

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

**ADILSON DE OLIVEIRA LEANDRO JUNIOR**

**SÍNTESE DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DO  
DIÓXIDO DE CARBONO: MODELAGEM E  
OTIMIZAÇÃO NO SIMULADOR DWSIM**

SÃO CARLOS - SP  
2021

ADILSON DE OLIVEIRA LEANDRO JUNIOR

**SÍNTESE DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO:  
MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO NO SIMULADOR DWSIM**

Trabalho de graduação apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientadora: Dra. Alice Medeiros de Lima

São Carlos - SP  
2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Química

**Folha de aprovação.**

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa do Trabalho de Graduação do candidato Adilson de Oliveira Leandro Junior, realizada em 28/06/2021:

---

Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima  
DEQ - UFSCar

---

Prof. Dr. Edson Luiz Silva  
DEQ - UFSCar

---

Profa. Dra. Andreza Aparecida Longati de Oliveira  
FEQ - Unicamp

Dedico este trabalho aos meus pais Lindalva e Adilson.

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço aos professores e funcionários do DEQ/UFSCar pelos anos de crescimento e aprendizagem.

Agradeço especialmente à professora Alice, por todo o suporte, disponibilidade e paciência.

Agradeço aos membros da banca - professores Edson e Andreza, pela receptividade e confiança.

Agradeço aos meus pais, família e amigos, sem os quais nada seria possível.

A todos que direta ou indiretamente tenham contribuído para a minha formação, muito obrigado.

## RESUMO

Como um dos principais causadores do efeito estufa e do aquecimento global, o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) deve ter suas emissões progressivamente controladas ao longo dos anos. Nesse contexto, é interessante que ele seja utilizado como matéria-prima para a obtenção de produtos de interesse comercial, como o metanol. Neste trabalho, foi realizada a simulação de um processo de produção do metanol a partir da hidrogenação do dióxido de carbono utilizando-se como base o simulador DWSIM, software *open-source*, gratuito e multiplataforma. Na simulação, algumas variáveis foram escolhidas para serem otimizadas, a fim de tornar o processo mais competitivo frente à rota tradicional de síntese do metanol e estudar quais parâmetros exercem influência na viabilidade do processo. Os custos de produção da tonelada de metanol produzido via hidrogenação obtidos variaram de U\$ 325 a U\$ 1031 conforme a fonte do hidrogênio. Estrategicamente, a hidrogenação direta do  $\text{CO}_2$  tem potencial para ser utilizada como processo anexo à plantas químicas e industriais que tem o dióxido de carbono como subproduto. Como desafios, estão principalmente os custos de obtenção de hidrogênio, os custos relativamente maiores com energia e a busca por catalisadores eficientes e viáveis.

**Palavras-chave:** Metanol. DWSIM. Simulação.  $\text{CO}_2$  .  $\text{H}_2$ . Otimização.

## ABSTRACT

As one of the main causes of the greenhouse effect and global warming, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) must have its emissions progressively controlled over the years. In this context, it is interesting that it is used as a raw material for obtaining products of commercial interest, such as methanol. In this paper, a simulation of a methanol production process from the hydrogenation of carbon dioxide was performed, using the DWSIM simulator, which is an open-source, free and multiplatform software. In the simulation, some variables were chosen to be optimized in order to make the process more competitive against the traditional methanol synthesis route and to study which parameters influence the process viability. The production costs of the ton of methanol produced via hydrogenation obtained ranged from U\$ 325 to U\$ 1031 depending on the hydrogen source. Strategically, the direct hydrogenation of CO<sub>2</sub> has the potential to be used as an attached process to chemical and industrial plants that have carbon dioxide as a by-product. The main challenges are the costs of obtaining hydrogen, the relatively higher energy costs and the search for efficient and viable catalysts.

**Keywords:** Methanol. DWSIM Simulator. CO<sub>2</sub> . H<sub>2</sub>. Optimization.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Evolução histórica das emissões de CO <sub>2</sub> . . . . .	13
Figura 2 – Evolução da temperatura média global modelada para diferentes alternativas de redução das emissões de CO <sub>2</sub> . . . . .	14
Figura 3 – Estrutura tridimensional da molécula de metanol . . . . .	16
Figura 4 – Diagrama de Hommel para o metanol . . . . .	17
Figura 5 – Distribuição da capacidade instalada de produção de metanol mundial em 2018	17
Figura 6 – Participação no consumo mundial de metanol em 2018 . . . . .	18
Figura 7 – Cadeia do metanol como produto químico industrial . . . . .	19
Figura 8 – Histórico do mercado nacional de metanol . . . . .	20
Figura 9 – Histórico do mercado nacional por setor . . . . .	20
Figura 10 – Consumo percentual regional de metanol para biodiesel em 2018 . . . . .	21
Figura 11 – Processos para a produção de gás de síntese a partir do gás natural . . . . .	23
Figura 12 – Esquema processual para a produção do metanol a partir do gás de síntese .	23
Figura 13 – Estimativa de custos para a produção do MeOH com hidrogênio eletrolítico	25
Figura 14 – Esquema de hidrogenação típico para o CO <sub>2</sub> . . . . .	26
Figura 15 – Fluxograma para a produção de metanol via hidrogenação do CO <sub>2</sub> no DWSIM	28
Figura 16 – Bloco reator de Gibbs no simulador DWSIM. . . . .	32
Figura 17 – Efeito do aumento da pressão na conversão de equilíbrio do CO <sub>2</sub> . . . . .	32
Figura 18 – Efeito do aumento da pressão sobre a produção de MeOH no equilíbrio. . .	33
Figura 19 – Efeito do aumento da temperatura na conversão de equilíbrio do CO <sub>2</sub> . . . .	33
Figura 20 – Efeito do aumento da temperatura sobre a produção de MeOH no equilíbrio.	34
Figura 21 – Efeito da composição da corrente de entrada sobre a produção de MeOH no equilíbrio. . . . .	34
Figura 22 – Bloco Reator PFR no simulador DWSIM . . . . .	35
Figura 23 – Efeito da composição da corrente de entrada sobre a produção de MeOH . .	35
Figura 24 – Efeito da composição da corrente de entrada sobre a produção de MeOH . .	36
Figura 25 – Efeito da pressão e da temperatura sobre a conversão do CO <sub>2</sub> . . . . .	37
Figura 26 – Efeito da pressão e da temperatura sobre a produção de MeOH . . . . .	37
Figura 27 – Valores iniciais e otimizados para hidrogênio proveniente de pirólise . . . .	40
Figura 28 – Valores iniciais e otimizados para hidrogênio proveniente de eletrólise . . .	41
Figura 29 – Fluxograma para a produção de metanol via hidrogenação do CO <sub>2</sub> (Apêndice)	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do metanol . . . . .	16
Tabela 2 – Comparação das rotas de produção do hidrogênio . . . . .	26
Tabela 3 – Valores dos parâmetros utilizados para o catalisador comercial Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e para o reator de leito fixo (PFR) . . . . .	29

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MeOH      Metanol

*U\$* ou *USD*      Dólar norte-americano

CCS      Captura, utilização e armazenamento de carbono

## LISTA DE SÍMBOLOS

$T_{bp}$	Temperatura de ebulição
$T_{mp}$	Temperatura de fusão
$T_{cr}$	Temperatura crítica
$P_{cr}$	Pressão crítica
$\Delta H_f^\circ$	Entalpia de formação
$C_p$	Calor específico
$\dot{m}_M$	Vazão mássica do metanol
$\varphi_{CO_2}$	Fugacidade do dióxido de carbono
$\varphi_{CO}$	Fugacidade do monóxido de carbono
$\varphi_{H_2}$	Fugacidade do hidrogênio
$\varphi_{H_2O}$	Fugacidade da água
$T$	Temperatura
$C_{MeOH}$	Preço de venda do metanol
$C_{H_2}$	Custo de produção do hidrogênio

## SUMÁRIO

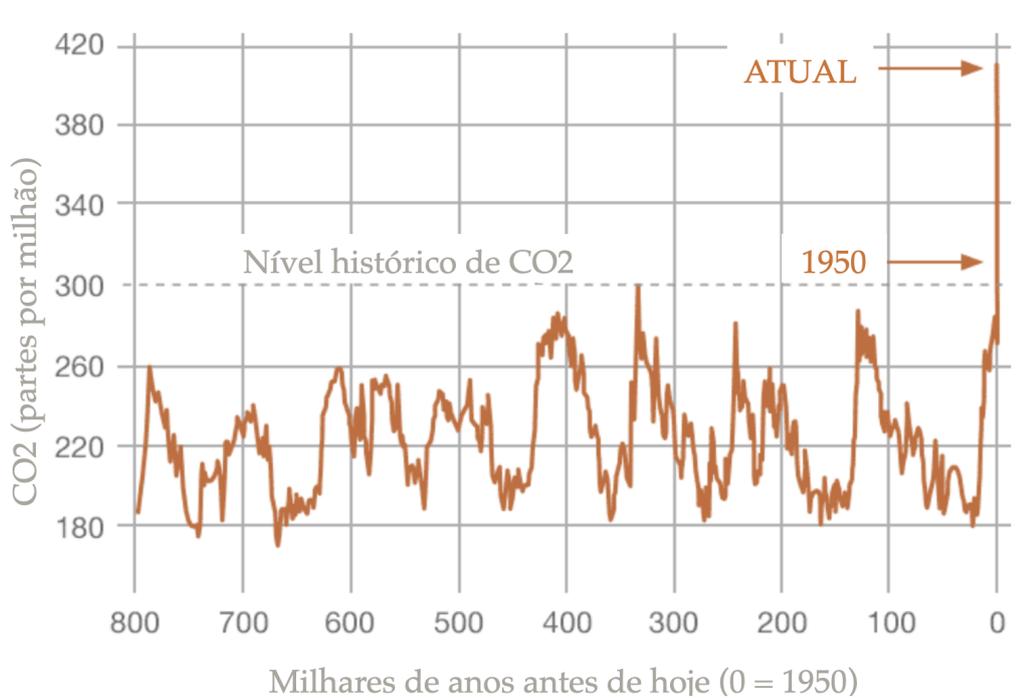
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> . . . . .	<b>16</b>
2.1	O METANOL . . . . .	16
2.2	APLICAÇÕES E MERCADO . . . . .	17
2.3	O METANOL NO MERCADO BRASILEIRO . . . . .	19
2.4	PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE . . . . .	21
2.5	PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA HIDROGENAÇÃO DO CO <sub>2</sub> . . . . .	23
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>27</b>
3.1	FLUXOGRAMA NO DWSIM . . . . .	27
3.2	ESTIMATIVA DA DEMANDA . . . . .	28
3.3	REAÇÕES E CINÉTICA . . . . .	29
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	<b>31</b>
4.1	ANÁLISE TERMODINÂMICA . . . . .	31
4.2	ANÁLISE CINÉTICA . . . . .	34
4.3	MAXIMIZAÇÃO DO RETORNO ECONÔMICO . . . . .	37
4.4	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS . . . . .	41
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>42</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>43</b>
	<b>APÊNDICE A – FLUXOGRAMA DWSIM</b> . . . . .	<b>46</b>
	<b>APÊNDICE B – TABELA DE CORRENTES E PROPRIEDADES</b> . . . . .	<b>47</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa e do aquecimento global, em especial, as emissões do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é uma das grandes prioridades para a humanidade nos próximos anos. Cientistas alertam para as graves consequências climáticas do efeito estufa acelerado artificialmente pela carbonização da economia e também para o pouco tempo disponível para adotar medidas ambiciosas de resolução (IPCC, 2018).

A Figura 1 mostra a evolução histórica das emissões de  $\text{CO}_2$ , na qual destaca-se o rápido crescimento a partir de 1950 acima da média histórica.

**Figura 1 – Evolução histórica das emissões de  $\text{CO}_2$**

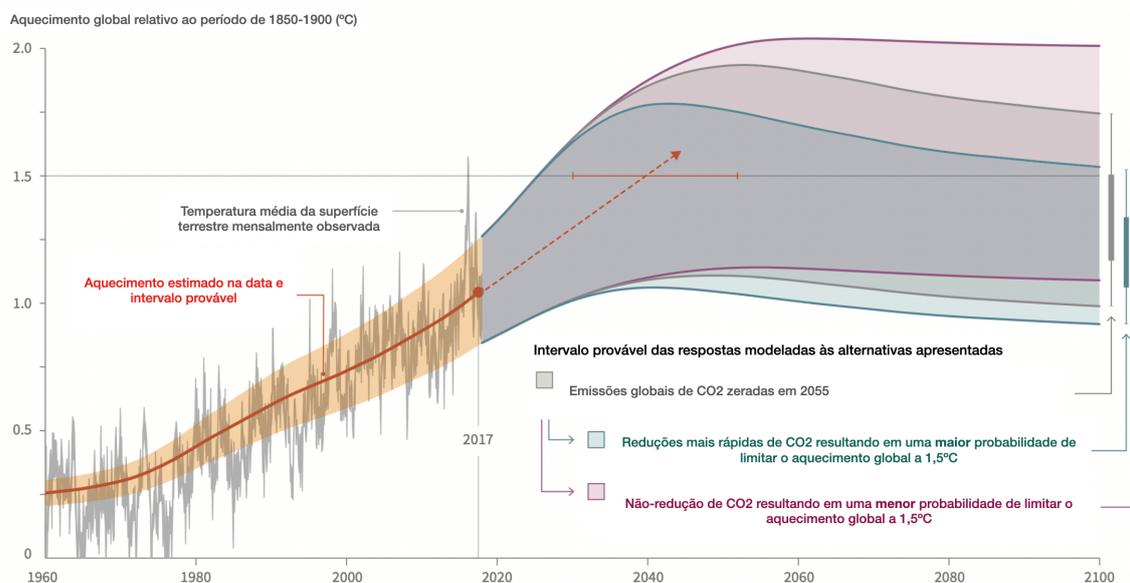


**Fonte: Adaptado do site da NASA (2021)**

Estima-se que as atividades humanas tenham causado aproximadamente  $1^\circ\text{C}$  de aquecimento global acima dos níveis pré-industriais e provavelmente atingirá  $1,5^\circ\text{C}$  entre 2030 e 2052 se continuar a aumentar na taxa atual. Reduzir e manter as emissões antropogênicas globais de  $\text{CO}_2$  líquidas próximas a zero pararia o aquecimento global antropogênico em uma escala de tempo de múltiplas décadas. Em escalas de tempo mais longas, emissões globais negativas líquidas de  $\text{CO}_2$  ainda podem ser necessárias para evitar um aquecimento (IPCC, 2018). Dentro deste cenário, para tentar conter as temperaturas globais, nasceu o Acordo de Paris - assinado em 2005, o acordo entrou em vigor apenas em 2019. O acordo prevê que todos os seus signatários (incluindo o Brasil) terão que fazer esforços significativos pra reduzir as emissões do  $\text{CO}_2$  nos próximos anos.

