

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DA VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA
DA ETAPA REACIONAL DA HIDROGENAÇÃO SELETIVA
DE CO_2 A METANOL

Arthur Coutinho Valadares

Trabalho de Graduação apresentado ao De-
partamento de Engenharia Química da Uni-
versidade Federal de São Carlos

Orientadora: Prof^ª. Dra. Alice Medeiros de Lima

São Carlos - SP
2021

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 16 de novembro de 2021 perante a seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof^ª. Dra. Alice Medeiros de Lima, DEQ/UFSCar

Convidada: Prof^ª. Dra. Janaina Fernandes Gomes, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família, por tudo que fez por mim, possibilitando que eu chegasse nesse momento.

A todo o DEQ/UFSCar, que me ensinou coisas que vou levar para toda a vida.

Um agradecimento especial à professora Alice, por ter me possibilitado a oportunidade desse trabalho, sempre me auxiliando e me orientando.

E um agradecimento a todos os colegas que a faculdade proporcionou, sempre se ajudando, pensando apenas no coletivo.

RESUMO

O metanol é um insumo muito importante na indústria química, sendo amplamente utilizado na produção de outros químicos, como formaldeído, ácido acético e plásticos. Tendo praticamente dobrado na última década, a produção anual de metanol, que hoje é de 98 milhões de toneladas (Mt), deve se tornar próxima a 500Mt em 2050 caso o crescimento se mantenha nesse ritmo. Todavia, por ser produzido a partir de fontes fósseis, como o carvão mineral e o gás natural, há uma grande liberação de gás carbono. Atualmente, cerca de 10% (0,3 gigatoneladas (Gt)) de todo o CO₂ liberado pela indústria química provém do ciclo do metanol, que engloba desde a produção até o consumo. Se novas fontes de metanol, mais verdes, não forem desenvolvidas, estima-se que em 2050, 1,5Gt de CO₂ serão gerados anualmente devido ao ciclo deste álcool. O grande empecilho para a produção de metanol de menor impacto ao meio ambiente, atualmente, é o custo para a produção do gás hidrogênio. Existem diferentes linhas de estudos que buscam a viabilidade de produção de metanol a partir de novas fontes, entre elas estão: a geração de gás de síntese a partir de biomassa (Bio-metanol ou Metanol verde); produção de hidrogênio a partir da eletrólise, com o uso de energias renováveis (E-metanol ou Metanol verde); e a captura de carbono (metanol azul), que é o caso em estudo nesse trabalho. O objetivo desse trabalho foi simular, utilizando o software Aspen Plus[®] e uma cinética desenvolvida em escala de laboratório disponível na literatura, e verificar a viabilidade econômica da etapa reacional em escala industrial. As simulações foram divididas em três etapas: a etapa inicial foi uma simulação da termodinâmica do sistema, para verificar a resposta da simulação em desenvolvimento com valores apresentados em publicações científicas; em seguida, foi implementada a cinética reportada na literatura, e realizada uma validação dos resultados simulados e empíricos; finalmente, um estudo de análise variando-se as condições de operação (temperatura e pressão do reator, vazão de alimentação, massa de catalisador) para avaliar a viabilidade econômica do processo, usando como métrica o Valor Presente Líquido (VPL). Com a função obtida, foi possível otimizar o VPL dentro dos limites da cinética em estudo, entretanto, não foi encontrado nenhum caso em que tal valor seja positivo, logo, com limitações impostas pela cinética empregada, lucro com vendas e custo com insumos, não é viável a implantação de tal projeto.

Palavras Chave: Metanol, Aspen Plus[®], Simulação, Hidrogenação do CO₂,

ABSTRACT

Methanol is a very important raw material used in the chemical industry, being applied in the production of other chemicals, such as formaldehyde, acetic acid and plastics. In the last decade, the annual methanol production doubled, reaching 98 million metric tons (Mton), and is estimated to be 500 Mton in 2050. However, due to being produced from fossil sources, like coal and natural gas, there is a big release of carbon dioxide. Nowadays, about 10% (0,3 Gton) of all CO₂ produced by the chemical industry comes from the methanol cycle, which encompasses from production to consumption. If new sources of methanol, renewables, are not developed, it is estimated that in 2050, 1,5Gton of CO₂ will be released annually in the cycle of this alcohol. The major obstacle to produce methanol with less impact on the environment, currently, is the cost to produce hydrogen gas. There are different lines of studies that seek the feasibility of producing methanol from new sources, including: the generation of synthesis gas from biomass (Bio-methanol or Green methanol); hydrogen production from electrolysis, with the use of renewable energies (E-methanol or green methanol); and carbon capture (blue methanol), which is the case studied in this work. The objective of this work was to simulate, using the software Aspen Plus® and a kinetics developed on a laboratory scale available in the literature, and verify the economic feasibility of the reaction step on an industrial scale. The simulations were divided into three stages: the initial stage was a simulation of the thermodynamics of the system, to verify the response of the simulation with values presented in scientific publications; then, the kinetics reported in the literature were implemented, and a validation of the simulated results was carried out based on the empirical data; finally, it carried out an analysis study varying the operating conditions (reactor temperature and pressure, feed flow, catalyst mass) to assess the economic viability of the process, using the Net Present Value (NPV) as a metric. It is expected as a result of this work to find the conditions that can make the process viable or even indicate possible paths to economic viability. With the function obtained, it was possible to optimize the NPV within the limits of the kinetics under study, however, no case was found in which such value is positive, therefore, with limitations imposed by the kinetics used, profit with sales and cost of inputs, it is not feasible to perform the implementation of such a project.

Keywords: Methanol, Aspen Plus®, Simulation, Hydrogenation of CO₂,

SUMÁRIO

Banca Examinadora	i
Agradecimentos	ii
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
1 Introdução e Objetivos	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Introdução	4
2.2 Panorama Geral	5
2.3 Métodos de Produção	7
2.3.1 Metanol Via Gás de Síntese	8
2.3.2 Hidrogenação de CO ₂	10
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Materiais	12
3.2 Procedimento Experimental	12
3.2.1 Análise Termodinâmica	12
3.2.2 Análise do Desempenho do Reator	13
3.2.3 Análise Econômica	16
3.3 Procedimento de Cálculo	18
4 Resultados e Discussão	20
4.1 Análise Termodinâmica	20
4.2 Análise do Desempenho do Reator	24
4.3 Análise Econômica	27
5 Conclusões e Sugestões	32
6 Referências	33
Apêndices	35
A Planejamento Fatorial de Simulações	35

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Comparação entre o aumento de temperatura observado, e a simulação sem as ações humanas	1
Figura 1.2	Detalhamento das causas para o aumento da temperatura global	2
Figura 1.3	Energia gerada a partir de cada fonte entre 1995 e 2020	3
Figura 2.1	Estrutura do metanol	4
Figura 2.2	Uso do metanol como matéria prima	5
Figura 2.3	Demanda de metanol por região	6
Figura 2.4	Balanco de metanol	6
Figura 2.5	Evolução do preço do metanol	8
Figura 2.6	Principais rotas de produção do metanol	9
Figura 2.7	Fluxograma para a produção de metanol	10
Figura 3.1	Fluxograma utilizado na avaliação termodinâmica	13
Figura 3.2	Fluxograma utilizado na avaliação cinética	14
Figura 3.3	Fluxograma utilizado na avaliação cinética com a presença de corrente de reciclo	16
Figura 3.4	Fluxograma utilizado na avaliação econômica	17
Figura 4.1	Conversão de CO ₂ : Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave e UNIFAC	20
Figura 4.2	Conversão de CO ₂ : Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave e RKS-BS	21
Figura 4.3	Conversão de CO ₂ : Comparação entre a literatura e as simulações utilizando RK-Soave	21
Figura 4.4	Comparação entre a seletividade de metanol obtida pelos métodos termodinâmicos analisados	22
Figura 4.5	Comparação da seletividade de metanol utilizando os modelos RK-Soave e SRK Mathias-Boston	22
Figura 4.6	Comparação entre a seletividade de metanol obtida por Stangeland et al. (2018) e a simulação utilizando RK-Soave	23
Figura 4.7	Seletividade CO	23
Figura 4.8	Rendimento do metanol e CO para P=50bar e Temperatura entre 200°C e 300°C	24
Figura 4.9	Rendimento do metanol e CO para T=250°C e pressão entre 1bar e 100bar	25
Figura 4.10	Comparação do rendimento de metanol à pressão constante	25

Figura 4.11 Comparação do rendimento de metanol à temperatura constante	26
Figura 4.12 Comparação entre os resultados obtidos com dados experimentais a pressão constante	26
Figura 4.13 Comparação entre os resultados obtidos com dados experimentais a temperatura constante	27
Figura 4.14 Grafico de pareto dos termos que descrevem a Equação 4.1	28
Figura 4.15 Superfícies de contorno para o VPL	30
Figura 4.16 Otimização do VPL	31

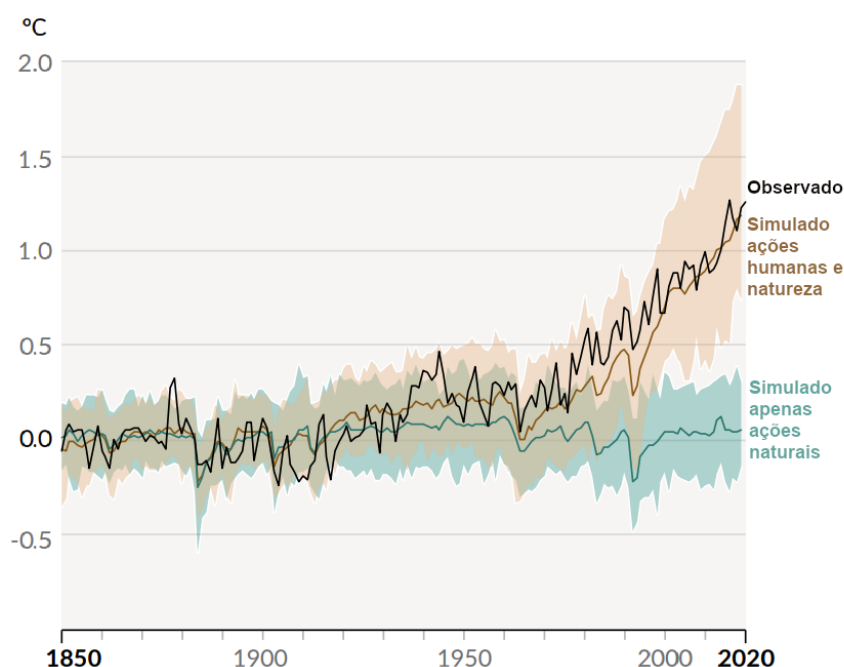
LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Fator cinético	15
Tabela 3.2	Força motriz	15
Tabela 3.3	Termos de adsorção	15
Tabela 3.4	Preços dos insumos	17
Tabela A.1	Codificação dos termos	35
Tabela A.2	Planejamento fatorial de simulações	35
Tabela A.3	Resultados das simulações do planejamento fatorial	36

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

De acordo com o Relatório de Mudanças Climáticas de 2021 (IPCC, 2021), entre 2010 e 2019 o planeta Terra ficou 1,5°C mais quente devido às ações humanas, quando comparando a uma simulação contendo apenas fatores naturais, e se baseando na variação entre 1850 e 1900, como mostrado na Figura 1.1. Dentre os principais fatores citados como responsáveis para tal evento incluem-se o aumento do teor de gás carbono e metano na atmosfera, como apresentado na Figura 1.2. Desde a Primeira Revolução Industrial, no século XVIII, as concentrações atmosféricas de CO₂ e de CH₄ cresceram 47% e 156% respectivamente, atingindo os maiores níveis dos últimos oitocentos mil anos (IPCC, 2021).

Figura 1.1. Comparação entre o aumento de temperatura observado, e a simulação sem as ações humanas



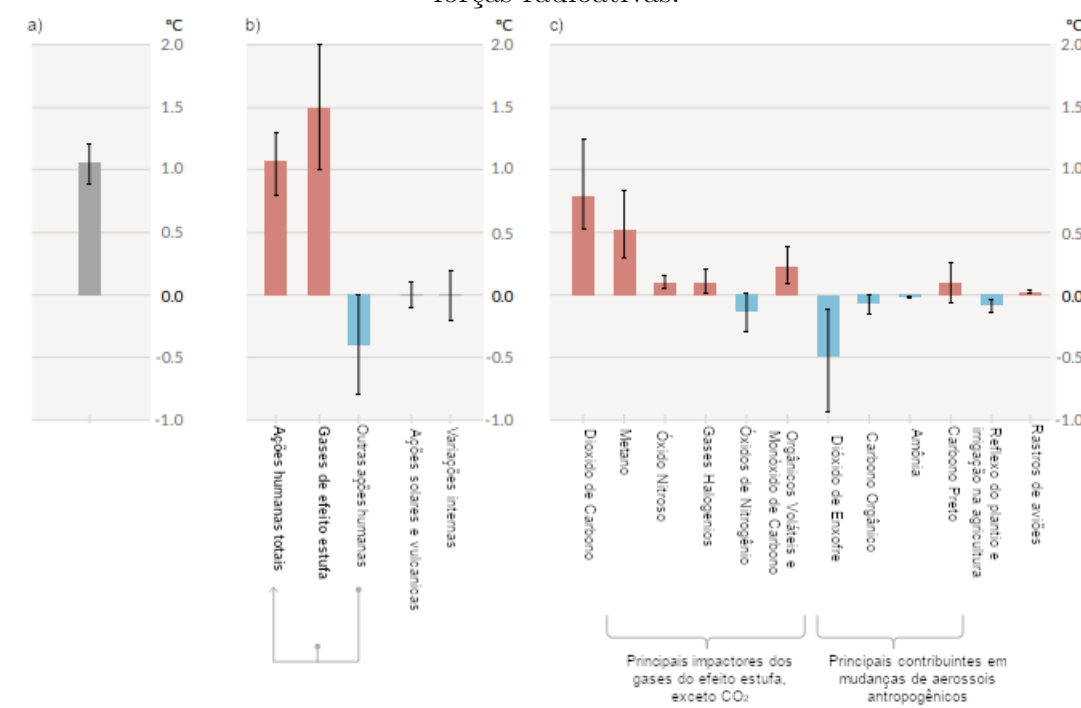
Fonte: Adaptado de IPCC (2021)

Essa alteração na concentração da atmosfera terrestre se deve majoritariamente ao uso de combustíveis fósseis, como gás natural, petróleo e carvão mineral, que devido ao seu alto teor de carbono, são queimados para a geração de energia, como apresentado na Figura 1.3, e como consequência, liberam CO₂.

