

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

**ANÁLISE E SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE METANAÇÃO DO DIÓXIDO DE  
CARBONO**

**Richard Rafael Campeiro**

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

Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos – SP

2021

## **BANCA EXAMINADORA**

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

Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

Convidado: Prof. Dr. José Teixeira Freire

Professor da Disciplina: Prof. Dr. Ruy de Sousa Júnior

*A Nosso Senhor Jesus Cristo  
À Santíssima Virgem Maria*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais e minhas irmãs por todo apoio durante a graduação. Agradeço a Cibelle Anne dos Santos Costa pelo contínuo apoio em grande parte da graduação e nesse presente trabalho. Agradeço ao corpo docente da universidade, em especial ao prof. Dr. Francisco Braun (DM-UFSCar). Agradeço aos colegas de curso que de forma indireta contribuíram para esse presente trabalho, principalmente a Rogério Felito da Silva e aos colegas que cursaram *Desenvolvimento de Processos Químicos* – Alessandro Bestetti Alves, Milena Jimenes Manzolli Lopes Sanches, Pedro Henrique Cavalcante Pinto e Ynaê Rossetti de Freitas e também ao professor que nos orientou nessa disciplina, Dr. João Batista Oliveira dos Santos (DEQ-UFSCar).

## RESUMO

Com o crescente apelo ambiental nos tempos atuais, surge a questão: como utilizar o dióxido de carbono de modo que diminua o seu impacto no meio ambiente? Uma possibilidade é a captura do  $\text{CO}_2$  e a sua transformação em produtos químicos. Uma das possíveis reações é a metanação de  $\text{CO}_2$ , que visa produzir o  $\text{CH}_4$  através da reação entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ . Há duas rotas possíveis para essa metanação, a primeira é a chamada “reação de Sabatier”, na qual o  $\text{CO}_2$  reage com  $\text{H}_2$  sob a presença de catalisador de níquel e a segunda consiste inicialmente na reação RWGS (*reverse water-gas shift*) – que produz o monóxido de carbono através da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  e em seguida é realizada a metanação do CO. A obtenção do metano por essas rotas pode ser um meio para a produção de gás natural sintético ou ainda pode ser utilizado na produção de outros hidrocarbonetos. A reação de metanação foi simulada com o *software* Aspen Plus, em que o equilíbrio da reação foi realizado com o reator de Gibbs e a cinética da reação foi utilizada em conjunto com o reator de leito fixo. Os resultados indicaram que a determinação da constante de equilíbrio pelo reator de Gibbs com o modelo RKSMHV2 apresentou semelhanças às condições reais. A simulação em reatores isotérmicos apresentou conversão máxima de  $\text{CO}_2$  de 64,9% a 30 bar e 400°C. Porém, ao comparar os resultados da simulação com os dados experimentais observou-se defasagens em relação ao rendimento de metano, seletividade de CO e conversão de  $\text{CO}_2$ . A alimentação com excesso de gás hidrogênio pode ser uma alternativa viável para o aumento da produção de metano.

## ABSTRACT

With the increasing environmental appeal nowadays, the question arises: how to use carbon dioxide in a way that reduces its impact on the environment? One possibility is the capture of CO<sub>2</sub> and its transformation into chemicals. One of the possible reactions is CO<sub>2</sub> methanation, which aims to produce CH<sub>4</sub> through the reaction between CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. There are two possible routes for this methanation, the first is the so-called "Sabatier reaction", in which CO<sub>2</sub> reacts with H<sub>2</sub> under the presence of a nickel catalyst and the second initially consists of the RWGS (reverse water-gas shift) reaction – which produces carbon monoxide through the hydrogenation of CO<sub>2</sub> and then methanation the CO. Obtaining methane through these routes can be a means for the production of synthetic natural gas or it can be used in the production of other hydrocarbons. The methanation reaction was simulated with the software Aspen Plus, in which the reaction equilibrium was performed with the Gibbs reactor and the reaction kinetics was used together with the fixed bed reactor. The results indicated that the determination of the equilibrium constant by the Gibbs reactor with the RKSMHV2 model presented similarities to real conditions. The simulation in isothermal reactors showed a maximum CO<sub>2</sub> conversion of 64.9% at 30 bar and 400°C. However, when comparing the simulation results with the experimental data, lags were observed in relation to methane yield, CO selectivity and CO<sub>2</sub> conversion. Feeding excess hydrogen gas can be a viable alternative for increasing methane production.

## SUMÁRIO

<b>BANCA EXAMINADORA.....</b>	<b>i</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>iii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTAS DE TABELAS E QUADROS.....</b>	<b>ix</b>
<b>NOMENCLATURA.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
2.1. APLICAÇÕES.....	4
2.2. A REAÇÃO DE METANAÇÃO.....	4
2.2.1. Reação.....	4
2.2.2. Mecanismos de Reação.....	5
2.2.2.1. <i>Mecanismo I</i> .....	6
2.2.2.2. <i>Mecanismo II</i> .....	7
2.2.2.3. <i>Mecanismo III</i> .....	8
2.2.3. Cinética.....	8
2.2.4. Características do Reator.....	11
2.3. PESQUISAS.....	12
2.4. OBTENÇÃO DO GÁS HIDROGÊNIO.....	15
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
3.1. OBJETIVO GERAL.....	17
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>18</b>
4.1. O ASPEN PLUS.....	18
4.2. EQUAÇÃO DE ESTADO.....	19
4.3. O REATOR DE GIBBS.....	19
4.4. A CONSTANTE DE EQUILÍBRO.....	20
4.5. REATOR DE LEITO RECHEADO.....	20