A Figura 2 mostra a mudança de temperatura média global projetada pelo IPCC modelada para diferentes alternativas de redução da emissão de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 2 – Evolução da temperatura média global modelada para diferentes alternativas de redução das emissões de CO<sub>2</sub>**



**Fonte: Adaptado de IPCC (2018)**

Alternativas que limitem o aquecimento global a 1,5°C exigiriam ainda transições rápidas e de longo alcance em energia, solo, infraestrutura urbana (incluindo transporte e edifícios) e sistemas industriais. Essas transições de sistemas não têm precedentes em termos de escala e implicam em profundas reduções de emissões em todos os setores. Será necessário um amplo portfólio de opções de mitigação e um aumento significativo de investimentos nessas opções. A redução das emissões de CO<sub>2</sub> especificamente pela indústria em vias que limitem o aquecimento global a 1,5°C é projetada para ser cerca de 65-90% mais baixa em 2050 em relação a 2010, em comparação com os 50-80% de redução se considerado um aquecimento global de 2°C. Essas reduções podem ser alcançadas por meio de combinações de tecnologias e práticas novas e existentes, incluindo eletrificação, hidrogênio, matérias-primas de base biológica sustentável, substituição de produtos e captura, utilização e armazenamento de carbono (CCS). Essas opções são tecnicamente comprovadas em várias escalas, mas sua implantação em grande escala pode ser limitada por limitações econômicas, financeiras, de capacidade humana e institucionais, além de serem mais difíceis em instalações industriais de grande escala. Na indústria, as reduções de emissões por energia e eficiência de processo por si só são insuficientes para limitar o aquecimento a 1,5°C (IPCC, 2018).

Neste contexto, a busca por alternativas econômicas que utilizem o CO<sub>2</sub> dentro da indústria química têm despertado interesse crescente. A produção de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> é uma das mais atrativas rotas em estudo nesse sentido, já que ele é um dos quatro químicos de base fundamentais - ao lado de etileno, propileno e amônia - usado para produzir todos os outros produtos químicos. Cerca de dois terços do metanol é utilizado para produzir

outros produtos químicos, tais como formaldeído, ácido acético e plásticos. O uso de metanol para a produção de polietileno e polipropileno em particular cresceu significativamente, indo de quase zero dez anos atrás para 25 Mt em 2019. O metanol restante é usado principalmente como combustível para veículos, navios, caldeiras industriais e cozinhar. O uso do metanol como combustível - por si só, ou na mistura com gasolina, na produção de biodiesel, ou na produção de éter metil terc-butílico (MTBE) e dimetil éter (DME) - também cresceu rapidamente desde meados dos anos 2000 (IRENA, 2021). No Brasil, a maior parte da demanda refere-se à produção de biodiesel, seguida do uso industrial (EPE, 2019).

O metanol renovável pode ser produzido a partir de fontes de energia e matérias-primas renováveis por meio de duas rotas principais: biometanol produzido a partir da biomassa (potenciais matérias-primas incluem: silvicultura e resíduos agrícolas e subprodutos do biogás de esgoto de aterro, resíduos sólidos municipais e licor negro da indústria de celulose e papel) e metanol verde obtido do CO<sub>2</sub> e de hidrogênio verde, ou seja, hidrogênio produzido com fontes renováveis de eletricidade. O metanol de baixa emissão pode desempenhar um papel importante na descarbonização de certos setores onde as opções são atualmente limitadas - particularmente como matéria-prima na indústria química ou como combustível rodoviário ou de transporte marítimo (IRENA, 2021).

Entretanto, a rota do CO<sub>2</sub> hidrogenado em geral ainda não é competitiva frente à tradicional proveniente dos combustíveis fósseis, não sendo portanto utilizada em larga escala. O custo atual de produção do e-metanol (metanol proveniente de hidrogênio eletrolítico) é estimado estar na faixa de US\$ 800-1.600/t, supondo que o CO<sub>2</sub> seja proveniente de resíduos industriais a um custo de US\$ 10-50/t. O custo futuro da produção de hidrogênio verde proveniente da eletrólise depende da combinação de reduções adicionais no custo da geração de energia renovável e ganhos em eficiência e durabilidade. Com diminuições previstas no preço da energia, o custo do e-metanol deve diminuir para faixa de US\$ 250-630/t até 2050, aproximando-se do custo do metanol proveniente de fontes fósseis (IRENA, 2021). É importante portanto que se busque a otimização desse processo a fim de viabilizá-lo para implementações futuras.

São objetivos deste trabalho:

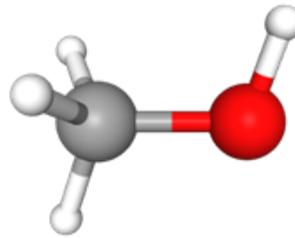
- Analisar a termodinâmica e a cinética das reações envolvidas na rota a fim de identificar os parâmetros que exercem influência na produção de MeOH e na conversão de CO<sub>2</sub>,
- Investigar a viabilidade econômica da rota da hidrogenação do CO<sub>2</sub>,
- Realizar a simulação e a otimização do processo de hidrogenação do CO<sub>2</sub> dentro do simulador DWSIM,
- Comparar os custos de produção obtidos para a produção de MeOH pela rota da hidrogenação com os custos encontrados na literatura.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O metanol

O metanol, também conhecido como álcool metílico, é o mais simples dos álcoois, com fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), é líquido, bastante volátil e altamente inflamável. É também conhecido como álcool da madeira, por ter sido obtido no passado a partir da destilação do material vegetal. Sua estrutura molecular, constituída por um grupo metila unido a uma hidroxila confere à substância estabilidade e uma forte polaridade, o que o torna um excelente solvente. Apesar disso, seu uso nesse sentido é às vezes preterido devido à sua elevada toxicidade aos seres humanos e aos outros seres vivos. A Figura 3 apresenta uma representação da estrutura tridimensional do metanol e algumas das principais propriedades químicas do metanol estão condensadas na Tabela 1.

**Figura 3 – Estrutura tridimensional da molécula de metanol**



Fonte: Pubchem (2020)

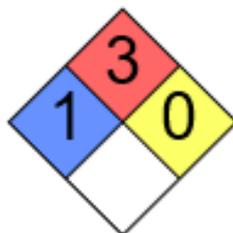
**Tabela 1 – Propriedades do metanol**

Propriedade	Valor	Condições
Massa molar (g/mol)	32,042	
Densidade ( $\text{kg/m}^3$ )	786,68	298,15 K
$T_{\text{bp}}$ (K)	337,8	ambiente
$T_{\text{mp}}$ (K)	175,27	
Viscosidade (mPa.s)	0,5513	298 K, líquido
$T_{\text{cr}}$ (K)	513	
$P_{\text{cr}}$ (MPa)	8,1	
$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	205	273,15 K - 101,3 kPa
$C_p$ (J/mol.K)	42,59	273,15 K - 1 bar, gás

Fonte: Adaptado de ULLMANN (2012)

A estabilidade, a inflamabilidade e a toxicidade do metanol estão representadas em seu diagrama de Hommel, apresentado na Figura 4.

**Figura 4 – Diagrama de Hommel para o metanol**



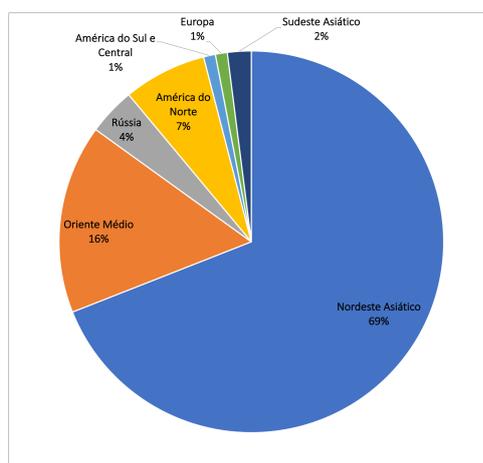
Fonte: Pubchem (2020)

## 2.2 Aplicações e Mercado

A produção mundial de metanol é de aproximadamente 80 milhões de toneladas anuais, tendo aproximadamente uma capacidade instalada total de 128 milhões de toneladas por ano. Os maiores investimentos têm se concentrado no nordeste asiático, sendo a China responsável por 76% das novas adições de capacidade (REFINITIV, 2019).

A Figura 5 exhibe a distribuição da capacidade instalada mundial em 2018, na qual destacam-se a concentração da produção no nordeste asiático e a pouca expressão da América do Sul.

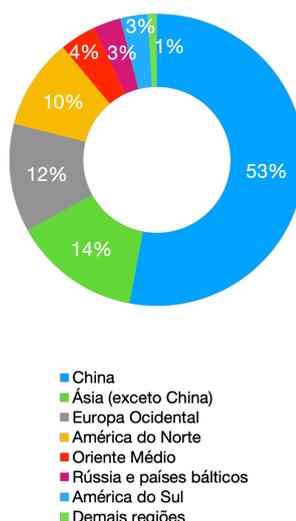
**Figura 5 – Distribuição da capacidade instalada de produção de metanol mundial em 2018**



Fonte: Adaptado de EPE (2019)

A Figura 6 por sua vez mostra a participação no consumo mundial de metanol por região em 2018. A demanda mundial por metanol tem crescido rapidamente nos últimos anos, cerca de 4% ao ano, o que equivale à produção de até 4 milhões de novas toneladas por ano. Com a expansão da demanda chinesa, as importações partiram de 1,5 milhão de toneladas em 2005 para 7,5 milhões de toneladas em 2018 e continuam a crescer à medida que o resto do mundo expande a capacidade de produção (ARGUS, 2019).

**Figura 6 – Participação no consumo mundial de metanol em 2018**



**Fonte: Adaptado de EPE (2019)**

Cerca de 60% da demanda global por metanol deriva dos produtos químicos industriais e é utilizada na fabricação de bens de consumo (METHANOL INSTITUTE, 2018). O produto é um intermediário importante na indústria química, em misturas combustíveis e como solvente.

A Figura 7 apresenta uma série de usos e aplicações para o metanol e seus derivados. Em 2019, 25% da produção mundial foi destinada ao processo MTO (*Methanol to Olefins*), 25% à produção de formaldeído, 14% para o *blending* da gasolina, 11% para a produção de éter metil terc-butílico (MTBE), 8% para a produção de ácido acético, 3% para a produção de biodiesel, 3% para a produção de dimetil-éter (DME), 2% para a produção de metil-metacrilato (MMA), 1% para a produção de metanotiol (metil-mercaptana), 2% para a produção de metilaminas, 2% para a produção de cloreto de metila (clorometano) e 4% para outros produtos.

Cerca de 50% do metanol produzido mundialmente é obtido a partir do gás natural via gás de síntese. Quando se exclui a China da análise, esta participação sobe para 97%, pois o país utiliza carvão como principal fonte carbonácea (METHANOL INSTITUTE, 2019).

**Figura 7 – Cadeia do metanol como produto químico industrial**



**Fonte: Adaptado de EPE (2019)**

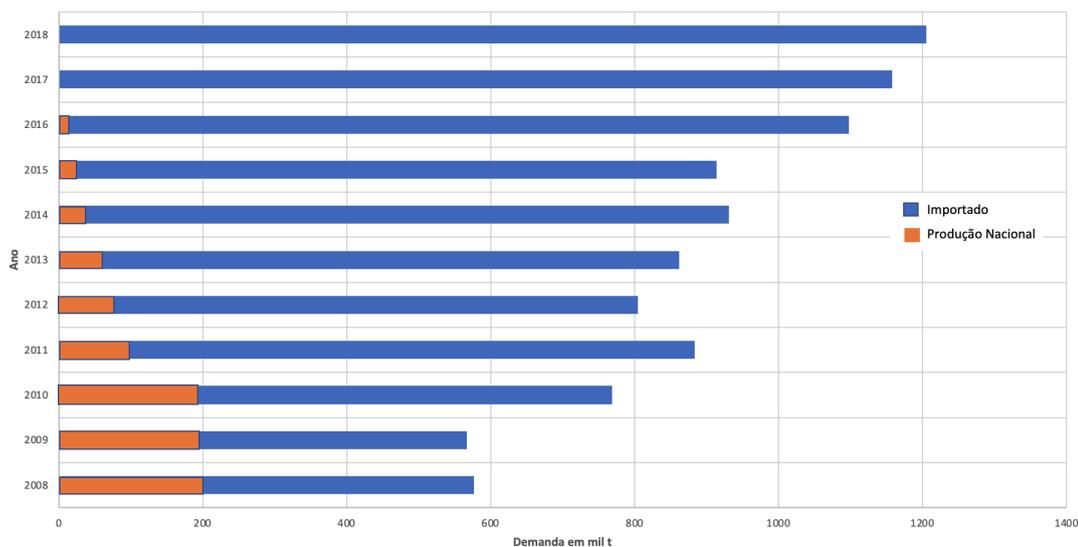
### 2.3 O metanol no mercado brasileiro

Décadas atrás, o mercado de metanol brasileiro apresentava pequena capacidade de produção com as instalações das empresas Copenor (BA), Prosint (RJ) e Petrobras (PR) que eram responsáveis pelo abastecimento de menos de 1/3 do consumo interno de metanol.