Tais combustíveis são obtidos a partir da decomposição anaeróbia de organismos vivos em alta pressão e temperatura, entretanto, o processo de formação de tal produto leva entre milhares a milhões de anos. Portanto, o processo de renovação dessas jazidas é muito superior à escala de tempo humana, dessa forma, a utilização de tais combustíveis implica em uma adição de carbono no Ciclo de Carbono terrestre, sem

Figura 1.2. Detalhamento das causas para o aumento da temperatura global

a) Aquecimento relativo observado entre 2010-2019, comparado com 1850-1900; b) Agregado dos fatores que contribuíram para o aquecimento relativo entre 2010-2019 quando comparado a 1850-1900; c) Principais fatores que impactaram o aquecimento entre 2010-2019 quando comparado à 1850-1900, avaliado a partir de estudos de forças radioativas.



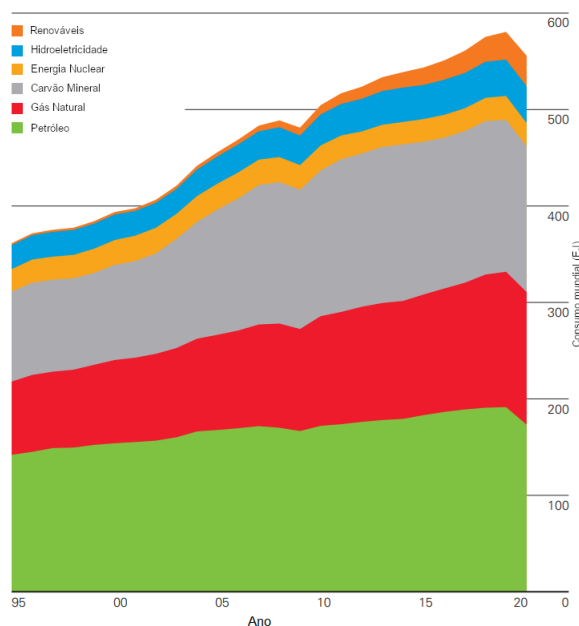
Fonte: Adaptado de IPCC (2021)

haver um consumo para a renovação das fontes, podendo ser chamado de fonte não renovável de energia.

O metanol, tema deste estudo, é um álcool que, atualmente, é produzido quase que exclusivamente utilizando combustíveis fósseis (gás natural ou carvão vegetal), através da hidrogenação do monóxido de carbono, e é responsável por aproximadamente 10% (0,3 Gt) do total de emissões de CO₂ do setor químico e petroquímico. A geração desses poluentes ocorrem principalmente pelo uso de combustíveis fósseis, sendo que as emissões acontecem desde a extração das matérias primas, que requerem outras fontes de combustíveis fósseis, a até mesmo o uso do metanol como combustível. Estima-se que em 2050, com o aumento da produção deste insumo, 1,5Gt de CO₂ serão gerados anualmente no ciclo do metanol, justificado pesquisas em formas mais sustentáveis de se obter esse produto. Dentre as possibilidades analisadas, estão o uso de fontes de carbono, como biomassa e biogás, e o uso de fontes renováveis de energia para a obtenção de gás hidrogênio por eletrólise da água. (IRENA, 2021)

Aliado ao uso de energia renováveis, tem-se o desenvolvimento de catalisadores visando um maior rendimento na produção de metanol a partir da hidrogenação de

Figura 1.3. Energia gerada a partir de cada fonte entre 1995 e 2020



Fonte: Adaptado de British Petroleum (2021)

dióxido de carbono. Este processo é muito semelhante ao já empregado atualmente, entretanto a substituição do CO por CO₂ pode alterar a capacidade de atuação dos catalisadores.

Atualmente, essas tecnologias ainda estão em desenvolvimento, e poucos projetos apresentaram viabilidade econômica, e isso se deve aos custos com insumos, e baixos rendimentos.

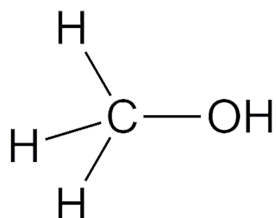
O objetivo desse trabalho foi verificar a viabilidade econômica da implantação em escala industrial o processo de hidrogenação de CO₂ em metanol, empregando a cinética obtida em escala de laboratório com o uso de um catalisador fibroso de cobre, zinco, alumínio e zircônio. Os resultados foram simulados utilizando o software Aspen Plus[®], e otimizados com o auxílio da metodologia de análise retro-técnico econômica (Furlan et al., 2016).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução

O metanol (CH_3OH), também conhecido como álcool metílico, tem o registro CAS (*Chemical Abstracts Service*) 67-56-1, é um álcool com estrutura e propriedades semelhantes ao etanol, entretanto, com apenas um átomo de carbono, como mostrado na Figura 2.1. Em condições normais de temperatura e pressão, é um líquido incolor, solúvel em água, e apresenta um leve odor alcoólico. Seu ponto de fusão se dá a $-97,6$ °C, o ponto de ebulição é em $64,6$ °C, e a 20 °C a densidade sua é de $0,791$ kg/m³ (IMPCA, 2021).

Figura 2.1. Estrutura do metanol



Fonte: American Chemical Society (2013)

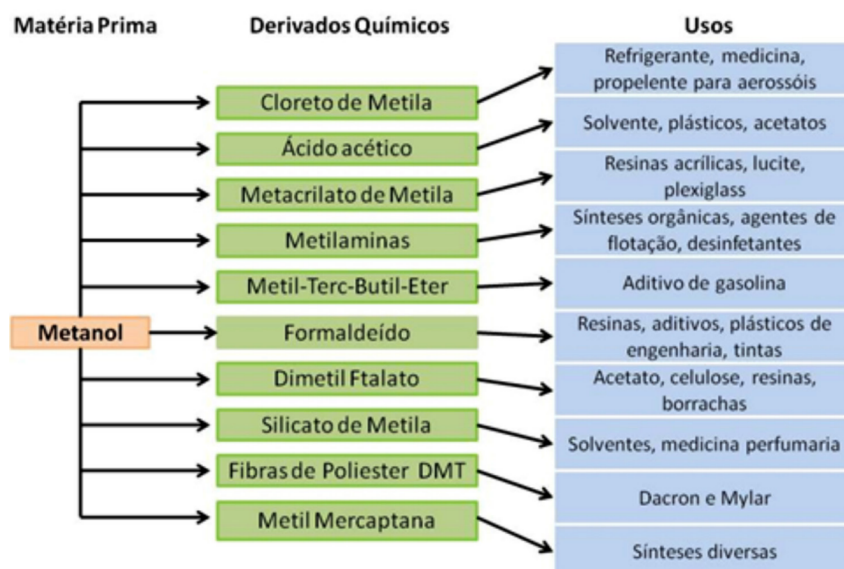
Dentre os principais perigos e precauções, tem-se a inflamabilidade e a toxicidade. Devido à energia liberada na combustão, a chama da queima deste material é clara, com uma tonalidade azul, o que dificulta sua visualização à luz do dia. A exposição ao metanol não provoca efeitos imediatos, podendo demorar entre 8 h e 36 h após à exposição para surgir os primeiros sintomas, proporcionando a ocorrência de diagnósticos equivocados. Os principais sintomas são: irritação nos olhos, pele e sistema respiratório, dor de cabeça, tonteira, vômito, dor abdominal, dor nas costas podendo ser agravado à até danos permanentes à visão, ressecamento da pele e dificuldade de respiração (Methanol Institute, 2020).

Por ser um produto químico, e apresentar potenciais riscos, o metanol apresenta um PSM (Gerenciamento de Segurança de Processo) que é aplicado às unidades que trabalham com esse material, e estendido ao seu transporte. Devido às suas características, este quase sempre apresenta as mesmas demandas dos hidrocarbonetos e do etanol, como por exemplo o uso de navios de casco duplo, para evitar que o líquido transportado vaze nos oceanos, e aterramento nos transportes terrestres, para evitar o acúmulo de energia estática, que pode ocasionar um incêndio (Methanol Institute, 2020).

As principais aplicações do metanol se dão na indústria química, sendo usado como matéria prima na produção de diversos produtos do cotidiano (Figura 2.2), po-

dendo ser uma matéria prima (ex.: Formaldeído), solvente (ex.: Indústria Farmacêutica) e aditivos de combustíveis.

Figura 2.2. Uso do metanol como matéria prima



Fonte: Eichler et al. (2015)

2.2 Panorama Geral

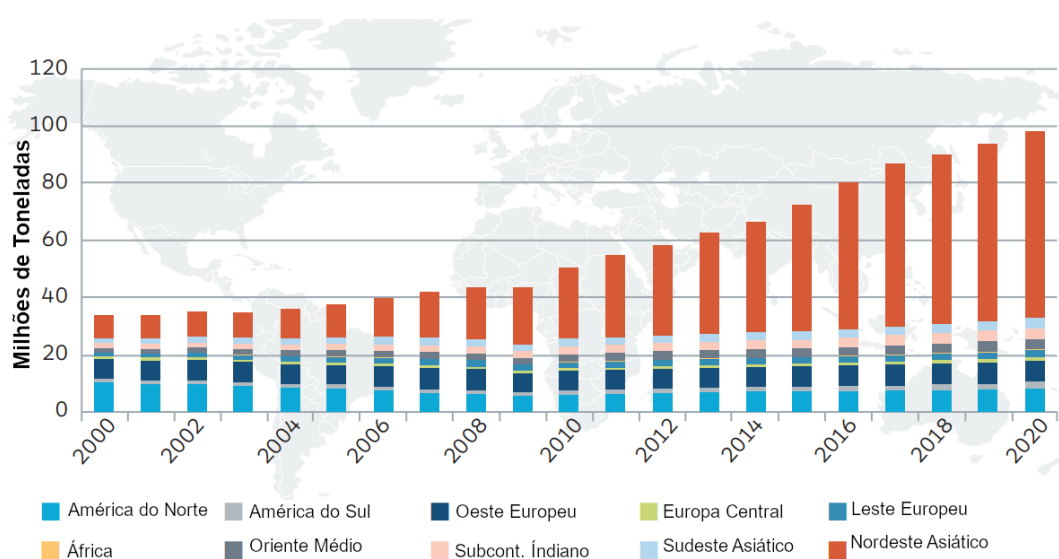
A indústria de metanol está presente em todo mundo, com mais de 90 plantas no total, situadas na Ásia, Américas do Sul e do Norte, África e Oriente Médio. A região que apresenta a maior demanda desse insumo é o Nordeste Asiático, sendo a China o país de maior consumo, aproximadamente 60% do total.

Atualmente, a capacidade produtiva de metanol (150 Mt) supre a demanda (98 Mt), entretanto, na última década o consumo desse insumo dobrou (Figura 2.3), e espera-se que a demanda seja de 120Mt em 2025 e 500Mt em 2050 (IRENA, 2021). Do total produzido em 2020, os principais usos do metanol ocorreram nas indústrias de formaldeído (25%), alcenos (ex: Etileno, Propileno) (25%), e pelo uso em combustíveis, como mostrado na Figura 2.4.