4.6. A CINÉTICA DE LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON (LHHW) DE ACORDO COM O MODELO DO ASPEN.....	22
4.7. AS SIMULAÇÕES NO REATOR PBR E SUAS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES.....	23
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>25</b>
5.1. CONTANTES DE EQUILÍBRIO.....	25
5.2. OBTENÇÃO DOS TERMOS NECESSÁRIO PARA INSERÇÃO DA CINÉTICA LHHW.....	27
5.3. OS REATORES ADIABÁTICOS.....	27
5.4. OS REATORES ISOTÉRMICOS.....	30
5.5. COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE GÁS CARBÔNICO NO REATOR ADIABÁTICO E ISOTÉRMICO.....	33
5.6. REATOR ISOTÉRMICO COM EXCESSO DE GÁS HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO.....	34
5.7. REATOR ISOTÉRMICO COM RECICLO.....	35
5.8. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	37
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>40</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>42</b>
<b>APÊNDICE A – RESULTADOS NA PESQUISA NA <i>WEB OF SCIENCE</i>....</b>	<b>47</b>
<b>APÊNDICE B – DADOS DAS SIMULAÇÕES NO REATOR DE GIBBS.....</b>	<b>56</b>
<b>APÊNDICE C – RESPOSTAS DAS ANÁLISES VIA SCIDAVIS.....</b>	<b>59</b>
<b>APÊNDICE D – TERMOS INSERIDOS NO ASPEN PLUS PARA A REAÇÃO LHHW CALCULADOS VIA LIBRE OFFICE CALC.....</b>	<b>65</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Extração do gás natural no mundo no período 2010 – 2020.	1
<b>Figura 1.2.</b>	Emissão de CO <sub>2</sub> (2009 – 2019).	2
<b>Figura 1.3.</b>	Aplicações do metano.	3
<b>Figura 2.1.</b>	Exemplo de mecanismo de reação.	6
<b>Figura 2.2.</b>	Número de publicações e citações de trabalhos científicos no período 2000-2020.	13
<b>Figura 2.3.</b>	Quantidade de trabalho científicos relacionados à metanação por país.	14
<b>Figura 2.4.</b>	Mapa de coocorrência relacionado à palavra-chave “metanação”.	15
<b>Figura 2.5.</b>	Produção quinquenal de gás hidrogênio no mundo (1975 – 2018).	16
<b>Figura 4.1.</b>	Reator PBR sem reciclo.	23
<b>Figura 4.2.</b>	Reator PBR com reciclo.	24
<b>Figura 5.1.</b>	Reatores de Gibbs utilizados no Aspen Plus.	25
<b>Figura 5.2.</b>	Reatores PBR multitubulares.	28
<b>Figura 5.3.</b>	Conversão de CO <sub>2</sub> no reator adiabático a 10 bar ao longo de seu comprimento.	33
<b>Figura 5.4.</b>	Conversão de CO <sub>2</sub> no reator isotérmico a 30 bar e 400°C ao longo de seu comprimento.	34
<b>Figura 5.5.</b>	Reator PBR isotérmico com reciclo.	36
<b>Figura 5.6.</b>	Dados experimentais da conversão de gás carbônico em metano, conversão do dióxido de carbono e seletividade do monóxido de carbono a 1 atm.	37
<b>Figura 5.7.</b>	Dados das simulações para a conversão de gás carbônico em metano, conversão do dióxido de carbono e seletividade do monóxido de carbono a 1 atm.	38

## LISTA DE TABELAS E QUADROS

### Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1.</b>	Mecanismo I	7
<b>Tabela 2.2.</b>	Mecanismo II.	7
<b>Tabela 3.1.</b>	Mecanismo III.	8
<b>Tabela 4.1.</b>	Dimensões do reator PBR multitubular	21
<b>Tabela 4.2.</b>	Dados para a simulação com catalizador Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em <i>pellet</i> .	21
<b>Tabela 4.3.</b>	Alimentação dos reatores PBR.	23
<b>Tabela 5.1.</b>	Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 1 atm no intervalo de 160 a 400°C.	28
<b>Tabela 5.2.</b>	Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 10 bar no intervalo de 160 a 400°C.	29
<b>Tabela 5.3.</b>	Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 20 bar no intervalo de 160 a 400°C.	29
<b>Tabela 5.4.</b>	Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 30 bar no intervalo de 160 a 400°C.	30
<b>Tabela 5.5.</b>	Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 1 atm bar no intervalo de 160 a 400°C.	31
<b>Tabela 5.6.</b>	Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 10 bar no intervalo de 160 a 400°C.	31
<b>Tabela 5.7.</b>	Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 20 bar no intervalo de 160 a 400°C.	32
<b>Tabela 5.8.</b>	Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 30 bar no intervalo de 160 a 400°C.	32
<b>Tabela 5.9.</b>	Análise de sensibilidade do reator PBR isotérmico a 400°C e a 30 bar em relação a alimentação de gás hidrogênio.	35
<b>Tabela 5.10.</b>	Análise de sensibilidade do reator PBR isotérmico com reciclo.	36

## Lista de Quadros

<b>Quadro 2.1.</b>	Cinéticas para as reações de metanação.	9
<b>Quadro 4.1.</b>	Parâmetros para as equações de van 't Hoff e de Arrhenius para a Equações 4.6 e 4.7.	22
<b>Quadro 5.1.</b>	Parâmetros para a determinação da constante de equilíbrio para a reação de metanação do gás carbônico.	26
<b>Quadro 5.2.</b>	Parâmetros para a determinação da constante de equilíbrio para a reação <i>reverse water-gas shift</i> .	26
<b>Quadro 5.3.</b>	Parâmetros para a determinação da constante de equilíbrio para a reação de metanação do monóxido de carbono.	26