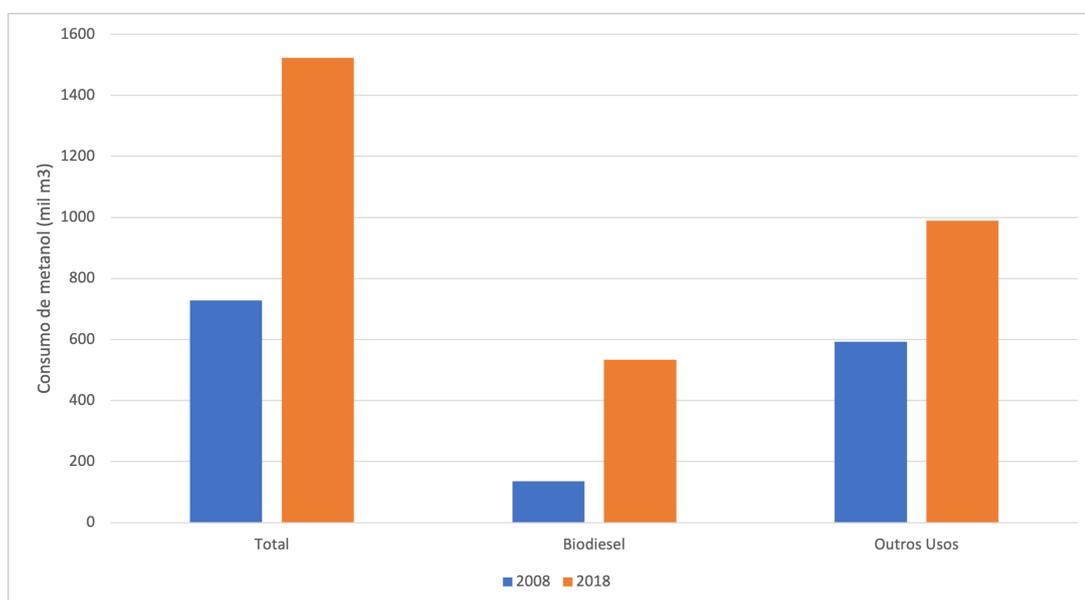
Desde 2016 não há produção nacional de metanol e o produto é totalmente importado. Não há previsão de novos empreendimentos neste segmento devido a dificuldades associadas à disponibilidade e ao preço do gás natural, à competição internacional, assim como ao volume de investimentos requeridos. A mudança desse panorama, no entanto, pode fazer com que a instalação de novos empreendimentos de metanol no Brasil seja viável, uma vez que a demanda por esse produto cresceu nos últimos anos e há perspectivas de manutenção desta tendência para o futuro (EPE, 2019). A Figura 8 ilustra a relação entre demanda, produção e importação nos últimos 10 anos.

No mercado nacional, metanol é comercializado na forma de produto básico, tendo como alvo os mercados consumidores da indústria e as usinas produtoras de biodiesel. A Figura 9 apresenta a evolução do consumo de metanol total e por setor na indústria do país. É possível observar que o consumo para biodiesel expandiu consideravelmente acima dos demais usos entre 2008 e 2018, tanto pela expansão da demanda por óleo diesel no país, quanto pelo percentual obrigatório da mistura do biodiesel ao diesel, que foi aumentando gradativamente ao longo dos anos.

Esse comportamento se deve pela própria expansão da produção de biodiesel no período

**Figura 8 – Histórico do mercado nacional de metanol**

Fonte: Adaptado de EPE (2019)

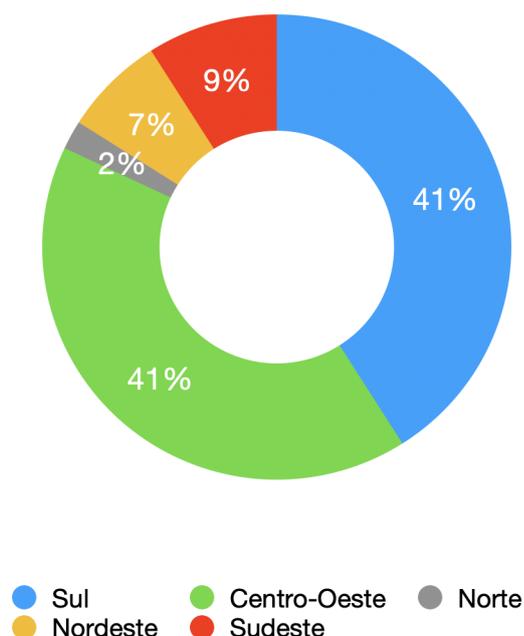
**Figura 9 – Histórico do mercado nacional por setor**

Fonte: Adaptado de EPE (2019)

e também pelo ritmo modesto de crescimento da produção da indústria química nos últimos anos. Tais fatores contribuíram para um aumento expressivo da participação do biodiesel no total da demanda de metanol, que passou de 19% em 2008 para 35% em 2018 (ANP, 2019a e ME, 2019).

O mercado de metanol para produção de biodiesel está concentrado nas regiões Sul e Centro-Oeste, que juntas respondem por mais de 80% do consumo. A importação pelo porto de Paranaguá supre mais de 70% (em volume de metanol) da demanda dessas regiões (ANP, 2019b). A Figura 10 mostra a distribuição por região do consumo de metanol especificamente destinado à produção de biodiesel.

**Figura 10 – Consumo percentual regional de metanol para biodiesel em 2018**



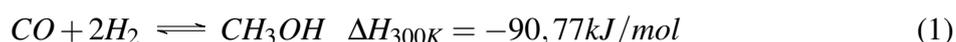
**Fonte: Adaptado de EPE (2019)**

Embora atualmente a produção nacional seja nula, a demanda por metanol vem crescendo a um ritmo considerável durante a última década. Este cenário resultou em grande aumento do volume de importação, que hoje atinge a marca de 1,5 milhões de m<sup>3</sup> por ano, o equivalente a 479 milhões USD (ME, 2019).

Estima-se que cada metro cúbico de biodiesel produzido exige cerca de 115 litros de metanol (EPE, 2019). Dessa forma, considerando apenas a demanda para a produção de biodiesel, se disponível no mercado brasileiro a preço compatível com o mercado internacional, o metanol poderia ter um mercado de cerca de 500 mil m<sup>3</sup> por ano. Com a retomada do crescimento econômico, o potencial desse mercado é ainda maior.

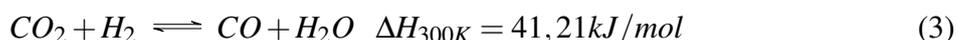
#### **2.4 Produção de metanol a partir do gás de síntese**

A principal rota de produção industrial do metanol é através do gás de síntese, geralmente obtido do gás natural, porém também possível de obtenção através da biomassa. O gás de síntese é em geral composto por uma combinação de monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono. A formação de metanol a partir do gás de síntese contendo monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) pode ser descrita pelas seguintes reações de equilíbrio (ULLMANN, 2012):





Ambas as reações são exotérmicas e acompanhadas por uma diminuição no volume. A formação de metanol é, portanto, termodinamicamente favorecida pelo aumento da pressão e pela diminuição da temperatura. Além das duas reações formadoras de metanol, a reação endotérmica entre dióxido de carbono e hidrogênio também deve ser levada em conta (ULLMANN, 2012):



Em altas temperaturas, as reações de formação metanol são desfavorecidas e a reação 2.3 é dominante.

Inicialmente, o processo industrial de síntese do metanol a partir do gás de síntese utilizava pressões moderadas a altas. Hoje, entretanto, são empregados catalisadores à base de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, viabilizando assim a utilização de pressões mais baixas a moderadas e a produção de metanol com elevada seletividade. O processo à baixa pressão tem menores custos de investimento e produção, maior confiabilidade operacional e maior flexibilidade na escolha do tamanho da planta (ULLMANN, 2012). A produção de metanol industrial pela rota tradicional pode ser subdividida em três etapas principais: Produção do gás de síntese, síntese do metanol e processamento do metanol bruto produzido. O gás de síntese pode ser produzido a partir de várias fontes carbonáceas, com a escolha dessas fontes dependendo de aspectos econômicos e ambientais. A fonte mais utilizada para a produção em larga escala atualmente é o gás natural. O gás natural pode ser convertido em gás de síntese via craqueamento térmico a vapor ou por oxidação parcial. Ambos os processos estão representados na Figura 10. A produção do metanol a partir do gás de síntese está esquematizada no fluxograma da Figura 11.

O gás de síntese produzido é comprimido até cerca de 5-10 MPa em um compressor (f). Ele é então misturado com o gás reciclado que não reagiu, sendo em seguida encaminhado para um trocador de calor (b) no qual ocorre integração energética com o gás quente que sai do reator. A formação do metanol ocorre no reator (a) a cerca de 200-300 °C. A mistura de gás que sai do reator é resfriada ao passar pelo trocador de calor (b). O metanol bruto é separado da fase do gás em um separador (d); o gás do separador é então reciclado e parte do gás é expurgado para reduzir a concentração de impurezas.



desafio desta tecnologia é a produção de hidrogênio renovável de várias fontes de energia, bem como a produção economicamente viável de CO<sub>2</sub> limpo a partir de fluxos de gás residuais (ULLMANN, 2012).

Economicamente, embora a rota da hidrogenação já seja relativamente bem conhecida, ela ainda não amadureceu a ponto de ser competitiva na prática. O custo do hidrogênio não-proveniente de fontes carbonáceas ainda é maior do que o proveniente do gás natural (ver Tabela 2). Este cenário está mudando rapidamente, entretanto. Grande parte do mundo desenvolvido está fazendo a transição para uma economia baseada em hidrogênio limpo, como parte dos esforços de descarbonização que se fazem necessários nesta e nas próximas décadas. O que se observa é que as rotas de produção renováveis do hidrogênio estão progressivamente se tornando mais competitivas, tanto por melhorias tecnológicas quanto pela redução do custo da energia para eletrólise por exemplo, além de incentivos ambientais de descarbonização. O custo do hidrogênio verde eletrolítico foi de 4-8 U\$/kg H<sub>2</sub> entre 2015 e 2018 e deve se reduzir para a faixa de 2,5-5,0 em 2030 (IRENA, 2020b).

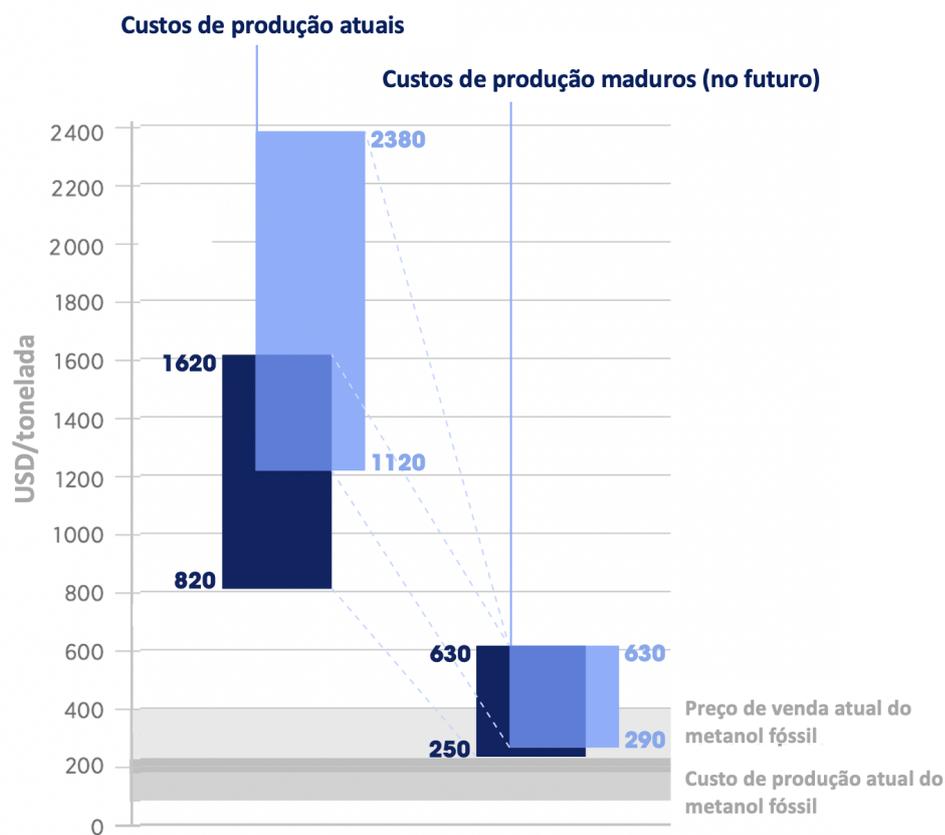
A Tabela 2 apresenta várias das rotas possíveis para a produção de hidrogênio e seus respectivos custos médios por kg produzido. Por sua vez, o metanol tem tido um histórico de valorização de preços nos últimos anos e o produto de origem ambientalmente sustentável tende a ganhar destaque num futuro próximo (EPE, 2019).