Uma causa que explica o crescimento na demanda foi a descoberta de novos usos, principalmente como combustível. Desde 2000, a China aumentou a mistura de metanol na gasolina em 25%, elevando este para o status de terceira maior demanda deste álcool. (IHS Markit, 2016)

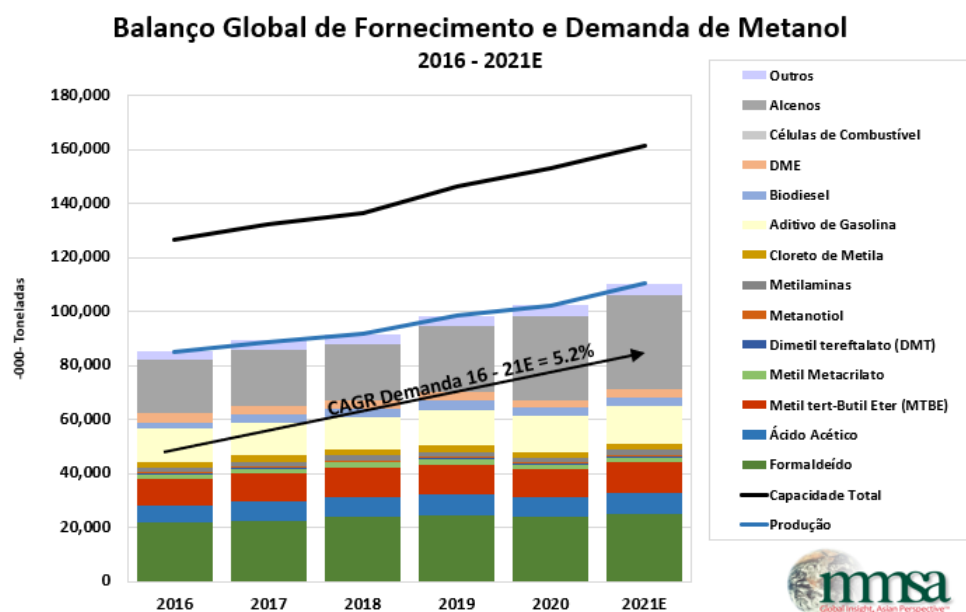
Apesar do aumento da demanda mundial, desde 2016 não há produção de metanol no Brasil, necessitando da importação de países como Trinidad e Tobago, Chile e Venezuela. O principal desafio dessa indústria no Brasil é o preço e disponibilidade do

Figura 2.3. Demanda de metanol por região



Fonte: Adaptado de IHS Markit (2016)

Figura 2.4. Balanço de metanol



Fonte: Adaptado de MMSA (2021)

gás natural, o que gera um produto mais caro quando comparado com os importados. (Empresa de Pesquisa Energética, 2019)

Em 2018, foram consumidos 1,2Mt de metanol em território nacional, dos quais 0,5Mt foi na produção de biodiesel e o restante na indústria química. E desde 2008, estas apresentaram um crescimento de 7,7%_{a.a.}, com destaque para o biodiesel (14,6%_{a.a.}).

Dessa forma, caso sejam desenvolvidos métodos menos onerosos, o mercado brasileiro pode voltar a contar com uma indústria nacional de metanol, visto que há mercado para tal. (Empresa de Pesquisa Energética, 2019)

Entretanto, não é só no Brasil que o preço das matérias primas é um fator crítico na produção desse álcool. De acordo com a IHS Markit (2016), aproximadamente 90% do custo de produção do metanol é decorrente dos insumos. Atualmente, os principais pontos de instalação de novas fábricas são onde o gás natural apresenta um valor mais baixo, como Oriente Médio, África e América do Sul, enquanto o mercado chinês cresce utilizando o baixo custo do carvão mineral, muito abundante no país. (IHS Markit, 2016)

Apesar da baixa produção, já existem unidades de fabricação de metanol considerado renovável. Elas utilizam principalmente resíduos urbanos e industriais, como o licor negro da indústria de papel e celulose. Na Holanda existe uma planta que produz bio-metanol a partir de bio-metano, no Canadá utiliza-se resíduos sólidos urbano, e na Islândia há a produção de metanol a partir do CO₂ liberado em usinas geotermiais de energia elétrica. (IRENA, 2021)

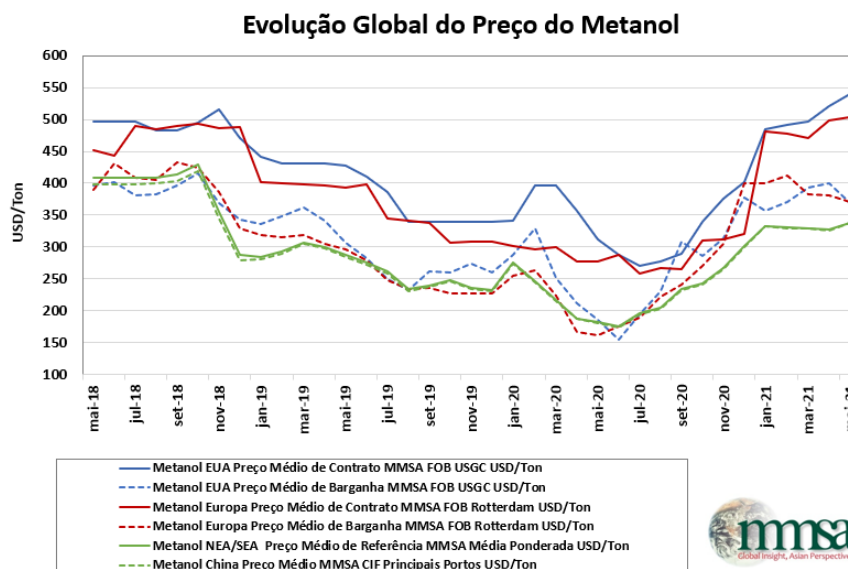
Até o início da pandemia provocada pelo SARS-CoV2 em 2020, o preço do metanol registrado pelo Serviço de Mercado de Metanol da Ásia (MMSA) apresentado na Figura 2.5, apresentava uma tendência decrescente em todas as regiões, chegando a custar aproximadamente US\$230/t em dezembro do ano anterior na Europa. Com a crise econômica que se instaurou, provocada pela COVID-19, os preços colapsaram, atingindo a marca de US\$150/t em praticamente todo o mundo. Todavia, com a retomada econômica mundial, o preço do metanol tem subido por conta da maior demanda, tendo o último registro de preço ponderado (linha verde cheia) igual a US\$330/t, em maio de 2021.

2.3 Métodos de Produção

A primeira produção industrial de metanol ocorreu em 1923 pela BASF, na Alemanha, utilizando um catalisador de zinco-cromo, pressão entre 250 e 350 bar e temperaturas entre 320 e 450°C. Esse processo foi substituído na década de 60 com o desenvolvimento de um catalisador de cobre-zinco-alumínio, possibilitando o uso de pressões muito mais baixas, entre 50 e 100 bar e 210 e 270°C. Em meados de 1970, esse processo foi aprimorado com a adição de um reator tubular com a presença de vapor de água. Esse processo foi tão revolucionário, que aliado à reforma à vapor do gás natural, praticamente impossibilitou novos ganhos em eficiência e lucro. (Kirk-Othmer, 2007)

Entretanto, o ponto negativo desse processo é o impacto ambiental causado pela emissão de gases estufa fora do ciclo de carbono na atmosfera. Dessa forma, buscam-se alternativas para a síntese desse álcool, como apresentado na Figura 2.6.

Figura 2.5. Evolução do preço do metanol



Fonte: Adaptado de MMSA (2021)

Atualmente, está em desenvolvimento a substituição dos combustíveis fósseis pelo uso de biomassa e biogás, sem alteração do método de produção. Uma outra possibilidade é a hidrogenação do CO_2 , que visa utilizar tecnologias de captura e estoque de carbono para a produção de metanol. Entretanto, para que esse processo se torne renovável, deve ser aliado à produção de H_2 por eletrólise, desde que a energia usada durante esse processo também seja gerada a partir de fontes limpas.

2.3.1 Metanol Via Gás de Síntese

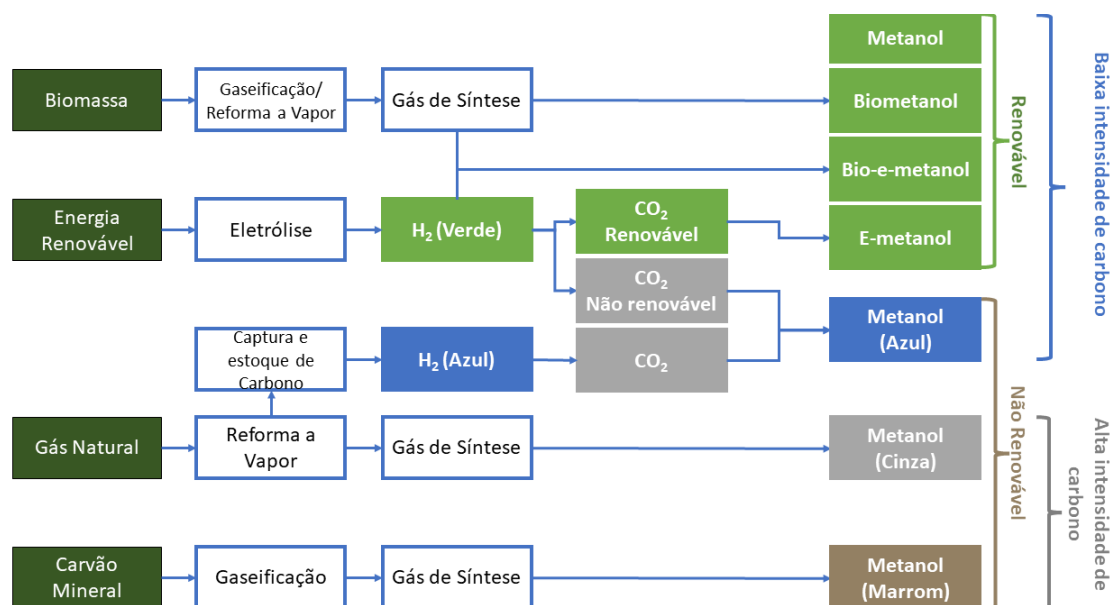
O termo gás de síntese se refere a uma mistura contendo monóxido de carbono e hidrogênio em proporções variadas, e pode ser produzido a partir de praticamente qualquer fonte de carbono. (Wiesberg, 2016)

O método mais comum para a obtenção dessa mistura é o uso de gás natural no processo conhecido como reforma a vapor. Nesse processo, o CH_4 entra em contato com vapor de água na presença de um catalisador de níquel, em altas temperaturas (900°C) e baixas pressões (3 a 25 bar). Durante esse processo, a reação descrita na Equação 2.1 ocorre, e é obtido o gás de síntese em uma proporção aproximada de 3 $\text{mols}_{\text{H}_2}/\text{mols}_{\text{CO}}$. (Wiesberg, 2016)



Por estar na presença de água, é possível que uma segunda reação ocorra, conhecida como deslocamento de gás d'água (*Water Gas Shift*), apresentada na Equação 2.2.

Figura 2.6. Principais rotas de produção do metanol



Fonte: Adaptado de IRENA (2021)



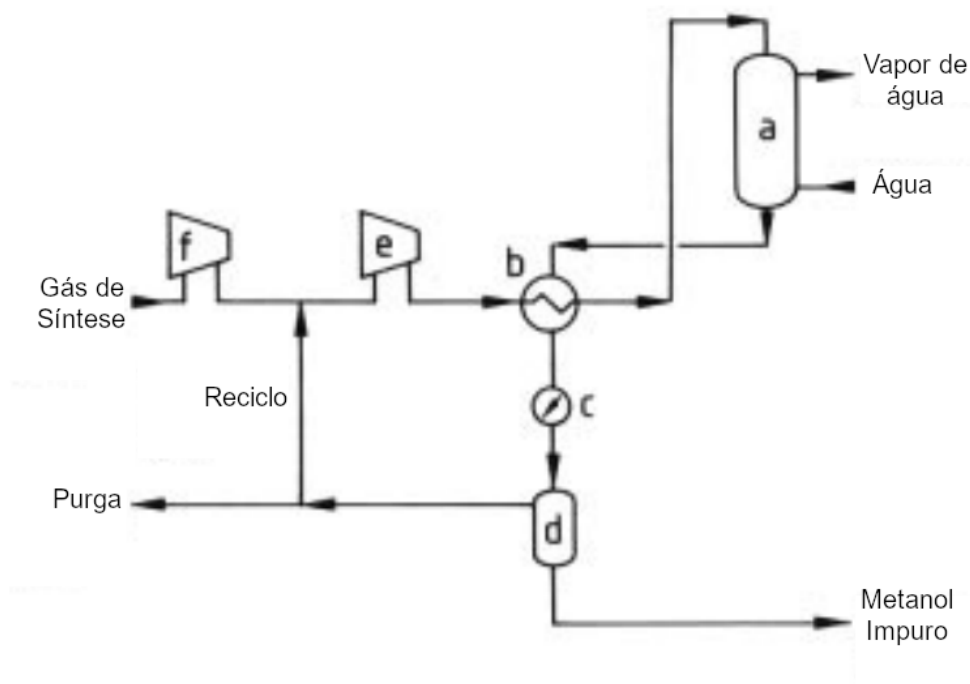
A partir do *syngas* se dá início à síntese do metanol, tendo o processo representado pela Figura 2.7. A primeira etapa (letras F e E) é um processo de compressão até atingir pressões entre 50 e 100 bar. Em seguida, essa mistura é inserida em um reator (A) tubular com a presença de um catalisador. As principais reações que ocorrem são apresentadas a seguir (Equação 2.2, Equação 2.3, Equação 2.4).



Essas reações são exotérmicas, e apresentam uma redução no volume molar nos produtos. Dessa forma, o equilíbrio termodinâmico é favorecido por pressões mais altas e temperaturas mais baixas. Entretanto, essas reações necessitam da presença de um catalisador para ocorrer, sendo favorecidas pelo aumento da temperatura. (Wiesberg, 2016)

Os catalisadores mais convencionais são a base de cobre, óxido de zinco e alumina, e possuem seletividades superiores a 99%. Entretanto, são sensíveis a compostos contendo cloro, enxofre e fósforo, requerendo uma purificação do gás de síntese. (Wiesberg, 2016)

Figura 2.7. Fluxograma para a produção de metanol



Fonte: Adaptado de Ott et al. (2012)

Após o reator, os reagentes não convertidos podem ser separados do produto (d) e reciclados, enquanto o metanol deve ser purificado em colunas de destilação.

