$$

$$\ln(K4) = 2 \cdot \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + 2 \cdot \ln\left(\frac{nco + 3 \cdot \alpha1 - \alpha2 + 2 \alpha4 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + 2 \cdot \ln\left(\frac{P}{P0}\right) - \ln\left(\frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - \ln\left(\frac{nch4 + \alpha2 + \alpha3 - \alpha4}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right)$$

$$\ln(K5) = \ln\left(\frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) + \ln\left(\frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - \ln\left(\frac{nco + 3 \cdot \alpha1 - \alpha2 + 2 \alpha4 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right) - \ln\left(\frac{nh2o + \alpha2 + 2 \cdot \alpha3 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}\right)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha2 \\ \alpha3 \\ \alpha4 \\ \alpha5 \end{pmatrix} := \text{Minerr}(\alpha2, \alpha3, \alpha4, \alpha5)$$

$$\begin{pmatrix} \alpha2 \\ \alpha3 \\ \alpha4 \\ \alpha5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.4178 \\ 0.3843 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

### Cálculo das frações molares de cada espécie

$$ych4 := \frac{nch4 + \alpha2 + \alpha3 - \alpha4}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$ych4 = 0.1254$$

$$yh2o := \frac{nh2o + \alpha2 + 2 \cdot \alpha3 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yh2o = 0.1855$$

$$yco := \frac{nco + 3 \cdot \alpha1 - \alpha2 + 2\alpha4 - \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yco = 0.4037$$

$$yh2 := \frac{nh2 + 4 \cdot \alpha1 - 3 \cdot \alpha2 - 4 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yh2 = 0.1891$$

$$yco2 := \frac{nco2 - \alpha3 - \alpha4 + \alpha5}{no + 6 \cdot \alpha1 - 2 \cdot \alpha2 - 2 \cdot \alpha3 + 2 \cdot \alpha4}$$

$$yco2 = 0.0963$$

# ANEXO B

Memória de Cálculo para Minimização da Energia de Gibbs Total a 800K

C3H8O3(1) CO2(2) CO(3) H2O(4) H2(5) CH4(6) C(7)

$$\frac{T_{\text{TOT}}}{\text{K}} = 10^{-7} \quad \frac{C_{\text{TOT}}}{\text{K}} = 10^{-7}$$

$$T_w = 800 \quad R_w = 8.314 \quad P := 1.01325$$

$$\Delta G1 := -238600 \quad \Delta G2 := -408100 \quad \Delta G3 := -191000$$

$$\Delta G4 := -216600 \quad \Delta G5 := -8390 \quad \Delta G6 := -22900 \quad \Delta G7 := 0$$

$$G(n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) := n1 \cdot \Delta G1 + n2 \cdot \Delta G2 + n3 \cdot \Delta G3 + n4 \cdot \Delta G4 + n5 \cdot \Delta G5 + n6 \cdot \Delta G6 + n7 \cdot \Delta G7$$

$$G(n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) := G(n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) + R \cdot T \cdot P \left( n1 \cdot \ln \left( \frac{n1}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n2 \cdot \ln \left( \frac{n2}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n3 \cdot \ln \left( \frac{n3}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n4 \cdot \ln \left( \frac{n4}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n5 \cdot \ln \left( \frac{n5}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n6 \cdot \ln \left( \frac{n6}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) \right)$$

Chute inicial

$$n1 := 0.00001 \quad n2 := 1.86 \quad n3 := 0.82 \quad n4 := 0.46$$

$$n5 := 0.90 \quad n6 := 1.32 \quad n7 := 0.000001$$

Given

$$n1 \geq 0 \quad n2 \geq 0 \quad n3 \geq 0 \quad n4 \geq 0 \quad n5 \geq 0 \quad n6 \geq 0 \quad n7 \geq 0$$

$$3 \cdot n1 + n2 + n3 + n6 + n7 = 4 \quad 3 \cdot n1 + 2 \cdot n2 + n3 + n4 = 5 \quad 8 \cdot n1 + 2 \cdot n4 + 2 \cdot n5 + 4 \cdot n6 = 8$$

$\left( \frac{n1}{\text{K}} \right)$	$\left( \frac{n1}{\text{K}} \right)$	$\left( 9.902 \times 10^{-6} \right)$
$\frac{n2}{\text{K}}$	n2	1.642
$\frac{n3}{\text{K}}$	n3	0.427
$\frac{n4}{\text{K}}$	n4	= 1.289
$\frac{n5}{\text{K}}$	n5	1.253
$\frac{n6}{\text{K}}$	n6	0.729
$\left( \frac{n7}{\text{K}} \right)$	$\left( \frac{n7}{\text{K}} \right)$	( 1.202 )



Memória de Cálculo para Minimização da Energia de Gibbs Total a 1000K

C3H8O3(1) CO2(2) CO(3) H2O(4) H2(5) CH4(6) C(7)

$$T_{\text{Ox}} = 10^{-7} \quad C_{\text{Ox}} = 10^{-7}$$

$$T := 1000 \quad R := 8.314 \quad P := 1.01325$$

$$\Delta G1 := -179900 \quad \Delta G2 := -418600 \quad \Delta G3 := -215700$$

$$\Delta G4 := -215700 \quad \Delta G5 := -14850 \quad \Delta G6 := -17630 \quad \Delta G7 := 0$$

$$G(n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) := n1 \cdot \Delta G1 + n2 \cdot \Delta G2 + n3 \cdot \Delta G3 + n4 \cdot \Delta G4 + n5 \cdot \Delta G5 + n6 \cdot \Delta G6 + n7 \cdot \Delta G7$$

$$G(n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) := G(n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) + R \cdot T \cdot P \cdot \left( n1 \cdot \ln \left( \frac{n1}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n2 \cdot \ln \left( \frac{n2}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n3 \cdot \ln \left( \frac{n3}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n4 \cdot \ln \left( \frac{n4}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n5 \cdot \ln \left( \frac{n5}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) + n6 \cdot \ln \left( \frac{n6}{n1 + n2 + n3 + n4 + n5 + n6} \right) \right)$$

Chute inicial

$$n1 := 0.00001 \quad n2 := .1 \quad n3 := 4 \quad n4 := 0.45$$

$$n5 := 3 \quad n6 := 0.16 \quad n7 := 0.000001$$

Given

$$n1 \geq 0 \quad n2 \geq 0 \quad n3 \geq 0 \quad n4 \geq 0 \quad n5 \geq 0 \quad n6 \geq 0 \quad n7 \geq 0$$

$$3 \cdot n1 + n2 + n3 + n6 + n7 = 4 \quad 3 \cdot n1 + 2 \cdot n2 + n3 + n4 = 5 \quad 8 \cdot n1 + 2 \cdot n4 + 2 \cdot n5 + 4 \cdot n6 = 8$$

$$\begin{pmatrix} n1 \\ n2 \\ n3 \\ n4 \\ n5 \\ n6 \\ n7 \end{pmatrix} := \text{Minimize}(G, n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7) \quad \begin{pmatrix} n1 \\ n2 \\ n3 \\ n4 \\ n5 \\ n6 \\ n7 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.624 \times 10^{-8} \\ 0.642 \\ 3.212 \\ 0.503 \\ 3.207 \\ 0.145 \\ 0 \end{pmatrix}$$