Estima-se que a produção atual de e-metanol com base em hidrogênio e CO<sub>2</sub> custe cerca de U\$ 800-1.600/t (e possivelmente maior se o CO<sub>2</sub> for obtido apenas por captura direta do ar). O custo do e-metanol depende em grande parte do custo do hidrogênio e do CO<sub>2</sub>. O custo do CO<sub>2</sub> dependerá da fonte de onde é capturado (biogênico, captura direta do ar, rejeito industrial, etc.). O custo do hidrogênio está fortemente correlacionado com o custo da eletricidade usada para produzir o hidrogênio e a taxa de utilização das unidades eletrolisadoras e o custo do eletrolisador (IRENA, 2021). O custo de produção do metanol atual e a redução projetada para 2050 (sem levar em consideração créditos de carbono) estão representados na Figura 13.

Do ponto de vista de desenho processual, uma desvantagem da rota da hidrogenação em relação a rota tradicional a partir do gás de síntese é a impossibilidade de comprimir CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> conjuntamente, já que isso pode levar à condensação e causar problemas com o catalisador. A necessidade de duas séries de compressores distintas acaba elevando os gastos com compressão (C. F. MACHADO et al., 2014).

A Figura 14 apresenta um fluxograma típico dos processos teóricos desenvolvidos para a hidrogenação: CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> são alimentados e comprimidos separadamente (no fluxograma apresentado, o CO<sub>2</sub> é admitido já entrar comprimido no sistema e por isso não passa por um compressor próprio), em seguida são alimentados juntos em um reator de leito fixo, a mistura reagente é destinada a um tambor flash para separar os gases voláteis da mistura líquida formada principalmente por água e metanol, esses gases são em sua maior parte reciclados devido à baixa conversão no reator e uma pequena parcela é destinada à purga. A mistura líquida segue para um

**Figura 13 – Estimativa de custos para a produção do MeOH com hidrogênio eletrolítico**



Fonte: Adaptado de IRENA (2021)

novo tambor de separação para retirar gases residuais sendo então enviada para uma coluna de destilação na qual é obtido o produto final pelo topo.

O processo via hidrogenação do CO<sub>2</sub> geralmente usa os mesmos catalisadores do processo tradicional, a base de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em que Cu é a fase ativa, ZnO é o promotor essencial para melhorar a atividade do catalisador e Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é utilizado como suporte (KULD et al., 2016). No entanto, esses catalisadores são menos eficazes na síntese de metanol quando a alimentação é rica em CO<sub>2</sub>, com a conversão do CO<sub>2</sub> permanecendo baixa (< 20%) devido às dificuldades na ativação da molécula de CO<sub>2</sub> (DUTTA et al., 2012). A maior produção de água formada durante a síntese de CO<sub>2</sub> também é uma questão que deve ser tratada porque o excesso de água pode acelerar a cristalização de partículas de Cu e ZnO nos catalisadores, resultando em rápida sinterização e desativação, juntamente com a formação de outros subprodutos indesejados, como álcoois superiores ou hidrocarbonetos (GUIL-LÓPEZ et al., 2019).

Inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas na área na busca por catalisadores mais eficientes, concentrando-se principalmente na otimização dos catalisadores convencionais embora também existam pesquisas na área de catálise homogênea. Em relação aos catalisadores à base de Cu-ZnO, busca-se ampliar o tamanho da área disponível para síntese (Cu) onde ocorre a adsorção do CO<sub>2</sub> e adicionar novos promotores tais como metais nobres ou fluoretos - A adição de metais nobres como Pt, Rh, Au ou Pd aumenta a atividade dos catalisadores de Cu durante

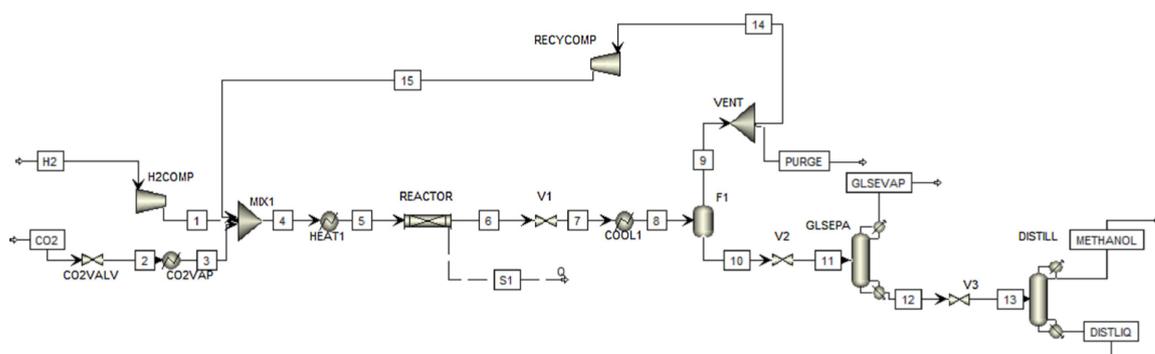
a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  e os fluoretos diminuem a acidez da alumina (GUIL-LÓPEZ et al., 2019). Considera-se ainda substituir a alumina completamente por um outro material de suporte, notadamente o óxido de zircônio  $\text{ZrO}_2$  (LARMIER et al., 2017).

**Tabela 2 – Comparação das rotas de produção do hidrogênio**

Rota	Custo de produção do hidrogênio (U\$/kg)
Fotoeletrólise	10,36
Termólise Solar	7,98 a 8,4
Eletrólise com Renováveis (Eol e PV)	3,0 a 7,5
Eletrólise com Energia Eólica	5,89 a 6,03
Eletrólise com Energia PV	5,78 a 23,27
Eletrólise Solar Térmica	5,1 a 10,49
Eletrólise nuclear	4,15
Fotofermentação	2,83
Fermentação Escura	2,57
Reforma a Vapor do Metano com CCS	1,5 a 2,9
Termólise Nuclear	2,17 a 2,63
Biofotólise Direta	2,13
Reforma a Vapor do Metano sem CCS	0,9 a 3,2
Gaseificação de Biomassa	1,77 a 2,05
Combustão do Carvão com CCS	1,63
Pirólise do Metano	1,59
Reforma Autotérmica do GN com CCS	1,48
Biofotólise Indireta	1,42
Gaseificação de Carvão sem CCS	1,2 a 2,2
Pirólise de Biomassa	1,25 a 2,2

Fonte: Elaborado a partir de KAYFECI, KEÇEBAŞ e BAYAT (2019); IEA (2020a) e Lee (2016)

**Figura 14 – Esquema de hidrogenação típico para o  $\text{CO}_2$**



Fonte: Nguyen, T. B. H., e Zondervan, E. (2019)

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 Fluxograma no DWSIM

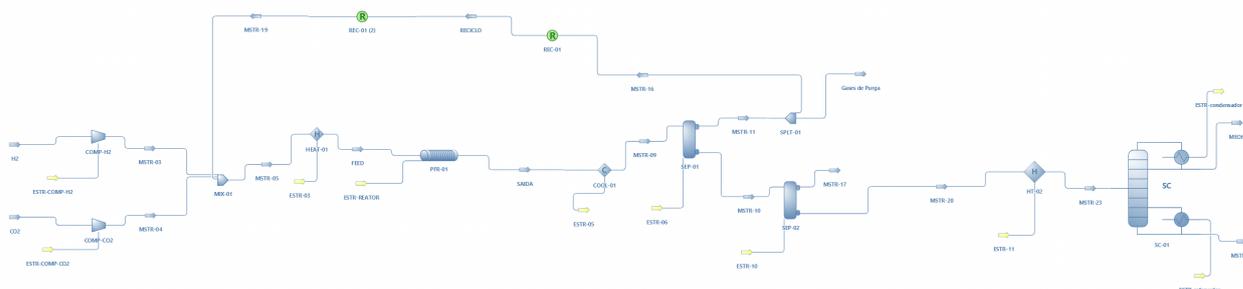
Para a realização da simulação do processo de hidrogenação do metanol, utilizou-se como base o fluxograma de Nguyen, T. B. H., e Zondervan, E. (2019) apresentado na Figura 14. Este fluxograma foi reproduzido com algumas simplificações e alterações no simulador DWSIM. As alterações foram: a corrente de CO<sub>2</sub> é comprimida no próprio processo ao invés de entrar previamente comprimida no sistema, foram retiradas todas as válvulas pra facilitar a convergência durante a otimização (realizou-se a simulação das alterações de pressão diretamente nos blocos dos tambores flash, por simplificação) e por fim foi desconsiderado o compressor da corrente de reciclo (considerou-se que a corrente sai com a pressão de separação do primeiro tambor flash). A Figura 15 mostra o fluxograma do processo com as alterações citadas estruturado no simulador DWSIM. O mesmo fluxograma está disponível em tamanho ampliado no Apêndice A. No Apêndice B, é possível encontrar a relação de blocos, correntes e suas propriedades.

O DWSIM é um simulador de processos químicos modular-sequencial intuitivo e de fácil uso, além de ser gratuito, *open-source* e multiplataforma, funcionando em Windows, macOS e GNU/Linux. Além da simulação, a otimização do processo também foi feita no mesmo software.

No processo otimizado, hidrogênio e dióxido de carbono são comprimidos separadamente (a fim de evitar condensação) até 50 bar e enviados para um misturador; a mistura resultante é aquecida até cerca de 232°C, que é a temperatura na qual o reator operará isotermicamente (via refrigeração para retirada do calor produzido). A mistura que sai do reator é destinada a um tambor flash a 50 bar e cerca de 46°C, no qual são separados os gases voláteis formados principalmente por gás carbônico e hidrogênio da mistura líquida formada principalmente por água e metanol; uma pequena parcela dos gases voláteis é destinada à purga (1%), o restante é reciclado. A mistura líquida segue para um novo tambor de separação a cerca de 1,4 bar e 35°C para retirar gases residuais sendo então enviada para a coluna de destilação na qual é obtido o produto final pelo topo. Antes de entrar na coluna, passa por um trocador de calor para ajuste de temperatura até 25°C. Na coluna de destilação, foi estabelecido o metanol como componente-chave leve e a água como componente-chave pesado e utilizou-se uma taxa de refluxo igual a 1,5 vezes a mínima.

Para os modelos termodinâmicos, utilizou-se na simulação a equação de estado de Peng-Robinson em todo o fluxograma, exceto na coluna de destilação, na qual utilizaram-se as equações de Wilson, visto que na coluna interagem principalmente duas substâncias polares (água e metanol) com presença de fases líquida e gasosa à baixa pressão, seguindo recomendação de E.C. Carlson (1996). A equação de estado de Peng-Robinson é eficiente na modelagem termodinâmica do sistema, já que temos grande parte do processo em fase gasosa e com pressões moderadas a altas.

**Figura 15 – Fluxograma para a produção de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> no DWSIM**



Fonte: Adaptado de Nguyen, T. B. H., e Zondervan, E. (2019)

### 3.2 Estimativa da demanda

Para realizar a simulação, foi também estimada a quantidade de metanol demandada no mercado interno brasileiro em 2020 com base nos gráficos anuais apresentados na Figura 8 da seção 2.3. Observando-se a tendência de crescimento e utilizando-se interpolação linear, temos que a demanda em 2020 pode ser calculada como:

$$\frac{(D - 1206)}{2} = \frac{(1206 - 1158)}{1} \Rightarrow D = 1302 \text{ mil t/ano} \quad (4)$$

Segundo ULLMANN (2012), uma planta de grandes proporções pode atingir a marca de produção de 5000 t/dia, o equivalente a aproximadamente 1800 mil t/ano. Assim, é factível que uma única planta seja capaz de suprir toda a demanda interna, obtendo-se assim os maiores ganhos de escala possíveis. Entretanto, devido as dimensões continentais do país e a natureza do consumo nacional, predominantemente destinado à produção de biodiesel, é mais interessante que o país tenha plantas pequenas e distribuídas ao longo de seu território, reduzindo assim custos logísticos. Segundo PIRES DE LIMA (2009), as plantas produtoras de metanol podem assim ser classificadas no mundo:

- Megaplantas: Produção anual acima de 1500 mil t/ano
- Plantas Grandes: Produção anual entre 500 mil e 1500 mil t/ano
- Plantas pequenas: Até 500 mil t/ano

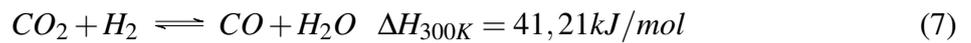
Para esta simulação, será considerada uma planta pequena típica com capacidade de produção de 100 mil t/ano de metanol. Supondo que a planta opere 24h por dia durante 360 dias por ano, temos que a vazão mássica de metanol produzido pela planta pode ser calculada como:

$$\dot{m}_M = \frac{100 \cdot 10^6}{360 \cdot 24} = 11.574,07 \text{ Kg/h} \quad (5)$$

Assim, devemos encontrar na simulação as condições necessárias para que tenhamos no fluxograma essa vazão mássica de saída.