## NOMENCLATURA

<b>D<sub>p</sub></b>	Diâmetro do <i>Pellet</i>	[L]
<b>E<sub>A</sub></b>	Energia de Ativação	[ML <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> n <sup>-1</sup> ]
<b>K<sub>eq</sub></b>	Constante de Equilíbrio	[-]
<b>K<sub>CH4</sub></b>	Constante de adsorção do CH <sub>4</sub>	[LT <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>K<sub>CO</sub></b>	Constante de adsorção do CO	[LT <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>K<sub>CO2</sub></b>	Constante de adsorção do CO <sub>2</sub>	[LT <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>K<sub>H2</sub></b>	Constante de adsorção do H <sub>2</sub>	[LT <sup>2</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>k<sub>COmeth</sub></b>	Constante de velocidade da reação de metanação do CO	[n T <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>k<sub>CO2meth</sub></b>	Constante de velocidade da reação de metanação do CO <sub>2</sub>	[n T <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>k<sub>RWGS</sub></b>	Constante de velocidade da reação RWGS	[n T <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>L<sub>p</sub></b>	Comprimento do <i>Pellet</i>	[L]
<b>p<sub>CH4</sub></b>	Pressão Parcial do Metano	[MT <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
<b>p<sub>CO</sub></b>	Pressão Parcial do Monóxido de Carbono	[MT <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
<b>p<sub>CO2</sub></b>	Pressão Parcial do Dióxido de Carbono	[MT <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
<b>p<sub>H2</sub></b>	Pressão Parcial do Gás Hidrogênio	[MT <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
<b>p<sub>H2O</sub></b>	Pressão Parcial do Vapor d'água	[MT <sup>-2</sup> L <sup>-1</sup> ]
<b>R</b>	Constante Universal dos Gases Ideais	[ML <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> n <sub>-1</sub> T <sup>-1</sup> ]
<b>r<sub>i</sub></b>	Taxa de reação <i>i</i>	[n T <sup>-1</sup> M <sup>-1</sup> ]
<b>T</b>	Temperatura	[t]

### Símbolos Gregos

<b>ΔH</b>	Calor de adsorção – Equação de Van 't Hoff	[ML <sup>2</sup> T <sup>-2</sup> n <sup>-1</sup> ]
<b>ΔT</b>	Varição de Temperatura	[t]
<b>ε</b>	porosidade	[-]

### Números Adimensionais

<b>A</b>	Adimensional do modelo do Aspen para a cinética de LHHW
<b>B</b>	Adimensional do modelo do Aspen para a cinética de LHHW
<b>C</b>	Adimensional do modelo do Aspen para a cinética de LHHW
<b>D</b>	Adimensional do modelo do Aspen para a cinética de LHHW

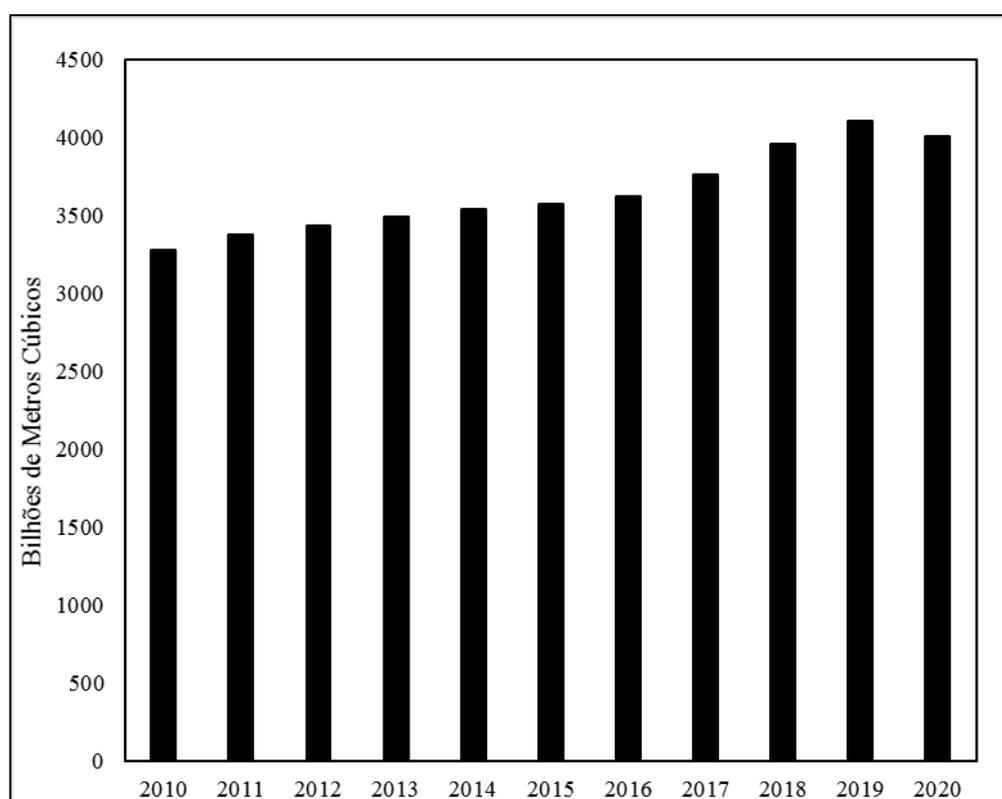
### Abreviações

<b>GNS</b>	Gás natural sintético.
<b>LHHW</b>	Cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
<b>PBR</b>	Reator de Leito Fixo
<b>RWGS</b>	<i>Reverse water-gas shift</i>

## 1. INTRODUÇÃO

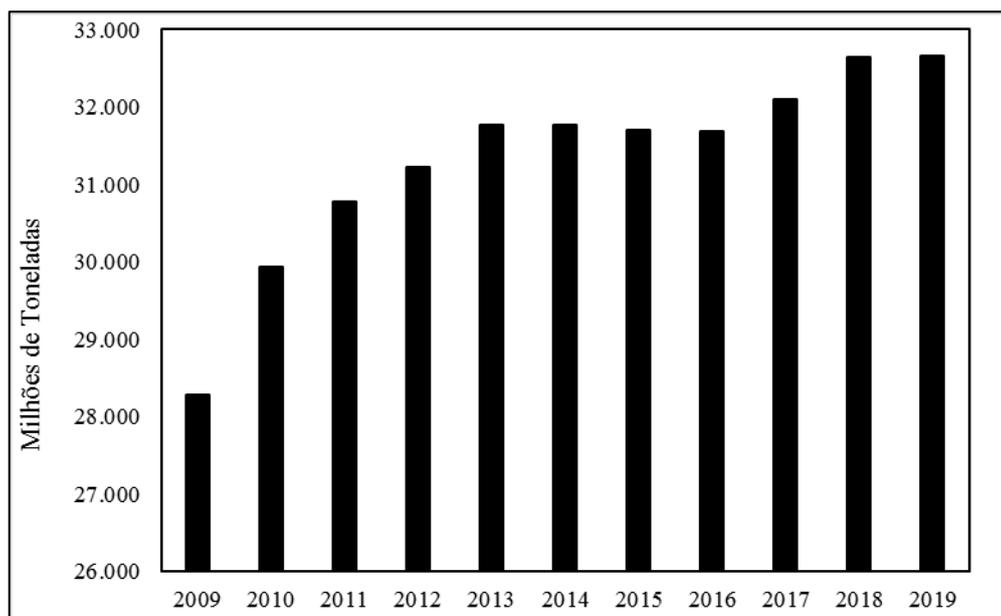
O metano é um gás obtido geralmente através de fontes não renováveis, geralmente o gás natural. Na última década (2010 – 2020) houve um crescimento de 22,13% em sua extração (ENERDATA, 2021). A Figura 1.1 apresenta o crescimento da utilização do gás natural no mundo na última década.

