

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

Francisco Goldenberg Zarif

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE BI-
REFORMA DO METANO PARA PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE**

São Carlos - SP - 2021

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

**SIMULAÇÃO E ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE BI-
REFORMA DO METANO PARA PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE**

Francisco Goldenberg Zarif

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos.

Orientadora: **Profa. 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 o Trabalho de Conclusão de Curso do candidato Francisco Goldenberg Zarif, realizada em 28/06/2021:

Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima
UFSCar

Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
UFSCar

Dra. Ariane Silveira Sbrice Pinto
UFSCar

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado de forma virtual no dia 28 de junho de 2021 perante a seguinte banca examinadora:

Orientadora: Profa. Dra. Alice Medeiros de Lima, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

Convidada: Dra. Ariane Silveira Sbrice Pinto, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente aos meus pais, Taube e Claudio, por todo amor, apoio e suporte necessário para largar o que tinha em São Paulo e me aventurar no desconhecido que me esperava em São Carlos. À minha avó Rachel, que não pôde ver minha formatura, mas que me encheu de confiança e carinho durante todo o difícil período universitário. Aos meus irmãos Lucas e Pedro e à minha madrastra Luciana, por me acolherem em sua família e por passarem a fazer parte da minha. À minha família como um todo, por sempre me incentivar a perseguir meus sonhos

À minha namorada Daniella, por toda paciência, apoio nos momentos difíceis, companheirismo nos alegres e por sempre me incentivar a ser a melhor versão de mim mesmo.

Aos meus queridos amigos da turma 015, por todas risadas, tardes na praça em frente ao DEQ, noites de jogos de tabuleiro no Monte Verde e todas aventuras e experiências vividas nas festas são carlenses.

Aos meus queridos petianos e petianas do PET-EQ UFSCar, que foi ao longo dos últimos anos minha família, nas inúmeras segundas à noite, discussões intermináveis em finais de semana e nas inesquecíveis chácaras de planejamento que passamos juntos.

À minha orientadora Alice, pela oportunidade e calma para me ajudar a trilhar este último momento na graduação.

Por fim, ao meu cachorro e companheiro Fumble, que foi uma importante companhia no processo de escrita deste trabalho, ao longo dos tempos em pandemia.

RESUMO

Tendo em vista os múltiplos usos do gás de síntese como intermediário para produtos de maior valor agregado, é natural que haja uma movimentação no sentido de otimizar ao máximo sua produção. Nesse cenário, têm sido estudadas rotas alternativas à reforma tradicional do metano para sua posterior transformação em hidrogênio e monóxido de carbono, de modo a garantir proporções ideais de cada componente para o uso desejado, seja na produção de combustíveis, amônia, metanol ou ainda outros compostos. Este trabalho teve o objetivo de estudar o processo de bi-reforma do metano proveniente do gás natural, uma das alternativas apresentadas ao modelo mais usual e que tem apresentado melhores resultados. Para tal, foi realizada uma breve revisão bibliográfica sobre o assunto para entender melhor o estado da arte do processo como um todo. Em seguida, foram realizadas simulações utilizando o software Aspen Plus V10©, seguindo condições de processos e dados de conversão fornecidos em estudos prévios sobre o assunto. Com os resultados, unidos a uma posterior análise econômica, foi possível chegar a conclusões importantes quanto à viabilidade econômica de uma planta de bi-reforma, bem como comprovar suas vantagens em relação aos outros métodos de produção do gás de síntese, visando contribuir para futuros estudos relacionados a esse processo.

ABSTRACT

Considering the multiple uses syngas has as an intermediate for products with higher monetary value, it is natural that there should be a lot of effort to optimize its production. In this scenario, alternative chemical routes have been studied as substitutes to the traditional methane reforming, followed by its transformation into hydrogen and carbon monoxide, in order to guarantee the ideal proportion of each component to its main goal, whether in the production of fuels, ammonia, methanol or any other product that is derived from syngas. This study had the objective to study the bi-reforming process from methane convenient from natural gas, one of the alternatives to the traditional reforming with the best results so far. In order to achieve this goal, a brief research about the state of the art of this process was made, followed by simulations using Aspen Plus V10©, with process conditions obtained from the literature. The results from the simulation were then combined with an economic analysis, which lead to conclusions about the economic viability of a bi-reforming industrial plant, as well as to proves regarding its advantages in comparison to other syngas production methods, with the main goal to contribute to the advances in this research field.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT	iv
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. O gás de síntese	3
2.1.1. Usos e aplicações	3
2.1.2. Composição e aplicação	4
2.1.3. Mercado	5
2.2. Rotas de produção convencionais.....	8
2.2.1. Reforma a Seco	8
2.2.2. Reforma Oxi-CO ₂	9
2.2.3. Processo de Bi-reforma.....	9
2.2.4. Fluxograma	10
2.2.5. Condições de processo e parâmetros variáveis.....	11
3. METODOLOGIA	12
3.1. Base para simulação	12
3.2. Elaboração do fluxograma de processo no software Aspen Plus V10©.....	14
3.3. Análise de Sensibilidade	19
3.4. Análise Econômica	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. Pré-Reformador.....	22
4.2. Reformador.....	24
4.3. Análise Econômica	25
4.4. Análise de sensibilidade e impacto na análise econômica	30
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	33
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama indicando as possíveis aplicações industriais do gás de síntese	4
Figura 2.2	Quantidade de gás de síntese importado nos últimos 5 anos	6
Figura 2.3	Quantidade de hidrogênio importado e exportado nos últimos 5 anos	7
Figura 2.4	Quantidade de gás natural importado e exportado nos últimos 5 anos	7
Figura 2.5	Representação esquemática do <i>downstream</i> para o processo de bi-reforma do metano	10
Figura 3.1	Componentes adicionados ao ambiente de simulação	13
Figura 3.2	Fluxograma Geral de Processo	15
Figura 4.1	Fluxograma Geral de Processo	22
Figura 4.2	Fluxo de caixa para a planta de produção de gás de síntese	28
Figura 4.3	Valor presente acumulado para taxa de juros de 20% a.a	29
Figura 4.4	Valor presente acumulado para taxa de juros de 8% a.a	29
Figura 4.5	Análise de sensibilidade para vazões de hidrogênio e monóxido de carbono com variação de conversão	30
Figura 4.6	– Análise de sensibilidade para vazão de utilidade no R-102 com variação de conversão	31
Figura 4.7	– Anos para viabilidade econômica em relação à conversão em R-102	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades do gás de síntese a partir da biomassa com e sem retirada de CO ₂	5
Tabela 3.1	Dados das correntes de alimentação	16
Tabela 3.2	Principais parâmetros dos equipamentos	17
Tabela 3.3	Dados de input de utilidades	19
Tabela 3.4	Parâmetros Econômicos definidos para a planta	20
Tabela 4.1	Resultado das correntes de entrada e saída do Pré-reformador	22
Tabela 4.2	Resultado das correntes de entrada e saída do Pré-reformador	23
Tabela 4.3	Custo de equipamento e instalação para planta de gás de síntese	24
Tabela 4.4	Legenda das utilidades de processo	25
Tabela 4.5	Dados das utilidades de processo	26

LISTA DE ABREVIações

ppm	Partes por milhão
VPL	Valor Presente Líquido
R-10X	Reformador de número X localizado na zona 1 da planta industrial
V-10X	Válvula de número X localizada na zona 1 da planta industrial
P-10X	Bomba de número X localizada na zona 1 da planta industrial
E-10X	Trocador de calor de número X localizado na zona 1 da planta industrial
CAPEX	Capital Expenditure
OPEX	Operational Expenditure

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Tendo em vista a crescente preocupação com escassez de recursos naturais, é cada vez mais fundamental otimizar os processos existentes, buscando sempre aumentar a conversão e rendimentos globais. Nesse cenário, torna-se ainda mais importante buscar a melhora de processos tradicionais da engenharia química cuja tecnologia pode estar ultrapassada, possibilitando assim grande espaço para mudanças e melhorias.

Um destes processos de destaque é o de reforma de gás natural, que tem como principal produto o gás de síntese, composto majoritariamente por gás hidrogênio e monóxido de carbono. O gás de síntese é um intermediário fundamental de processos muito tradicionais e realizados em larga escala na indústria, como por exemplo na produção de metanol e principalmente da amônia, em um processo consagrado. Somado a isso, o gás de síntese também é considerado por muitos parte importante de um futuro mais sustentável, segundo aponta o laboratório de catálise e síntese da China (SynCat Beijing. Disponível em: <<https://www.syncatbeijing.com/our-vision/>>. Acessado em 19/06/2021), que inclusive defende combustíveis provenientes do gás de síntese como futuros substitutos dos mais tradicionais diesel e gasolina, por exemplo.

Dados e pesquisas indicam grande crescimento deste intermediário no mercado ao longo dos últimos anos e também previsão de aumento para os próximos. Segundo pesquisa realizada pela companhia de pesquisa em mercados MarketsandMarkets, em 2020 após um crescimento de 9% na quantidade anual de gás de síntese produzida, chegando 245554 MWth de estimativa de mercado, espera-se uma média de crescimento de mais de 10% para os próximos 5 anos, o que chegaria a dobrar o mercado do intermediário, mostrando assim seu potencial econômico.

Com isso, surgiu a demanda de encontrar o ponto ótimo para a reação de reforma, variando-se a pressão, a temperatura e também a proporção dos reagentes. Um dos processos propostos como solução para esta otimização é o processo de bi-reforma, no qual altera-se a proporção de gás metano e gás carbônico na entrada, adicionando também água aos reagentes, de modo a gerar produtos na proporção

CO:H₂ igual a 2, ideal para a continuidade dos processos que utilizam o gás de síntese como intermediário.