### 3.3 Reações e cinética

Para a realização da simulação, foram consideradas apenas as duas reações do modelo de Froment que envolvem o dióxido de carbono (síntese de metanol e RWGS, respectivamente):



Para a cinética, foram utilizadas as reações de Vanden Bussche e Froment (Vanden Bussche et al., 1996), utilizando a formulação de Langmuir e Hinshelwood para catálise heterogênea. O modelo de Vanden Bussche e Froment utiliza o  $CO_2$  como única fonte de carbono para o metanol, desconsiderando-se a contribuição do CO. As expressões cinéticas para as reações de síntese de metanol e RWGS são dadas pelas equações a seguir:

$$r_1 = \frac{1,07e^{\frac{40.000}{8,314T}} \varphi_{CO_2} \varphi_{H_2} \left( 1 - \frac{1}{10^{-10,592 + \frac{3066}{T}}} \frac{\varphi_{MeOH} \varphi_{H_2O}}{\varphi_{CO_2} \varphi_{H_2}^3} \right)}{\left[ \left( 1 + 3.453,38 \frac{\varphi_{H_2O}}{\varphi_{H_2}} + 0,499e^{\frac{17,197}{8,314T}} \right) \varphi_{H_2}^{0,5} + 6,62 \times 10^{-11} \varphi_{H_2} e^{\frac{124,119}{8,314T}} \right]^3} \quad (8)$$

$$r_2 = \frac{1,22 \times 10^{10} e^{\frac{-98,084}{8,314T}} \varphi_{CO_2} \left( 1 - \frac{1}{10^{-\frac{2073}{T} + 2,029}} \right) \frac{\varphi_{H_2O} \varphi_{CO}}{\varphi_{H_2} \varphi_{CO_2}}}{\left( 1 + 3454,38 \frac{\varphi_{H_2O}}{\varphi_{H_2}} + 0,499e^{\frac{17,197}{8,314T}} \varphi_{H_2}^{0,5} + 6,62 \times 10^{-11} e^{\frac{124,119}{8,314T}} \varphi_{H_2O} \right)} \quad (9)$$

**Tabela 3 – Valores dos parâmetros utilizados para o catalisador comercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e para o reator de leito fixo (PFR)**

Propriedade	Valor
Densidade do catalisador	1775 kg/m <sup>3</sup>
Diâmetro médio da partícula	0,42 mm
Fração de vazio no catalisador	0,39
Comprimento do tubo	5 m
Volume total do reator	96 m <sup>3</sup>

Fonte: Bussche e Froment (1996) e outros

Ambas as expressões cinéticas utilizam o  $\text{CO}_2$  como base de cálculo e foram derivadas utilizando-se o catalisador comercial  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ . Nas expressões cinéticas,  $\varphi_{\text{CO}_2}$  representa a fugacidade do  $\text{CO}_2$ ,  $\varphi_{\text{CO}}$  representa a fugacidade do  $\text{CO}$ ,  $\varphi_{\text{H}_2}$  representa a fugacidade do  $\text{H}_2$ ,  $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$  representa a fugacidade da água,  $\varphi_{\text{MeOH}}$  representa a fugacidade do  $\text{MeOH}$  e  $T$  representa a temperatura de reação.

A Tabela 3 apresenta os parâmetros utilizados para o bloco do reator nas simulações e para algumas propriedades do catalisador também especificadas nesse bloco.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Termodinâmica

O sistema reacional formado por dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e metanol é constituído por reações reversíveis, tendo portanto uma conversão máxima de equilíbrio para cada condição de pressão e temperatura. A conversão do  $\text{CO}_2$  tende a ser baixa, já que este é um composto bastante estável.

Visto que a reação de síntese do metanol é altamente exotérmica e reduz o número de moles, ela é termodinamicamente favorecida por altas pressões e baixas temperaturas, de acordo com o princípio de Le Chatelier. Entretanto, temperaturas ao menos moderadas acabam sendo necessárias para garantir a atividade do catalisador e também assegurar a reatividade do dióxido de carbono.

O aumento da temperatura reacional acaba reduzindo a seletividade para o metanol, com o favorecimento da produção de monóxido de carbono e água pela reação RWGS; e mesmo álcoois mais pesados e outros hidrocarbonetos através de reações secundárias. Existe portanto forte interesse na pesquisa por novos catalisadores que ajudem a aumentar a seletividade para o metanol e/ou permitam o uso de temperaturas e pressões mais baixas.

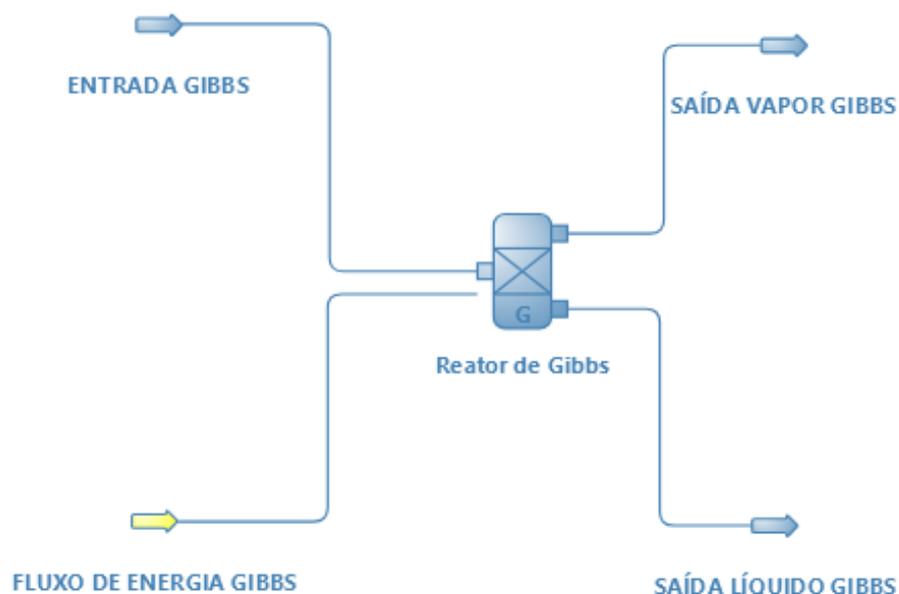
A fim de analisar o efeito dessas variáveis sobre a conversão de dióxido de carbono e sobre a produção de metanol no equilíbrio, foi feita uma análise de sensibilidade no DWSIM para essas variáveis utilizando-se um reator de Gibbs, um dos blocos disponíveis no simulador.

O reator de Gibbs estima as condições de equilíbrio com base na minimização da energia livre de Gibbs entre os compostos de uma lista pré-determinada, não requerendo, portanto o fornecimento de nenhuma reação. Na análise, o reator termodinâmico foi considerado isotérmico e isobárico, a fim de fornecer uma visualização mais simples do efeito da temperatura e da pressão sobre o sistema em equilíbrio. A Figura 16 mostra a estrutura montada com o bloco no simulador.

Para analisar o efeito da pressão, foi considerado uma temperatura fixa de  $240^\circ\text{C}$ . O resultado da variação da pressão sobre a conversão de equilíbrio do dióxido de carbono pode ser visto na Figura 17. Pelo gráfico, podemos observar que, de fato, o aumento da pressão favorece a conversão do dióxido de carbono, em um ritmo aproximadamente linear. O aumento da pressão também favorece a produção do metanol, conforme visto na Figura 18.

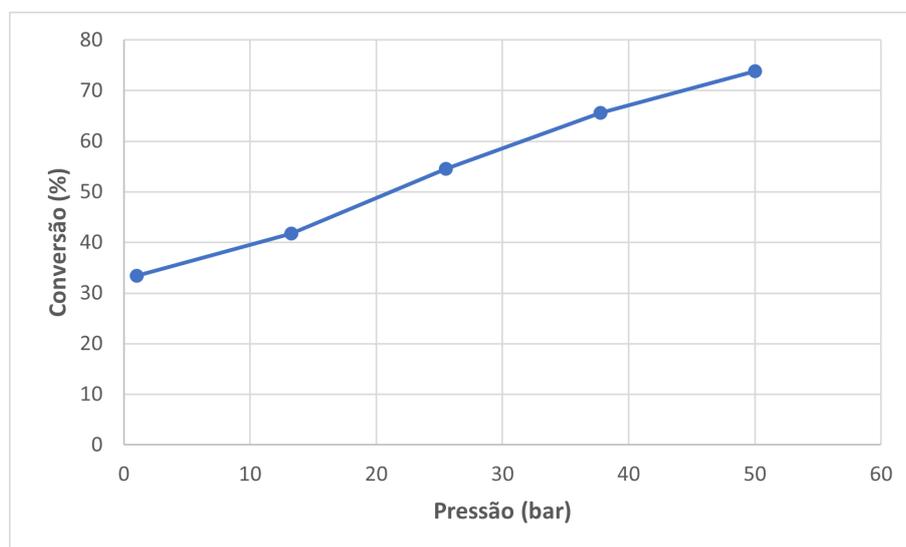
Para analisar o efeito da temperatura, a pressão foi suposta constante a 50 bar. O efeito da variação da temperatura sobre a conversão de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  e sobre a produção de metanol pode ser visualizado nas Figuras 19 e 20, respectivamente. Interessantemente, conforme vemos na Figura 19, a conversão de equilíbrio do  $\text{CO}_2$  decresce inicialmente até atingir um mínimo por volta dos  $305^\circ\text{C}$ , voltando a crescer em seguida. Esse comportamento se deve ao caráter duplo do sistema reacional: A reação de síntese de metanol é exotérmica e domina a conversão

**Figura 16 – Bloco reator de Gibbs no simulador DWSIM.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

**Figura 17 – Efeito do aumento da pressão na conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub>.**



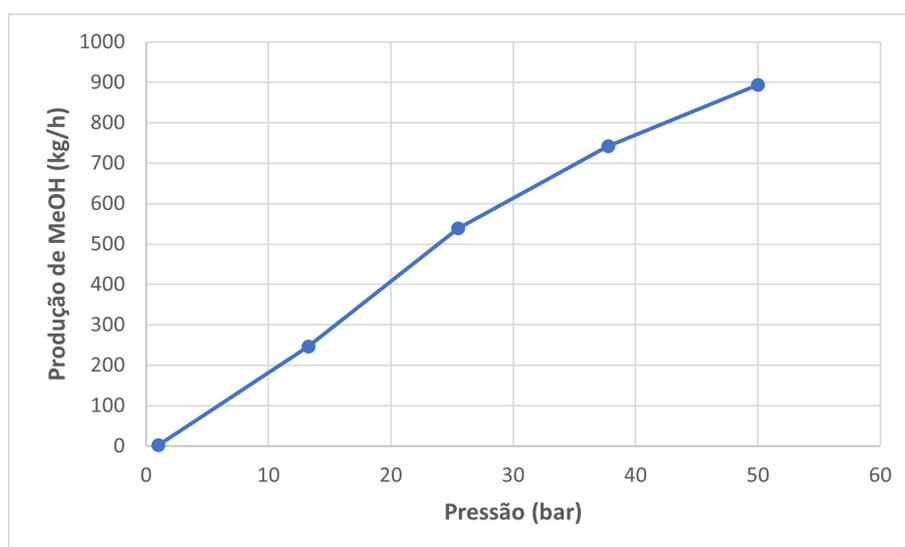
**Fonte: Acervo pessoal.**

do dióxido de carbono na faixa inferior de temperatura. Já a reação RWGS é endotérmica e domina a conversão do CO<sub>2</sub> na faixa superior. Com a mudança de reação dominante, a curva de conversão, inicialmente descendente, torna-se ascendente.

A mesma explicação se aplica ao gráfico da Figura 20: o aumento da temperatura sempre acarreta na diminuição da produção de MeOH de equilíbrio, já que a reação responsável pela sua síntese é exotérmica.

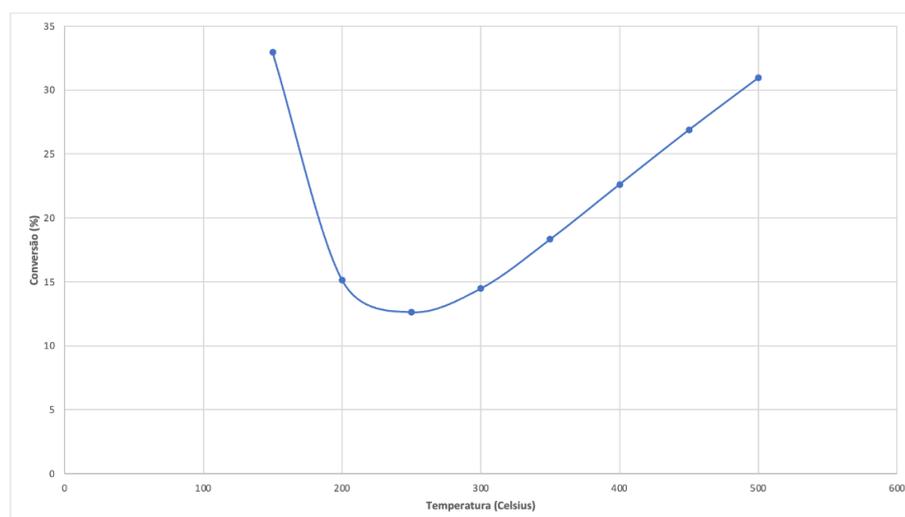
Em relação à composição de alimentação, o princípio de Le Chatelier prevê que um

**Figura 18 – Efeito do aumento da pressão sobre a produção de MeOH no equilíbrio.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

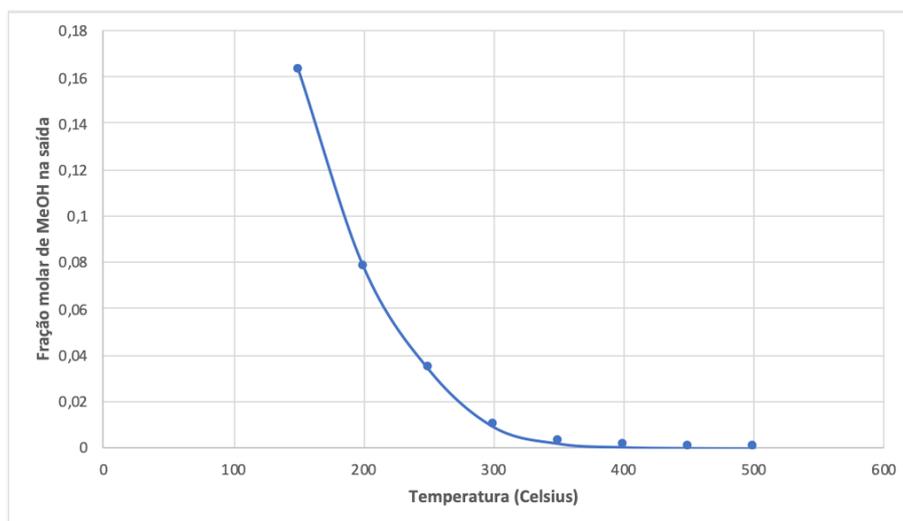
**Figura 19 – Efeito do aumento da temperatura na conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub>.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