## ANEXO C

**Tabela C.1 - Composição das correntes (fração molar) a 1 atm com RCG e temperatura variando**

Corrente	1				2				3			
	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
<i>RCG</i>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$C_3H_8O_3$	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$CO_2$	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0605	0,0744	0,0885	0,1028	0,0605	0,0744	0,0885	0,1028
$CO$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3809	0,3889	0,3940	0,3972	0,3809	0,3889	0,3940	0,3972
$H_2O$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0440	0,0512	0,0579	0,0643	0,0440	0,0512	0,0579	0,0643
$H_2$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4489	0,4337	0,4179	0,4021	0,4489	0,4337	0,4179	0,4021
$CH_4$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0656	0,0519	0,0416	0,0337	0,0656	0,0519	0,0416	0,0337
$C$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	4				5				6			
<i>RCG</i>	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
$C_3H_8O_3$	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$CO_2$	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0574	0,0711	0,0852	0,0996	0,0574	0,0711	0,0852	0,0996
$CO$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3845	0,3924	0,3974	0,4004	0,3845	0,3924	0,3974	0,4004
$H_2O$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0428	0,0501	0,0571	0,0637	0,0428	0,0501	0,0571	0,0637
$H_2$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4539	0,4383	0,4220	0,4057	0,4539	0,4383	0,4220	0,4057
$CH_4$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0614	0,0481	0,0382	0,0306	0,0614	0,0481	0,0382	0,0306
$C$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	7				8				9			
<i>RCG</i>	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
$C_3H_8O_3$	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
$CO_2$	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0544	0,0680	0,0821	0,0966	0,0544	0,0680	0,0821	0,0966
$CO$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3880	0,3957	0,4006	0,4034	0,3880	0,3957	0,4006	0,4034
$H_2O$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0415	0,0491	0,0564	0,0632	0,0415	0,0491	0,0564	0,0632
$H_2$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4587	0,4427	0,4259	0,4090	0,4587	0,4427	0,4259	0,4090
$CH_4$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0575	0,0445	0,0350	0,0278	0,0575	0,0445	0,0350	0,0278
$C$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela C.1

Corrente	10				11				12			
	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
<i>RCG</i>	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0516	0,0651	0,0792	0,0937	0,0516	0,0651	0,0792	0,0937
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3912	0,3988	0,4036	0,4063	0,3912	0,3988	0,4036	0,4063
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0403	0,0482	0,0557	0,0628	0,0403	0,0482	0,0557	0,0628
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4633	0,4468	0,4295	0,4120	0,4633	0,4468	0,4295	0,4120
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0537	0,0411	0,0320	0,0252	0,0537	0,0411	0,0320	0,0252
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	13				14				15			
<i>RCG</i>	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0489	0,0624	0,0765	0,0911	0,0489	0,0624	0,0765	0,0911
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3942	0,4018	0,4064	0,4089	0,3942	0,4018	0,4064	0,4089
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0392	0,0472	0,0550	0,0624	0,0392	0,0472	0,0550	0,0624
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4676	0,4507	0,4329	0,4148	0,4676	0,4507	0,4329	0,4148
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0501	0,0379	0,0292	0,0228	0,0501	0,0379	0,0292	0,0228
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	16				17				18			
<i>RCG</i>	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1	0,25	0,5	0,75	1
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0464	0,0598	0,0740	0,0886	0,0464	0,0598	0,0740	0,0886
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3970	0,4045	0,4090	0,4114	0,3970	0,4045	0,4090	0,4114
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0380	0,0464	0,0544	0,0620	0,0380	0,0464	0,0544	0,0620
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,4718	0,4544	0,4360	0,4174	0,4718	0,4544	0,4360	0,4174
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0467	0,0349	0,0265	0,0206	0,0467	0,0349	0,0265	0,0206
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela C.2 - Composição das correntes (fração molar) a 3 atm com RCG e temperatura variando**

<b>Corrente</b>	<b>1</b>				<b>2</b>				<b>3</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1110	0,1263	0,1410	0,1551	0,1110	0,1263	0,1410	0,1551
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3227	0,3322	0,3394	0,3449	0,3227	0,3322	0,3394	0,3449
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0745	0,0796	0,0841	0,0881	0,0745	0,0796	0,0841	0,0881
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3507	0,3391	0,3280	0,3174	0,3507	0,3391	0,3280	0,3174
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1412	0,1229	0,1075	0,0945	0,1412	0,1229	0,1075	0,0945
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>4</b>				<b>5</b>				<b>6</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1061	0,1212	0,1356	0,1496	0,1061	0,1212	0,1356	0,1496
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3282	0,3377	0,3449	0,3504	0,3282	0,3377	0,3449	0,3504
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0730	0,0783	0,0830	0,0872	0,0730	0,0783	0,0830	0,0872
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3575	0,3456	0,3343	0,3234	0,3575	0,3456	0,3343	0,3234
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1352	0,1172	0,1021	0,0894	0,1352	0,1172	0,1021	0,0894
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>7</b>				<b>8</b>				<b>9</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1013	0,1162	0,1305	0,1443	0,1013	0,1162	0,1305	0,1443
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3335	0,3431	0,3503	0,3557	0,3335	0,3431	0,3503	0,3557
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0715	0,0770	0,0819	0,0863	0,0715	0,0770	0,0819	0,0863
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3642	0,3521	0,3405	0,3292	0,3642	0,3521	0,3405	0,3292
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1294	0,1116	0,0969	0,0845	0,1294	0,1116	0,0969	0,0845
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela C.2

<b>Corrente</b>	<b>10</b>				<b>11</b>				<b>12</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0968	0,1114	0,1255	0,1392	0,0968	0,1114	0,1255	0,1392
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3387	0,3482	0,3554	0,3608	0,3387	0,3482	0,3554	0,3608
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0700	0,0757	0,0808	0,0854	0,0700	0,0757	0,0808	0,0854
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3708	0,3585	0,3465	0,3350	0,3708	0,3585	0,3465	0,3350
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1237	0,1062	0,0918	0,0797	0,1237	0,1062	0,0918	0,0797
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>13</b>				<b>14</b>				<b>15</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0924	0,1067	0,1207	0,1343	0,0924	0,1067	0,1207	0,1343
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3437	0,3532	0,3604	0,3657	0,3437	0,3532	0,3604	0,3657
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0685	0,0744	0,0797	0,0844	0,0685	0,0744	0,0797	0,0844
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3773	0,3647	0,3524	0,3405	0,3773	0,3647	0,3524	0,3405
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1182	0,1010	0,0868	0,0750	0,1182	0,1010	0,0868	0,0750
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>16</b>				<b>17</b>				<b>18</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,0882	0,1023	0,1161	0,1296	0,0882	0,1023	0,1161	0,1296
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3485	0,3580	0,3651	0,3704	0,3485	0,3580	0,3651	0,3704
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0670	0,0731	0,0786	0,0835	0,0670	0,0731	0,0786	0,0835
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3836	0,3708	0,3582	0,3459	0,3836	0,3708	0,3582	0,3459
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1128	0,0959	0,0820	0,0705	0,1128	0,0959	0,0820	0,0705
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela C.3 - Composição das correntes (fração molar) a 5 atm com RCG e temperatura variando**