Diante dessa situação, este trabalho tem como objetivo simular utilizando-se o simulador de processos Aspen Plus V10© a etapa reacional do processo de bi-reforma, com o intuito de confirmar essa vantagem proposta na proporção dos reagentes, que facilitaria os processos seguintes para obtenção de amônia ou metanol, bem como avaliar a viabilidade econômica para a instalação deste processo em grande escala.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

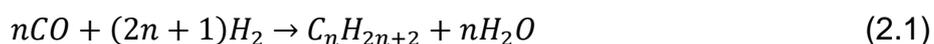
2.1. O gás de síntese

O gás de síntese, ou gasogênio, pode ser definido como uma mistura gasosa com composição variável de dois principais componentes: Hidrogênio e monóxido de carbono. Além destes dois principais, o gasogênio normalmente apresenta traços de oxigênio, água, metano, dióxido de carbono e também nitrogênio – este último em maiores quantidades quando ar atmosférico é utilizado no processo. A primeira produção documentada em larga escala data da década de 1930, quando o francês Georges Imbert patenteou um gaseificador que transformava madeira no gás de síntese (IMBERT, 1931) - que na época foi chamado de “gás de produção” – e que por sua vez seria capaz de produzir combustíveis importantes e baratos para motores de combustão interna.

De forma geral, sua produção utiliza como matéria-prima combustíveis ou compostos sólidos. Processos mais tradicionais fazem uso de carvão ou gás natural, enquanto pesquisas mais recentes (PERES, 2010) mostram a possibilidade de reaproveitar outras fontes renováveis como biomassa ou glicerina para produzir o gás de síntese. Em ambos os casos, é importante notar que mesmo não possuindo a maior das capacidades caloríficas, o gasogênio é produzido a partir de compostos de baixo valor agregado, e pode posteriormente ser utilizado como precursor para combustíveis e outras substâncias químicas fundamentais para o mercado, como a amônia e o metanol, o que o torna um composto intermediário de alta relevância no cenário da indústria química.

2.1.1. Usos e aplicações

O gás de síntese apresenta como uma de suas maiores vantagens a versatilidade como precursor de outros compostos. Seu primeiro e mais tradicional uso foi para reações de Fischer-Tropsch (IM-ORB, 2016), em que fundamentalmente utiliza-se gás combustível para produção de combustíveis líquidos, como gasolina, querosene, diesel e lubrificantes segundo a equação 2.1 abaixo, muito estudada e utilizada nos processos de reforma do gás natural.

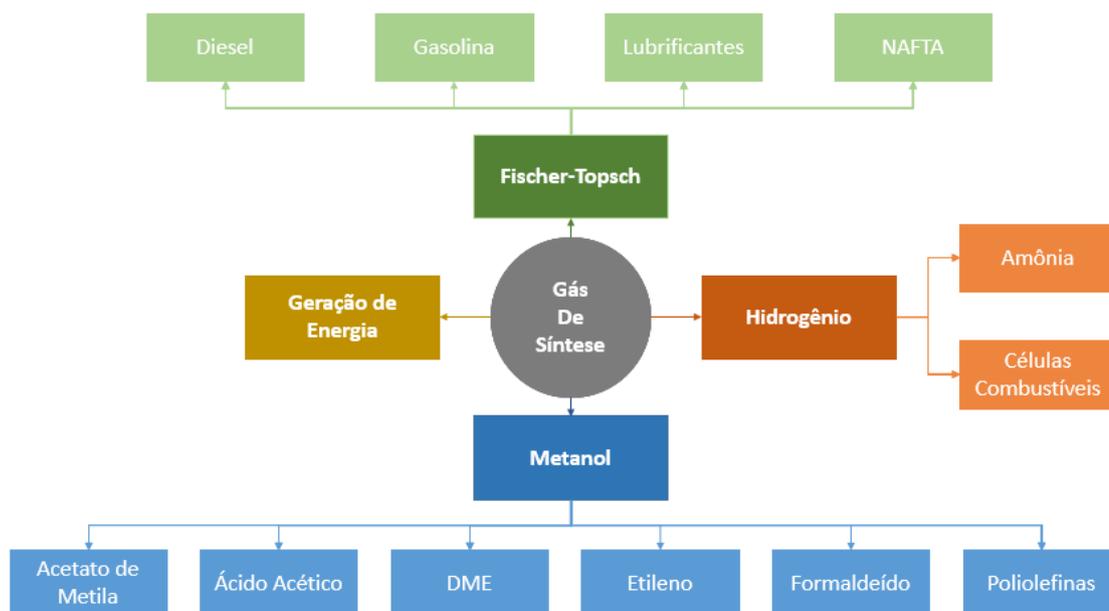


Além deste uso, o gás de síntese também é utilizado como precursor de outras reações, uso que inclusive supera hoje em dia as reações de Fischer-Tropsch. Os dois principais produtos derivados do gás de síntese são o metanol e a amônia, segundo as equações 2.2 e 2.3 abaixo.



Desta forma, como é possível observar na Figura 2.1 abaixo, o gás de síntese possui ainda outras aplicações além das mencionadas acima, e é um composto fundamental para a produção dos mais diversos produtos da indústria química.

Figura 2.1 – Diagrama indicando as possíveis aplicações industriais do gás de síntese



Fonte: Adaptado de GLOBAL SYNGAS. Disponível em: <<http://www.globalsyngas.org>>. Acesso em: 10 de nov. de 2020

2.1.2. Composição e aplicação

Como comentado em seções anteriores, o gás de síntese é caracterizado por ter composição variável, o que dificulta a determinação exata de suas propriedades. Dentre os muitos fatores que podem alterar sua densidade, capacidade calorífica, e

até mesmo composição geral estão a matéria-prima utilizada, o tipo e condições de operação do reator e também o comburente utilizado (BASU, 2010).

De forma geral, as propriedades principais, como composição e proporção entre componentes, dependem diretamente da aplicação do gás de síntese. Como é possível ver na Tabela 2.1, que mostra as porcentagens volumétricas do gás de síntese para 4 usos distintos, o gasogênio se mostra de fato muito versátil. Vale ressaltar que como cada um de seus usos pode requerer uma composição e proporção dos reagentes específica, pode ser que seja necessária uma etapa extra de tratamento.

Tabela 2.1 – Propriedades do gás de síntese a partir da biomassa com e sem retirada de CO₂

Especificações do Gás de Síntese para Múltiplas Aplicações				
Especificação (% em volume)	Uso direto do Hidrogênio	Produção de Amônia	Produção de Metanol	Reações de Fischer-Tropsch
% H ₂	> 98%	75%	71%	60%
% CO	< 10-50 ppm(v)	< 20 ppm(v)	19%	30%
% CO ₂	< 10-50 ppm(v)	< 20 ppm(v)	4-8%	-
% N ₂	< 2%	25%	-	-
Gases em Menor Quantidade	N ₂ , Ar, CH ₄	Ar, CH ₄	N ₂ , Ar, CH ₄	N ₂ , Ar, CH ₄ , CO ₂
Razão H ₂ /CO	-	-	2	0,6-2,0

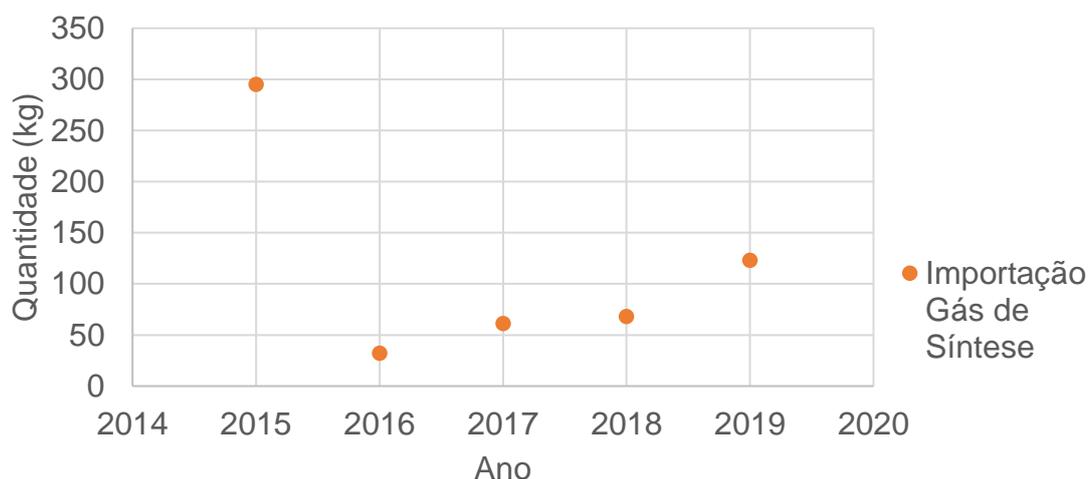
Fonte: Adaptado de BASU (2010)

2.1.3. Mercado

Um ponto fundamental para entender um produto, bem como seus derivados, é entender o cenário econômico no qual ele se encaixa. De forma a se aprofundar neste tópico, foram retirados dados econômicos de importação e exportação da plataforma Comex Stat, portal gratuito disponibilizado pelo governo brasileiro.

No que diz respeito ao gás de síntese em si, os dados mostram que não há quantidades significativas sendo importadas, conforme mostra a Figura 2.2 abaixo.