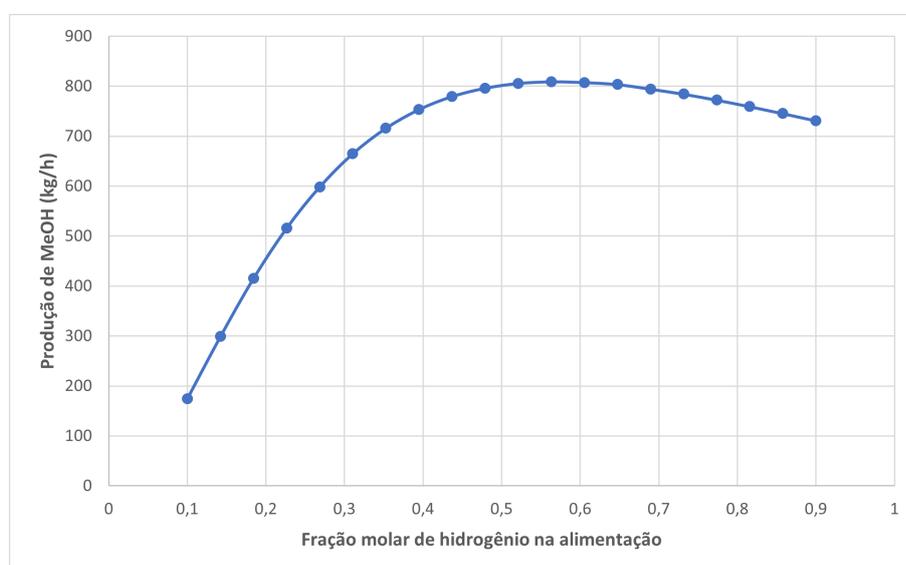
excesso de hidrogênio favoreça termodinamicamente a produção de metanol, deslocando o equilíbrio para a direita. Entretanto, o aumento do hidrogênio também favorece a conversão do CO<sub>2</sub> em CO e água pela reação RWGS. Assim um ponto ótimo é esperado. A Figura 21 mostra o resultado obtido para a análise de sensibilidade da variação da composição de entrada no reator sobre a produção de metanol a 240 °C e 50 bar. Conforme se observa, o aumento da fração mássica do H<sub>2</sub> eleva a produção no equilíbrio até uma fração molar de H<sub>2</sub> de cerca de 0,78. Após esse valor, a produção no equilíbrio tende a diminuir.

**Figura 20 – Efeito do aumento da temperatura sobre a produção de MeOH no equilíbrio.**



**Fonte: Acervo pessoal.**

**Figura 21 – Efeito da composição da corrente de entrada sobre a produção de MeOH no equilíbrio.**



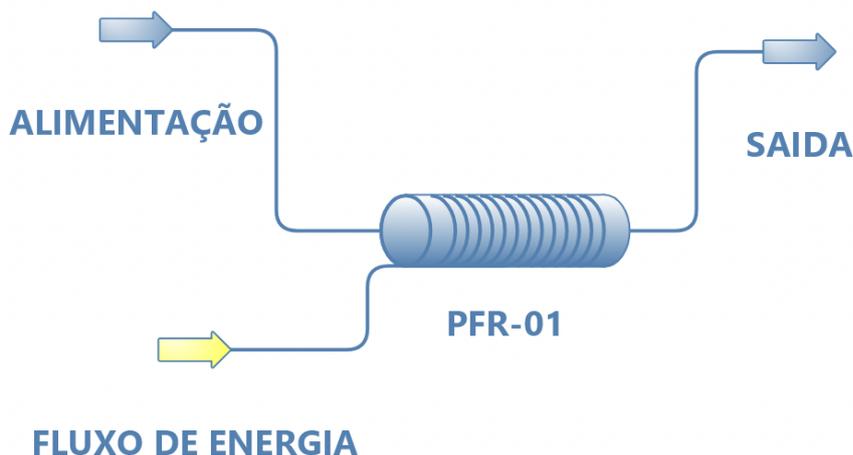
**Fonte: Acervo pessoal.**

## 4.2 Análise Cinética

Para a análise da cinética utilizou-se o modelo de reator tubular de leito fixo do DWSIM (PFR), parametrizado com as reações e com as taxas cinéticas expressas nas equações 1 a 3, bem como com os parâmetros da Tabela 3. A estrutura montada com o bloco no simulador está apresentada na Figura 22.

Para a corrente de alimentação, considerou-se um valor de 40.000 kg/h, com a presença apenas de gás carbônico e hidrogênio, variando-se o valor da fração molar de  $H_2$  na mistura binária e mantendo-se constante a temperatura de operação do reator em 240°C. A pressão da corrente de alimentação foi fixada em 50 bar, e a queda de pressão no reator foi estimada pela equação de Ergun. Os efeitos da variação da composição da alimentação sobre a conversão do

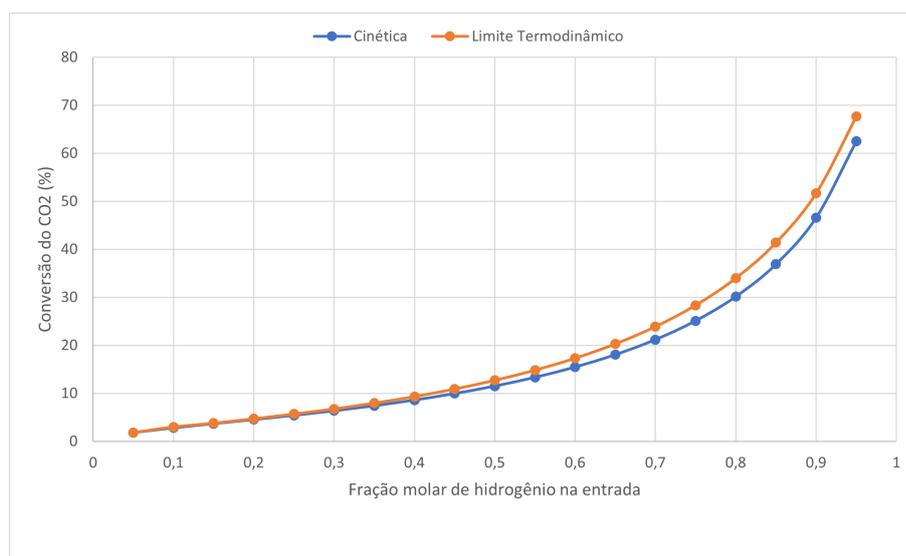
**Figura 22 – Bloco Reator PFR no simulador DWSIM**



**Fonte: Acervo pessoal.**

$\text{CO}_2$  e sobre a produção de MeOH estão representados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. As Figuras 23 e 24 mostram ainda as curvas obtidas da análise termodinâmica via reator de Gibbs para efeito de comparação.

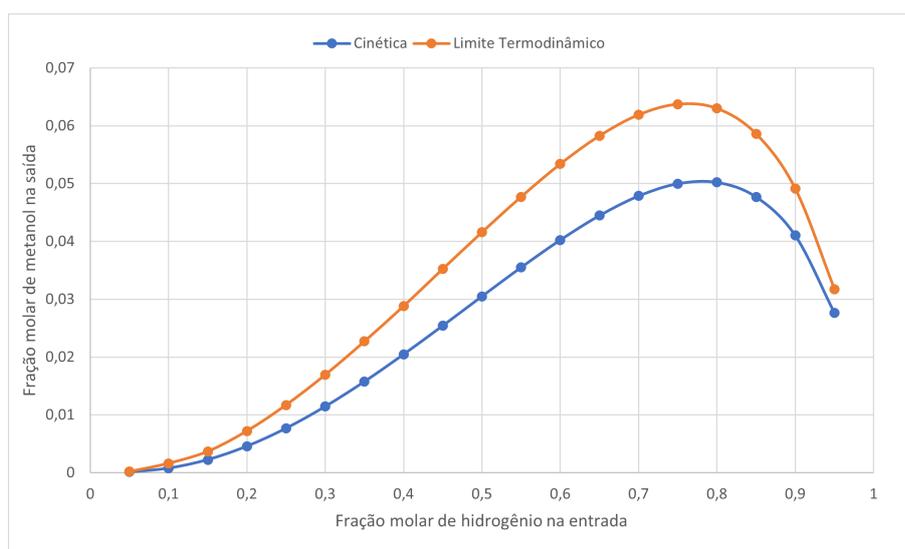
**Figura 23 – Efeito da composição da corrente de entrada sobre a produção de MeOH**



**Fonte: Acervo pessoal.**

Conforme indicado em ambas as Figuras 23 e 24, as curvas calculadas através da cinética se aproximam das formas das curvas termodinâmicas, mas situando-se sempre abaixo destas, já que o sistema tende ao equilíbrio como um limite. Percebe-se ainda que utilizando-se o volume do reator especificado na Tabela 3, correspondente a um tempo espacial de aproximadamente 0,1h, chega-se à uma conversão do  $\text{CO}_2$  bem próxima à conversão de equilíbrio.

Existe uma quantidade ótima de hidrogênio na alimentação que maximiza a produção de metanol, conforme vemos na Figura 24. Especificamente a  $240^\circ\text{C}$  e 50 bar, essa quantidade é

**Figura 24 – Efeito da composição da corrente de entrada sobre a produção de MeOH**

**Fonte: Acervo pessoal.**

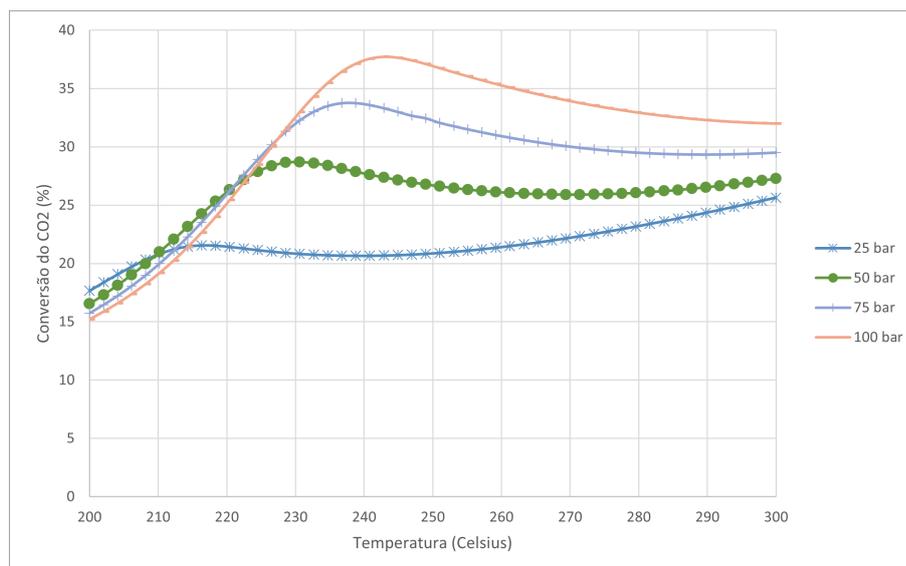
expressa por um valor de fração molar de aproximadamente 0,777, ou seja, uma proporção de aproximadamente 3,5:1 em base molar.

Observa-se que o aumento contínuo da fração de hidrogênio na alimentação sempre eleva a conversão do dióxido de carbono, mas apenas até certo ponto eleva também a produção de metanol, indicando uma queda na seletividade para este composto após o ponto ótimo.

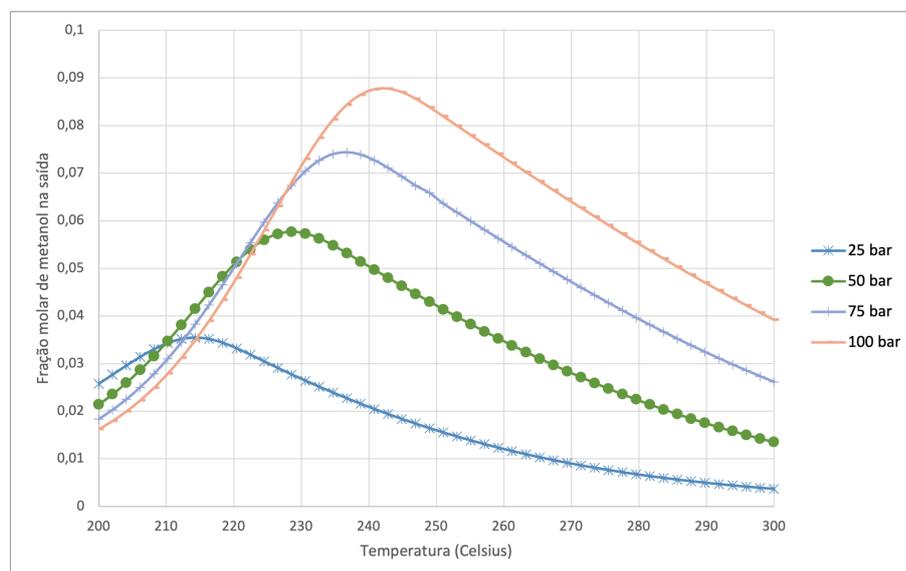
Já em relação aos efeitos da pressão e da temperatura sobre a cinética, para o estudo de sensibilidade considerou-se operação isotérmica para cada ponto de temperatura analisado. Além disso, foi considerada operação não-isobárica do reator, com a queda de pressão calculada pela equação de Ergun (queda de pressão estimada automaticamente dentro do bloco PFR do DWSIM). Variou-se a temperatura ao redor da região ótima (de 200 a 300°C) para quatro pressões distintas: 25 bar, 50 bar, 75 bar e 100 bar. O efeito combinado da variação da pressão e da temperatura sobre a conversão do CO<sub>2</sub> pode ser visto na Figura 25 e o efeito sobre a produção de metanol está apresentado na Figura 26.