2.3.2 Hidrogenação de CO_2

A diferença entre a produção de metanol via gás de síntese e hidrogenação do CO_2 se dá apenas pelas concentrações dos reagentes, sendo esta, contendo um teor maior de dióxido de carbono. Dessa forma, as reações presentes no sistema são semelhantes (Equação 2.5, Equação 2.6). Contudo, devido ao teor de CO_2 ser maior do que o de CO , a Equação 2.2 acontece majoritariamente na forma inversa (Equação 2.7), sendo uma competidora da produção de metanol, atingindo um equilíbrio termodinâmico de maneira mais rápida do que a reação de produção do álcool (Xin et al., 2009). Além dos reagentes, as condições operacionais, como pressão e temperatura também são similares.



Como os reagentes utilizados nesse processo são os mesmos dos presentes na produção via gás de síntese, os catalisadores utilizados poderiam ser os mesmos. Entretanto, foi verificado que os catalisadores convencionais, a base de Cu e ZnO, tem a sua cristalização acelerada quando em contato com a água, gerada na Equação 2.6 (Jadhav et al., 2014). Dessa forma, novos catalisadores estão sendo desenvolvidos, utilizando principalmente Cr, Zn e Pd.

Aliado a isso, tem-se o fato de que o rendimento para a produção de metanol ainda é baixo, sendo que um dos melhores casos reportados por Jadhav et al. (2014) apresenta rendimento de apenas 15% na produção de metanol, enquanto a termodinâmica apresenta um limite de 40%.

Dentre os principais subprodutos que esse catalisadores precisam evitar, estão o CO, metano, dimetil éter e álcoois mais pesados. (Wiesberg, 2016)

Apesar dos atuais resultados serem desvantajosos, existe um grande potencial de descoberta de uma tecnologia que seja viável economicamente, e por essa razão, devem ser realizadas análises econômicas do processo para verificar o status em que o estudo se encontra.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Durante a realização deste trabalho foram utilizados o software Aspen Plus[®] V11 para simulações do processo químico, o software Microsoft[®] Excel 365 para desenvolvimento de cálculos, e o software Minitab[®] 19 para análises estatísticas.

O Aspen Plus[®] é um software da empresa AspenTech[®], fundada em 1981 e o lançamento deste produto ocorreu em 1982. Desde então, houve a criação e aquisição de softwares que auxiliam no desenvolvimento de projetos, tornando-se um grande ambiente integrado, chamado de AspenONE[®].

A versão utilizada no projeto conta com o Aspen Properties[®], que é um banco de dados de substâncias químicas que tem a função de simular as interações termodinâmicas das substâncias, puras e misturas. E com o Aspen Process Economic Analyzer, que é um software de simulação de custos CAPEX e OPEX do processo em estudo. Dessa forma, a partir dos preços estipulados de matérias primas, utilidades, e condições do processo, é estimado os principais indicadores de investimento, como Valor Presente Líquido (VPL), Taxa Interna de Retorno (TIR) e Tempo de Retorno (*payback*).

3.2 Procedimento Experimental

O principal ponto para o uso de simulações é representar um determinado processo, sem haver a necessidade da construção física deste. Dessa forma, uma garantia que se deve ter nas simulações é que esta represente o processo com fidelidade.

Por se tratar de uma simulação de um processo com reação, foram determinadas três etapas. A primeira etapa tinha como objetivo a validação do modelo termodinâmico, para verificar o comportamento do sistema reacional e saber das limitações. Em seguida, foram adicionadas as equações de cinética, e verificado se a conversão de CO₂ simulada correspondia aos dados empíricos.

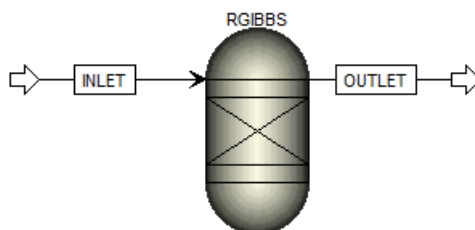
Ao final das validações do modelo desenvolvido, foi realizada uma otimização do ponto de vista econômico, visando obter as características ótimas do processo para maximizar a rentabilidade do investimento em estudo.

3.2.1 Análise Termodinâmica

Inicialmente, foi preciso realizar uma pesquisa na literatura sobre os principais compostos químicos que podem estar presente em um sistema reacional contendo H₂ e CO₂, e como estes interagem. A partir desses dados foram realizadas as primeiras simulações, com uma razão estequiométrica de 3/1 mols_{H₂}/mols_{CO₂} (Equação 2.6), uma vazão de alimentação de 1 mol/s, e utilizando um reator do tipo RGIBBS, cujo objetivo é minimizar a energia livre de Gibbs nos produtos.

Para essas simulações, alterou-se os modelos termodinâmicos empregados, e fez-se uma análise de sensibilidade variando a temperatura (100 a 400 °C) e a pressão (1 a 100 bar). Como resultado, foi obtido a conversão de CO₂, e a seletividade para a produção de metanol. Dessa forma, foram desenvolvidos gráficos comparando os resultados obtidos, e os valores apresentados na literatura (Stangeland et al., 2018).

Figura 3.1. Fluxograma utilizado na avaliação termodinâmica



Fonte: Elaborado pelo Autor

Os modelos termodinâmicos testados foram: RK-Soave (Stangeland et al., 2018), SRK-Boston-Mathias (van Bennekom et al., 2012) e UNIFAC. Este último foi escolhido por calcular as interações intermoleculares a partir dos grupos funcionais presentes nas substâncias, se diferenciando dos modelos baseados no SRK, que utilizam o fator de acentricidade e temperatura crítica da substância em correlações gerais para gases, de forma a calcular o fator de compressibilidade do gás, e dessa forma, as condições de equilíbrio.

3.2.2 Análise do Desempenho do Reator

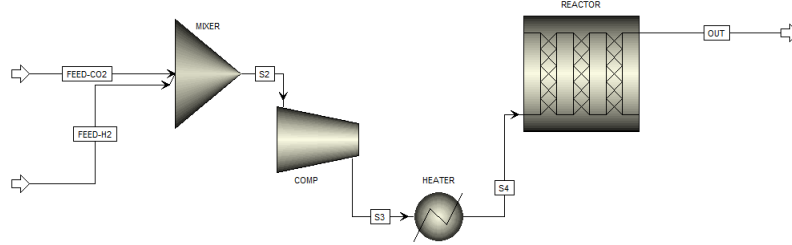
A análise termodinâmica apresenta os limites para o sistema reacional, mas não leva em consideração fatores como a transferência de massa, por exemplo. Dessa forma, a análise cinética se faz necessária para verificar a capacidade de produção de metanol sobre um determinado catalisador.

Os parâmetros cinéticos em estudo estão reportados em Xin et al. (2009) e são para um sistema reacional de produção de metanol na presença de um catalisador fibroso de cobre, zinco, alumínio e zircônio. A faixa de temperatura para a cinética descrita na literatura é entre 210°C e 270°C, e pressões entre 20bar e 50bar.

O reator RGIBBS do fluxograma presente na Figura 3.1 foi substituído por um do tipo tubular (PFR), com as especificações descritas em Kiss et al. (2016), sendo 12 m de comprimento, 810 tubos de 0,06 m de diâmetro e 865 kg de catalisador com um fator de empacotamento de 0,98. Dessa forma, para uma validação do sistema, a alimentação foi ajustada para se manter igual à literatura, sendo esta, fixada em 16000 mol/h (200 ton/h para uma razão de alimentação igual a 3) entretanto, com uma variação na razão de $\text{mols}_{\text{H}_2}/\text{mols}_{\text{CO}_2}$, entre 3 e 12.

Para facilitar, a corrente INLET da Figura 3.1 foi dividida para cada uma das matérias primas, e um compressor e um trocador de calor foram inseridos, de forma a manter sempre as mesmas condições na entrada do reator (Figura 3.2).

Figura 3.2. Fluxograma utilizado na avaliação cinética



Fonte: Elaborado pelo Autor

A cinética utilizada é do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), amplamente utilizada para descrever reações na presença de um catalisador heterogêneo, e pode ser descrita pela Equação 3.1.

$$r = \frac{(FatorCinético)(ForcaMotriz)}{(Adsorção)} \quad (3.1)$$

Sendo cada termo está descrito a seguir.

$$FatorCinético = k_0 (T/T_0)^n e^{-(E_a/R)(1/T-1/T_0)} \quad (3.2)$$

$$ForcaMotriz = k_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\sigma_i} - k_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j} \quad (3.3)$$

O termo k_i é igual a:

$$k_i = a_i \exp(b_i/RT) \quad (3.4)$$

$$Adsorção = \left[\sum_{i=1}^M K_i \prod_{j=1}^N C_j^{\nu_j} \right] \quad (3.5)$$

Sendo k_i a constante cinética para a reação i , T a temperatura, E_a a energia de ativação, R a constante universal dos gases, K_i a constante de equilíbrio para a reação i , C_i a concentração do componente i , a_i e b_i constantes cinéticas.

A literatura apresenta os termos cinéticos para as reações apresentadas pelas Equação 2.6 (Reação 1), Equação 2.5 (Reação 2), Equação 2.7 (Reação 3), e seus termos estão descritos nas Tabela 3.1, Tabela 3.2 e Tabela 3.3.

Tabela 3.1. Fator cinético

Reação	k	n	Ea [J/mol kJ]
1	$4,0638 * 10^{-6}$ [kmol/kgcat s Pa]	0	11695
2	$9,0421 * 10^8$ [kmol/kgcat s Pa ^{1/2}]	0	112860
3	$1,5188 * 10^{-33}$ [kmol/kgcat s Pa]	0	266010

Tabela 3.2. Força motriz

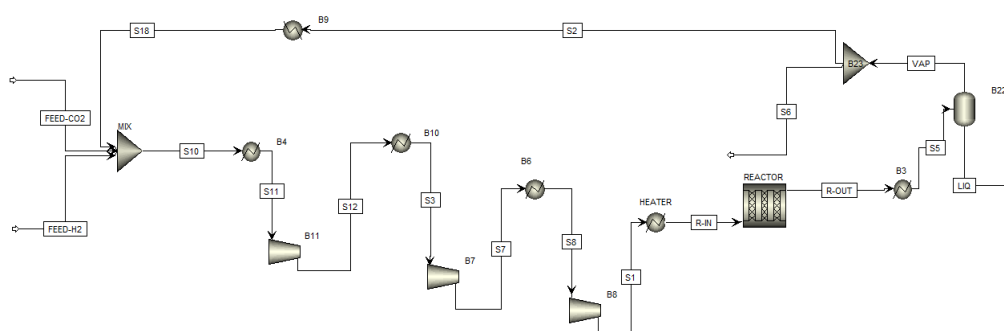
Reação	Termo K1	K1	Termo K2	K2
1	\bar{K}_{co} [Pa ⁻¹]	$8,3965 * 10^{-11} * \exp(118279/RT)$	\bar{K}_{co}/KA [Pa]	$3,5408 * 10^{12} * \exp(19832/RT)$
2	\bar{K}_{co2} [Pa ⁻¹]	$1,7214 * 10^{-10} * \exp(81287/RT)$	\bar{K}_{co2}/KB [Pa ⁻¹]	$6,1221 * 10^{-13} * \exp(125226/RT)$
3	\bar{K}_{co2} [Pa ⁻¹]	$1,7214 * 10^{-10} * \exp(81287/RT)$	\bar{K}_{co2}/KC [Pa]	$2,5813 * 10^{-10} * \exp(26788/RT)$

Tabela 3.3. Termos de adsorção

Termo	Expressão	ai	bi	a
1	1	1	0	$\sqrt{f_{H2}}$
2	K_{H2O}/\sqrt{KH}	$4,3676 * 10^{-12}$	$1,1508 * 10^5$	f_{H2O}
3	K_{co}	$8,3965 * 10^{-11}$	$1,1827 * 10^5$	$f_{co}\sqrt{f_{H2}}$
4	$K_{H2O}K_{co}/\sqrt{KH}$	$a2 * a3$	$b2+b3$	$f_{H2O} * f_{co}$
5	\bar{K}_{co2}	$1,7214 * 10^{-10}$	$8,1287 * 10^4$	$f_{co2}\sqrt{f_{H2}}$
6	$K_{H2O} * \bar{K}_{co2}/\sqrt{KH}$	$a2 * a5$	$b2+b5$	$f_{H2O} * f_{co2}$

Também foi construído um fluxograma contendo uma separação dos produtos do reator em um tanque flash, e reciclo das matérias primas não reagidas (Figura 3.3). Para essa análise, as condições da alimentação não foram alteradas, enquanto o flash operou com uma pressão de 45bar e 40°C, visando maximizar a separação de produtos, enquanto minimizava a diferença de temperatura e pressão da alimentação. Já o splitter tinha a função de criar uma corrente livre de purga, para que as simulações pudessem ser resolvidas sem erros computacionais. Esse equipamento tinha como objetivo minizar a purga, e dessa forma realizou a separação da corrente de incondensáveis proveniente do flash, tendo o valor fixado em 9000 kmol/h de H₂, e mantendo os mesmos teores da saída do flash.

Figura 3.3. Fluxograma utilizado na avaliação cinética com a presença de corrente de reciclo



Fonte: Elaborado pelo Autor

Após as simulações, os resultados foram tratados em uma planilha de cálculo. Para essa análise, foi verificado o rendimento da reação para a formação dos produtos Metanol e CO.

3.2.3 Análise Econômica

A análise econômica foi realizada no software Aspen Process Economic Analyzer[®], integrado ao Aspen Plus[®]. Para tal, um estudo nos preços dos insumos precisou ser realizada, sendo adotados os valores apresentados na Tabela 3.4. Durante esse processo, foi adotado o preço do hidrogênio gerado pelo processo da reforma a vapor. A escolha por esse preço ocorreu por esse processo gerar, atualmente, o menor preço de insumo. Apesar de haver o consumo de combustíveis fósseis, espera-se que novas tecnologias, como a eletrólise, possam ser competitivas no futuro.