**Figura 1.1. Extração do gás natural no mundo no período 2010 – 2020.**



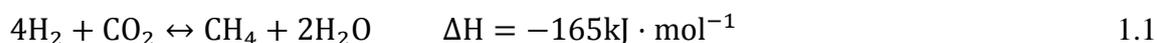
Fonte: ENERDATA, 2021.

Como grande parte do metano provém de fontes não renováveis, estuda-se maneiras de diversificar as matérias-primas para além de tais fontes. Desta forma, o estudo de rotas alternativas para a produção do metano é fundamental para que se torne viável tal síntese. Uma rota promissora é a utilização do CO<sub>2</sub> para produzir metano. Essa rota é também ambientalmente eficaz na redução da missão do CO<sub>2</sub> na atmosfera. Durante as últimas décadas houve um crescimento da emissão do dióxido de carbono. A Figura 1.2 apresenta o crescimento da emissão de gás carbônico para o período 2009 – 2019.

**Figura 1.2. Emissão de CO<sub>2</sub> (2009 – 2019).**

Fonte: ENERDATA,2021.

A metanação é a reação entre um óxido de carbono (CO<sub>x</sub>) com o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), que tem por finalidade a produção de metano (CH<sub>4</sub>). Dentre as reações possíveis de metanação há a denominada *reação de Sabatier* dada pela Equação 1.1. (WAI, 2021).



Porém, há um outro mecanismo de reação de metanação que é dividido em duas etapas, na qual a primeira etapa é uma reação endotérmica conhecida como *reverse water-gas shift* (RWGS) seguida de uma reação exotérmica de metanação do monóxido de carbono como pode ser verificado a seguir nas Equações 1.2 e 1.3.

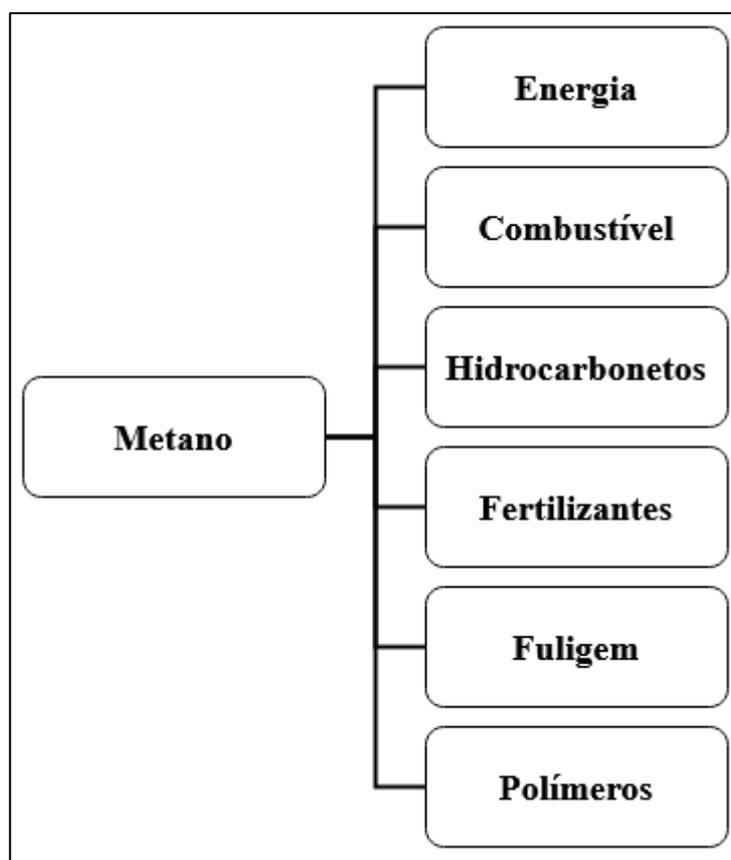


O CO<sub>2</sub>, por ser uma molécula altamente estável gera dificuldades na reação, o que, por sua vez, faz-se necessário o uso de catalisadores altamente ativos e seletivos (DIAS, 2019). Entre os mais ativos existem aqueles feitos com metais mais nobres, como por exemplo, o

rutênio, porém estes possuem um preço elevado, logo muitos optam pelos catalisadores de níquel que, além de apresentar alta seletividade, possui um preço menor (DIAS, 2019).

O metano obtido pode ser utilizado como gás natural sintético (GNS) – *i.e.*, metano sintetizado a partir de outro reagentes – e também pode ser utilizado como matéria-prima para outros hidrocarbonetos, como o etano, que por sua vez pode ser convertido em etileno e este pode ser polimerizado (SMIL, 2015). As diversas aplicações do metano são apresentadas na Figura 1.3.

**Figura 1.3. Aplicações do metano.**



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. APLICAÇÕES

A obtenção de GNS via reação de Sabatier foi proposta inicialmente na década de 1960, devido ao aumento da demanda de gás natural, fomentava-se a pesquisa para a obtenção de metano pelo carvão mineral, principalmente nos EUA, como uma rota alternativa para garantir a segurança no abastecimento no caso de escassez de gás natural e também devido à crise do petróleo (SEGLIN, 1974).

De acordo com TRIMIS (*s.a.*), atualmente a reação de metanação possui amplos estudos, devido ao aumento de projetos que envolve o gás de síntese – *i.e.*, a mistura dos gases monóxido de carbono e hidrogênio – e soluções para a redução da emissão de gás carbônico.