Figura 2.2 – Quantidade de gás de síntese importado nos últimos 5 anos

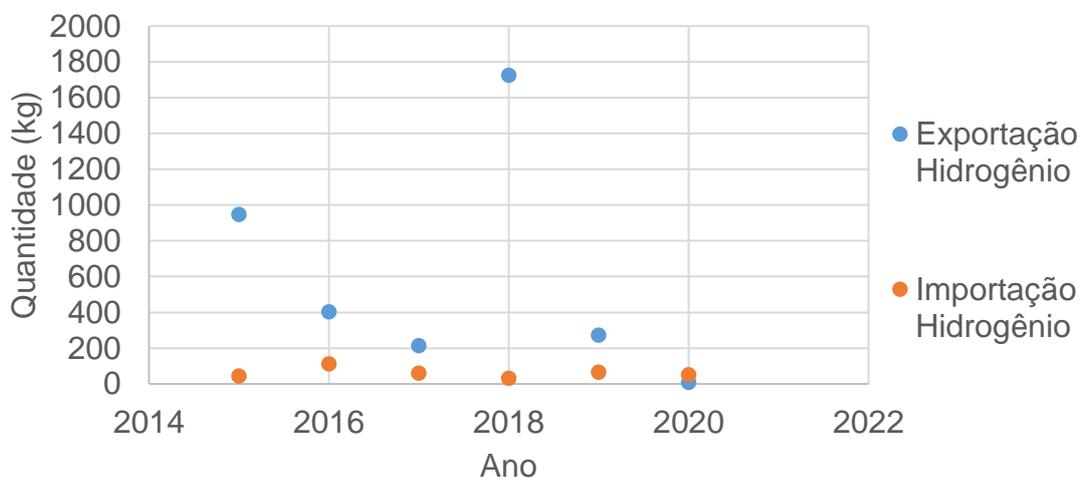


Fonte: Acervo pessoal, dados retirados do Comex Stat

Pode-se inclusive dizer que o comportamento acima era, em certa medida, esperado. Pela facilidade na produção, e pelo fato de apresentar matérias-primas de fácil obtenção, é natural que países não importem quantidades significativas do composto. Por outro lado, por ser precursor de processos que agregam muito valor ao produto final, também é esperado que ele não seja exportado em quantidades elevadas.

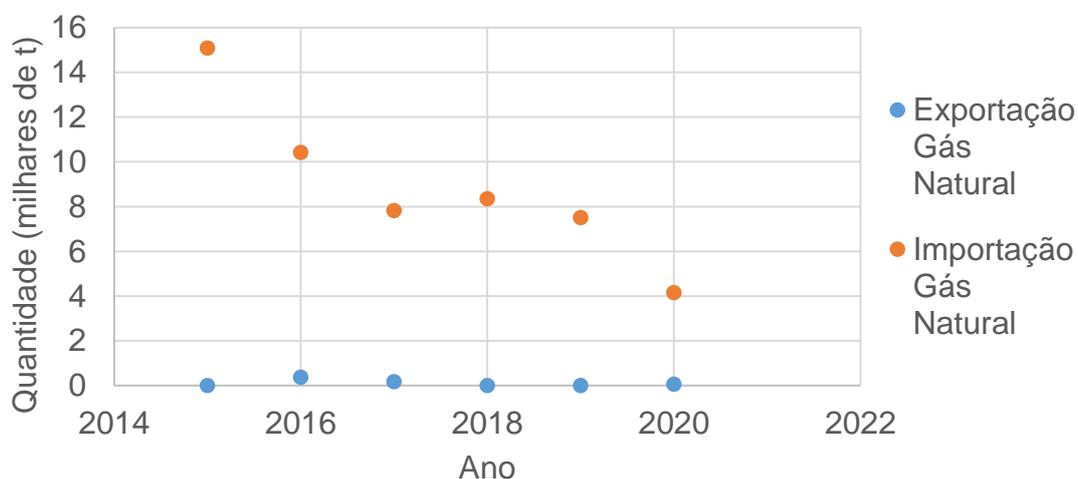
Contudo, mesmo sem quantidades elevadas para o gás de síntese, é possível entender um pouco mais de seu mercado analisando um de seus principais compostos, o hidrogênio, e sua principal fonte, o gás natural, como mostrado nas Figuras 2.3 e 2.4, respectivamente.

Figura 2.3 - Quantidade de hidrogênio importado e exportado nos últimos 5 anos



Fonte: Acervo pessoal, dados retirados do Comex Stat

Figura 2.4 - Quantidade de gás natural importado e exportado nos últimos 5 anos



Fonte: Acervo pessoal, dados retirados do Comex Stat

Com relação ao hidrogênio, nota-se que se trata de um produto majoritariamente exportado pelo Brasil. Somado a isso, com exceção de um pico no ano de 2018 o mercado se mostra estável, com exportações próximas a 300 kg/ano e importações próximas a 100 kg/ano.

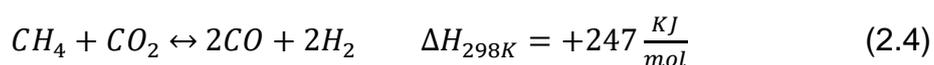
Por outro lado, o gás natural é um composto que é majoritariamente importado, e em quantidades muito elevadas, se comparado ao gás de síntese e ao hidrogênio. Como é possível observar no gráfico, o mercado se encontra em queda desde 2015, mas ainda representa quantidades significativas, próximas a 4.000 t/ano. Isso pode ser um indicativo que ele é muito usado para obtenção de hidrocarbonetos de cadeia pequena, como o metano, que passam pela reação de reforma a gás de síntese para posteriormente ser envolvido no processo de produtos de maior valor agregado como a amônia e o metanol.

2.2. Rotas de produção convencionais

Este trabalho visa trabalhar utilizando o metano como matéria-prima, e, portanto, serão exploradas detalhadamente as rotas de produção que utilizam este composto para obter o gás de síntese.

2.2.1. Reforma a Seco

O processo de reforma é o mais conhecido e tradicional dentre os que serão mencionados para obtenção do gás de síntese. Nele, são utilizados metano e dióxido de carbono, em conjunto com catalisadores variados, como de níquel ou de ródio (KUMAR, 2015), de tal modo que seja processada a equação 2.4.



Fonte: Adaptado de Kumar (2015)

Como é possível observar pela entalpia de reação, trata-se de uma reação endotérmica. Desta forma, é necessário processá-la em altas temperaturas (800 - 1000°C), o que, por sua vez, traz um dos primeiros e maiores gargalos deste processo: a formação e deposição de coque (SOUZA, 2011). Isto ocorre, pois a temperaturas elevadas o metano se decompõe em hidrogênio e carbono sólido, conforme a equação 2.5 abaixo.



Uma vez formado, esse carbono tende a depositar no catalisador, inibindo os sítios ativos e desativando-o como um todo (SOUSA, 2011).

Somado ao problema da formação de coque, o processo de reforma a seco também apresenta outro gargalo, na proporção H₂/CO. Na reforma a seco, como observado acima, esta proporção é igual a 1. Nos usos do gás de síntese já mencionados, contudo, ela costuma ser maior, com valor de 2 para o processo produtivo de metanol e de um pouco acima de 2 para reações de Fischer-Tropsch. Dessa forma, há produção de CO em excesso nesta primeira rota apresentada.

2.2.2. Reforma Oxi-CO₂

O processo de reforma com uso de oxigênio foi uma das possibilidades levantadas (CHOUDHARY, 2006) para solucionar os problemas apresentados pela reforma. De início, somente pela presença de O₂ já seria possível ao menos reduzir ou manejar a deposição de coque no catalisador, aumentando sua vida útil. Além disso, a proporção H₂/CO também foi melhorada, conforme mostrado na equação 2.6.



Por outro lado, esse processo ainda apresenta problemas e desvantagens. O maior deles diz respeito à segurança, uma vez que o uso em escala industrial de oxigênio em conjunto com diversos combustíveis é uma mistura que traz riscos de explosão, e que deve ser intensamente estudada e analisada antes de ser colocada em prática. Além disso, apesar de ter aumentado para 1,5, a proporção H₂/CO ainda é diferente da desejada nos processos que utilizam o gás de síntese, o que faz necessária a adição de hidrogênio puro nas etapas seguintes.

2.2.3. Processo de Bi-reforma

O processo de bi-reforma do metano surgiu no mesmo contexto do processo Oxy-CO₂, como uma tentativa de solucionar os gargalos existentes no processo de reforma. Nesse caso específico, além do dióxido de carbono é utilizada também água como reagente, segundo a equação 2.7 abaixo.



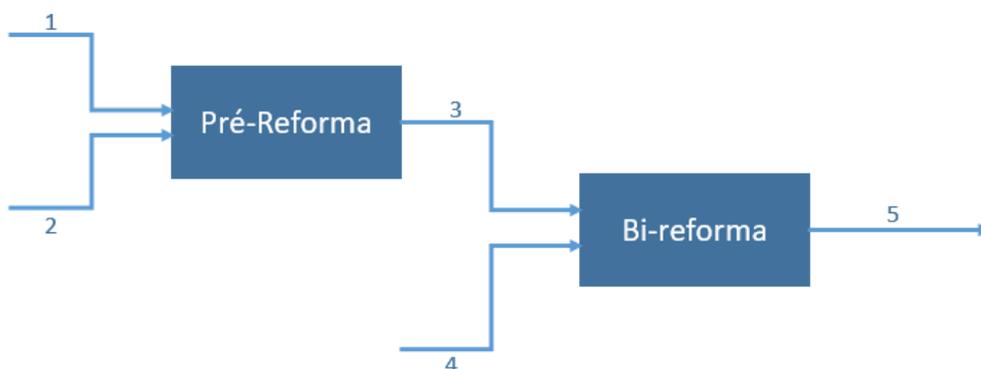
Nesse novo processo, há 2 vantagens significativas em relação aos já existentes. A primeira delas é a presença de água na forma de vapor, que ajuda a reduzir a quantidade de coque formado (KUMAR, 2015), aumentando assim a vida útil e a eficiência do catalisador utilizado.

A segunda vantagem da bi-reforma é a proporção H_2/CO de 2, o que permite utilizar a corrente de saída diretamente como alimentação de um processo para produção de combustíveis Fischer-Tropsch ou de metanol. Somado a isso, essa proporção ainda pode ser ajustada no processo caso seja necessário, bastando somente alterar as quantidades de vapor e de dióxido de carbono introduzidas no reformador.

2.2.4. Fluxograma

O *downstream* do processo de bi-reforma pode ser representado pelo diagrama de blocos na Figura 2.5.

Figura 2.5 – Representação esquemática do *downstream* para o processo de bi-reforma do metano



Fonte: Acervo pessoal

Na imagem acima, a corrente 1 representa a entrada de gás natural no sistema e a corrente 2 a entrada de vapor d'água. Ambas são unidas em um misturador e entram no pré-reformador, equipamento que tem como objetivo decompor hidrocarbonetos na forma C_xH_y em compostos menores - preferencialmente metano – para que a formação de coque na reforma seja inibida. Em seguida, a corrente 3 que sai deste equipamento é unida com a corrente 4, contendo dióxido de carbono, e

ambas são introduzidas no reator de fato, que realiza a etapa de bi-reforma dos reagentes em gás de síntese.