<b>Corrente</b>	<b>1</b>				<b>2</b>				<b>3</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1400	0,1568	0,1725	0,1873	0,1400	0,1568	0,1725	0,1873
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2895	0,2991	0,3067	0,3127	0,2895	0,2991	0,3067	0,3127
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0893	0,0935	0,0970	0,1000	0,0893	0,0935	0,0970	0,1000
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2991	0,2887	0,2792	0,2702	0,2991	0,2887	0,2792	0,2702
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1822	0,1619	0,1447	0,1298	0,1822	0,1619	0,1447	0,1298
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>4</b>				<b>5</b>				<b>6</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1346	0,1511	0,1665	0,1812	0,1346	0,1511	0,1665	0,1812
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,2955	0,3052	0,3128	0,3188	0,2955	0,3052	0,3128	0,3188
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0880	0,0924	0,0961	0,0992	0,0880	0,0924	0,0961	0,0992
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3059	0,2954	0,2856	0,2764	0,3059	0,2954	0,2856	0,2764
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1760	0,1560	0,1389	0,1243	0,1760	0,1560	0,1389	0,1243
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>7</b>				<b>8</b>				<b>9</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1293	0,1455	0,1607	0,1752	0,1293	0,1455	0,1607	0,1752
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3014	0,3112	0,3188	0,3248	0,3014	0,3112	0,3188	0,3248
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0867	0,0912	0,0951	0,0985	0,0867	0,0912	0,0951	0,0985
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3128	0,3020	0,2920	0,2826	0,3128	0,3020	0,2920	0,2826
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1698	0,1501	0,1333	0,1189	0,1698	0,1501	0,1333	0,1189
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela C.3

<b>Corrente</b>	<b>10</b>				<b>11</b>				<b>12</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1242	0,1401	0,1551	0,1693	0,1242	0,1401	0,1551	0,1693
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3071	0,3170	0,3247	0,3307	0,3071	0,3170	0,3247	0,3307
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0854	0,0901	0,0942	0,0977	0,0854	0,0901	0,0942	0,0977
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3195	0,3086	0,2983	0,2887	0,3195	0,3086	0,2983	0,2887
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1638	0,1443	0,1278	0,1136	0,1638	0,1443	0,1278	0,1136
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>13</b>				<b>14</b>				<b>15</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1192	0,1348	0,1496	0,1637	0,1192	0,1348	0,1496	0,1637
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3127	0,3226	0,3303	0,3363	0,3127	0,3226	0,3303	0,3363
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0840	0,0889	0,0932	0,0969	0,0840	0,0889	0,0932	0,0969
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3263	0,3151	0,3046	0,2947	0,3263	0,3151	0,3046	0,2947
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1578	0,1386	0,1223	0,1084	0,1578	0,1386	0,1223	0,1084
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>16</b>				<b>17</b>				<b>18</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	0,8000	0,6667	0,5714	0,5000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO <sub>2</sub>	0,2000	0,3333	0,4286	0,5000	0,1144	0,1297	0,1442	0,1582	0,1144	0,1297	0,1442	0,1582
CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3182	0,3281	0,3359	0,3418	0,3182	0,3281	0,3359	0,3418
H <sub>2</sub> O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0826	0,0877	0,0921	0,0960	0,0826	0,0877	0,0921	0,0960
H <sub>2</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3329	0,3216	0,3108	0,3006	0,3329	0,3216	0,3108	0,3006
CH <sub>4</sub>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,1520	0,1330	0,1170	0,1034	0,1520	0,1330	0,1170	0,1034
C	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

## ANEXO D

**Tabela D.1 - Propriedades das correntes a 1 atm com RCG e temperatura variando**

Corrente	1				2				3			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1988	0,3324	0,4277	0,4993	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,7042	8,1668	8,6000	9,0095	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9276	137,1526	150,3777	163,6041	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2607	0,2761	0,2912	0,3060	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Corrente	4				5				6			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1988	0,3324	0,4277	0,4993	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,7614	8,2237	8,6548	9,0610	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9276	137,1527	150,3777	163,6041	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2615	0,2769	0,2919	0,3066	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000



Continuação da Tabela D.1

<b>Corrente</b>	<b>7</b>				<b>8</b>				<b>9</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1988	0,3324	0,4277	0,4993	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,8166	8,2782	8,7068	9,1095	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9277	137,1527	150,3777	163,6041	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2623	0,2776	0,2925	0,3072	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>10</b>				<b>11</b>				<b>12</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1988	0,3324	0,4277	0,4993	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,8697	8,3303	8,7560	9,1549	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9277	137,1527	150,3777	163,6042	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2631	0,2783	0,2932	0,3077	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela D.1

<b>Corrente</b>	<b>13</b>				<b>14</b>				<b>15</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1988	0,3324	0,4277	0,4993	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,9208	8,3800	8,8024	9,1973	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9277	137,1528	150,3778	163,6042	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2638	0,2790	0,2937	0,3081	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>16</b>				<b>17</b>				<b>18</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1988	0,3324	0,4277	0,4993	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9
Pressão (kPa)	152,0	152,0	152,0	152,0	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,9699	8,4272	8,8461	9,2366	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9278	137,1528	150,3778	163,6042	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2645	0,2797	0,2943	0,3086	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela D.2 - Propriedades das correntes a 3 atm com RCG e temperatura variando**

<b>Corrente</b>	<b>1</b>				<b>2</b>				<b>3</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1973	0,3311	0,4267	0,4983	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9
Pressão (kPa)	354,6	354,6	354,6	354,6	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,7956	7,2369	7,6669	8,0871	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9271	137,1521	150,3771	163,6036	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2464	0,2618	0,2772	0,2925	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>4</b>				<b>5</b>				<b>6</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1973	0,3311	0,4267	0,4983	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9
Pressão (kPa)	354,6	354,6	354,6	354,6	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,8594	7,3035	7,7356	8,1572	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9271	137,1522	150,3772	163,6036	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2472	0,2626	0,2780	0,2933	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Continuação da Tabela D.2**

<b>Corrente</b>	<b>7</b>				<b>8</b>				<b>9</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1973	0,3311	0,4267	0,4983	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9
Pressão (kPa)	354,6	354,6	354,6	354,6	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,9228	7,3697	7,8037	8,2264	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9272	137,1522	150,3772	163,6036	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2480	0,2635	0,2788	0,2940	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>10</b>				<b>11</b>				<b>12</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1973	0,3311	0,4267	0,4983	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9
Pressão (kPa)	354,6	354,6	354,6	354,6	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,9858	7,4353	7,8711	8,2947	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9272	137,1522	150,3773	163,6037	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2489	0,2643	0,2796	0,2948	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela D.2