A outra matéria prima utilizada é o gás dióxido de carbono. Para o desenvolvimento deste trabalho, foi estabelecido que essa matéria prima seria obtida a partir da geração em outro processo, como um resíduo. Dessa forma, o custo para a aquisição seria de US\$0/ton.

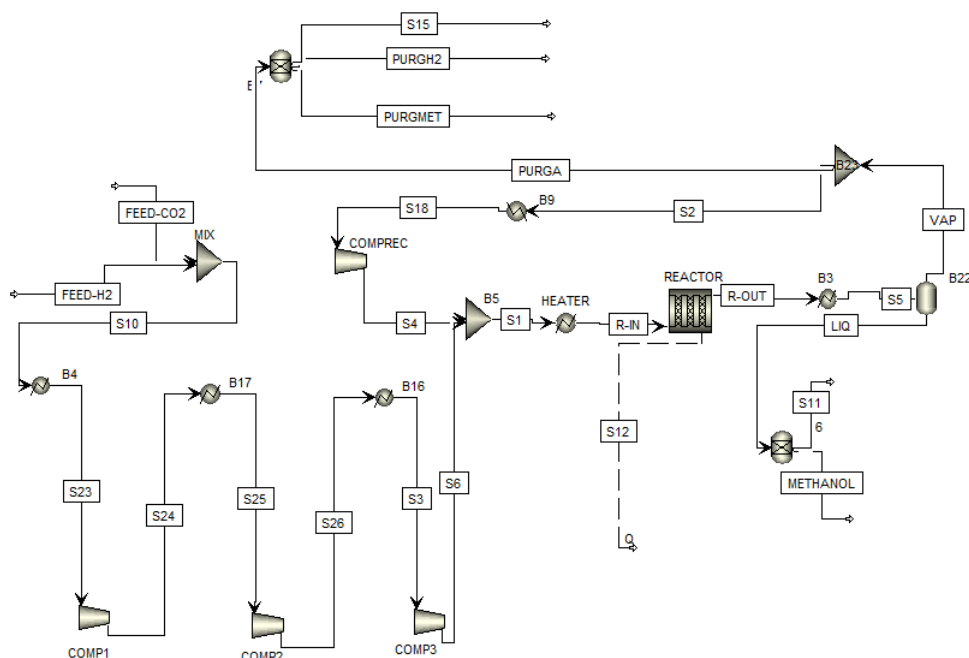
Tabela 3.4. Preços dos insumos

Insumo	Unidade	Preço	Referência
Metanol	US\$/ton	500	MMSA (2021)
Hidrogênio	US\$/ton	2000	Ball et al. (2015)
Dióxido de Carbono	US\$/ton	0	
Energia Elétrica	US\$/kWh	0,12	Companhia Paulista de Força e Luz (2020)

Além do custo com matérias primas, o custo com energia elétrica para a etapa de compressão é bastante elevado. De acordo com as heurísticas apresentadas em Luyben (2011), para uma taxa de compressão total entre 36 e 110 vezes, o número ótimo de compressores é de 3, apresentando um trocador de calor para diminuição da temperatura entre cada etapa.

O catalisador utilizado também é um fator que pode tornar o processo inviável, principalmente quando este precisa ser repostado em grandes volumes. Por ser um catalisador em desenvolvimento, a taxa de reposição e o preço do catalisador foram estabelecidas como 0, sendo desconsiderado na análise econômica.

Fatores operacionais também influenciam a análise econômica. Foi considerado uma taxa de juros desejada igual ao padrão do APEA, de 20%, e um tempo de vida operacional de 20 anos.

Figura 3.4. Fluxograma utilizado na avaliação econômica

Fonte: Elaborado pelo Autor

A partir do fluxograma apresentado na Figura 3.4 e respeitando as condições da cinética, foi esquematizada uma análise econômica baseado na metodologia RTEA

apresentada em Furlan et al. (2016). Na literatura, a RTEA deve ser desenvolvida utilizando até 3 variáveis, onde é criada uma equação contendo duas das variáveis, e o valor presente líquido é o desejado (geralmente zero), gerando curvas isoeconômicas.

Entretanto, a plataforma Aspen não possibilita o uso de tal equação, mantendo o VPL constante. Uma forma alternativa é o desenvolvimento de uma regressão com a criação de uma equação de $VPL = f(x_1, x_2, x_3, \dots)$, permitindo o uso de métodos numéricos de otimização. Nesse caso, se não for utilizado o método gráfico para a determinação dos melhores pontos, é possível utilizar uma quantidade ilimitada de variáveis. Para o caso em estudo, foram consideradas as 4 variáveis mais importantes, sendo listadas a seguir.

1. Temperatura, 200 - 300°C
2. Pressão, 1 - 50bar
3. Razão de Alimentação ($\text{mols}_{\text{H}_2}/\text{mols}_{\text{CO}_2}$), 3 - 12
4. Velocidade espacial horária do gás, 0,1 - 100.000 $\text{m}^3/(\text{kg}_{\text{catalisador}} \text{ h})$

Esses termos foram escolhidos por englobar a vazão de alimentação, relação da matéria prima com a quantidade de catalisador, pressão parcial do gás, velocidade da cinética, e custo com compressão, e a faixa da análise foi adotada com base na cinética empregada, e nos valores utilizados em Kiss et al. (2016).

O DOE (planejamento de experimentos) é a metodologia responsável por obter dados que melhor representem o sistema como um todo, mas utilizando alguns pontos experimentais. Neste trabalho foi utilizado o método de planejamento composto central rotacional (PCCR) para 4 variáveis apresentado em Rodrigues e Iemma (2014), entretanto, sem nenhuma repetição no ponto central, totalizando 25 simulações. A tabela Tabela A.2 apresenta o planejamento de experimento elaborados, com os termos codificados e os termos reais.

Após a simulação de cada condição proposta no PCCR, os valores de VPL obtidos foram tratados, e uma equação de regressão linear foi gerada, assim como curvas de resposta em função de duas variáveis.

3.3 Procedimento de Cálculo

Para um melhor entendimento dos resultados, foram utilizados alguns cálculos nos dados obtidos em cada uma das etapas apresentadas na Seção 3.2. Na análise termodinâmica, foi obtido a conversão de CO_2 , e a seletividade dos produtos (Metanol e CO).

$$\text{Conversão}_{\text{CO}_2}(\%) = \frac{N_{\text{CO}_2, \text{in}} - N_{\text{CO}_2, \text{out}}}{N_{\text{CO}_2, \text{in}}} * 100 \quad (3.6)$$

$$Seletividade_i(\%) = \frac{j_i N_{i,out} - j_i N_{i,in}}{N_{CO_2,in} - N_{CO_2,out}} * 100 \quad (3.7)$$

Sendo: $N_{i,j}$ a vazão molar do composto i na corrente j em mol/s; e j_i o número de átomos de carbono presente na molécula i .

Na análise cinética, o parâmetro utilizado como forma de verificar a eficiência das simulações foi o rendimento na formação dos produtos, descrito na equação a seguir.

$$Rendimento_i = \frac{Vazão_{Real,i}}{Vazão_{Máxima Conversão,i}} \quad (3.8)$$

Sendo o termo $Vazão_{Real,i}$ a vazão molar do composto i na corrente da saída do reator, e a $Vazão_{Máxima Conversão,i}$ a vazão molar teórica caso todo o reagente gerasse o produto i .

O composto limitante nesse processo é o CO_2 , e tendo uma proporção estequiométrica de 1:1 com os produtos. Dessa forma, a vazão máxima de conversão do produto seria a mesma vazão molar de alimentação do dióxido de carbono, permitindo que a Equação 3.8 seja reescrita como apresentada na Equação 3.9

$$Rendimento_i = \frac{Vazão_{Real,i}}{Vazão_{Entrada,CO_2}} \quad (3.9)$$

A métrica utilizada para verificar a viabilidade do investimento foi o Valor Presente Líquido (VPL). Esse cálculo traz para a data zero os fluxos de caixa futuros utilizando uma taxa de juros. O fluxo de caixa, de maneira simplificada, é o lucro obtido a partir da venda dos produtos em um determinado período, descontado o custo de operação, como matérias primas. Dessa forma, quando o $VPL > 0$, temos a viabilidade do investimento, visto que os lucros superam os gastos, enquanto quando o $VPL < 0$, o investimento apresenta um custo maior do que os lucros, sendo inviável.

$$VPL = \sum_{n=0}^N \frac{FC_n}{(1+i)^n} \quad (3.10)$$

Onde VPL é o Valor Presente Líquido, FC é o fluxo de caixa no período n , i é a taxa de juros, n é o período em análise e N é o número de períodos da análise.

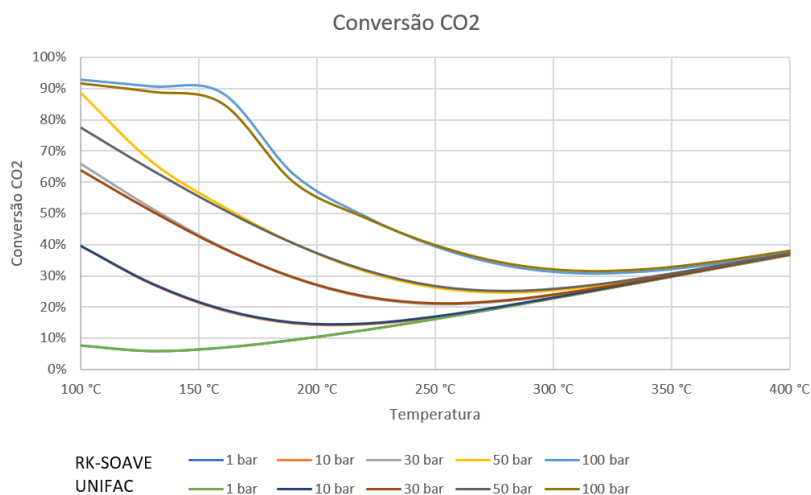
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise Termodinâmica

Após as simulações do sistema com os modelos termodinâmicos escolhidos, e o tratamento dos dados (Equação 3.6 e Equação 3.7), foram realizadas comparações entre estes e também com os resultados apresentados na literatura (Stangeland et al., 2018), visando verificar a consistência dos resultados. Devido ao método RK-Soave ter sido utilizado na referência de comparação, e ser um método que utiliza propriedades empíricas das substâncias, este será o método base das análises.

A Figura 4.1 apresenta a comparação obtida entre o modelo UNIFAC e o RK-SOAVE, enquanto a Figura 4.2 apresenta a comparação para o modelo SRK-Boston-Mathias e o RK-Soave, e a Figura 4.3 apresenta a comparação entre os resultados reportados em Stangeland et al. (2018) e os obtidos com o modelo RK-Soave.

Figura 4.1. Conversão de CO₂: Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave e UNIFAC

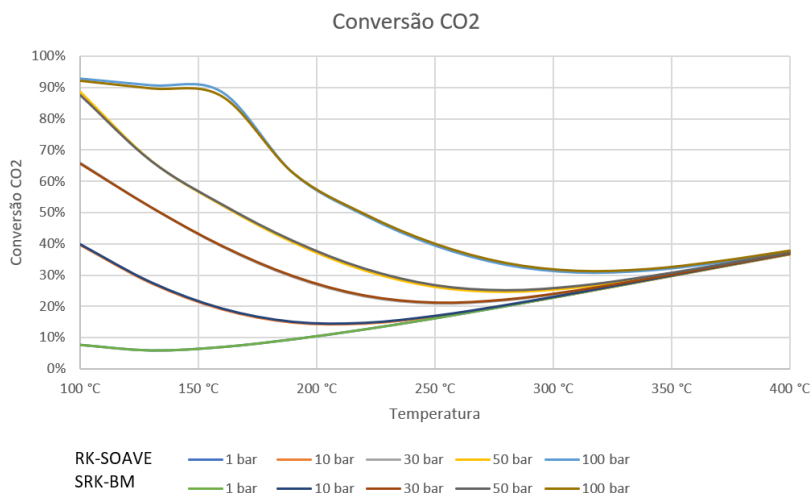


Fonte: Elaborado pelo Autor

Analisando as simulações, foi verificado a proximidade entre os resultados obtidos, tendo poucas divergências. Entretanto, na Figura 4.3, quando os resultados foram comparados com a literatura (Stangeland et al., 2018), é notado uma divergência na curva de 100 bar, próximo à 150 °C. Isso pode ter acontecido pelo fato do modelo utilizado ser empírico, podendo não ser o ideal para essas condições. Apesar de haver esse desvio, a diferença entre os valores não foi muito grande, e aliado a esse fato, a faixa de estudo que será utilizada na análise cinética utiliza temperaturas a partir de 200 °C, região onde o desvio é praticamente inexistente.