2.2.5. Condições de processo e parâmetros variáveis

Um ponto fundamental para o estudo de qualquer processo é entender suas condições e quais parâmetros podem ser variados. Em relação às correntes de entrada (OLAH, 2013), a água deve chegar ao pré-reformador na corrente 2 como vapor saturado a 7 bar. Já o gás natural costuma estar disponível a altas pressões (>40 bar) e deve, portanto, ser descomprimido até pressão semelhante à da água para ser misturado com o vapor. Estas duas correntes são então aquecidas até a temperatura do pré-reformador, em torno de 400-550°C.

Esta corrente 3 de produto é então misturada com a corrente 4 de entrada de CO₂, que também costuma estar disponível a pressões elevadas, e deve assim passar por uma descompressão até aproximadamente 7 bar. A união das correntes 3 e 4 passa em seguida por um aquecedor, atingindo em torno de 600°C para enfim entrar no reformador e ser posteriormente convertida em gás de síntese.

Assim, é importante notar que a bi-reforma é uma oportunidade de otimizar um processo muito importante na indústria. Dentre elas, destacam-se as temperaturas e pressões nos dois reformadores e a proporção de alimentação CH₄/H₂O/CO₂, que podem ser testadas via simulações e análises de sensibilidade para buscar condições ótimas e de eficiência máxima para o processo em questão.

3. METODOLOGIA

Foram necessárias diversas etapas para a conclusão do estudo sobre o processo de bi-reforma do metano para produção do gás de síntese. Dentre elas, é possível destacar: (i) a construção da base da simulação, que envolve a definição dos componentes, bem como do modelo termodinâmico a ser adotado, (ii) a obtenção e avaliação de dados cinético para implementação na simulação e (iii) a construção do fluxograma no simulador de processos Aspen Plus V10©, desde a escolha dos equipamentos até definição dos graus de liberdade em cada um deles, de acordo com as informações que já foram obtidas durante a revisão bibliográfica.

3.1. Base para simulação

Como mencionado acima, em qualquer simulação é fundamental que seja feito um embasamento envolvendo os componentes corretos e um modelo termodinâmico adequado. Esses dois aspectos foram cobertos a partir da união dos estudos feitos na revisão bibliográfica com conhecimento sobre os componentes e conceitos aprendidos ao longo da graduação em engenharia química, em união com dados da literatura (SMITH, 2007).

Dessa forma, portanto, o primeiro passo dado no sentido de obter uma simulação coerente foi a definição de todos componentes que fariam parte do fluxograma, seja como matéria-prima, na entrada, ou como produto resultante de alguma reação ao longo do processo. De forma intuitiva, os primeiros componentes adicionados foram aqueles envolvidos na reação de bi-reforma: metano, dióxido de carbono, água, monóxido de carbono e gás hidrogênio.

Além destes, é importante considerar no processo que o gás natural introduzido é o mais próximo do real possível, de tal modo que além de metano ele contém uma quantidade considerável de hidrocarbonetos. Dentre eles, o etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), n-butano (C_4H_{10}), n-pentano (C_5H_{12}) e n-hexano (C_6H_{14}) estão em maior proporção (NGUYEN, 2019) e foram considerados no ambiente de simulação. Somado a estes, foram adicionados também oxigênio e nitrogênio, que podem ser inertes presente como impureza em alimentações de dióxido de carbono e do próprio gás natural, respectivamente.

Assim, depois dessa configuração inicial foi obtida a página de componentes no ambiente de simulação representada abaixo na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Componentes adicionados ao ambiente de simulação

Component ID	Type	Component name	Alias
METANO	Conventional	METHANE	CH4
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
HYDROGEN	Conventional	HYDROGEN	H2
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
WATER	Conventional	WATER	H2O
OXYGEN	Conventional	OXYGEN	O2
NITROGEN	Conventional	HYDROGEN	H2
ETANO	Conventional	ETHANE	C2H6
PROPANO	Conventional	PROPANE	C3H8
NBUTANO	Conventional	N-BUTANE	C4H10-1
NPENTANO	Conventional	N-PENTANE	C5H12-1
NHEXANO	Conventional	N-HEXANE	C6H14-1

Fonte: Acervo pessoal

Como já mencionado, o segundo passo para definição correta de propriedades para que o fluxograma seja construído é a definição do modelo termodinâmico. Para isso, considera-se os tipos de componentes, as pressões e temperaturas utilizadas, as fases presentes no processo e a interação molecular dos componentes, tanto intra como intermolecular.

Com relação aos componentes, é possível notar que prevalecem os hidrocarbonetos de cadeia simples, apolares e gasosos à temperatura ambiente. Além destes, estão presentes também os gases oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, bem como água e os óxidos de carbono, o que gera interações que devem ser consideradas na decisão final. Considerando-se estes aspectos percebe-se que se encaixam, dentre os modelos possíveis, as equações de estado para fase gasosa como Peng-Robinson e Redlich-Kwong (SMITH, 2007).

O segundo ponto analisado, além dos componentes, são as condições de processo. Apesar das alimentações serem em sua maioria pressurizadas, os equipamentos são operados próximos a 10 bar, considerada industrialmente uma pressão moderada. Assim, não é necessário considerar não-idealidades muito fortes devido a essa variável (SMITH, 2007). De forma análoga, as temperaturas de

operação variam entre 400°C e 900°C, que são elevadas, mas em se tratando de gases e hidrocarbonetos não requer um tratamento específico em termos de modelo termodinâmico (SMITH, 2007).

Por fim, o último aspecto a ser analisado são as fases presentes nas tubulações e equipamentos. O processo como um todo ocorre na fase gasosa, com uma única exceção para a alimentação de água pura, mas que é rapidamente transformada em vapor após atingir a pressão de operação. Dessa forma, não se faz necessário um modelo que leve em conta idealidades consideráveis na fase líquida.

A conclusão que se chega ao unir todos os fatores citados acima é que se trata de um sistema sem não-idealidades significativas na fase líquida, com a maioria de seus componentes sendo hidrocarbonetos de cadeia simples e apolares, com exceção da água, o componente mais polar presente na mistura. Assim, unindo essa análise com os resultados do assistente de métodos (Aspen Plus User Guide, 2000) do software Aspen Plus V10©, o método escolhido para realização da simulação foi o SRKKD, que utiliza a equação de estado Soave-Redlich-Kwong com modificações de Kabadi-Danner, que otimizam a equação de estado no sentido de adicionar parâmetros importantes para a relação hidrocarbonetos com água.

3.2. Elaboração do fluxograma de processo no software Aspen Plus V10©

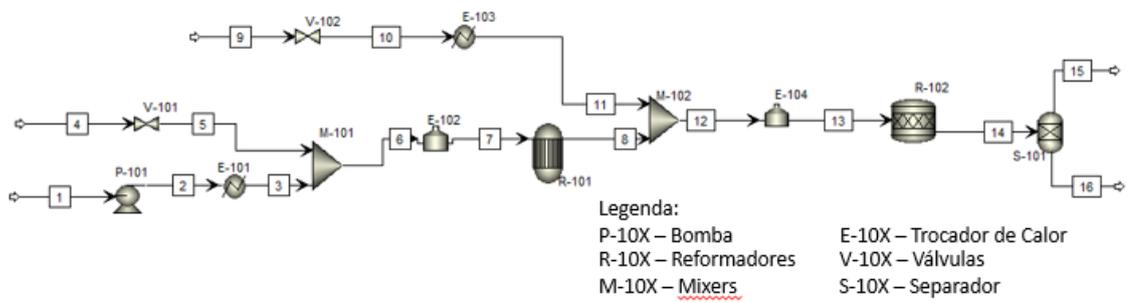
Com os componentes envolvidos no processo e o modelo termodinâmico bem definidos, o passo seguinte foi construir o ambiente e realizar a simulação, definindo as correntes de processo, os equipamentos necessários, bem como suas propriedades. Tomou-se como base o estudo da literatura (NGUYEN, 2019) para definição dos equipamentos.

Na entrada do processo ocorre a despressurização das correntes de entrada 4 e 9 nas válvulas (V-101 e V-102), bem como a pressurização da corrente 1, composta por água, na bomba P-101. O processo seguinte é o aquecimento das correntes 2 e 10, de água e gás carbônico, respectivamente, nos trocadores de calor E-101 e E-103. A corrente 3, agora composta por vapor, é misturada com o gás natural presente na corrente 5 e posteriormente aquecida no trocador E-102, para na sequência passar pelo pré-reformador R-101, aonde busca-se a quebra de hidrocarbonetos maiores em cadeias menores, como será explicado mais à frente. A corrente de saída desse equipamento é então misturada com o gás carbônico vindo da corrente 11, e a

corrente resultante dessa mistura será aquecida pelo trocador E-104 para ser alimentada ao reator principal do processo (R-102). Nele ocorrerá a reação de bi-reforma desejada, formando assim o gás de síntese, produto final e objetivo do processo. Ao final da simulação, adicionou-se um separador manual, com o único intuito de obter uma vazão somente de gás de síntese para posterior precificação e análise econômica do processo.