<b>Corrente</b>	<b>13</b>				<b>14</b>				<b>15</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1973	0,3311	0,4267	0,4983	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9
Pressão (kPa)	354,6	354,6	354,6	354,6	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,0483	7,5003	7,9375	8,3618	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9273	137,1523	150,3773	163,6037	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2497	0,2651	0,2804	0,2956	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>16</b>				<b>17</b>				<b>18</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1973	0,3311	0,4267	0,4983	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9
Pressão (kPa)	354,6	354,6	354,6	354,6	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0	304,0
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	7,1101	7,5644	8,0029	8,4276	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9273	137,1523	150,3773	163,6038	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2505	0,2659	0,2812	0,2963	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

**Tabela D.3 - Propriedades das correntes a 5 atm com RCG e temperatura variando**

<b>Corrente</b>	<b>1</b>				<b>2</b>				<b>3</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1958	0,3299	0,4256	0,4974	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9	701,9
Pressão (kPa)	557,3	557,3	557,3	557,3	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,3871	6,8096	7,2252	7,6345	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9269	137,1519	150,3769	163,6033	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2402	0,2556	0,2710	0,2863	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>4</b>				<b>5</b>				<b>6</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1958	0,3299	0,4256	0,4974	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9	706,9
Pressão (kPa)	557,3	557,3	557,3	557,3	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,4460	6,8717	7,2900	7,7015	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9269	137,1519	150,3769	163,6033	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2409	0,2563	0,2717	0,2870	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela D.3

<b>Corrente</b>	<b>7</b>				<b>8</b>				<b>9</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1958	0,3299	0,4256	0,4974	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9	711,9
Pressão (kPa)	557,3	557,3	557,3	557,3	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,5051	6,9341	7,3549	7,7686	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9270	137,1520	150,3770	163,6034	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2416	0,2570	0,2724	0,2877	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>10</b>				<b>11</b>				<b>12</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1958	0,3299	0,4256	0,4974	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9	716,9
Pressão (kPa)	557,3	557,3	557,3	557,3	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,5645	6,9965	7,4199	7,8356	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9270	137,1520	150,3770	163,6034	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2424	0,2577	0,2731	0,2883	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Continuação da Tabela D.3

<b>Corrente</b>	<b>13</b>				<b>14</b>				<b>15</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1958	0,3299	0,4256	0,4974	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9	721,9
Pressão (kPa)	557,3	557,3	557,3	557,3	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,6240	7,0591	7,4849	7,9024	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9270	137,1520	150,3770	163,6035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2431	0,2585	0,2738	0,2890	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
<b>Corrente</b>	<b>16</b>				<b>17</b>				<b>18</b>			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Fração Vaporizada	0,1958	0,3299	0,4256	0,4974	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	25,0	25,0	25,0	25,0	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9	726,9
Pressão (kPa)	557,3	557,3	557,3	557,3	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6	506,6
Vazão Molar (kgmol/h)	1,5025	1,8030	2,1035	2,4041	6,6835	7,1216	7,5497	7,9689	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Mássica (kg/h)	123,9261	137,1510	150,3759	163,6022	123,9271	137,1521	150,3771	163,6035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Vazão Volumétrica Padrão (m <sup>3</sup> /h)	0,1038	0,1199	0,1359	0,1519	0,2439	0,2592	0,2745	0,2897	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000



## ANEXO E

**Tabela E.1 – Energia consumida pelos reatores a 1 atm com RCG e temperatura variando**

Corrente	Q-101				Q-102				Q-103			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Energia (kJ/h)	5,294E+05	5,630E+05	5,927E+05	6,194E+05	5,380E+05	5,716E+05	6,013E+05	6,277E+05	5,463E+05	5,800E+05	6,095E+05	6,356E+05
Corrente	Q-104				Q-105				Q-106			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Energia (kJ/h)	5,543E+05	5,881E+05	6,173E+05	6,431E+05	5,621E+05	5,958E+05	6,248E+05	6,502E+05	5,697E+05	6,032E+05	6,319E+05	6,569E+05

**Tabela E.2 – Energia consumida pelos reatores a 3 atm com RCG e temperatura variando**

Corrente	Q-101				Q-102				Q-103			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Energia (kJ/h)	4,171E+05	4,476E+05	4,766E+05	5,042E+05	4,266E+05	4,576E+05	4,869E+05	5,149E+05	4,360E+05	4,675E+05	4,972E+05	5,255E+05
Corrente	Q-104				Q-105				Q-106			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Energia (kJ/h)	4,454E+05	4,773E+05	5,074E+05	5,359E+05	4,547E+05	4,871E+05	5,175E+05	5,462E+05	4,639E+05	4,967E+05	5,274E+05	5,563E+05

**Tabela E.3 – Energia consumida pelos reatores a 5 atm com RCG e temperatura variando**

Corrente	Q-101				Q-102				Q-103			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Energia (kJ/h)	3,662E+05	3,941E+05	4,211E+05	4,471E+05	3,752E+05	4,036E+05	4,310E+05	4,575E+05	3,841E+05	4,131E+05	4,410E+05	4,679E+05
Corrente	Q-104				Q-105				Q-106			
<i>RCG</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>	<i>0,25</i>	<i>0,5</i>	<i>0,75</i>	<i>1</i>
Energia (kJ/h)	3,931E+05	4,226E+05	4,510E+05	4,783E+05	4,021E+05	4,321E+05	4,609E+05	4,886E+05	4,111E+05	4,416E+05	4,708E+05	4,989E+05

## ANEXO F

**Tabela F.1 – Número de moles e conversão de CO<sub>2</sub> após a reforma, em pressões, temperaturas e RCG's diferentes**

Pressão e RCG	1 atm (RCG 0.25)				1 atm (RCG 0.5)				1 atm (RCG 0.75)				1 atm (RCG 1)			
Nº de kgmols iniciais	0,30				0,60				0,90				1,20			
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)
975	7,7042	0,0605	0,47		8,1668	0,0744	0,61		8,6000	0,0885	0,76	<b>15,57</b>	9,0095	0,1028	0,93	<b>22,92</b>
980	7,7614	0,0574	0,45		8,2237	0,0711	0,58	<b>2,74</b>	8,6548	0,0852	0,74	<b>18,19</b>	9,0610	0,0996	0,90	<b>24,92</b>
985	7,8166	0,0544	0,43		8,2782	0,0680	0,56	<b>6,34</b>	8,7068	0,0821	0,72	<b>20,68</b>	9,1095	0,0966	0,88	<b>26,82</b>
990	7,8697	0,0516	0,41		8,3303	0,0651	0,54	<b>9,77</b>	8,7560	0,0792	0,69	<b>23,04</b>	9,1549	0,0937	0,86	<b>28,61</b>
995	7,9208	0,0489	0,39		8,3800	0,0624	0,52	<b>13,01</b>	8,8024	0,0765	0,67	<b>25,26</b>	9,1973	0,0911	0,84	<b>30,30</b>
1000	7,9699	0,0464	0,37		8,4272	0,0598	0,50	<b>16,09</b>	8,8461	0,0740	0,65	<b>27,36</b>	9,2366	0,0886	0,82	<b>31,88</b>
Pressão e RCG	3 atm (RCG 0.25)				3 atm (RCG 0.5)				3 atm (RCG 0.75)				3 atm (RCG 1)			
Nº de kgmols iniciais	0,30				0,60				0,90				1,20			
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Conv. (%)
975	6,7956	0,1110	0,75		7,2369	0,1263	0,91		7,6669	0,1410	1,08		8,0871	0,1551	1,25	
980	6,8594	0,1061	0,73		7,3035	0,1212	0,88		7,7356	0,1356	1,05		8,1572	0,1496	1,22	
985	6,9228	0,1013	0,70		7,3697	0,1162	0,86		7,8037	0,1305	1,02		8,2264	0,1443	1,19	<b>1,24</b>
990	6,9858	0,0968	0,68		7,4353	0,1114	0,83		7,8711	0,1255	0,99		8,2947	0,1392	1,15	<b>3,93</b>
995	7,0483	0,0924	0,65		7,5003	0,1067	0,80		7,9375	0,1207	0,96		8,3618	0,1343	1,12	<b>6,56</b>
1000	7,1101	0,0882	0,63		7,5644	0,1023	0,77		8,0029	0,1161	0,93		8,4276	0,1296	1,09	<b>9,12</b>