Segundo WULF (2018), as pesquisas que envolve a reação de metanação do gás carbônico tem tido um aumento atualmente como uma aplicação *power-to-gas*, *i.e.*, conversão de energia elétrica em gás, na qual o excedente de eletricidade renovável é utilizado para a produção de hidrogênio via eletrólise, que por sua vez é convertido em metano. Essa última etapa torna-se o processo mais flexível, pois o metano é mais facilmente armazenado e transportado que o hidrogênio, o que permite uma integração entre as redes elétricas e de gás. Outro ponto que contribui para a versatilidade dessa última etapa é a ampla gama de utilização do metano, como combustível em veículos, produção de calor e energia, intermediário de outros produtos químicos, dentre outros.

### 2.2. A REAÇÃO DE METANAÇÃO

#### 2.2.1. Reação

A reação de metanação do gás carbônico descrita pelas Equações 1.1, 1.2. e 1.3 é altamente exotérmica, *e.g.*, em um reator adiabático que opera a 30 bar com uma alimentação estequiométrica a 25°C possui uma corrente de saída com cerca de 724°C (TRIMIS, *s.a.*). Nestas reações de metanação necessita-se de uma alimentação de CO<sub>2</sub> concentrada e, para uma alimentação estequiométrica, implica em uma alimentação de 20% de gás carbônico e

80% de hidrogênio em volume, deste modo, a reação é termodinamicamente favorecida a baixas temperaturas e altas pressões (MIGUEL, 2018), *i.e.*, entre 150 e 400°C (DIAS, 2019).

A constante de equilíbrio  $K_{eq}$  para a reação de Sabatier, determinada por LUNDE & KESTER (1974), tal constante tem dependência exclusiva da temperatura de acordo com a Equação 2.1.

$$K_{eq} = \exp \left[ \left( \frac{1}{1,987} \right) \left( \frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \ln(T) + 0,00557T \right) + 33,165 \right] \quad 2.1$$

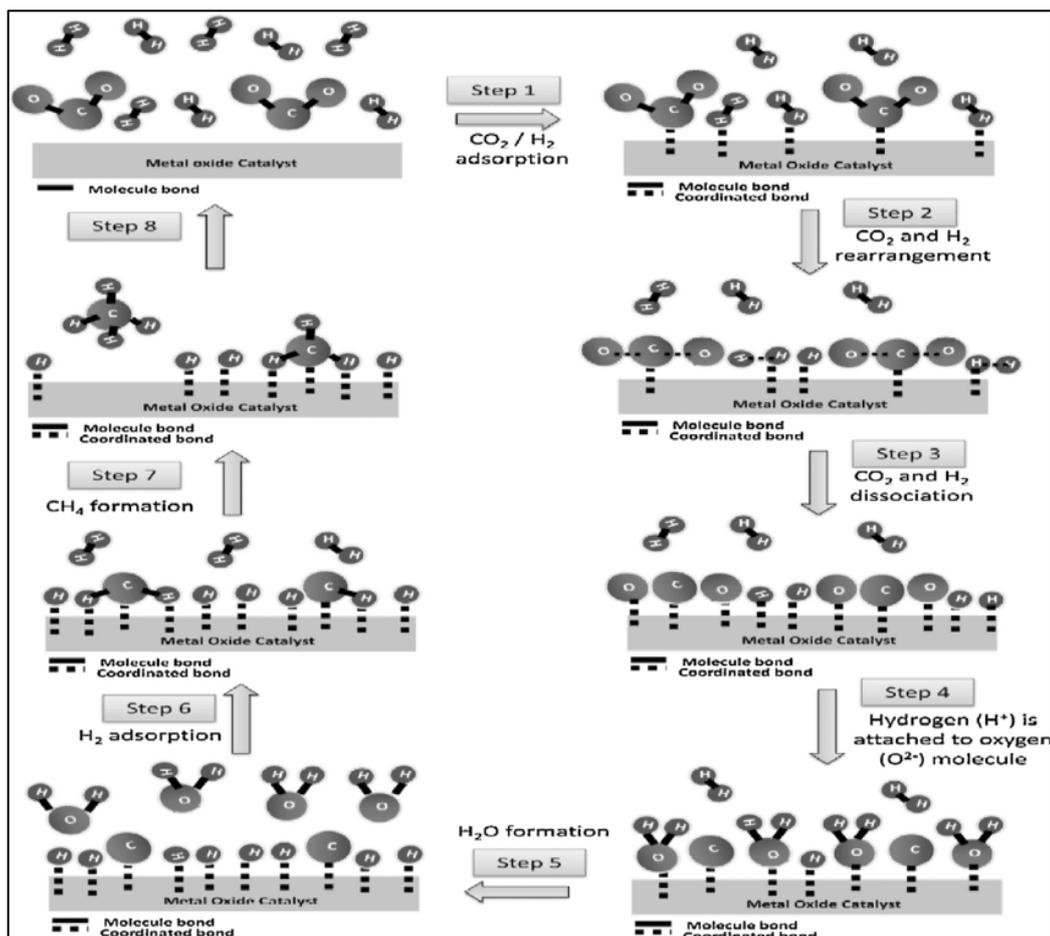
De acordo com SEEMANN (2019), os catalisadores à base níquel são os mais utilizados e estudados, estes, por sua vez, podem ser suportados em diversos óxidos, tais como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CeO_2$  *etc.*

Os catalisadores de níquel são para altas temperaturas (acima de 250°C), porém deve-se ter um controle rígido da temperatura para evitar a formação de tetracarbonilníquel ( $Ni(CO)_4$ ), que inutiliza o catalisador e, além disso, a temperaturas muito altas contribui para a deposição de carbono (DIAS, 2019). Para temperaturas baixas (abaixo de 200°C) utiliza-se os catalisadores a base de rutênio, que são mais caros. De modo geral, os catalisadores que são eficientes para a metanação do monóxido de carbono, também são eficientes para a metanação de  $CO_2$  (MIGUEL, 2018). Quanto à atividade do catalisador segue-se a seguinte ordem:  $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir$  e, quanto à seletividade segue:  $Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru$  (SEEMANN, 2019).