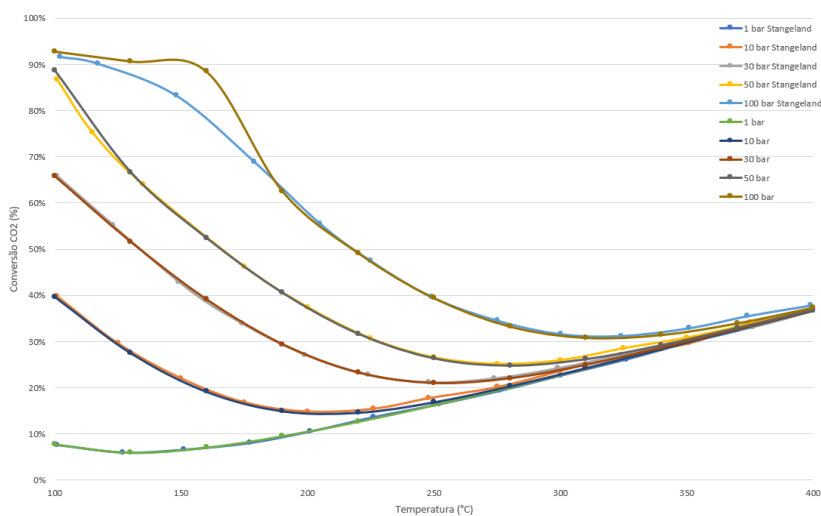
Além da proximidade dos resultados, dessa análise é possível notar que a conversão de CO₂ é favorecida em pressões mais elevadas, e temperaturas baixas. Entretanto,

Figura 4.2. Conversão de CO₂: Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave e RKS-BS



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 4.3. Conversão de CO₂: Comparação entre a literatura e as simulações utilizando RK-Soave



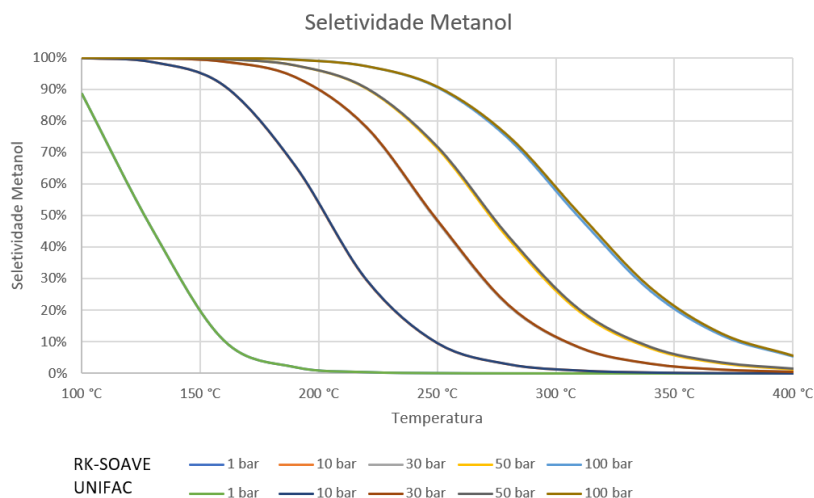
Fonte: Elaborado pelo Autor

em temperaturas acima de 300 °C, a conversão apresenta uma tendência de crescer de forma proporcional à temperatura, mas apresentando valores inferiores às temperaturas mais baixas.

No entanto, além do metanol, o monóxido de carbono é um outro produto com carbono no sistema reacional. Dessa forma, foi necessário verificar a seletividade para a formação do metanol nas condições estudadas, sendo os resultados obtidos mostrados nas Figura 4.4, Figura 4.5 e Figura 4.6.

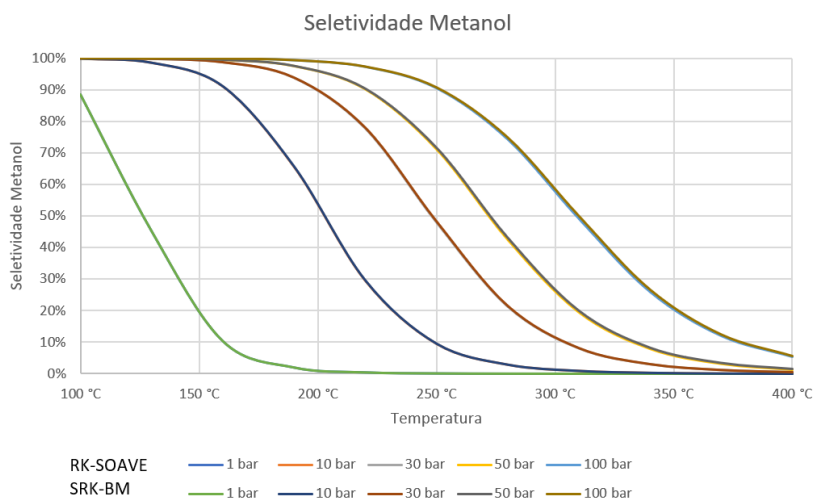
A partir da análise dos três gráficos, não foi possível notar nenhum grande des-

Figura 4.4. Comparação entre a seletividade de metanol obtida pelos métodos termodinâmicos analisados



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 4.5. Comparação da seletividade de metanol utilizando os modelos RK-Soave e SRK Mathias-Boston

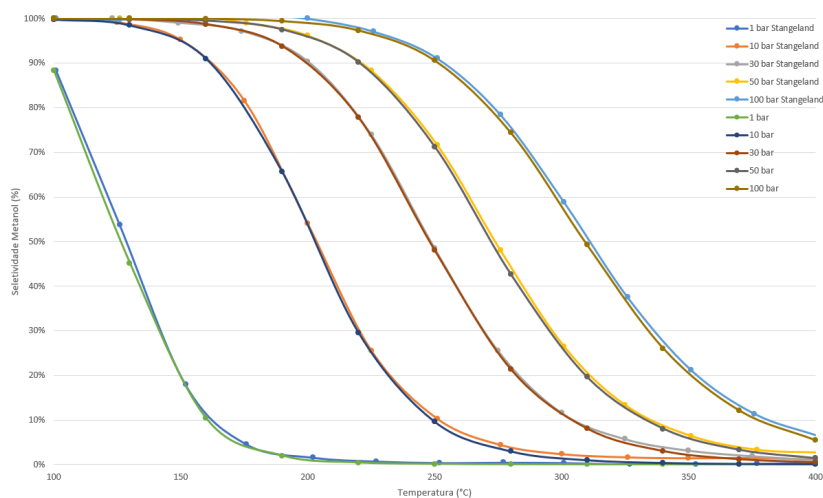


Fonte: Elaborado pelo Autor

vio entre os resultados obtidos e o apresentado na literatura. Os maiores valores de seletividade para o metanol são encontrados em temperaturas baixas, entre 100 °C e 200 °C, e pressões elevadas, acima de 10 bar. Enquanto para o outro possível produto, o monóxido de carbono, a preferência para a sua formação se dá em temperaturas elevadas e pressões baixas, podendo ser verificado na Figura 4.7.

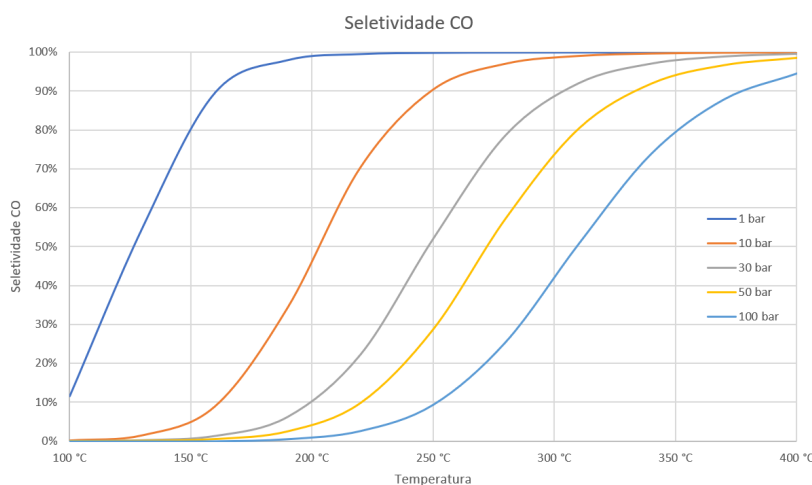
Os resultados obtidos também vão ao encontro do apresentado na Subseção 2.3.2, visto que as reações de formação de metanol (Equação 2.6 e Equação 2.5) são exotérmicas, com redução de volume do produto.

Figura 4.6. Comparação entre a seletividade de metanol obtida por Stangeland et al. (2018) e a simulação utilizando RK-Soave



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 4.7. Seletividade CO



Fonte: Elaborado pelo Autor

Portanto, a partir da análise termodinâmica foi possível concluir que não houve grande divergência entre os modelos termodinâmicos, sendo o RK-Soave o escolhido para as demais simulações por utilizar parâmetros empíricos, e não apenas estimativas, como o UNIFAC. Além disso, estipula-se que para o processo apresentar as melhores condições de investimento deve-se maximizar a produção de metanol. Para que isso aconteça, o ideal é maximizar, tanto a conversão de CO_2 , quanto a seletividade para a formação do produto desejado. Dessa forma, ao analisar os resultados obtidos, tem-se que a maior conversão de CO_2 ocorre em temperaturas baixas, até $200^{\circ}C$, e pressões acima de 10 bar. Esses valores vão ao encontro do que foi mostrado na seletividade para a produção de metanol, que apresenta a mesma faixa de pressão, mas podendo

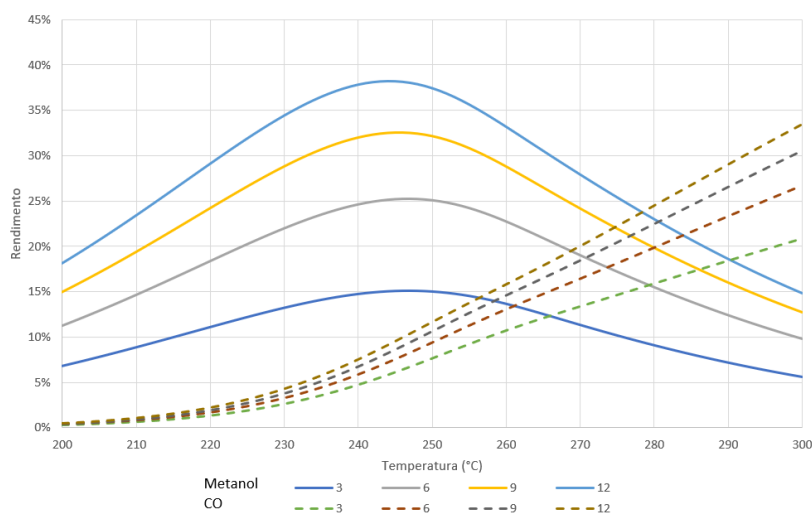
ter seletividade de aproximadamente 100% em temperaturas de até 250°C.

4.2 Análise do Desempenho do Reator

Após a análise termodinâmica da etapa reacional, e definição do modelo a ser utilizado, houve a incorporação de um reator tubular, como apresentado na Subseção 3.2.2. Com o auxílio da Equação 3.9, foi realizada uma comparação entre os valores obtidos nas novas simulações, e comparado com o apresentado na literatura (Kiss et al., 2016).

Foram realizadas duas simulações nessa etapa, sendo uma com a pressão constante (Figura 4.8), e outra com a temperatura constante (Figura 4.9). Os resultados estão apresentados nas Figura 4.10 e Figura 4.11, e comparados com a literatura (Kiss et al., 2016).

Figura 4.8. Rendimento do metanol e CO para P=50bar e Temperatura entre 200°C e 300°C

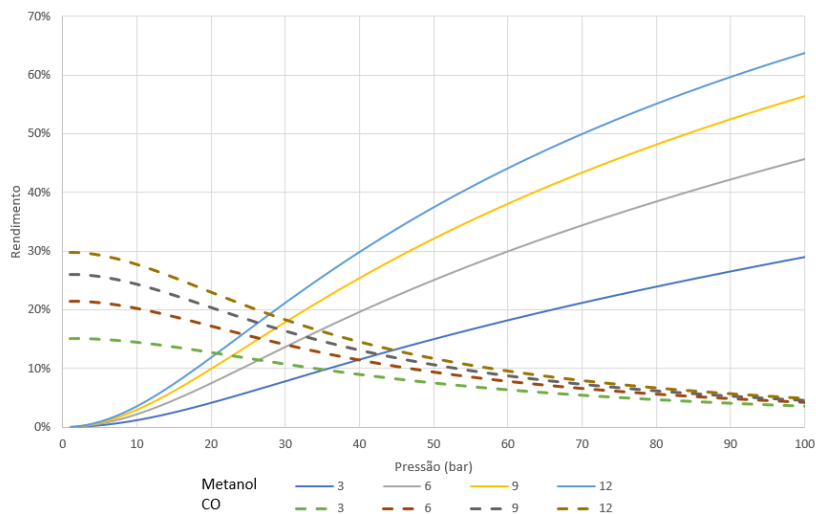


Fonte: Elaborado pelo Autor

Foi possível identificar que o rendimento máximo de metanol ocorre em temperaturas entre 240°C e 250°C, em pressões elevadas, e na presença de hidrogênio em excesso. O aumento do rendimento para a produção de metanol com excesso de H₂ ocorre pelo uso da Equação 3.9, onde o termo denominador é a vazão molar de alimentação de CO₂.