Conversão Máxima

**Continuação da Tabela F.1**

<b>Pressão e RCG</b>	<b>5 atm (RCG 0.25)</b>				<b>5 atm (RCG 0.5)</b>				<b>5 atm (RCG 0.75)</b>				<b>5 atm (RCG 1)</b>			
<b>Nº de kgmols iniciais</b>	0,30				0,60				0,90				1,20			
<b>Temp. (K)</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Conv. (%)</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Conv. (%)</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Conv. (%)</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Conv. (%)</b>
975	6,3871	0,1400	0,89		6,8096	0,1568	1,07		7,2252	0,1725	1,25		7,6345	0,1873	1,43	
980	6,4460	0,1346	0,87		6,8717	0,1511	1,04		7,2900	0,1665	1,21		7,7015	0,1812	1,40	
985	6,5051	0,1293	0,84		6,9341	0,1455	1,01		7,3549	0,1607	1,18		7,7686	0,1752	1,36	
990	6,5645	0,1242	0,82		6,9965	0,1401	0,98		7,4199	0,1551	1,15		7,8356	0,1693	1,33	
995	6,6240	0,1192	0,79		7,0591	0,1348	0,95		7,4849	0,1496	1,12		7,9024	0,1637	1,29	
1000	6,6835	0,1144	0,76		7,1216	0,1297	0,92		7,5497	0,1442	1,09		7,9689	0,1582	1,26	

Tabela F.2 – Número de moles de CO após a reforma, em pressões, temperaturas e RCG's diferentes

Pressão e RCG	1 atm (RCG 0.25)			1 atm (RCG 0.5)			1 atm (RCG 0.75)			1 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	7,7042	0,3809	<b>2,93</b>	8,1668	0,3889	<b>3,18</b>	8,6000	0,3940	<b>3,39</b>	9,0095	0,3972	<b>3,58</b>
980	7,7614	0,3845	<b>2,98</b>	8,2237	0,3924	<b>3,23</b>	8,6548	0,3974	<b>3,44</b>	9,0610	0,4004	<b>3,63</b>
985	7,8166	0,3880	<b>3,03</b>	8,2782	0,3957	<b>3,28</b>	8,7068	0,4006	<b>3,49</b>	9,1095	0,4034	<b>3,68</b>
990	7,8697	0,3912	<b>3,08</b>	8,3303	0,3988	<b>3,32</b>	8,7560	0,4036	<b>3,53</b>	9,1549	0,4063	<b>3,72</b>
995	7,9208	0,3942	<b>3,12</b>	8,3800	0,4018	<b>3,37</b>	8,8024	0,4064	<b>3,58</b>	9,1973	0,4089	<b>3,76</b>
1000	7,9699	0,3970	<b>3,16</b>	8,4272	0,4045	<b>3,41</b>	8,8461	0,4090	<b>3,62</b>	9,2366	0,4114	<b>3,80</b>
Pressão e RCG	3 atm (RCG 0.25)			3 atm (RCG 0.5)			3 atm (RCG 0.75)			3 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,7956	0,3227	<b>2,19</b>	7,2369	0,3322	<b>2,40</b>	7,6669	0,3394	<b>2,60</b>	8,0871	0,3449	<b>2,79</b>
980	6,8594	0,3282	<b>2,25</b>	7,3035	0,3377	<b>2,47</b>	7,7356	0,3449	<b>2,67</b>	8,1572	0,3504	<b>2,86</b>
985	6,9228	0,3335	<b>2,31</b>	7,3697	0,3431	<b>2,53</b>	7,8037	0,3503	<b>2,73</b>	8,2264	0,3557	<b>2,93</b>
990	6,9858	0,3387	<b>2,37</b>	7,4353	0,3482	<b>2,59</b>	7,8711	0,3554	<b>2,80</b>	8,2947	0,3608	<b>2,99</b>
995	7,0483	0,3437	<b>2,42</b>	7,5003	0,3532	<b>2,65</b>	7,9375	0,3604	<b>2,86</b>	8,3618	0,3657	<b>3,06</b>
1000	7,1101	0,3485	<b>2,48</b>	7,5644	0,3580	<b>2,71</b>	8,0029	0,3651	<b>2,92</b>	8,4276	0,3704	<b>3,12</b>

Produção Máxima

Continuação da Tabela F.2

Pressão e RCG	5 atm (RCG 0.25)			5 atm (RCG 0.5)			5 atm (RCG 0.75)			5 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kmols
975	6,3871	0,2895	<b>1,85</b>	6,8096	0,2991	<b>2,04</b>	7,2252	0,3067	<b>2,22</b>	7,6345	0,3127	<b>2,39</b>
980	6,4460	0,2955	<b>1,90</b>	6,8717	0,3052	<b>2,10</b>	7,2900	0,3128	<b>2,28</b>	7,7015	0,3188	<b>2,46</b>
985	6,5051	0,3014	<b>1,96</b>	6,9341	0,3112	<b>2,16</b>	7,3549	0,3188	<b>2,34</b>	7,7686	0,3248	<b>2,52</b>
990	6,5645	0,3071	<b>2,02</b>	6,9965	0,3170	<b>2,22</b>	7,4199	0,3247	<b>2,41</b>	7,8356	0,3307	<b>2,59</b>
995	6,6240	0,3127	<b>2,07</b>	7,0591	0,3226	<b>2,28</b>	7,4849	0,3303	<b>2,47</b>	7,9024	0,3363	<b>2,66</b>
1000	6,6835	0,3182	<b>2,13</b>	7,1216	0,3281	<b>2,34</b>	7,5497	0,3359	<b>2,54</b>	7,9689	0,3418	<b>2,72</b>

Tabela F.3 – Número de moles de H<sub>2</sub>O após a reforma, em pressões, temperaturas e RCG's diferentes