### 2.2.2. Mecanismos de Reação

No caso de reações heterogêneas é necessário determinar um mecanismo de reação, *i.e.*, o modo que as moléculas interagem com o catalisador até a formação do produto final. A Figura 2.1 ilustra, de modo genérico, um dos possíveis mecanismos para a reação de metanação do dióxido de carbono.

Figura 2.1. Exemplo de mecanismo de reação.



Fonte: ZAMANI, 2014.<sup>1</sup>

### 2.2.2.1. Mecanismo I

DALMON & MARTIN (1979) propuseram um mecanismo para metanação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  sobre um catalisador de  $\text{Ni/SiO}_2$  com o estudo da hidrogenação das espécies intermediárias. De acordo com os mesmos, as reações de metanação do  $\text{CO}_x$  tem como intermediário comum o  $\text{CO}^*$ , essa espécie intermediária se dissocia em  $\text{C}^*$  e  $\text{O}^*$ , desta forma o  $\text{CH}_4$  é produzido pela hidrogenação do  $\text{C}^*$ . Como  $\text{CO}^*$  pode se formar em temperaturas mais baixas no caso da adsorção de  $\text{CO}_2$ , a taxa de hidrogenação alta neste caso poderia se explicar devido à baixa energia de ativação. A Tabela 2.1 apresenta os intermediários do mecanismo I.

<sup>1</sup> Reprinted with permission from "ZAMANI, A. H.; ALI, R.; BAKAR, W A. The investigation of  $\text{Ru/Mn/Cu-Al}_2\text{O}_3$  oxide catalysts for  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  methanation in natural gas. *Journal of the taiwan Institute of Chemical engineers*, v. 45, n. 1, p. 143-152, 2014.". Copyright © 2014, Elsevier.

**Tabela 2.1. Mecanismo I.**

Etapas
$H_2 + 2 * \rightleftharpoons 2H^*$
$CO_2 + 2 * \rightleftharpoons CO^* + O^*$
$CO^* \rightleftharpoons CO + *$
$CO^* + * \rightleftharpoons C^* + O^*$
$C^* + H^* \rightleftharpoons CH^* + *$
$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + *$
$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + *$
$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4^* + *$
$CH_4^* \rightleftharpoons CH_4 + *$
$O^* + H^* \rightleftharpoons OH^* + *$
$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$
$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O + *$

**Fonte:** WEATHERBEE & BARTHOLOMEW, 1982.

#### 2.2.2.2. Mecanismo II

FUJITA *et al.* (1993) propuseram o mecanismo de metanação de CO e CO<sub>2</sub> sobre um catalisador de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 180°C. Nesta reação foi detectado a presença CO adsorvido em estruturas HCOO\*. A Tabela 2.2 apresenta os intermediários do mecanismo II.

**Tabela 2.2. Mecanismo II.**

Etapas
$H_2 + 2 * \rightleftharpoons 2H^*$
$CO_2 + * \rightleftharpoons CO_2^*$
$CO_2^* + H^* \rightleftharpoons COOH^* + *$
$COOH^* + H^* \rightleftharpoons COH^* + OH^*$
$COH^* + H^* \rightleftharpoons CH^* + OH^*$
$CH^* + H^* \rightleftharpoons CH_2^* + *$
$CH_2^* + H^* \rightleftharpoons CH_3^* + *$
$CH_3^* + H^* \rightleftharpoons CH_4 + 2 *$
$OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O + 2 *$

**Fonte:** Adaptado de IBRAEVA *et al.*, 1991.

### 2.2.2.3. Mecanismo III

Proposto por KOSCHANY *et al.* (2016), a espécie formila provém da reação do CO adsorvido (através da dissociação do CO<sub>2</sub>) e do hidrogênio H\*. Para tal reação foi assumido a hidrogenação do CO\* como a etapa limitante e as espécies H\* e OH\* como mais abundantes. A Tabela 2.3 apresenta o mecanismo de reação III.

**Tabela 2.3. Mecanismo III.**

Etapas
$CO_2 + 2 * \Leftrightarrow CO^* + O^*$
$H_2 + 2 * \Leftrightarrow 2H^*$
$CO^* + H^* \Leftrightarrow COH^* + *$
$COH^* + * \Leftrightarrow CH^* + O^*$
$CH^* + 3H^* \Leftrightarrow CH_4^* + *$
$CH_4^* \Leftrightarrow CH_4 + *$
$O^* + H^* \Leftrightarrow OH^* + *$
$OH^* + H^* \Leftrightarrow H_2O^* + *$
$H_2O^* \Leftrightarrow H_2O + *$

Fonte: Adaptado de KOSCHANY *et al.*, 2016.

### 2.2.3. Cinética

O Quadro 2.1 apresenta diferentes cinéticas da reação de metanação em dióxido de carbono para diferentes catalisadores de níquel.

**Quadro 2.1. Cinéticas para as reações de metanação em catalisadores de níquel.**

Eq <sup>2</sup>	Cat <sup>3</sup>	w <sup>4</sup>	T <sup>5</sup>	P <sup>6</sup>	Cinética
2.2 <sup>7</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub>	60	260 – 400	1	$r_{CH_4} = \frac{k \left( p_{CO_2} p_{H_2}^4 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{K_{eq} p_{H_2}^2} \right)}{(1 + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + K_{CO_2} p_{CO_2})^2}$
2.3 <sup>8</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub>	60	280 – 400	30	$r_{CH_4} = \frac{k p_{CO_2} p_{H_2}^4}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2})^5}$
2.4 <sup>9</sup>	Ni/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	62	160 – 180	1	$r_{CH_4} = k p_{CO_2}^{0,5}$
2.5 <sup>10</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	200 – 230	1	$r_{CH_4} = \frac{k p_{CO_2}}{1 + A_{CO_2} p_{CO_2}}$
2.6 <sup>11</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub>	3	227 – 327	0,16	$r_{CH_4} = \frac{k p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5}}{(1 + K_1 p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,5} + K_2 p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{-0,5} + K_3 p_{CO})^2}$

<sup>2</sup> Equações.<sup>3</sup> Catalisador.<sup>4</sup> Porcentagem de níquel no catalisador (em massa).<sup>5</sup> Temperatura em graus Celsius.<sup>6</sup> Pressão em bar.<sup>7</sup> BINDER & WHITE, 1950.<sup>8</sup> DEW *et al.*, 1955.<sup>9</sup> SOLC, 1962.<sup>10</sup> HELWIJNEN *et al.*, 1973.<sup>11</sup> WEATHERBEE & BARTHOLOMEW, 1982.