O fluxograma do processo de produção de gás de síntese a partir da bi-reforma obtido é mostrado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Fluxograma Geral de Processo



Fonte: Acervo pessoal

A alimentação foi definida a partir da literatura (NGUYEN, 2019), tomando como base uma produção de uma planta hipotética de 300 t/dia de metanol. Para isso, fazem-se necessários aproximadamente 225 kmol/h e 450 kmol/h de monóxido de carbono e gás hidrogênio, respectivamente, e com esse dado foram feitos os cálculos para as correntes de alimentação. Já para a composição das correntes, o proposto na literatura (NGUYEN, 2019) também foi considerado. A configuração final das correntes de alimentação do processo está indicada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados das correntes de alimentação

CO₂	Vazão (kmol/h)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Composição Molar	
				CO ₂	0,96
	83,60	90	25	N ₂	0,04
Gás Natural	271,42	42	25	CH ₄	0,8871
				CO ₂	0,0194
				C ₂ H ₆	0,0693
				C ₃ H ₈	0,0125
				N ₂	0,0082
				C ₄ H ₁₀	0,0028
				C ₅ H ₁₂	0,0005
				C ₆ H ₁₄	0,0002
Água	190,32	1	25	H ₂ O	1

Fonte: Acervo pessoal

Uma vez definida a alimentação, fez-se a configuração dos equipamentos conforme o descrito na literatura (NGUYEN, 2019). Os principais parâmetros definidos se encontram na Tabela 3.2

Tabela 3.2 – Principais parâmetros dos equipamentos

Trocadores de Calor	Trocador	Perda de Carga (bar)	Temperatura de Saída (°C)	Fração de Vapor na Saída
	E-101	0,1	-	1
	E-102	0,1	500	-
	E-103	0,1	-	1
	E-104	0,1	600	-
Pré-Reformador	Objetivo	Perda de Carga (bar)	Temperatura de Operação (°C)	Presença de Inertes
	Minimizar Energia Livre de Gibbs	0,2	400°C	Sim, N ₂
Reformador	Objetivo	Perda de Carga (bar)	Temperatura de Operação (°C)	
	Converter reagentes em gás de síntese	0,2	830	
Válvulas de Controle de Pressão	Válvula	Pressão de Saída (bar)		
	V-101	7		
	V-102	7		

Fonte: Acervo pessoal

Primeiramente, para os trocadores de calor, assumiu-se em um primeiro momento uma perda de carga mínima de 0,1 bar com a segunda propriedade exigida (temperatura final desejada em termos de processo ou fração de vapor da corrente de saída) mostrada no Tabela 3.2.

No trocador de calor E-101, tinha-se por objetivo a conversão da água líquida alimentada em vapor saturado, justificando a escolha da fração de vapor como variável escolhida, da mesma maneira que acontece no trocador E-103, que visa transformar o gás carbônico recém despressurizado em vapor saturado. Já os trocadores E-102 e E-104 têm a função de preparar a corrente de processo para entrada no pré-reformador e no reformador, respectivamente, elevando a temperatura da corrente de aproximadamente 130°C para 500°C no primeiro caso e de 330°C para 600°C no segundo.

As válvulas se fazem necessárias no processo para controle de pressão das correntes alimentadas, que chegam a pressões muito elevadas. As pressões de saída foram definidas de acordo com a literatura (OLAH, 2013) e está indicada na Tabela 3.2.

O pré-reformador (R-101), conforme mencionado anteriormente, é essencial no processo para reduzir o máximo possível as cadeias dos hidrocarbonetos, que chegam de variadas formas pela alimentação do gás natural, idealmente chegando ao metano. Isto faz com que a formação de coque no leito catalítico seja muito menor, aumentando o tempo de vida do catalisador e a eficiência do processo como um todo. Como a quebra desses hidrocarbonetos é uma reação em equilíbrio, o reator escolhido para simulá-las foi o RGibbs, que faz a minimização da energia livre de Gibbs levando os componentes da mistura até seu ponto de equilíbrio. O reformador principal (R-102), responsável pela bi-reforma, e a consequente produção de gás de síntese. A princípio, as variáveis estabelecidas foram a temperatura, seguindo o reportado na literatura (OLAH, 2013), a perda de carga e a reação (eq. 2.7). Fixou-se inicialmente a conversão em torno de 70% (OLAH, 2013). A conversão será uma variável importante utilizada nas análises de sensibilidade para avaliar o efeito de mudanças na temperatura, pressão, dentre outras condições de processo.

Ao final do processo, adicionou-se também um separador S-101. Sua função na simulação é meramente de separar, sem nenhum método rigoroso, o gás de síntese dos demais produtos, para que a avaliação econômica da corrente final seja feita de forma mais precisa, e não seja impactada por produtos secundários.

Por fim, o último aspecto da simulação a ser acrescentado são as utilidades necessárias nos equipamentos do processo. Para os trocadores E-101 e E-103, que requerem quantidades menores de calor, foram utilizados vapor de média e vapor de

baixa pressão, respectivamente. Já para os trocadores E-102, E-104 e para o reator R-102, que precisam trabalhar a temperaturas mais elevadas, foi escolhida a utilidade FIREHEAT do próprio Aspen Plus V10®, que utiliza fluidos genéricos com temperaturas mais altas e coeficiente de troca fixados. O detalhamento das utilidades segue na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Dados de input de utilidades

Utilidades					
	Equipament o	T _{Entrada} (°C)	T _{Saída} (°C)	Coeficiente de Troca (kJ/kg)	Preço (\$/kg)
FIREHE A	E-102	600	400	600	4,25E-06
FIRHE104	E-104	1000	650	600	4,25E-06
FIRHR102	R-102	1000	850	600	4,25E-06
VLP	E-103	125	124	-	1,90E-06
VMP	E-101	175	174	-	2,20E-06

Fonte: Acervo Pessoal

3.3. Análise de Sensibilidade

A partir do caso base descrito anteriormente, foram incluídas análises de sensibilidade, com o intuito de compreender melhor o impacto da variação da conversão no reator R-102 em algumas variáveis de processo, mais especificamente na produção de gás de síntese, no gasto de utilidades e na rentabilidade do processo (através da métrica do Valor Presente Líquido, VPL). Dessa forma, variou-se a conversão de metano no reformador entre os valores de 0,4 e 0,85, e foram observados os resultados dessas mudanças nas variáveis mencionadas acima.

3.4. Análise Econômica

Além da análise de sensibilidade, foi realizada também a avaliação econômica do processo como um todo, utilizando o Aspen Economic Evaluator integrado no Aspen Plus V10®. O próprio programa realiza os cálculos para estimar custo dos equipamentos, e são introduzidas as variáveis restantes para cálculo do fluxo de caixa da planta ao longo dos anos, conforme a Tabela 3.4 abaixo.

Tabela 3.4 – Parâmetros Econômicos definidos para a planta

Ano da análise		2021
Tempo de Start-up da Planta		3 anos
Tempo de Vida da Planta		30 anos
Taxa de Juros (default)		20% e 8%
Custo de Correntes	Água (US\$/kg)	6,70E-05 (TURTON, 2012)
	Gás natural (US\$/m ³)	0,42 (TURTON, 2012)
	Gás carbônico (US\$/ton)	41,4 (TURTON, 2012)
	Gás de síntese (US\$/ft ³)	0,8 (DINGLER,1983)

Fonte: Acervo Pessoal

Dessa forma, fluxo de caixa para o processo foi estimado considerando a vida útil da planta de 30 anos, com 3 anos de start-up, e taxa de juros de 20%. Para esta estimativa, levou-se em conta os cálculos de capital e operação já mencionados, e também a venda do gás de síntese, precificado de acordo com DINGLER (1983) e corrigido segundo valores atuais. Vale ressaltar que esta taxa de juros é alta em relação à média, além de impossibilitar comparações com a literatura. Portanto, foi realizada uma segunda análise com taxa de juros de 8%, também utilizada na literatura (NGUYEN, 2019).

Dois conceitos relevantes em termos de análise econômica e que foram utilizados neste trabalho são o payback e valor presente. Payback é uma análise simplificada e mais direta, que busca chegar ao tempo em que um investimento se paga, sem considerar descontos, somente os valores obtidos ano a ano. Já o valor presente utiliza uma taxa de juros estabelecida para estimar o valor no presente de investimentos ou lucros realizados no futuro, seguindo a fórmula matemática abaixo.

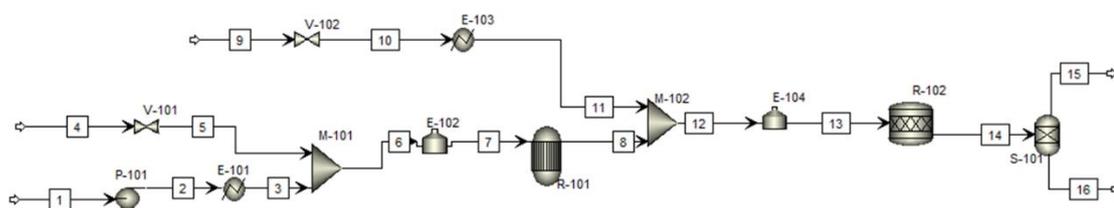
$$Valor\ Presente = \frac{Fluxo\ de\ Caixa}{(1+i)^n} \quad (3.1)$$

A soma dos valores presentes de um fluxo de caixa representa a viabilidade do projeto, uma vez que qualquer projeto será economicamente viável somente se em algum momento o valor acumulado for maior que o valor investido, resultando em um valor no presente maior que zero. É importante salientar que para trazer valores futuros ao presente, é necessário um input da taxa de juros (i) prevista ao longo de um período (n), mostrados na Equação 3.1.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da metodologia descrita no capítulo anterior, chegou-se a resultados importantes para o processo de bi-reforma para produção de gás de síntese. Na sequência foram reportados os resultados obtidos nos principais equipamentos da etapa reacional da bi-reforma, o pré-reformador e o reformador, segundo o fluxograma abaixo. Em seguida os resultados da avaliação econômica e da análise de sensibilidade.

Figura 4.1 – Fluxograma Geral de Processo



Fonte: Acervo pessoal.

4.1. Pré-Reformador

No equipamento R-101, conforme mencionado em capítulos anteriores, tem-se como objetivo principal a quebra de cadeias carbônicas maiores ainda presentes na corrente proveniente do gás natural. Com isso, obtém-se uma corrente mais rica em metano que favorece o catalisador, aumentando sua vida útil e reduzindo a incidência da formação de coque no leito. O resultado obtido nas correntes de entrada (7) e saída (8) (Figura 4.1) do pré-reformador seguem na Tabela 4.1 .