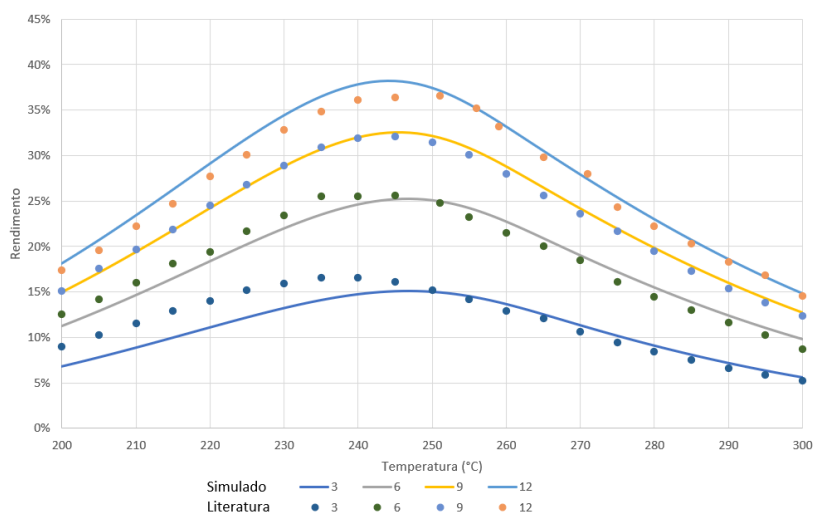
Comparando os resultados com o apresentado na literatura, é notado o mesmo comportamento de curvas, com valores semelhantes, sem grandes desvios. O principal ponto de observação no caso de pressão constante ocorreu em temperaturas menores do que 240°C e razão igual a 3, onde o desvio no rendimento de metanol foi de aproximadamente 3%. Já no caso da temperatura constante, o maior desvio ocorreu em pressões elevadas, acima de 50bar, e razão de alimentação igual a 12. Neste caso, o valor já não seria considerado por estar fora dos limites cinéticos.

Figura 4.9. Rendimento do metanol e CO para $T=250^{\circ}\text{C}$ e pressão entre 1bar e 100bar



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 4.10. Comparação do rendimento de metanol à pressão constante

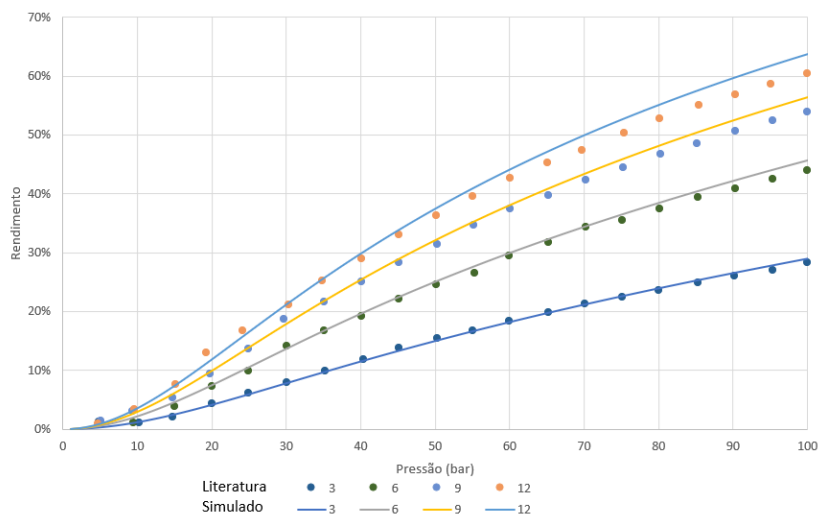


Fonte: Elaborado pelo Autor

Para finalizar a avaliação do desempenho do reator, a Figura 4.12 e a Figura 4.13 apresentam, para uma razão de alimentação igual a 3, os valores simulados com e sem reciclo, simulações apresentadas em Kiss et al. (2016) e os dados empíricos de Xin et al. (2009). Estes foram obtidos nas mesmas condições de pressão e temperatura, e velocidade espacial horária do gás igual a $0,006 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{catalisador}} \text{ h})$. Por outro lado, a velocidade espacial horária das simulações foram de aproximadamente $1,64 \text{ m}^3/(\text{kg}_{\text{catalisador}} \text{ h})$.

Comparando os valores apresentados, têm-se que a simulação apresentou resultados próximos do empírico no caso de pressão constante a 50 bar, e um desvio maior

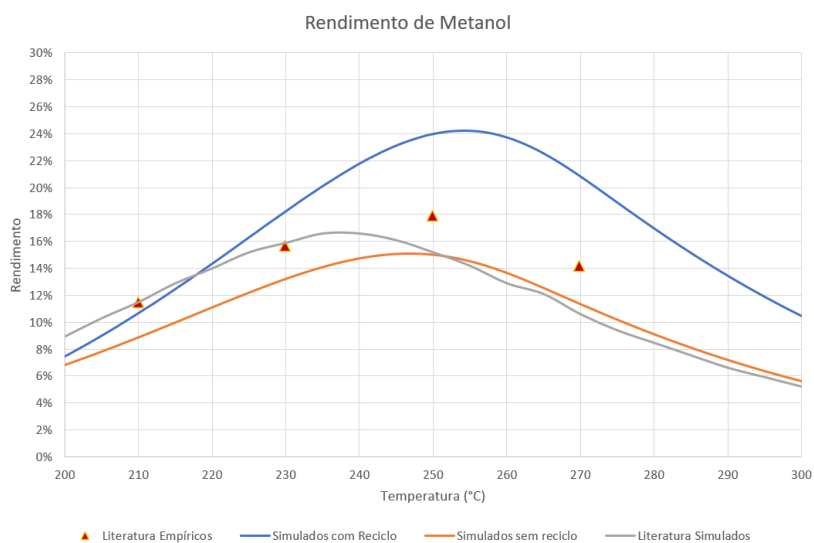
Figura 4.11. Comparação do rendimento de metanol à temperatura constante



Fonte: Elaborado pelo Autor

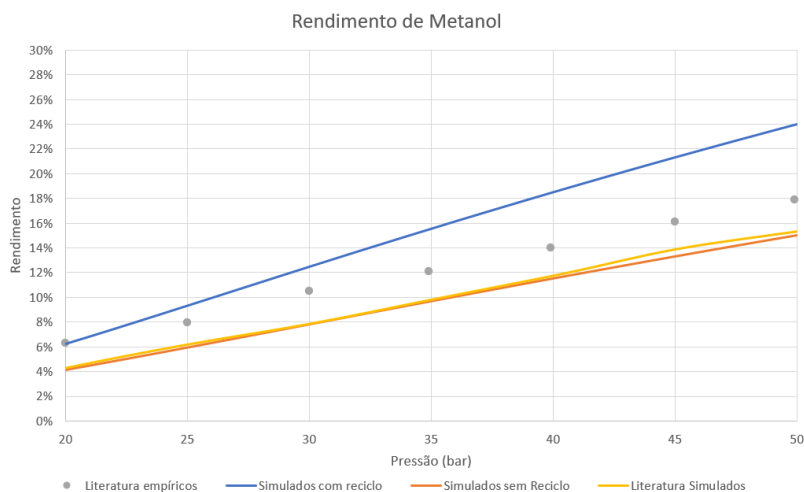
quando a pressão é variada, apesar de a tendência ser semelhante. Todavia, é possível afirmar que o sistema desenvolvido no Aspen Plus[®] está representando fielmente sistema, visto que os desvios foram pequenos, e podem ser justificados pela diferença na velocidade espacial horária do gás, visto que valores menores de GHSV favorecem o aumento do rendimento devido ao maior tempo de residência no reator (Xin et al., 2009).

Figura 4.12. Comparação entre os resultados obtidos com dados experimentais a pressão constante



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 4.13. Comparação entre os resultados obtidos com dados experimentais a temperatura constante



Fonte: Elaborado pelo Autor

Além disso, a presença do reciclo no sistema provoca um aumento na taxa de rendimento global para a produção de metanol, provocando um delta de aproximadamente 10% em 50bar. Dessa forma, se mostra que para maximizar o rendimento de metanol, deve-se utilizar essa alternativa.

Portanto, a partir dos parâmetros analisados, é possível tecnicamente realizar a produção de metanol utilizando a hidrogenação do CO₂, pois as simulações apresentaram a produção de metanol em condições de pressão e temperatura viáveis para a implantação em uma planta industrial.

4.3 Análise Econômica

Após a validação cinética, foi realizada a avaliação econômica, como apresentado no Seção 3.2. Os resultados das simulações propostas no planejamento fatorial estão apresentados no Apêndice A, na Tabela A.3.

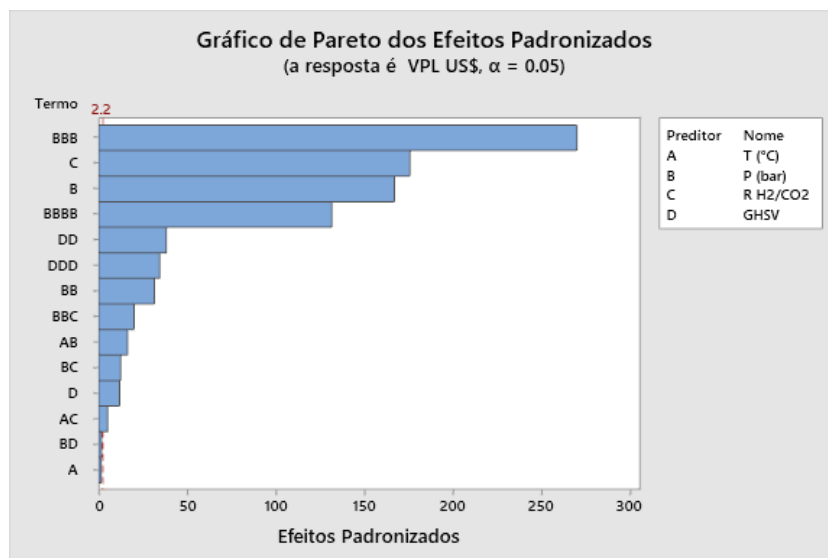
Com o auxílio de um software Minitab[®], foi realizada uma regressão linear com os termos, de forma a obter uma equação que descrevesse o sistema, sendo apresentada na Equação 4.1. Essa função apresentou um coeficiente de determinação (R²) de 99%, indicando uma boa fidelidade com os valores apresentados.

$$\begin{aligned}
 VPL = & -1777937874 - 582261T + 284952732P - 7523010R - 10740GHSV - \\
 & 15123614P^2 + 0.18775GHSV^2 + 41628T * P - 69011T * R - 4432126P * R - \\
 & 4.37P * GHSV + 323760P^3 - 0.000001GHSV^3 + 80024P^2 * R - 2529.0P^4
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Sendo VPL o valor presente líquido [US\$], T a temperatura do reator [°C], P a pressão no reator [bar], R a razão de alimentação [mols_{H₂}/mols_{CO₂}], e GHSV a velocidade espacial horária do gás [m³/(kg_{catalisador} h)].

O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 4.14, é uma ferramenta que permite identificar a significância que cada variável apresenta no sistema. Dessa forma, os termos que podem apresentar um maior impacto no sistema são a pressão e a razão de alimentação. Apesar de impactar diretamente na cinética, os termos com a presença da temperatura não apresentaram grande importância no cálculo do VPL. Esse fato pode ser observado na Figura 4.15, onde as curvas de nível variam muito pouco ao longo do eixo da temperatura.

Figura 4.14. Gráfico de Pareto dos termos que descrevem a Equação 4.1



Fonte: Elaborado pelo Autor

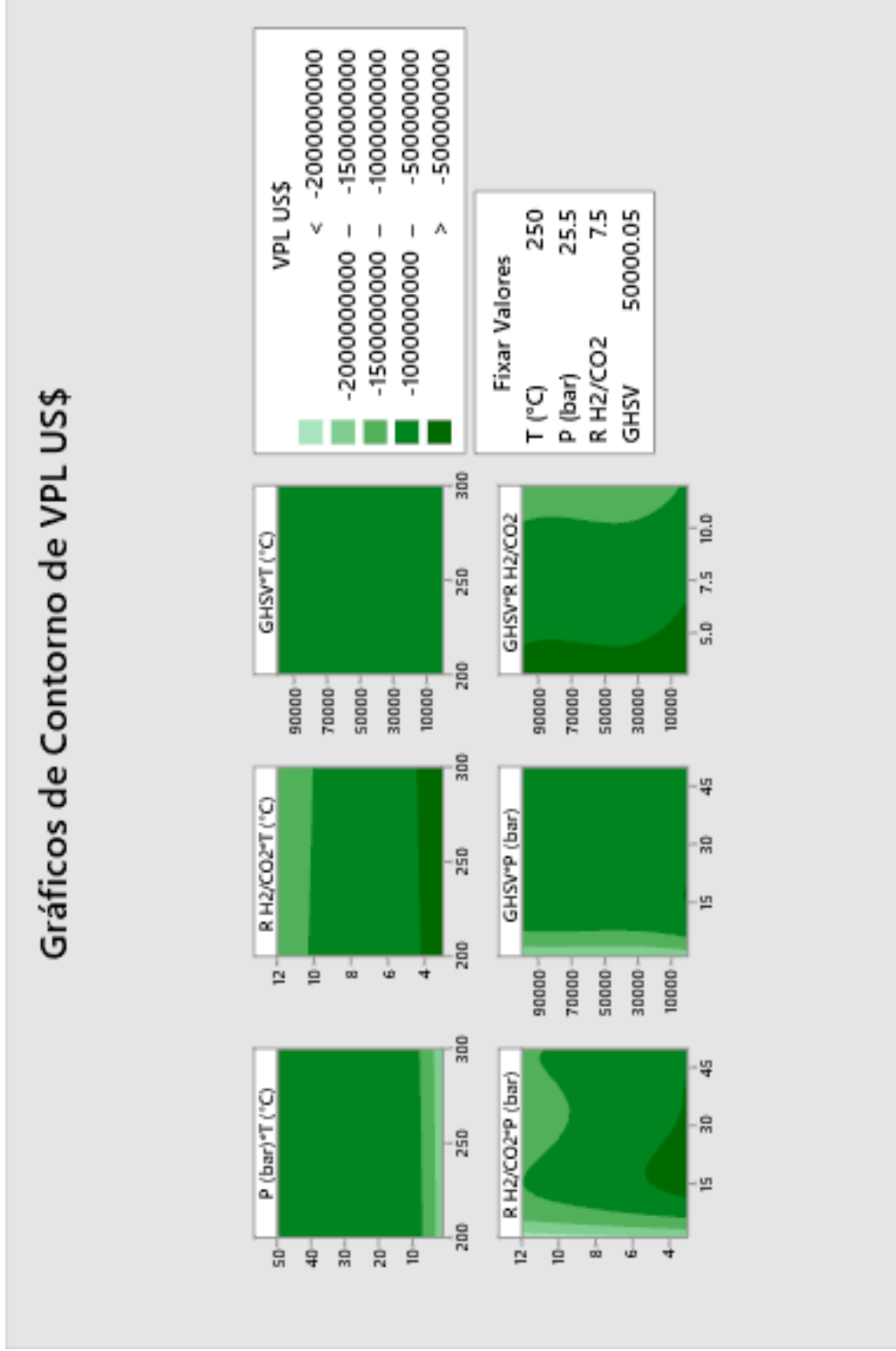
Como uma forma de se obter o melhor VPL possível nessas condições, foi realizado um estudo de otimização da Equação 4.1, sendo apresentada na Figura 4.16. Foi definido que a melhor configuração ocorre em temperatura igual a 200°C, 17,8 bar de pressão, razão igual a 3 mols_{H₂}/mols_{CO₂}, e GHSV mínimo.