Pressão e RCG	1 atm (RCG 0.25)			1 atm (RCG 0.5)			1 atm (RCG 0.75)			1 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	7,7042	0,0440	<b>0,34</b>	8,1668	0,0512	<b>0,42</b>	8,6000	0,0579	<b>0,50</b>	9,0095	0,0643	<b>0,58</b>
980	7,7614	0,0428	<b>0,33</b>	8,2237	0,0501	<b>0,41</b>	8,6548	0,0571	<b>0,49</b>	9,0610	0,0637	<b>0,58</b>
985	7,8166	0,0415	<b>0,32</b>	8,2782	0,0491	<b>0,41</b>	8,7068	0,0564	<b>0,49</b>	9,1095	0,0632	<b>0,58</b>
990	7,8697	0,0403	<b>0,32</b>	8,3303	0,0482	<b>0,40</b>	8,7560	0,0557	<b>0,49</b>	9,1549	0,0628	<b>0,57</b>
995	7,9208	0,0392	<b>0,31</b>	8,3800	0,0472	<b>0,40</b>	8,8024	0,0550	<b>0,48</b>	9,1973	0,0624	<b>0,57</b>
1000	7,9699	0,0380	<b>0,30</b>	8,4272	0,0464	<b>0,39</b>	8,8461	0,0544	<b>0,48</b>	9,2366	0,0620	<b>0,57</b>
Pressão e RCG	3 atm (RCG 0.25)			3 atm (RCG 0.5)			3 atm (RCG 0.75)			3 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,7956	0,0745	<b>0,51</b>	7,2369	0,0796	<b>0,58</b>	7,6669	0,0841	<b>0,64</b>	8,0871	0,0881	<b>0,71</b>
980	6,8594	0,0730	<b>0,50</b>	7,3035	0,0783	<b>0,57</b>	7,7356	0,0830	<b>0,64</b>	8,1572	0,0872	<b>0,71</b>
985	6,9228	0,0715	<b>0,49</b>	7,3697	0,0770	<b>0,57</b>	7,8037	0,0819	<b>0,64</b>	8,2264	0,0863	<b>0,71</b>
990	6,9858	0,0700	<b>0,49</b>	7,4353	0,0757	<b>0,56</b>	7,8711	0,0808	<b>0,64</b>	8,2947	0,0854	<b>0,71</b>
995	7,0483	0,0685	<b>0,48</b>	7,5003	0,0744	<b>0,56</b>	7,9375	0,0797	<b>0,63</b>	8,3618	0,0844	<b>0,71</b>
1000	7,1101	0,0670	<b>0,48</b>	7,5644	0,0731	<b>0,55</b>	8,0029	0,0786	<b>0,63</b>	8,4276	0,0835	<b>0,70</b>

Produção  
Mínima

Continuação da Tabela F.3

Pressão e RCG	5 atm (RCG 0.25)			5 atm (RCG 0.5)			5 atm (RCG 0.75)			5 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,3871	0,0893	<b>0,57</b>	6,8096	0,0935	<b>0,64</b>	7,2252	0,0970	<b>0,70</b>	7,6345	0,1000	<b>0,76</b>
980	6,4460	0,0880	<b>0,57</b>	6,8717	0,0924	<b>0,63</b>	7,2900	0,0961	<b>0,70</b>	7,7015	0,0992	<b>0,76</b>
985	6,5051	0,0867	<b>0,56</b>	6,9341	0,0912	<b>0,63</b>	7,3549	0,0951	<b>0,70</b>	7,7686	0,0985	<b>0,77</b>
990	6,5645	0,0854	<b>0,56</b>	6,9965	0,0901	<b>0,63</b>	7,4199	0,0942	<b>0,70</b>	7,8356	0,0977	<b>0,77</b>
995	6,6240	0,0840	<b>0,56</b>	7,0591	0,0889	<b>0,63</b>	7,4849	0,0932	<b>0,70</b>	7,9024	0,0969	<b>0,77</b>
1000	6,6835	0,0826	<b>0,55</b>	7,1216	0,0877	<b>0,62</b>	7,5497	0,0921	<b>0,70</b>	7,9689	0,0960	<b>0,77</b>

**Tabela F.4 – Número de moles de H<sub>2</sub> após a reforma, em pressões, temperaturas e RCG's diferentes**

Pressão e RCG	1 atm (RCG 0.25)			1 atm (RCG 0.5)			1 atm (RCG 0.75)			1 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	7,7042	0,4489	<b>3,46</b>	8,1668	0,4337	<b>3,54</b>	8,6000	0,4179	<b>3,59</b>	9,0095	0,4021	<b>3,62</b>
980	7,7614	0,4539	<b>3,52</b>	8,2237	0,4383	<b>3,60</b>	8,6548	0,4220	<b>3,65</b>	9,0610	0,4057	<b>3,68</b>
985	7,8166	0,4587	<b>3,59</b>	8,2782	0,4427	<b>3,66</b>	8,7068	0,4259	<b>3,71</b>	9,1095	0,4090	<b>3,73</b>
990	7,8697	0,4633	<b>3,65</b>	8,3303	0,4468	<b>3,72</b>	8,7560	0,4295	<b>3,76</b>	9,1549	0,4120	<b>3,77</b>
995	7,9208	0,4676	<b>3,70</b>	8,3800	0,4507	<b>3,78</b>	8,8024	0,4329	<b>3,81</b>	9,1973	0,4148	<b>3,82</b>
1000	7,9699	0,4718	<b>3,76</b>	8,4272	0,4544	<b>3,83</b>	8,8461	0,4360	<b>3,86</b>	9,2366	0,4174	<b>3,86</b>
Pressão e RCG	3 atm (RCG 0.25)			3 atm (RCG 0.5)			3 atm (RCG 0.75)			3 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,7956	0,3507	<b>2,38</b>	7,2369	0,3391	<b>2,45</b>	7,6669	0,3280	<b>2,51</b>	8,0871	0,3174	<b>2,57</b>
980	6,8594	0,3575	<b>2,45</b>	7,3035	0,3456	<b>2,52</b>	7,7356	0,3343	<b>2,59</b>	8,1572	0,3234	<b>2,64</b>
985	6,9228	0,3642	<b>2,52</b>	7,3697	0,3521	<b>2,59</b>	7,8037	0,3405	<b>2,66</b>	8,2264	0,3292	<b>2,71</b>
990	6,9858	0,3708	<b>2,59</b>	7,4353	0,3585	<b>2,67</b>	7,8711	0,3465	<b>2,73</b>	8,2947	0,3350	<b>2,78</b>
995	7,0483	0,3773	<b>2,66</b>	7,5003	0,3647	<b>2,74</b>	7,9375	0,3524	<b>2,80</b>	8,3618	0,3405	<b>2,85</b>
1000	7,1101	0,3836	<b>2,73</b>	7,5644	0,3708	<b>2,80</b>	8,0029	0,3582	<b>2,87</b>	8,4276	0,3459	<b>2,92</b>