Tabela 4.1 – Resultado das correntes de entrada e saída do Pré-reformador

Corrente	T (°C)	P (bar)	Componentes	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Fração Molar
7	400	6,8	H ₂	-	-	-
			CO	-	-	-
			CH ₄	240,8	3862,7	0,521
			CO ₂	5,3	231,7	0,011
			H ₂ O	190,5	3432,3	0,412
			N ₂	2,2	4,5	0,005
			C ₂ H ₆	18,8	565,6	0,041
			Outros C _x H _y	4,3	208,3	0,010
8	400,55	6,6	H ₂	34,9	70,3	0,071
			CO	0,4	10,2	0,001
			CH ₄	277,1	4445,0	0,562
			CO ₂	20,4	899,2	0,041
			H ₂ O	159,8	2879,2	0,324
			N ₂	0,4	0,8	0,001
			C ₂ H ₆	0,0	0,2	0,000
			Outros C _x H _y	-	-	-

Fonte: Acervo Pessoal

Observa-se na Tabela 4.1 que o modelo ASPEN adotado (RGIBBS) representa adequadamente o reator de pré-reforma. Enquanto na corrente de entrada havia uma quantidade mais perceptível de etano (4%), dentre alguns outros hidrocarbonetos, como propano e butano, após o pré-reformador temos um consumo, ainda que pequeno de 30 kmol/h, de água para produção ainda baixa dos componentes do gás de síntese, e também a quebra completa de hidrocarbonetos maiores (> C₂) e quase que completa do etano, com o conseqüente aumento de na corrente de saída (de 52,1% para 56,2%). Este aumento representa um ganho importante de vida útil do catalisador no processo (principalmente em escalas maiores), com a deterioração mais lenta do leito catalítico.

4.2. Reformador

No reformador (R-102), equipamento de maior relevância para o processo, ocorre a reação de bi-reforma que transforma o metano proveniente do gás natural em gás de síntese (Equação 2.7), com conversão assumida de 0,7 (OLAH, 2013) para o caso base, conforme já mencionado na metodologia. Os resultados para a corrente de entrada no reformador (13), bem como as de produto (15 e 16) (Figura 4.1) estão presentes na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultado das correntes de entrada e saída do Pré-reformador

Corrente	T (°C)	P (bar)	Componentes	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Fração Molar
13	600	6,5	H ₂	34,9	70,3	0,001
			CO	0,4	10,2	0,060
			CH ₄	277,1	4445,0	0,481
			CO ₂	100,7	4431,3	0,175
			H ₂ O	159,8	2879,2	0,277
			N ₂	3,8	7,6	0,007
			C ₂ H ₆	-	0,2	-
			Outros C _x H _y	-	-	-
15	830	6,3	H ₂	552,1	1112,9	0,681
			CO	259,0	7253,8	0,319
16	830	6,3	CH ₄	83,1	801,8	0,542
			CO ₂	36,0	737,7	0,235
			H ₂ O	30,5	673,6	0,199
			N ₂	3,8	609,5	0,025
			C ₂ H ₆	-	545,4	-

Fonte: Acervo Pessoal

O primeiro ponto relevante é que, ao contrário do pré-reformador, aqui há uma elevação de temperatura no próprio equipamento de 600°C para 830°C para sustentar

o caráter endotérmico da reação, o que gera necessidade do uso de utilidades, como veremos à diante.

Quanto às correntes de produto, observou-se um resultado dentro do previsto e desejado em termos de quantidade e proporção. O uso e aplicação da bi-reforma envolve a obtenção de gás de síntese em uma proporção mais favorável para futuras transformações, preferencialmente na razão 1:2 de CO e H₂, que facilitaria uma posterior reação de Fischer-Tropsch, por exemplo. A saída do reformador (corrente 15) possui a razão CO:H₂ igual a 2,13, com vazões totais suficientes para alcançar aproximadamente a produção de 300 ton/dia em uma planta anexa (hipotética) de metanol. Os reagentes não convertidos no reformador (corrente 16) pode ser reciclada ao processo para reaproveitamento das matérias primas e aumento da produtividade da planta. O reciclo não foi considerado na simulação, pois a etapa de separação do gás de síntese não está no escopo deste trabalho que envolve apenas a etapa reacional.

4.3. Análise Econômica

Após o mapeamento e dimensionamento dos equipamentos, os custos dos equipamentos foram obtidos e estão mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Custo de equipamento e instalação para planta de gás de síntese

Equipamento	Custo do Equipamento	Custo com Instalação
E-101	19.100,00	109.800,00
E-102	352.600,00	579.900,00
E-103	8.400,00	76.500,00
E-104	515.400,00	763.300,00
M-101	13.500,00	91.200,00
M-102	15.100,00	164.500,00
P-101	4.900,00	34.500,00
R-101	18.100,00	180.300,00
R-102	2.260.700,00	2.780.800,00

Fonte: Acervo Pessoal

Conforme esperado, o maior gasto em termos de equipamentos vem do reformador e das fornalhas utilizadas, uma vez que além de mais importantes e complexos, também são os maiores equipamentos envolvidos no processo. A planta apresenta uma Despesa de Capitais (Capital Expenditure ou CAPEX) de US\$10,6 milhões, um valor que se mostra adequado quando comparado ao obtido por WIESBERG (2016). Neste estudo, a planta para produção de gás de síntese apresentou CAPEX de US\$12,3 milhões, utilizando taxa de juros de 15% e uma capacidade produtiva, menor, com alimentação total de 197 kmol/h, em comparação aos 545 kmol/h utilizados neste trabalho.

Um ponto fundamental em qualquer processo industrial, tanto para bom funcionamento quanto para avaliação econômica é o uso das utilidades, bem como outros custos operacionais e de mão de obra que serão recorrentes ao longo dos anos. Para as utilidades, conforme já mencionado no capítulo anterior, a simulação foi realizada utilizando-as em 5 equipamentos: nos trocadores E-101 e E-103, nas fornalhas E-102 e E-104 e no reformador R-102, além do uso geral de eletricidade também estimado pelo simulador. As utilidades em si, quantidades utilizadas, bem como preço final e energia fornecida seguem nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Legenda das utilidades de processo

Utilidade	Legenda
FIREDEHA	Fluido de alta temperatura default do Aspen
FIRHEA104	
FIRHR102	
VMP	Vapor de média pressão (8,75 bar)
VLP	Vapor de baixa pressão (1 bar)

Fonte: Acervo Pessoal

Tabela 4.5 – Dados das utilidades de processo

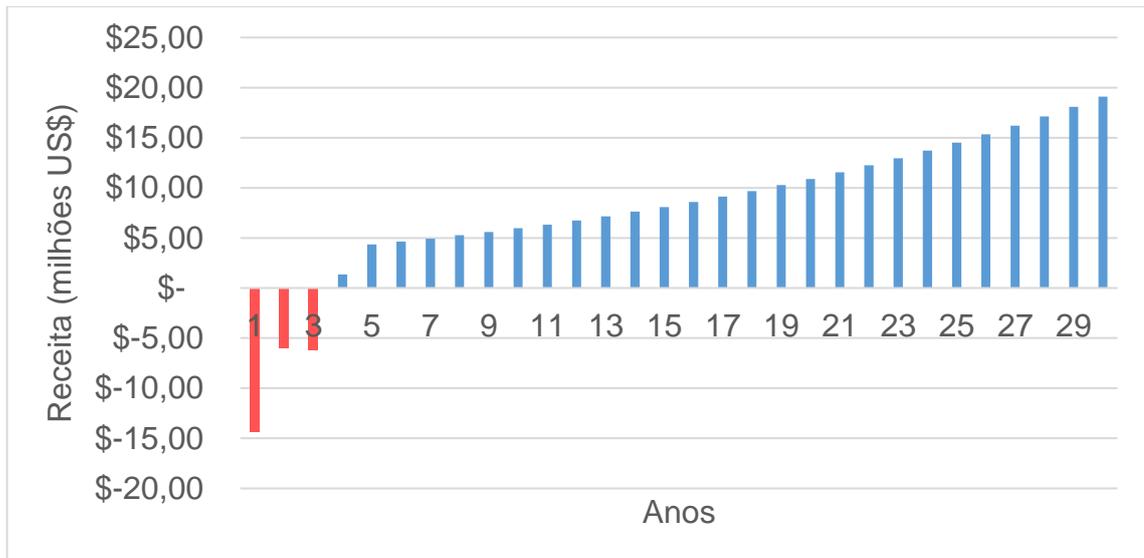
Utilidade	Equipamento	Fluido	Consumo	Preço (\$/h)
Eletricidade	Diversos	-	54,558 KW	4,23
FIREDEHA	E-102	Vapor	7.219.380 BTU/h	32,34
FIRHE104	E-104	Vapor	7.927.607 BTU/h	35,52
FIRHR102	R-102	Vapor	56.492.170 BTU/h	253,08
VLP	E-103	Vapor	463.090,8 BTU/h	0,93
VMP	E-101	Vapor	8.660.244 BTU/h	20,09

Fonte: Acervo Pessoal

Somando-se estes gastos com utilidades aos demais gastos requeridos para operação da planta e estimados pelo APEA (Aspen Plus V10), como gasto com funcionários, compra de matéria prima, taxas e custos gerais de operação, dentre outros, obtém-se um Custo de Operação (Operational Expenditure ou OPEX) de US\$5,67 milhões ao ano. Neste caso, o valor se mostra elevado em relação aos US\$2,7 milhões obtidos em WIESBERG (2016), diferença que pode ser justificada pela maior integração energética utilizada no estudo, e não realizada neste trabalho, o que eleva consideravelmente os gastos com utilidades.

A partir da metodologia para avaliação econômica já mencionada, obteve-se o fluxo de caixa indicado na Figura 4.2.