A resposta ótima obtida foi essa porque o ganho com a temperatura é igual ao gasto energético para aquecer o processo, enquanto comprimir o sistema até 18bar representa um ganho reacional, sendo muito oneroso realizar a compressão após esta pressão. A razão de alimentação deve ser mínima pelo preço do gás carbono ter sido definido como 0, enquanto existe um gasto com o gás hidrogênio. Logo, quanto maior a conversão de hidrogênio, melhor, e isso ocorre com a razão de alimentação igual a 3. Quando ao GHSV, esse valor indica que quanto mais catalisador, melhor o processo. Todavia, não foi levado em consideração as perdas de catalisador do processo, e o custo de reposição. Caso isso fosse aplicado na análise econômica, provavelmente o valor ótimo seria em outro ponto.

Entretanto, essa última desconsideração não vai causar grandes prejuízos na resposta final do trabalho, visto que o VPL obtido é um valor negativo, indicando que

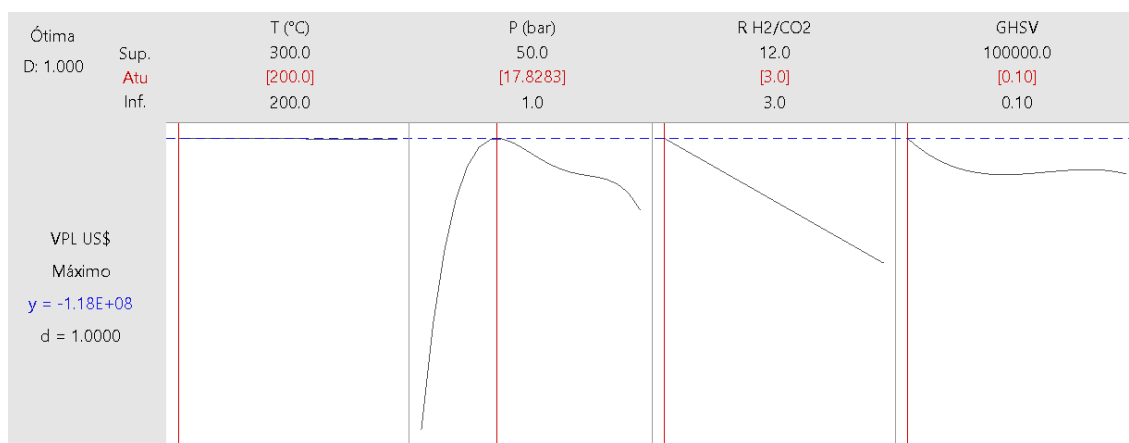
mesmo nas melhores condições possíveis, o sistema ainda não apresenta uma viabilidade econômica.

Figura 4.15. Superfícies de contorno para o VPL



Fonte: Elaborado pelo Autor

Figura 4.16. Otimização do VPL



Fonte: Elaborado pelo Autor

Dessa forma, o resultado obtido para tal investimento vai ao encontro do descrito em IRENA (2021), visto que atualmente, existem poucas plantas de produção de metanol consideradas renováveis, e para que elas sejam economicamente viáveis, contam com auxílios governamentais ou condições geográficas que favorecem a implantação, como a proximidade de fontes de carbono, ou geração de hidrogênio de maneira renovável.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As análises termodinâmicas e do desempenho do reator demonstraram que as simulações realizadas foram ao encontro da literatura, com poucos pontos de desvios, gerando resultados que tecnicamente permitiam a produção de metanol em escala industrial. Entretanto, o valor presente líquido máximo obtido na análise econômica resultou em um valor negativo, indicando um investimento inviável nas condições propostas. Apesar disso, a função obtida vai ao encontro do proposto, como por exemplo, minimizar o gasto com gás hidrogênio, e maximizar a quantidade de catalisador no sistema.

Todavia, a tecnologia para a produção desse álcool por essa rota ainda está em desenvolvimento, principalmente quanto aos catalisadores. Dessa forma, a criação e descobertas de novas tecnologias podem tornar esse método de produção economicamente viável, visto que há a busca pela produção de metanol de forma renovável.

Além disso, outros fatores podem favorecer a viabilidade desse sistema, como o preço do H_2 , que também provém de tecnologias que podem se desenvolver mais. Outro ponto que pode ajudar a baratear o custo com matérias primas são os subsídios pela transformação de CO_2 em outros produtos, sendo exemplificado pelos créditos de carbono.

Dessa forma, sugere-se que seja realizado um estudo para a determinação de uma função de VPL utilizando como variáveis os valores dos insumos e produtos, rendimento de metanol obtida com o catalisador utilizado, e a taxa de juros. Essa função poderia ser usada para verificar o mínimo de rendimento que um catalisador deve apresentar para a viabilidade do processo, estabelecendo uma meta para o desenvolvimento de um catalisador.

6 REFERÊNCIAS

- American Chemical Society (2013). Molecule of the week archive: Methanol.
- Ball, M., Basile, A., e Veziroglu, T. N. (2015). *Compendium of Hydrogen Energy*. 1 edition.
- British Petroleum (2021). *Statistical Review of World Energy*. Abu Dhabi, 70 edition.
- Companhia Paulista de Força e Luz (2020). Preço da energia elétrica cpfl 2020.
- Eichler, P., Santos, F., Toledo, M., Zerbin, P., Schmitz, G., Alves, C., Ries, L., e Gomes, F. (2015). Produção de biometanol via gaseificação de biomassa lignocelulósica. *Química Nova*, (38):828–835.
- Empresa de Pesquisa Energética (2019). *Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol*. Ministério de Minas e Energia.
- Furlan, F. F., Costa, C. B. B., Secchi, A. R., Woodley, J. M., e Giordano, R. C. (2016). Retro-techno-economic analysis: Using (bio)process systems engineering tools to attain process target values. *Industrial Engineering Chemistry Research*, (55):9865–9872.
- IHS Markit (2016). The changing face of the global methanol industry.
- IMPCA (2021). Methanol reference specifications.
- IPCC (2021). *Climate Change 2021: The Physical Science Basis*. IPCC.
- IRENA (2021). *Innovation Outlook: Renewable Methanol*. International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
- Jadhav, S. G., Vaidya, P. D., Bhanage, B. M., e Joshi, J. B. (2014). Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, (92):2557–2567.
- Kirk-Othmer (2007). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley, 5 edition.
- Kiss, A. A., Pragt, J., Vos, H., Bargeman, G., e de Groot, M. (2016). Novel efficient process for methanol synthesis by co₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, (284):260–269.
- Luyben, W. L. (2011). Compressor heuristics for conceptual process design. *Industrial Engineering Chemistry Research*, (50):13984–13989.
- Methanol Institute (2020). *Methanol Safe Handling Manual*. 5 edition.

- MMSA (2021). Methanol price and supply/demand.
- Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., e Grossmann, G. (2012). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Methanol*. Wiley - VCH Verlag GmbH Co.
- Rodrigues, M. I. e Iemma, A. F. (2014). *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos*. Casa do Pão Editora, 3 edition.
- Stangeland, K., Li, H., e Yu, Z. (2018). Thermodynamic analysis of chemical and phase equilibria in co₂ hydrogenation to methanol, dimethyl ether, and higher alcohols. *Industrial and Chemical Engineering Research*, (57):4081–4094.
- van Bennekom, J. G., Winkelman, J. G., Venderbosch, R. H., Nieland, S. D., e Heeres, H. J. (2012). Modeling and experimental studies on phase and chemical equilibria in high-pressure methanol synthesis. *Industrial Engineering Chemistry Research*, (51):12233–12243.
- Wiesberg, I. L. (2016). Produção de metanol via hidrogenação de co₂ ou bi-reforma de gás de natural: Análise técnica, energética, econômica e ambiental.
- Xin, A., Yizan, Z., Qiang, Z., e Jinfu, W. (2009). Methanol synthesis from co₂ hydrogenation with a cu/zn/al/zr fibrous catalyst. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, (17):88–94.

APÊNDICES

A Planejamento Fatorial de Simulações

Os termos são codificados em 5 divisões, e apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1. Codificação dos termos

Termo Codificado	-2	-1	0	+1	+2
Distância entre o limite inferior e o limite superior do parâmetro	0	25	50	75	100
	Mínimo		Média		Máximo

O planejamento criado a partir do PCCR está descrito na Tabela A.2, e os resultados obtidos na Tabela A.3

Tabela A.2. Planejamento fatorial de simulações

Simulações	Variáveis codificadas				Variáveis reais			
	T	P	R H ₂ /CO ₂	GHSV	T (°C)	P (bar)	R H ₂ /CO ₂	GHSV (m ³ /(kg _{catalisador} h))
1	-1	-1	-1	-1	225	13.25	5.25	25000.075
2	1	-1	-1	-1	275	13.25	5.25	25000.075
3	-1	1	-1	-1	225	37.75	5.25	25000.075
4	1	1	-1	-1	275	37.75	5.25	25000.075
6	-1	-1	1	-1	225	13.25	9.75	25000.075
5	1	-1	1	-1	275	13.25	9.75	25000.075
7	-1	1	1	-1	225	37.75	9.75	25000.075
8	1	1	1	-1	275	37.75	9.75	25000.075
9	-1	-1	-1	1	225	13.25	5.25	75000.025
10	1	-1	-1	1	275	13.25	5.25	75000.025
11	-1	1	-1	1	225	37.75	5.25	75000.025
12	1	1	-1	1	275	37.75	5.25	75000.025
13	-1	-1	1	1	225	13.25	9.75	75000.025
14	1	-1	1	1	275	13.25	9.75	75000.025
15	-1	1	1	1	225	37.75	9.75	75000.025
16	1	1	1	1	275	37.75	9.75	75000.025
17	-2	0	0	0	200	25.5	7.5	50000.05
18	2	0	0	0	300	25.5	7.5	50000.05
19	0	-2	0	0	250	1	7.5	50000.05
20	0	2	0	0	250	50	7.5	50000.05
21	0	0	-2	0	250	25.5	3	50000.05
22	0	0	2	0	250	25.5	12	50000.05
23	0	0	0	-2	250	25.5	7.5	0.1
24	0	0	0	2	250	25.5	7.5	100,000.00
25	0	0	0	0	250	25.5	7.5	50000.05

Tabela A.3. Resultados das simulações do planejamento fatorial

Simulações	Rendimento metanol	CAPEX US\$	OPEX US\$	VPL US\$
1	1.6%	1.28E+08	4.56E+08	-5.1E+08
2	2.1%	1.25E+08	4.24E+08	-5.3E+08
3	3.6%	1.43E+08	4.86E+08	-6.4E+08
4	10.2%	1.43E+08	4.58E+08	-6.1E+08
5	1.5%	2.12E+08	8.07E+08	-8.2E+08
6	2.0%	2.13E+08	7.68E+08	-8.5E+08
7	3.8%	2.08E+08	8.66E+08	-9.8E+08
8	10.1%	2.09E+08	8.18E+08	-9.7E+08
9	0.9%	1.28E+08	4.58E+08	-5.1E+08
10	1.3%	1.30E+08	4.38E+08	-5.4E+08
11	2.1%	1.43E+08	4.88E+08	-6.5E+08
12	6.5%	1.43E+08	4.66E+08	-6.2E+08
13	0.8%	2.12E+08	8.07E+08	-8.2E+08
14	1.2%	2.14E+08	7.92E+08	-8.6E+08
15	2.2%	2.08E+08	8.72E+08	-9.9E+08
16	6.5%	2.10E+08	8.38E+08	-9.8E+08
17	0.8%	1.76E+08	6.72E+08	-7.7E+08
18	4.9%	1.69E+08	5.90E+08	-7.7E+08
19	0.1%	2.39E+07	4.97E+08	-2.1E+09
20	6.0%	1.84E+08	6.78E+08	-8.5E+08
21	3.9%	7.60E+07	2.81E+08	-3.8E+08
22	3.8%	2.64E+08	1.04E+09	-1.2E+09
23	36.6%	1.56E+08	5.05E+08	-5.7E+08
24	2.8%	1.73E+08	6.62E+08	-7.7E+08
25	3.8%	1.73E+08	6.58E+08	-7.6E+08