Produção  
Máxima



**Continuação da Tabela F.4**

Pressão e RCG	5 atm (RCG 0.25)			5 atm (RCG 0.5)			5 atm (RCG 0.75)			5 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,3871	0,2991	<b>1,91</b>	6,8096	0,2887	<b>1,97</b>	7,2252	0,2792	<b>2,02</b>	7,6345	0,2702	<b>2,06</b>
980	6,4460	0,3059	<b>1,97</b>	6,8717	0,2954	<b>2,03</b>	7,2900	0,2856	<b>2,08</b>	7,7015	0,2764	<b>2,13</b>
985	6,5051	0,3128	<b>2,03</b>	6,9341	0,3020	<b>2,09</b>	7,3549	0,2920	<b>2,15</b>	7,7686	0,2826	<b>2,20</b>
990	6,5645	0,3195	<b>2,10</b>	6,9965	0,3086	<b>2,16</b>	7,4199	0,2983	<b>2,21</b>	7,8356	0,2887	<b>2,26</b>
995	6,6240	0,3263	<b>2,16</b>	7,0591	0,3151	<b>2,22</b>	7,4849	0,3046	<b>2,28</b>	7,9024	0,2947	<b>2,33</b>
1000	6,6835	0,3329	<b>2,23</b>	7,1216	0,3216	<b>2,29</b>	7,5497	0,3108	<b>2,35</b>	7,9689	0,3006	<b>2,40</b>

Tabela F.5 – Número de moles de CH<sub>4</sub> após a reforma, em pressões, temperaturas e RCG's diferentes

Pressão e RCG	1 atm (RCG 0.25)			1 atm (RCG 0.5)			1 atm (RCG 0.75)			1 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	7,7042	0,0656	<b>0,51</b>	8,1668	0,0519	<b>0,42</b>	8,6000	0,0416	<b>0,36</b>	9,0095	0,0337	<b>0,30</b>
980	7,7614	0,0614	<b>0,48</b>	8,2237	0,0481	<b>0,40</b>	8,6548	0,0382	<b>0,33</b>	9,0610	0,0306	<b>0,28</b>
985	7,8166	0,0575	<b>0,45</b>	8,2782	0,0445	<b>0,37</b>	8,7068	0,0350	<b>0,30</b>	9,1095	0,0278	<b>0,25</b>
990	7,8697	0,0537	<b>0,42</b>	8,3303	0,0411	<b>0,34</b>	8,7560	0,0320	<b>0,28</b>	9,1549	0,0252	<b>0,23</b>
995	7,9208	0,0501	<b>0,40</b>	8,3800	0,0379	<b>0,32</b>	8,8024	0,0292	<b>0,26</b>	9,1973	0,0228	<b>0,21</b>
1000	7,9699	0,0467	<b>0,37</b>	8,4272	0,0349	<b>0,29</b>	8,8461	0,0265	<b>0,23</b>	9,2366	0,0206	<b>0,19</b>
Pressão e RCG	3 atm (RCG 0.25)			3 atm (RCG 0.5)			3 atm (RCG 0.75)			3 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,7956	0,1412	<b>0,96</b>	7,2369	0,1229	<b>0,89</b>	7,6669	0,1075	<b>0,82</b>	8,0871	0,0945	<b>0,76</b>
980	6,8594	0,1352	<b>0,93</b>	7,3035	0,1172	<b>0,86</b>	7,7356	0,1021	<b>0,79</b>	8,1572	0,0894	<b>0,73</b>
985	6,9228	0,1294	<b>0,90</b>	7,3697	0,1116	<b>0,82</b>	7,8037	0,0969	<b>0,76</b>	8,2264	0,0845	<b>0,69</b>
990	6,9858	0,1237	<b>0,86</b>	7,4353	0,1062	<b>0,79</b>	7,8711	0,0918	<b>0,72</b>	8,2947	0,0797	<b>0,66</b>
995	7,0483	0,1182	<b>0,83</b>	7,5003	0,1010	<b>0,76</b>	7,9375	0,0868	<b>0,69</b>	8,3618	0,0750	<b>0,63</b>
1000	7,1101	0,1128	<b>0,80</b>	7,5644	0,0959	<b>0,73</b>	8,0029	0,0820	<b>0,66</b>	8,4276	0,0705	<b>0,59</b>

Produção  
Mínima

**Continuação da Tabela F.5**

<b>Pressão e RCG</b>	<b>5 atm (RCG 0.25)</b>			<b>5 atm (RCG 0.5)</b>			<b>5 atm (RCG 0.75)</b>			<b>5 atm (RCG 1)</b>		
<b>Temp. (K)</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>	<b>Vazão Molar (kgmol/h)</b>	<b>Fração molar</b>	<b>Nº de kgmols</b>
975	6,3871	0,1822	<b>1,16</b>	6,8096	0,1619	<b>1,10</b>	7,2252	0,1447	<b>1,05</b>	7,6345	0,1298	<b>0,99</b>
980	6,4460	0,1760	<b>1,13</b>	6,8717	0,1560	<b>1,07</b>	7,2900	0,1389	<b>1,01</b>	7,7015	0,1243	<b>0,96</b>
985	6,5051	0,1698	<b>1,10</b>	6,9341	0,1501	<b>1,04</b>	7,3549	0,1333	<b>0,98</b>	7,7686	0,1189	<b>0,92</b>
990	6,5645	0,1638	<b>1,08</b>	6,9965	0,1443	<b>1,01</b>	7,4199	0,1278	<b>0,95</b>	7,8356	0,1136	<b>0,89</b>
995	6,6240	0,1578	<b>1,05</b>	7,0591	0,1386	<b>0,98</b>	7,4849	0,1223	<b>0,92</b>	7,9024	0,1084	<b>0,86</b>
1000	6,6835	0,1520	<b>1,02</b>	7,1216	0,1330	<b>0,95</b>	7,5497	0,1170	<b>0,88</b>	7,9689	0,1034	<b>0,82</b>

Tabela F.6 – Número de moles de gás de síntese após a reforma, em pressões, temperaturas e RCG's diferentes

Pressão e RCG	1 atm (RCG 0.25)			1 atm (RCG 0.5)			1 atm (RCG 0.75)			1 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	7,7042	0,8298	<b>6,39</b>	8,1668	0,8225	<b>6,72</b>	8,6000	0,8120	<b>6,98</b>	9,0095	0,7992	<b>7,20</b>
980	7,7614	0,8385	<b>6,51</b>	8,2237	0,8307	<b>6,83</b>	8,6548	0,8195	<b>7,09</b>	9,0610	0,8061	<b>7,30</b>
985	7,8166	0,8467	<b>6,62</b>	8,2782	0,8384	<b>6,94</b>	8,7068	0,8265	<b>7,20</b>	9,1095	0,8124	<b>7,40</b>
990	7,8697	0,8544	<b>6,72</b>	8,3303	0,8456	<b>7,04</b>	8,7560	0,8331	<b>7,29</b>	9,1549	0,8183	<b>7,49</b>
995	7,9208	0,8618	<b>6,83</b>	8,3800	0,8525	<b>7,14</b>	8,8024	0,8393	<b>7,39</b>	9,1973	0,8237	<b>7,58</b>
1000	7,9699	0,8688	<b>6,92</b>	8,4272	0,8589	<b>7,24</b>	8,8461	0,8450	<b>7,47</b>	9,2366	0,8288	<b>7,65</b>
Pressão e RCG	3 atm (RCG 0.25)			3 atm (RCG 0.5)			3 atm (RCG 0.75)			3 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,7956	0,6734	<b>4,58</b>	7,2369	0,6712	<b>4,86</b>	7,6669	0,6674	<b>5,12</b>	8,0871	0,6623	<b>5,36</b>
980	6,8594	0,6857	<b>4,70</b>	7,3035	0,6833	<b>4,99</b>	7,7356	0,6792	<b>5,25</b>	8,1572	0,6738	<b>5,50</b>
985	6,9228	0,6978	<b>4,83</b>	7,3697	0,6952	<b>5,12</b>	7,8037	0,6907	<b>5,39</b>	8,2264	0,6849	<b>5,63</b>
990	6,9858	0,7095	<b>4,96</b>	7,4353	0,7067	<b>5,25</b>	7,8711	0,7019	<b>5,52</b>	8,2947	0,6958	<b>5,77</b>
995	7,0483	0,7209	<b>5,08</b>	7,5003	0,7179	<b>5,38</b>	7,9375	0,7128	<b>5,66</b>	8,3618	0,7062	<b>5,91</b>
1000	7,1101	0,7321	<b>5,21</b>	7,5644	0,7288	<b>5,51</b>	8,0029	0,7233	<b>5,79</b>	8,4276	0,7163	<b>6,04</b>