Figura 4.2 – Fluxo de caixa para a planta de produção de gás de síntese

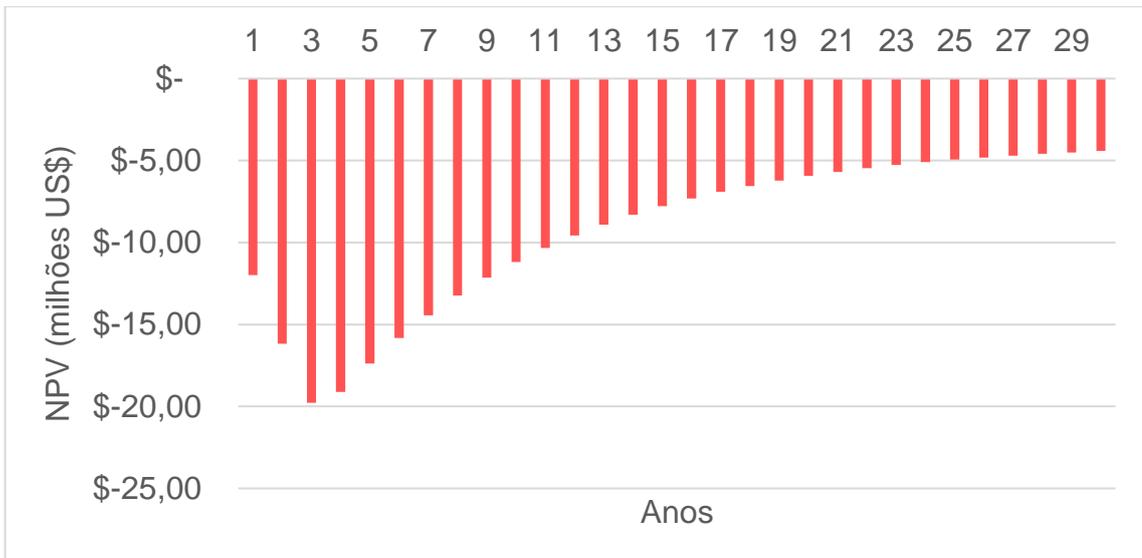


Fonte: Acervo Pessoal

Avaliando a Figura 4.2 conclui-se que o payback, neste caso, seria de 9 anos após o início da construção e 6 anos após o start-up completo da planta, o que se mostra um tempo viável, considerando a vida útil da planta de 30 anos.

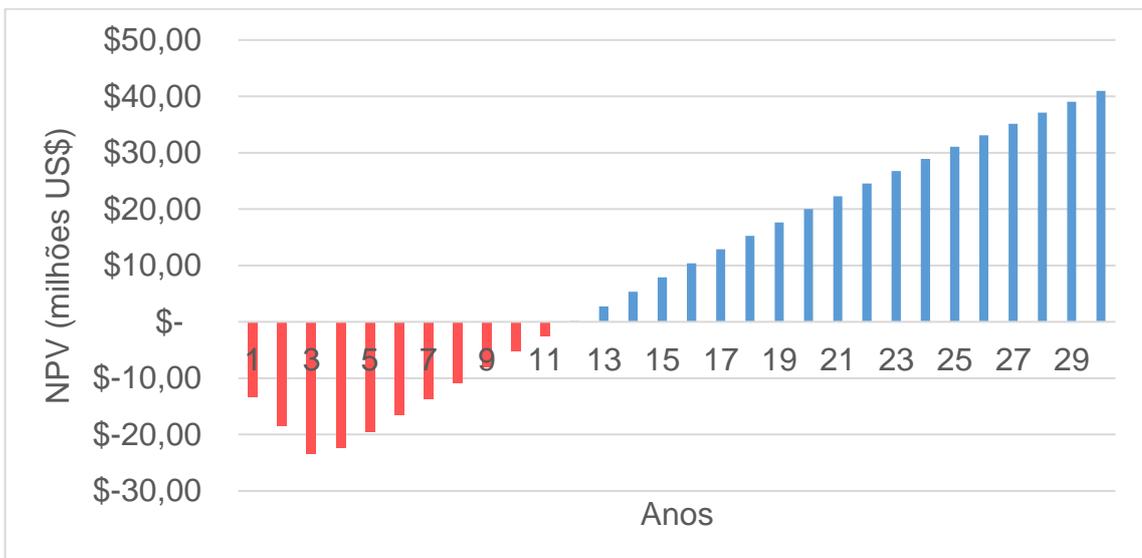
Além do payback, como já mencionado, é importante avaliar os ganhos em termos de valor presente, ou seja, o valor hoje do que se espera ganhar com vendas no futuro. Para essa segunda análise, foram realizadas as previsões de valor presente acumulado com base na taxa de juros padrão do Aspen Plus V10, de 20% ao ano, e de 8% ao ano, que foi a mesma taxa utilizada na literatura (NGUYEN, 2019). Os resultados estão mostrados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Figura 4.3 – Valor presente líquido acumulado para taxa de juros de 20% a.a



Fonte: Acervo Pessoal

Figura 4.4 – Valor presente líquido acumulado para taxa de juros de 8% a.a



Fonte: Acervo Pessoal

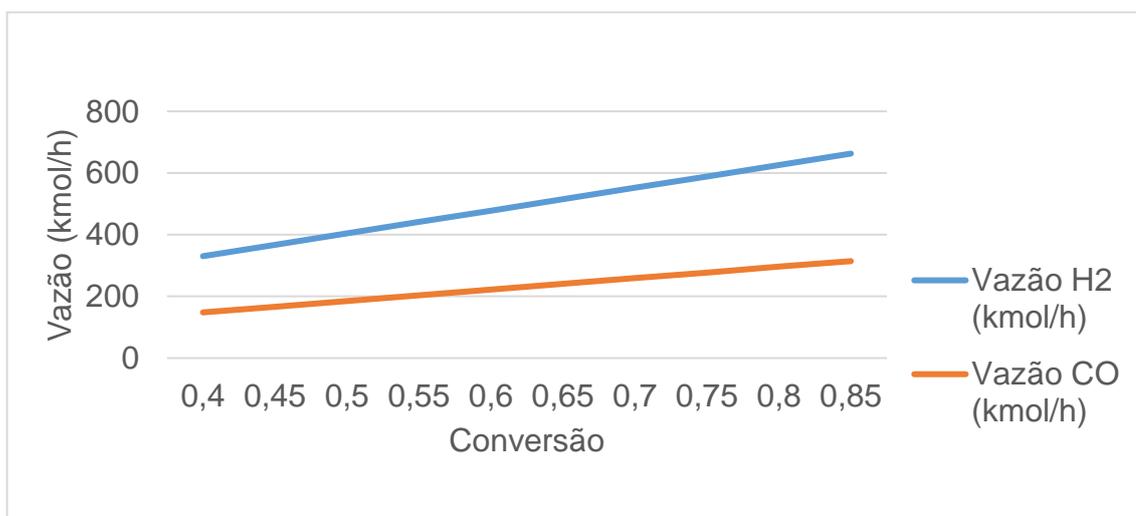
O que se observa pela análise do NPV nas Figuras 4.3 e 4.4 é que a viabilidade econômica da planta está intimamente ligada com a taxa de juros estabelecida no projeto. Com uma taxa menor, e semelhante à da literatura, de 8%, observa-se que a planta se mostra viável a partir do ano 12, acumulando um total de mais de US\$40 milhões até o descomissionamento. Por outro lado, com uma taxa de 20% (default do simulador Aspen Plus V10), a planta não é economicamente viável em nenhum momento. Desta forma, por se tratar de um produto com menor valor agregado quando

comparado à amônia ou ao metanol, seria fundamental uma análise de risco cuidadosa para estabelecer esta taxa de juros e entender a viabilidade ou não do investimento.

4.4. Análise de sensibilidade e impacto na análise econômica

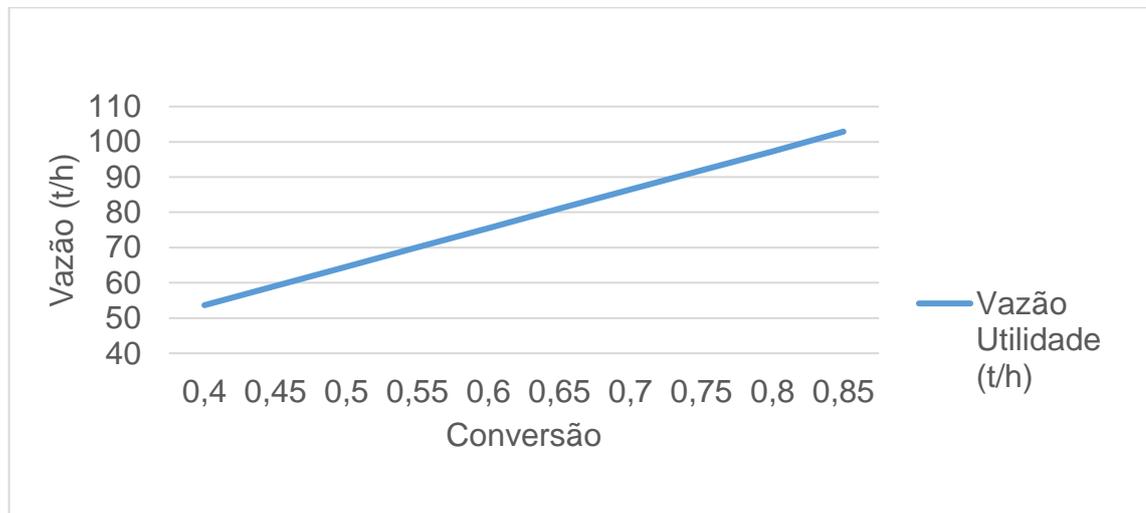
Conforme já mencionado no capítulo anterior, a análise de sensibilidade foi realizada em 3 aspectos principais: a quantidade de gás de síntese produzida, a quantidade de utilidade necessária no reformador R-102 e o impacto econômico dessas duas variações. Os resultados obtidos na análise de sensibilidade estão mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6.