2.7 <sup>12</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub>	58	275 – 320	17	$r_{\text{CH}_4} = \frac{kp_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2}}$
2.8 <sup>13</sup>	Ni	100	250 – 350	–	$r_{\text{CH}_4} = \frac{kp_{\text{CO}_2}^{1/3}p_{\text{H}_2}}{(1 + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}})^2}$
2.9 <sup>14</sup>	Ni/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17	240 – 320	1	$r_{\text{CH}_4} = \frac{kp_{\text{CO}_2}^{1/3}p_{\text{H}_2}^{1/2}}{(1 + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2}^{1/2} + K_{\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2}^{1/2} + K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}})^2}$
2.10 <sup>15</sup>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	–	400	30	$r_1 = \frac{k_{\text{CO}_2\text{meth}}p_{\text{H}_2}^{1/2}p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2} K_{\text{eq,CO}_2\text{meth}}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4}p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^2}$ $r_2 = \frac{k_{\text{RWGS}}p_{\text{CO}_2} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CO}}}{p_{\text{H}_2}p_{\text{CO}_2} K_{\text{eq,RWGS}}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4}p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^2}$ $r_3 = \frac{k_{\text{CO, meth}}p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2}^{1/2} \left(1 - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}} K_{\text{eq,RWGS}}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}}p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2}p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4}p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}\right)^2}$

<sup>12</sup> CHIANG & HOPPER, 1983.

<sup>13</sup> INOUE & FUNAKOSHI, 1984.

<sup>14</sup> KAI *et al.*, 1988.

<sup>15</sup> XU & FROMENT, 1989.

2.11 <sup>16</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	350	1	$r_1 = \frac{k_{CO_2meth} K_{H_2} K_{CO_2} p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)^2}$	
		-	-			$r_2 = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)}$
		17	400			$r_3 = \frac{k_{COmeth} K_{H_2} K_{CO} p_{H_2} p_{CO} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 p_{CO} K_{eq,COmeth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)^2}$

Fonte: Adaptado de KOSCHANY *et al.* (2016) e CHAMPON *et al.* (2019).

#### 2.2.4. Características do Reator

Segundo TRIMIS (*s.a.*), o reator de leito fixo adiabático representa a opção de projeto de reator mais simples, tal reator é preenchido com pellets catalíticos e, em vez de se resfriado, seu calor seria utilizado para o aumento da temperatura do gás. Assim, a taxa de reação será alta e necessitará de uma quantidade relativamente pequena de catalisador, porém à medida que a temperatura aumenta, a reação tende aos reagentes e a reação chega a um equilíbrio químico, ou seja, não é ideal para a conversão de gás carbônico, pois necessitaria de pressões muito elevadas. Além disso, o aumento da temperatura deve ser limitado devido à sinterização do catalisador. Para limitar o aumento desta temperatura pode-se utilizar de um gás inerte na reação, alimentação de um excedente dos reagentes ou por reciclo do produto.

De acordo com MIGUEL (2018), o calor liberado da metanação é a maior dificuldade para a utilização dessa rota para a produção industrial, pois o aumento da temperatura para cada por cento de CO<sub>2</sub> convertido é cerca de 60°C. Para o projeto do reator, é necessário um aumento da eficiência no controle da temperatura, *i.e.*, devido às reações altamente exotérmicas, deve-se ter uma remoção de calor eficiente (TRIMIS, *s.a.*).

Desta forma, segundo MIGUEL (2018), a reação ocorre geralmente em uma série de reatores adiabáticos de leito fixo resfriado via reciclo de gás entre leitos ou em reatores de

<sup>16</sup> CHAMPON *et al.*, 2019.

leito fluidizado, porém, de acordo com TRIMIS (*s.a.*), o resfriamento entre cada reator para atingir uma conversão satisfatória demandaria uma quantidade alta de reatores em série. Uma opção, segundo TRIMIS (*s.a.*), é a adoção de um reator que opere isotermicamente, e assim também pode-se atingir uma conversão satisfatória. Para um controle mais efetivo da temperatura, deve-se utilizar um reator tubular com catalisador, para evitar um gradiente de temperatura muito amplo em relação ao diâmetro do reator (o que diminuiria a conversão de CO<sub>2</sub>, devido a altas temperaturas no interior).

### 2.3.PESQUISAS

Quanto à produção científica acerca da reação de metanação foi feita uma pesquisa na base de dados da *Web of Science*, através de pesquisa de três séries de palavras-chaves que foram denominadas:

- Pesquisa I: *methanation*;
- Pesquisa II: *methanation + co2*;
- Pesquisa III: *sabatier reaction*.