Observa-se nas Figuras 25 e 26 que a produção de metanol acompanha a conversão do CO<sub>2</sub>, com seu máximo bastante próximo ao pico da curva de conversão para uma mesma pressão. Além disso, nota-se que o sistema reacional de fato tem um ponto ótimo de operação em relação à temperatura, e a produção de metanol também aumenta progressivamente com o aumento da pressão, o qual tem ainda o efeito de deslocar o ponto ótimo da curva para a direita, permitindo operar com temperaturas mais elevadas.

Em síntese, deve-se tentar operar próximo ao ponto ótimo de temperatura correspondente à pressão de operação (se a 50 bar, esta temperatura é cerca de 230°C) e com uma alimentação na entrada composta por 3,5 partes de hidrogênio para 1 parte de dióxido de carbono, a fim de se obter a maior produtividade. Estes resultados obtidos estão consistentes com a literatura: uma

**Figura 25 – Efeito da pressão e da temperatura sobre a conversão do CO<sub>2</sub>**

Fonte: Acervo pessoal.

**Figura 26 – Efeito da pressão e da temperatura sobre a produção de MeOH**

Fonte: Acervo pessoal.

alimentação de aproximadamente 3:1 molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> e uma temperatura próxima a 230°C (a 50 bar) é utilizada na maioria dos trabalhos, tais como o de Nguyen, T. B. H., e Zondervan, E. (2019) e JIANG et al. (2020).

### 4.3 Maximização do retorno econômico

Para a realização da otimização, o lucro foi considerado como função objetivo a ser maximizada. Para a definição da função lucro, deve-se levar em consideração os custos das matérias-primas, os custos de operação e os valores de mercado dos produtos finais. Como a proposta é utilizar o CO<sub>2</sub> oriundo de plantas térmicas anexas ou do meio industrial e considerando-

se sua relativa abundância, seu custo foi desprezado e apenas o do hidrogênio considerado.

Em relação aos custos operacionais, o gasto com água de resfriamento (no reator e no condensador das colunas) foi desprezado, restando em destaque os custos com energia elétrica dos compressores, os custos de aquecimento dos refeedores das colunas e o custo com os trocadores de calor utilizados para pré-aquecer as correntes de alimentação no reator e na coluna de destilação. Todos os outros custos operacionais foram desconsiderados por simplificação. Além disso, essa desconsideração pode se justificar para uma primeira análise já que se a função objetivo lucro for negativa mesmo sem considerar esses custos, então ela já seria, em princípio, inviável. Comparativamente ainda, espera-se que estes outros custos (mão-de-obra principalmente) não variem significativamente entre as duas rotas.

O metanol produzido foi considerado como única fonte de lucro por simplificação. Assim, a função objetivo é dada pela expressão seguinte:

$$\dot{L}(MeOH) = \dot{m}_{MeOH}C_{MeOH} - \dot{m}_{H_2}C_{H_2} - \dot{e}_{Com} \frac{C_{kWh}}{3600} - (\dot{e}_{Referv} + \dot{e}_{Aquec}) C_{kW} \quad (10)$$

Em que  $\dot{m}_{MeOH}$  representa a vazão mássica da corrente principal de metanol produzido em kg/s,  $C_{MeOH}$  representa o valor de mercado do metanol,  $\dot{m}_{H_2}$  representa a vazão mássica da corrente de alimentação de  $H_2$  em kg/s,  $C_{H_2}$  representa o custo de produção do  $H_2$ ,  $\dot{e}_{Com}$  representa a energia elétrica total gasta no processo de compressão dos gases de alimentação,  $C_{kWh}$  representa o custo do kWh de energia elétrica,  $\dot{e}_{Referv}$  representa o gasto energético total com os refeedores das colunas,  $\dot{e}_{Aquec}$  representa o gasto energético total com os trocadores de calor utilizados no aquecimento das correntes de alimentação e  $C_{kW}$  representa o custo da energia utilizada nos refeedores e nos trocadores por kW.

Para a estimativa de  $C_{kW}$ , considerou-se que o combustível usado para gerar o vapor dos refeedores seja o bagaço de cana, devido ao seu baixo custo e ampla disponibilidade pelo país. Segundo o site do Jornal Nova Cana, o preço médio do bagaço de cana da safra 2018/2019 foi de R\$59,22/t.

Segundo Ferreira Viana (2011), o poder calorífico inferior do bagaço de cana com 20% de umidade tem um valor médio de 3.244 kcal/Kg de bagaço, o equivalente a 13.572,9 kJ/kg.

O custo por kW pode assim ser estimado pela seguinte expressão:

$$C_{kW} = \frac{R\$}{PCI} = 59,22 \left( \frac{R\$}{t} \right) \left( \frac{1t}{1000 \text{ kg}} \right) \frac{1}{13.572,9} \left( \frac{\text{kg}}{\text{kJ}} \right) = 4,3631 \times 10^{-5} R\$/\text{kJ} \quad (11)$$

Segundo o Ministério da Economia, em 2018, a média de preço FOB (*Free on Board*) do metanol importado no Brasil foi de 397 U\$/t. Já no primeiro semestre de 2019 este valor médio do preço FOB das importações de metanol no Brasil foi de 351 U\$/t. Como entretanto a média

histórica dos preços do metanol vem numa trajetória ascendente, o preço do mesmo foi fixado em 400 U\$/t, ou 0,4 U\$/kg.

O custo total do hidrogênio, por sua vez, é mais difícil de ser estimado. Na prática, por ser um gás bastante leve e inflamável e dependente de elevadas pressurizações para transporte, é mais conveniente que sua produção seja feita na própria planta ou em uma planta anexa, reduzindo assim seus custos.

Segundo Zixuan Luo et al. (2020), o custo de produção do hidrogênio a partir do gás natural é de aproximadamente 1,51 U\$/kg de H<sub>2</sub> e de 4,97 U\$/kg de H<sub>2</sub> se produzido a partir de eletrólise da água. Idealmente, esta última rota deve ser preferencial, a fim de mitigar os impactos ambientais causados por sua produção (considerando-se também, é claro, que a energia elétrica seja obtida de fontes renováveis). Entretanto, seu alto custo é uma preocupação para a viabilidade do processo como um todo.

Alternativamente, optou-se por considerar o hidrogênio renovável proveniente da pirólise da biomassa que tem potencial para ser utilizado no país. Segundo KAYFECI, KEÇEBAŞ e BAYAT (2019) o custo de produção do H<sub>2</sub> por essa rota pode ser tão baixo quanto 1,25 U\$/kg, podendo chegar a 2,2 U\$/kg. Para a simulação, foi escolhido o melhor cenário, considerando portanto o custo do do H<sub>2</sub> como sendo 1,25 U\$/kg.

Para o custo com energia elétrica utilizada nos compressores, utilizou-se o valor informado para o custo do MWh industrial pelo boletim mensal de energia de junho/2019 do Ministério de Minas e Energia. Segundo o boletim, o custo nesse período foi de aproximadamente R\$652/MWh. Assim, o valor do parâmetro  $C_{kWh}$  foi estimado em R\$ 0,652/kWh.

Para a conversão dos valores em dólar em real, utilizou-se a cotação de câmbio média de 2019. Segundo o site do IPEA, a cotação média em 2019 foi de 3,9451R\$/U\$.

Com isso, a equação 10 pode ser expressa da seguinte forma, com o lucro expresso em dólares:

$$\dot{L}(MeOH) = 0,4\dot{m}_{MeOH} - 1,25\dot{m}_{H_2} - \frac{0,652}{3,9451 \times 3600} \dot{e}_{Com} - \frac{4,3631 \times 10^{-5}}{3,9451} (\dot{e}_{Referv} + \dot{e}_{Aquec}) \quad (12)$$

As variáveis escolhidas para serem alteradas foram as seguintes: a relação H<sub>2</sub> sobre CO<sub>2</sub> na entrada do sistema (variada tornando livres tanto a vazão mássica de entrada do CO<sub>2</sub> quanto do H<sub>2</sub>), a temperatura de entrada no reator (variada manipulando-se a temperatura especificada no trocador aquecedor precedente), a temperatura de entrada na coluna de destilação (variada manipulando-se a temperatura especificada no trocador aquecedor precedente), as temperaturas e as pressões dos tambores flash (manipuladas diretamente a partir desses blocos) e a fração da corrente de reciclo destinada à purga.

A Figura 26 traz todas as variáveis manipuladas, os intervalos de variação especificados, os blocos associados no fluxograma do DWSIM bem como suas descrições e tipos, além dos valores antes e depois de realizada a otimização. O valor da função lucro ao fim da otimização

considerando-se hidrogênio proveniente da pirólise da biomassa foi de 0,124 U\$/s, o que corresponde a um lucro de 446,4 U\$/h ou ainda um lucro de 3.856.896 U\$/ano.

**Figura 27 – Valores iniciais e otimizados para hidrogênio proveniente de pirólise**

Variável	Tipo	Objeto no DWSIM	Limite inferior	Limite Superior	Valor inicial	Valor final	Unidade
Vazão mássica de entrada do H2	IND	H2	1500	15000	2600	2283	kg/h
Vazão mássica de entrada do CO2	IND	CO2	10000	20000	20000	16930	kg/h
Temperatura de entrada no reator	IND	HEAT-01	200	300	240	233	C
Temperatura de separação primeiro flash	IND	SEP-01	25	300	30	46	C
Pressão de separação primeiro flash	IND	SEP-01	35	50	50	50	bar
Temperatura de separação segundo flash	IND	SEP-02	5	35	25	45	C
Pressão de separação segundo flash	IND	SEP-02	1	10	1,01325	1,01325	bar
Temperatura de entrada na coluna	IND	HT-02	25	85	52	52	C
Taxa de reciclo	IND	SPLT-01	0,5	0,99	0,5	0,99	
Produção de metanol	AUX	MEOH	11574,7	0	7400,25	10718,37	kg/h
Energia gasta no compressor H2	AUX	COMP-H2	0	0	2441,50	2143,82	kW
Energia gasta no compressor CO2	AUX	COMP-CO2	0	0	2472,13	2092,66	kW
Energia gasta no primeiro trocador	AUX	HEAT-01	0	0	690,95	7376,91	kW
Energia gasta no segundo trocador	AUX	HT-02	0	0	225,97	225,97	kW
Refrervedor	AUX	SC-01	0	0	1814,73	4125,42	kW

**Fonte: Acervo pessoal.**

O custo de produção do kg de metanol por sua vez pode ser aproximado pela parte negativa da função objetivo sobre a produção no intervalo de tempo correspondente, ou seja:

$$C(\text{MeOH}) = \frac{1,25\dot{m}_{\text{H}_2} + \frac{0,652}{3,9451 \times 3600} \dot{e}_{\text{Com}} + \frac{4,3631 \times 10^{-5}}{3,9451} (\dot{e}_{\text{Referv}} + \dot{e}_{\text{Aquec}})}{\dot{m}_{\text{MeOH}}} \quad (13)$$

Calculando-se o valor do custo pela equação 13 com os valores das variáveis obtidos da otimização, obtemos um custo de operação de 325 U\$/t de metanol produzido, um valor relativamente competitivo se comparado à rota de origem fóssil (na qual os custos de produção ficam em torno de U\$ 200/t). Este valor mais baixo deve-se ao baixo custo relativo dessa fonte de hidrogênio, já que se optou por realizar a simulação com o melhor valor disponível na Tabela 3 (desde que de origem renovável).

Comparando-se o valor da função lucro calculada com os valores iniciais e com os valores otimizados, nota-se um aumento de -0,16 U\$/s para 0,22 U\$/s, tornando o lucro obtido positivo.

Quando se considera o valor de 4,97 U\$/kg para o hidrogênio obtido via eletrólise (Zixuan Luo et al., 2020), a função lucro fica negativa mesmo otimizada, obtendo-se prejuízo de -2,06 U\$/s. A Figura 27 apresenta os valores das variáveis manipuladas antes e depois de realizada a otimização considerando-se hidrogênio proveniente da eletrólise.

Calculando-se o valor do custo para o metanol com os valores das variáveis obtidos da otimização, obtemos um valor de de 1.031 U\$/t de metanol produzido. Comparando-se o valor da função lucro calculada com os valores iniciais e com os valores otimizados, nota-se um aumento de U\$ -2,85/s para -2,06 U\$/s.