Produção  
Máxima

Continuação da Tabela F.6

Pressão e RCG	5 atm (RCG 0.25)			5 atm (RCG 0.5)			5 atm (RCG 0.75)			5 atm (RCG 1)		
Temp. (K)	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols	Vazão Molar (kgmol/h)	Fração molar	Nº de kgmols
975	6,3871	0,5885	<b>3,76</b>	6,8096	0,5879	<b>4,00</b>	7,2252	0,5859	<b>4,23</b>	7,6345	0,5830	<b>4,45</b>
980	6,4460	0,6014	<b>3,88</b>	6,8717	0,6006	<b>4,13</b>	7,2900	0,5985	<b>4,36</b>	7,7015	0,5953	<b>4,58</b>
985	6,5051	0,6141	<b>4,00</b>	6,9341	0,6132	<b>4,25</b>	7,3549	0,6108	<b>4,49</b>	7,7686	0,6074	<b>4,72</b>
990	6,5645	0,6267	<b>4,11</b>	6,9965	0,6256	<b>4,38</b>	7,4199	0,6230	<b>4,62</b>	7,8356	0,6193	<b>4,85</b>
995	6,6240	0,6390	<b>4,23</b>	7,0591	0,6378	<b>4,50</b>	7,4849	0,6349	<b>4,75</b>	7,9024	0,6310	<b>4,99</b>
1000	6,6835	0,6511	<b>4,35</b>	7,1216	0,6497	<b>4,63</b>	7,5497	0,6467	<b>4,88</b>	7,9689	0,6424	<b>5,12</b>

## ANEXO G

### Figure 13.2

#### Stoichiometric Combustion Data For Typical Fuels

Fuel Type	USA Coal	Botswana Coal	Zimbabwe Coal	No. 2 Oil	No. 5 Oil	Natural Gas	LPG	Bagasse	Pine Wood	Oak Wood
<b>Ultimate Analysis</b>										
<i>Fuel (%b.w.)</i>										
Carbon (C)	80.31%	59.71%	70.53%	87.20%	85.60%	69.26%	81.82%	23.40%	29.37%	27.34%
Hydrogen (H)	4.47%	3.30%	3.94%	12.50%	9.70%	22.68%	18.18%	2.80%	3.08%	2.97%
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	1.38%	1.36%	1.54%	--	1.50%	8.06%	--	0.10%	0.06%	0.11%
Oxygen (O <sub>2</sub> )	2.85%	10.28%	2.96%	--	0.50%	--	--	20.00%	20.85%	21.62%
Sulphur (S <sub>2</sub> )	1.54%	1.75%	2.03%	0.30%	2.30%	--	--	--	0.06%	0.06%
Moisture (H <sub>2</sub> O)	2.90%	5.10%	6.00%	--	0.28%	--	--	52.00%	45.00%	45.00%
Ash	6.55%	18.50%	13.00%	--	0.12%	--	--	1.70%	1.60%	2.92%
Total Fuel	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
<i>Combustion Air (%b.w.)</i>										
Oxygen (O <sub>2</sub> )	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%	23.31%
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%	76.69%
Moisture (H <sub>2</sub> O)	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Total Combustion Air	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
<i>Stoichiometric Flue Gas (%b.w.)</i>										
Carbon Dioxide (CO <sub>2</sub> )	25.39%	26.03%	25.23%	20.93%	22.11%	15.20%	18.07%	22.80%	23.88%	23.91%
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	70.63%	69.42%	70.33%	71.67%	71.40%	72.58%	72.07%	56.68%	59.97%	58.96%
Sulfur Dioxide (SO <sub>2</sub> )	0.27%	0.42%	0.40%	0.04%	0.32%	--	--	--	0.02%	0.03%
Moisture (H <sub>2</sub> O)	3.72%	4.14%	4.04%	7.36%	6.17%	12.22%	9.86%	20.52%	16.13%	17.11%
Total Flue Gas	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
<b>Mass Ratios</b>										
Fuel (net)	0.9055	0.7640	0.8100	1.0000	0.9960	1.0000	1.0000	0.4630	0.5341	0.5209
Fuel Moisture	0.0290	0.0510	0.0600	--	0.0028	--	--	0.5200	0.4500	0.4500
Fuel Ash	0.0655	0.1850	0.1300	--	0.0012	--	--	0.0170	0.0160	0.0292
Fuel (gross)	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Stoichiometric Air (dry)	10.6654	7.5974	9.3809	14.2786	13.1989	15.7071	15.5996	2.7799	3.5251	3.2215
Stoichiometric Air (moisture)										
Total Stoichiometric Air	10.6654	7.5974	9.3809	14.2786	13.1989	15.7071	15.5996	2.7799	3.5251	3.2215
Flue Gas (dry)	11.1686	8.0644	9.8363	14.1536	13.3219	14.6659	14.9634	2.9909	3.7819	3.4751
Flue Gas (moisture)	0.4313	0.3480	0.4146	1.1250	0.8758	2.0412	1.6362	0.7720	0.7272	0.7173
Total Flue Gas	11.5999	8.4124	10.2509	15.2786	14.1977	16.7071	16.5996	3.7629	4.5091	4.1924
Fuel HHV (kJ/kg)	32,800	24,000	30,000	45,200	42,570	50,770	50,390	9,300	11,550	10,700
Fuel Specific Gravity	n/a	n/a	n/a	0.87	0.98	0.13	n/a	n/a	0.73	0.85
Fuel Specific Heat (kJ/kgC)	0.83	0.83	0.83	2.01	2.01	n/a	n/a	n/a	2.93	2.58
Flue Gas Specific Heat (kJ/kgC)	1.02	1.01	1.02	1.02	1.02	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02

*Specific Heat Constants: Dry Air = 1.02 kJ/kgC, Moisture (liquid) = 4.19 kJ/kgC, Moisture (vapour) = 1.8 kJ/kgC, Latent Heat of Moisture = 2,500 kJ/kg*