Figura 4.5 – Análise de sensibilidade para vazões de hidrogênio e monóxido de carbono com variação de conversão



Fonte: Acervo pessoal

Figura 4.6 – Análise de sensibilidade para vazão de utilidade no R-102 com variação de conversão

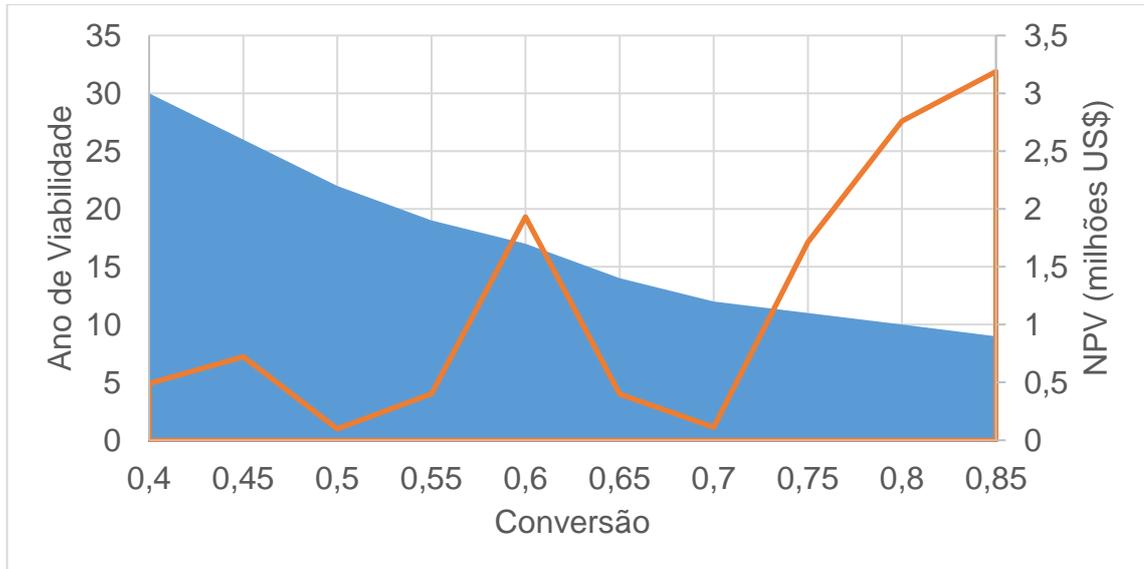


Fonte: Acervo pessoal

Conforme esperado, com o aumento da conversão há um conseqüente aumento na produção de gás de síntese, e com essa elevação de produção, o R-102 requer mais utilidade para garantir que a temperatura de 830°C seja atingida.

Outra análise de sensibilidade importante, é a avaliação do quanto essa alteração na conversão influenciará no fluxo de caixa e na viabilidade econômica do projeto como um todo, uma vez que conversões maiores trazem mais receita com vendas, e mais gastos de operação. Para esta avaliação, foram realizados os mesmos cálculos de valor presente acumulado com taxa de juros de 8% ao ano, comparando o ano em que o projeto passa a gerar valores positivos de VPL em relação a conversão. O resultado obtido pode ser observado na Figura 4.7.

Figura 4.7 – Anos para viabilidade econômica em relação à conversão em R-102



Fonte: Acervo Pessoal

É possível observar que com o aumento da conversão haverá um ganho maior com venda de produtos do que um gasto a mais com utilidades, de tal modo que, quanto maior for a conversão, mais rapidamente a planta passa para uma situação de viabilidade econômica. Esta é uma análise interessante para apoiar e direcionar estudos que buscam catalisadores que tornem o processo viável. Ressalta-se, entretanto, que estas estimativas estão no nível de estimativa de estudo em que se espera uma precisão de -30% a +50% nos valores previstos (TURTON, 2012) referindo-se a uma visão conceitual do processo, uma vez que o aumento de conversão trará, no caso real, outros gastos que não estão sendo considerados, como um catalisador de mais qualidade.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Por meio da metodologia proposta, foi possível comprovar a vantagem química, trazida em termos da proporção dos reagentes, e avaliar a viabilidade econômica como um todo do processo de bi-reforma do gás natural. O simulador Aspen Plus V10© se mostrou um simulador eficiente e rápido para a realização dos cálculos e, como comentado, ainda há limitações na simulação em termos de falta de dados cinéticos, e há espaço para adição de complexidade na análise de sensibilidade, acrescentando mais variáveis econômicas em conjunto com a mudança na conversão do reformador.

Em termos de produção, a mudança na proporção dos reagentes alimentados, em conjunto com a adição de água seguiu os resultados esperados. A estequiometria para o gás de síntese se deu na proporção CO:H₂ igual a 2, tornando mais eficiente e econômico o processo que possa vir a seguir, para produção de metanol, amônia ou algum outro produto.

Somado a isso, a análise econômica inicial realizada provou a viabilidade da planta como um todo. Por meio do método de valor presente acumulado, para uma taxa de juros intermediária de 8%, observou-se que a partir do 12º ano de operação, já considerando os 3 primeiros anos com a planta ainda em processo de start-up, o empreendimento passa a retornar valores positivos, provando que o investimento será pago completamente e passará a gerar lucro de US\$ 40 milhões, após os 30 anos de operação. Vale ressaltar, ainda, que em um cenário em que uma planta de bi-reforma seja diretamente ligada a uma outra para produção de um insumo de maior valor, espera-se que esse número de anos seja ainda menor, uma vez que o preço de venda do gás de síntese é baixo quando comparado ao metanol e à amônia, por exemplo.

Para trabalhos futuros relacionados ao tema, sugere-se primeiramente um estudo cinético experimental. Uma vez provada a viabilidade inicial da planta, é importante a validação laboratorial do mecanismo cinético da reação para futura implementação no ambiente de simulação, aumentando assim a complexidade como um todo. Já para futuros trabalhos usando o simulador, sugere-se, além da implementação de um modelo cinético, uma análise de sensibilidade que envolva mais as variáveis econômicas e também uma proposta de reaproveitamento energético e reciclo na planta, reduzindo os gastos com utilidade e matéria-prima, respectivamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- IMBERT, Georges. **GAS PRODUCER**. US n. 1821263. Depósito: 15 out. 1927. Concessão: 01 set. 1931.
- IM-ORB, K.; SIMASATITKUL, L.; ARPORNWICHANOP, A. **Techno-economic analysis of the biomass gasification and Fischer-Tropsch integrated process with off-gas recirculation**. Energy, Elsevier Ltd, v. 94, p. 483–496, 2016.
- SOUZA, Vivian Passos de. **REFORMA A VAPOR DO METANO SOBRE CATALISADORES DE Pt-Ni/ α -Al₂O₃: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE SÍNTESE E DO TEOR DA Pt NAS PROPRIEDADES DE OXI-REDUÇÃO, ESTRUTURAIS E CATALÍTICAS**. 2011. 190 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- PERES, Ana Paula Gimenez. **PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA GLICERINA**. 2010. 136 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.
- KUMAR, Nitin; SHOJAEI, Maryam; SPIVEY, Jj. **Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas**. Current Opinion In Chemical Engineering, [S.L.], v. 9, p. 8-15, ago. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2015.07.003>.
- BASU, Prabir. **Biomass Gasification and Pyrolysis: practical design and theory**. Oxford: Elsevier, 2010.
- SMITH, John Mauk; VAN NESS, Hendrick Charles; ABBOTT, Michael. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro: LTC, 7ª ed., 2007.
- Aspen Plus User Guide**. Cambridge, 2000. 936 p.
- TURTON, Richard; BAILIE, Richard C.; WHITING, Wallace B.; SHAEIWITZ, Joseph A.; BHATTACHARYYA, Debangsu. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**. New Jersey: Pearson Education, 4th ed., 2012.
- OLAH, George A.; GOEPPERT, Alain; CZAUN, Miklos; PRAKASH, G. K. Surya. **Bi-reforming of Methane from Any Source with Steam and Carbon Dioxide Exclusively to Metgas (CO–2H₂) for Methanol and Hydrocarbon Synthesis**. Journal Of The American Chemical Society, [S.L.], v. 135, n. 2, p. 648-650, 28 dez. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja311796n>.
- NGUYEN, Tuan B.H.; ZONDERVAN, Edwin. **Methanol production from captured CO₂ using hydrogenation and reforming technologies_ environmental and**

economic evaluation. Journal Of Co2 Utilization, [S.L.], v. 34, p. 1-11, dez. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.033>.

DINGLER, Janet E.; NIRULA, Satish; SEDRIKS, Walter. **Cost of Synthesis Gases and Methanol.** Menlo Park: Process Economics Program, 1983.

WIESBERG, Igor L.; MEDEIROS, José Luiz de; ALVES, Rita M.B.; COUTINHO, Paulo L.A.; ARAÚJO, Ofélia Q.F.. **Carbon dioxide management by chemical conversion to methanol: hydrogenation and bi-reforming.** Energy Conversion And Management, [S.L.], v. 125, p. 320-335, out. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.04.041>.

PARK, Nonam; PARK, Myung-June; HA, Kyoung-Su; LEE, Yun-Jo; JUN, Ki-Won. **Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: perspective on methanol production and co2 utilization.** Fuel, [S.L.], v. 129, p. 163-172, ago. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.068>.

MAHGOUB, Bahaaddein K. M.; HASSAN, Suhaimi; SULAIMAN, Shaharin Anwar; MAMAT, Rizalman; ABDULLAH, Abdul Adam; HAGOS, Ftwi Y.. **Combustion and Performance of Syngas Dual Fueling in a CI Engine with Blended Biodiesel as Pilot Fuel.** Bioresources, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 5617-5631, 21 jun. 2017. BioResources. <http://dx.doi.org/10.15376/biores.12.3.5617-5631>.

CHOUDHARY, V. R.; MONDAL, K. C.; CHOUDHARY, T. V.. **CO2 Reforming of Methane to Syngas over CoOx/MgO Supported on Low Surface Area Macroporous Catalyst Carrier: ∴ influence of co loading and process conditions.** Industrial & Engineering Chemistry Research, [S.L.], v. 45, n. 13, p. 4597-4602, 18 maio 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie060260a>.

MarketsandMarkets. Disponível em <<https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/syngas-market-1178.html>>. Acessado em 18/06/2021

SynCat Beijing. Disponível em: <<https://www.syncatbeijing.com/our-vision/>>. Acessado em 19/06/2021

Global Syn Gas. Disponível em: <<http://www.globalsyngas.org>>. Acessado em 10/02/2021

ComexStat. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/home>>. Acessado em 10/02/2021