**Figura 28 – Valores iniciais e otimizados para hidrogênio proveniente de eletrólise**

Variável	Tipo	Objeto no DWSIM	Limite inferior	Limite Superior	Valor inicial	Valor final	Unidade
Vazão mássica de entrada do H2	IND	H2	1500	15000	2600	2275,72	kg/h
Vazão mássica de entrada do CO2	IND	CO2	10000	20000	20000	17174,7	kg/h
Temperatura de entrada no reator	IND	HEAT-01	200	300	240	232,55	C
Temperatura de separação primeiro flash	IND	SEP-01	25	300	30	52,327	C
Pressão de separação primeiro flash	IND	SEP-01	35	50	50	50	bar
Temperatura de separação segundo flash	IND	SEP-02	5	35	25	35	C
Pressão de separação segundo flash	IND	SEP-02	1	10	1,01325	6,27	bar
Temperatura de entrada na coluna	IND	HT-02	25	85	52	61,72	C
Taxa de reciclo	IND	SPLT-01	0,5	0,99	0,5	0,99	
Produção de metanol	AUX	MEOH	11574,7	0	7400,25	11800,10	kg/h
Energia gasta no compressor H2	AUX	COMP-H2	0	0	2441,50	2141,20	kW
Energia gasta no compressor CO2	AUX	COMP-CO2	0	0	2472,13	2115,37	kW
Energia gasta no primeiro trocador	AUX	HEAT-01	0	0	690,95	8285,70	kW
Energia gasta no segundo trocador	AUX	HT-02	0	0	-371,86	537,97	kW
Refervedor	AUX	SC-01	0	0	1814,73	7544,91	kW

Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.4 Discussão dos Resultados

A otimização do processo demonstrou que de fato ainda existem muitos desafios até que a rota da hidrogenação do CO<sub>2</sub> se firme como uma opção competitiva, já que a margem de lucro otimizada obtida para a operação é bastante pequena quando existente, principalmente se for levado em conta que foram considerados na função objetivo apenas os principais gastos energéticos - da margem teriam que ser descontados ainda custos com pessoal, por exemplo e vários outros, além do custo de capital inicial (CAPEX) não considerado.

Nota-se que a viabilidade do processo é bastante sensível aos custos de produção do hidrogênio, mas ficou também evidente que ela é igualmente bastante dependente do preço de venda do metanol. Há grande expectativa para os próximos anos de que haja queda no preço do H<sub>2</sub> e elevação no preço do MeOH, tornando a rota aos poucos mais competitiva.

Em relação à otimização em si, nota-se que a baixa conversão no reator devido ao equilíbrio força a utilização de uma grande taxa de reciclo a fim de aumentar a conversão global da planta. Além disso, a otimização foi capaz de aumentar a função lucro substancialmente tendo se mostrado, nesse sentido, bastante eficiente.

Em relação aos valores obtidos para os custos do metanol, estes estão de acordo com os previstos por IRENA (2021), conforme ilustrado na Figura 13, ainda que a estimativa tenha sido simples, deixando de realizar uma abordagem mais completa e incluindo uma análise mais profunda de custos.

Por fim, ressalta-se que existem ainda inúmeras configurações a serem testadas no processo de hidrogenação, as quais têm potencial para reduzir os custos ainda mais quando otimizadas: a utilização de integração energética (não realizada nesta simulação) e possivelmente o uso de reatores em vários estágios.

## 5 CONCLUSÕES

A hidrogenação do  $\text{CO}_2$  é um processo com bastante potencial para um futuro próximo, tão logo se equiparem os custos de obtenção do hidrogênio convencional com o renovável e os custos da energia elétrica sejam também reduzidos, abrindo espaço para a competitividade da rota da eletrólise, por exemplo. Estrategicamente no caso brasileiro, a obtenção local de metanol ajuda a assegurar independência na importante cadeia do biodiesel, que depende do metanol para a sua produção e também em outras áreas da indústria, já que este é um químico de base. Além disso, o país tem grande potencial na obtenção de químicos de maneira renovável a partir da biomassa, podendo idealmente integrar suas usinas de etanol com a produção de biodiesel, metanol e hidrogênio.

Em relação ao processo de produção, obtiveram-se como condições ótimas de operação uma temperatura de  $232^\circ\text{C}$  (a 50 bar) e uma proporção na alimentação de 3,5:1  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  molar. Nota-se ainda a grande influência da taxa de reciclo na eficiência do sistema, a qual deve ser maximizada principalmente devido à baixa conversão no reator.

A grande sensibilidade da rota ao preço do hidrogênio sugere que a sua viabilidade econômica está intrinsicamente ligada à indústria do hidrogênio no país e à capacidade de produzi-lo localmente com baixo custo. Essa sensibilidade pode ser vista na grande variação dos custos obtidos para a produção de metanol: U\$ 325 ( $\text{H}_2$  de biomassa) a U\$ 1031 ( $\text{H}_2$  de eletrólise), alterando-se a rota de obtenção do hidrogênio. Estes custos estão consistentes com a faixa prevista por IRENA (2021): U\$ 820 a U\$ 1620 (no caso do  $\text{H}_2$  proveniente da eletrólise), estando porém ainda bastantes superiores ao custo médio da rota fóssil (U\$ 200).

Sugere-se para estudos futuros realizar uma análise mais profunda dos custos de produção, incorporando outros custos não considerados, tais como os custos com mão-de-obra e transporte, por exemplo. Sugere-se ainda avaliar outras configurações de produção, por exemplo com o uso de integração energética, produção de  $\text{H}_2$  acoplada e o uso de reatores não-convencionais ou em vários estágios.

## REFERÊNCIAS

JIANG, Xiao and Nie et al. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 15, 2020. p. 7984-8034. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

DANWITTAYAKUL, S.; DUTTA, J. Zinc oxide nanorods based catalysts for hydrogen production by steam reforming of methanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 7, 2012. p. 5518–5526. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911028953>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

JORG OTT et al. Methanol. In: ELVERS B; HAWKLINS, S. S. G. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. 7 ed. New York: Wiley-VCH, 2012. Cap 45., p. 527.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Informe Técnico Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol**. 2019. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN\\_Metanol%20\(002\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN_Metanol%20(002).pdf)>. Acesso em: 04 jul. 2021.

GUIL-LÓPEZ, R. et al. Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>: A review of the latest developments in heterogeneous catalysis. **Materials**, v. 12, n. 23, 2019. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/23/3902>. Acesso em: 04 jul. 2021.

IRENA. **Innovation Outlook : Renewable Methanol**. 2021. Disponível em: <[https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/04/IRENA\\_Innovation\\_Renewable\\_Methanol\\_2021.pdf](https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/04/IRENA_Innovation_Renewable_Methanol_2021.pdf)>. Acesso em: 04 jul. 2021.

KAYFECI,M.;KEÇEBAS ,A.;BAYAT,M. Hydrogen Production. **Solar Hydrogen Production**. v. 1, n. 1., p. 45–83. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128148532000035>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

KULD, S. et al. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. **Science**, v. 352, n. 6288, p. 969–974, 2016. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/352/6288/969>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

LARMIER, K. et al. CO<sub>2</sub> to methanol hydrogenation on zirconia-supported copper nanoparticles: Reaction intermediates and the role of the metal–support interface. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 56, n. 9, p. 2318–2323, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/anie.201610166>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

LUO, Z. et al. Cost-economic analysis of hydrogen for china's fuel cell transportation field. **Energies**, v. 13, n. 12, p. 6522, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.3390/en13246522>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

MACHADO, C. et al. A comparative analysis of methanol production routes: synthesis gas versus CO<sub>2</sub> hydrogenation. **Proceedings of the 2014 International Conference on Ind. Engineering and Operations Management**, v.1, n.1, 2014. p. 2981–2990. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/288347814\\_A\\_comparative\\_analysis\\_of\\_methanol\\_production\\_routes\\_synthesis\\_gas\\_versus\\_CO<sub>2</sub>hydrogenation](https://www.researchgate.net/publication/288347814_A_comparative_analysis_of_methanol_production_routes_synthesis_gas_versus_CO2_hydrogenation)>. Acesso em: 04 jul. 2021.

NGUYEN, T.; ZONDERVAN, E. Methanol production from captured CO<sub>2</sub> using hydrogenation and reforming technologies- environmental and economic evaluation. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 34, n.1, p. 1–11, dez. 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.033>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

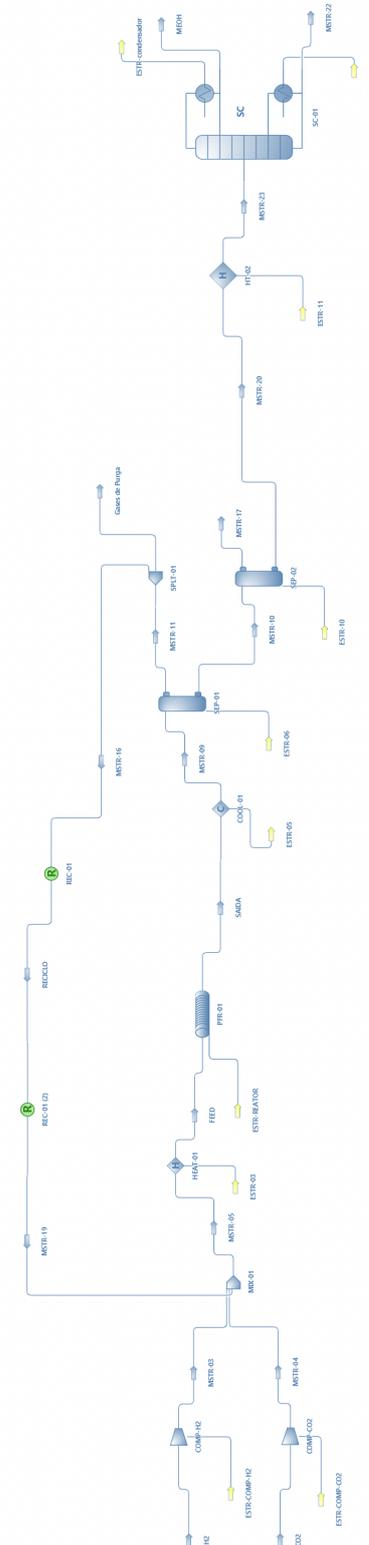
AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Relatório de Comércio Exterior. Superintendência de Distribuição e logística**. Número 6. Rio de Janeiro, março de 2018. Disponível em: <[http://www.anp.gov.br/images/Importacao\\_Exportacao/Relatorios/Comercio\\_Exterior/Relatorio\\_de\\_Comercio\\_Exterior\\_n08.pdf](http://www.anp.gov.br/images/Importacao_Exportacao/Relatorios/Comercio_Exterior/Relatorio_de_Comercio_Exterior_n08.pdf)>. Acesso em: 04 jul. 2021.

IPCC, **Global Warming of 1.5°C**. 2018. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/sr15/chapter/summary-for-policy-makers/>>. Acesso em: 04 jul. 2021.

VIANA, L. F. **Potencial energético do bagaço e palhico de cana-de-açúcar em área de alambique artesanal**. 2011. 102f. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado em Agronomia/Fitotecnia)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

## APÊNDICE A – FLUXOGRAMA DWSIM

Figura 29 – Fluxograma para a produção de metanol via hidrogenação do CO<sub>2</sub> (Apêndice)



Fonte: Adaptado de Nguyen, T. B. H., e Zondervan, E. (2019)

**APÊNDICE B – TABELA DE CORRENTES E PROPRIEDADES**

	MSTR-22	MEOH	MSTR-20	MSTR-17	MSTR-16	RECICLO	Gases de Purga	SAIDA	FEED	MSTR-04	MSTR-03	CO2	H2	MSTR-05	MSTR-19	MSTR-10	MSTR-11	MSTR-23
Temperature (C)	96,961	64,4313	44,9989	45,0026	46	46	46	233	233	469,202	257,183	25	25	112,618	46	46,001	46	25
Pressure (bar)	1,01325	1,01325	1,01325	1,01325	50	50	50	49,9968	50	50	50	1,01325	10	50	50	50	50	1,01325
Mass Flow (kg/h)	6266,27	10813,2	17079,5	1169,62	62364,3	62364,3	629,942	81244	81244	16930	2283	16930	2283	81244	62031	18249,1	62994,2	17079,5
Molar Flow (kmol/h)	345,147	338,376	683,525	30,2199	5284,33	5284,33	53,377	6051,45	6741,09	384,69	1132,51	384,69	1132,51	6741,09	5223,9	713,745	5337,7	683,525
Volumetric Flow (m3/h)	6,54736	2674,77	19,7631	782,871	2770,5	2770,5	27,9848	5080	5716,24	477,548	1011,89	9359,66	2815,28	4320,9	2738,1	20,3753	2798,48	19,3836
Specific Enthalpy (Mixture) (kJ/kg)	-2188,55	-788,405	-1632,99	18,5084	34,7736	34,7736	34,7736	498,193	545,101	444,036	3378,94	-0,947697	-1,59192	213,749	34,4049	-1544,91	34,7736	-1712,02
Mass Flow (Vapor) (kg/h)	0	3151,12	0,171938	1169,62	62364,3	62364,3	629,942	81244	81244	16930	2283	16930	2283	81244	62031	0,06957	62994,2	0
Molar Flow (Vapor) (kmol/h)	0	97,9647	0,00442137	30,2198	5284,33	5284,33	53,377	6051,45	6741,09	384,69	1132,51	384,69	1132,51	6741,09	5223,9	0,00587233	5337,7	0
Volumetric Flow (Vapor) (m3/h)	0	2664,59	0,114529	782,871	2770,5	2770,5	27,9848	5080	5716,24	477,548	1011,89	9359,66	2815,28	4320,9	2738,1	0,00307824	2798,48	0
Compressibility Factor (Vapor)	0	0,98195	0,992284	0,99236	0,987946	0,987946	0,987946	0,997373	1,00754	1,00567	1,01322	0,994538	1,00285	0,999257	0,987687	0,98777	0,987946	0
Molar Fraction (Vapor)	0	0,289514	6,47E-06	0,999998	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	8,23E-06	1	0
Mass Fraction (Vapor)	0	0,291414	1,01E-05	0,999998	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3,81E-06	1	0
Volumetric Fraction (Vapor)	0	0,996194	0,00579511	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	0,000151077	1	0