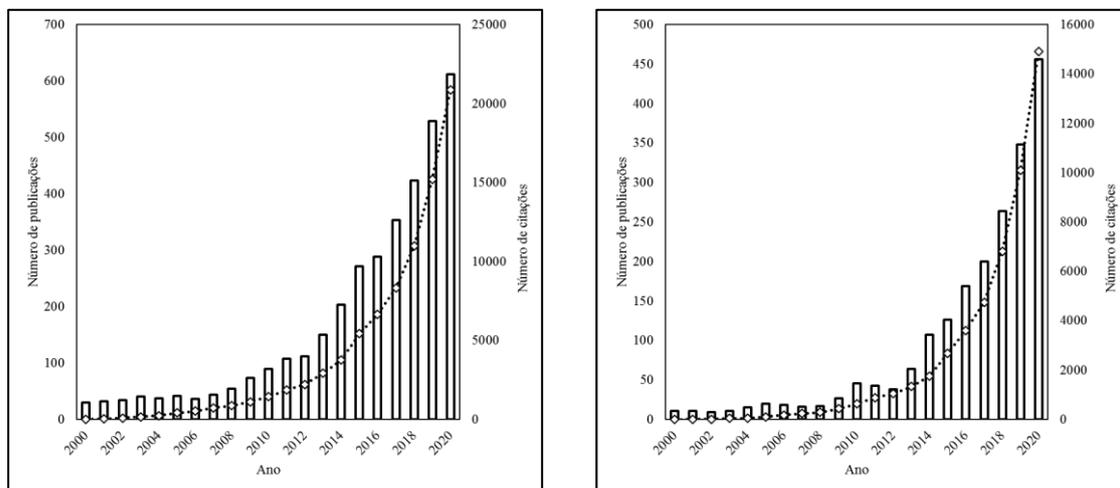
Tais pesquisas podem ser verificadas com detalhe no Apêndice A. Foi considerado o período entre os anos 2000 e 2020, na qual, referente à Pesquisa I, obteve-se um total de 2016 publicações a respeito do tema, tais publicações abrangem diversas áreas, na qual três possuem o maior destaque, são elas a Físico-química (com 1522), Engenharia Química (com 1277) e Combustíveis & Energia (com 1017)<sup>17</sup>.

A Figura 2.2 mostra o crescimento das publicações e citações sobre o tema da reação de metanação entre os anos de 2000 e 2020, já a Figura 2.3 apresenta os países em que são feitas mais publicações sobre o tema. Quanto aos gráficos da Figura 2.2 é possível notar o crescimento geométrico das publicações no período, o que, por sua vez, denota a importância deste tema nos tempos atuais.

---

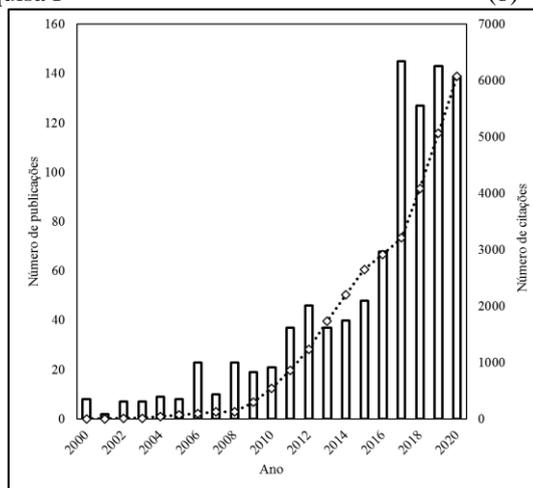
<sup>17</sup> Um artigo pode abranger mais de uma área ao mesmo tempo.

**Figura 2.2. Número de publicações e citações de trabalhos científicos no período 2000-2020.**



(a) Pesquisa I

(b) Pesquisa II



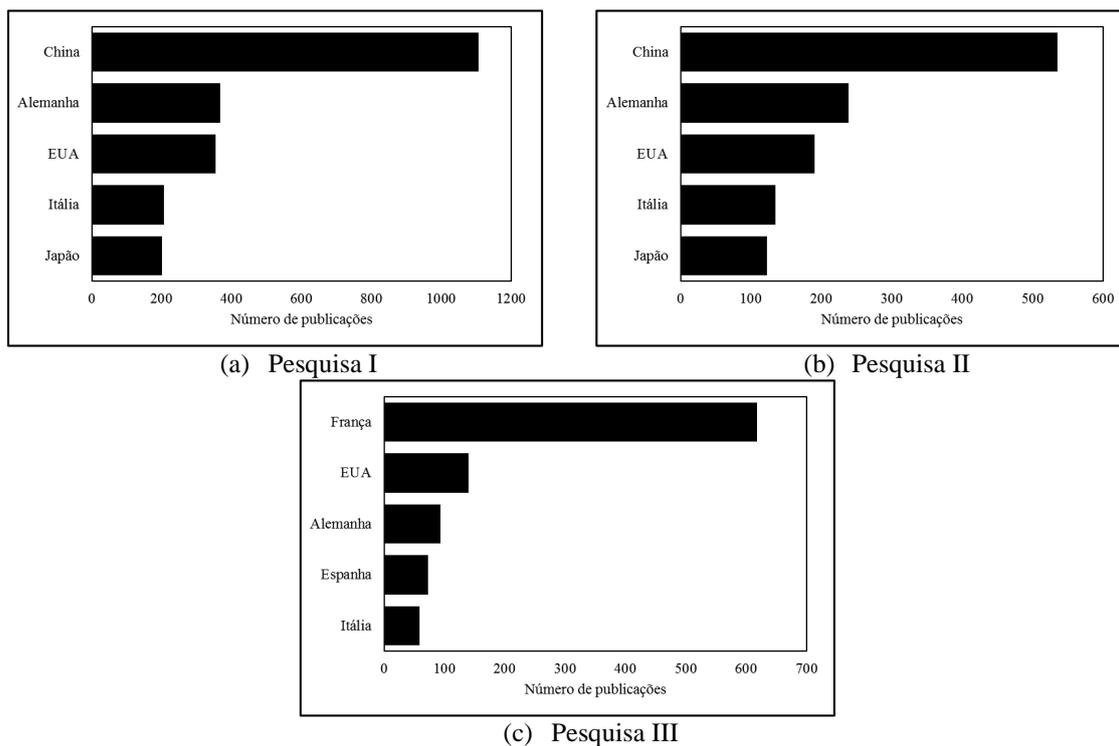
(c) Pesquisa III

**LEGENDA**

█ Publicações    ···◇··· Citações

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura 2.3. Quantidade de trabalho científico relacionados à metanação por país.**



**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

A partir dos dados obtidos pela *Web of Science* foi feito um mapa de coocorrência das palavras-chaves ligadas à Pesquisa I apresentado na Figura 2.4. Nota-se a grande ocorrência da palavra *carbon-dioxide* em relação à palavra *carbono-monoxide*, os catalisadores com maiores estudos são os de níquel.

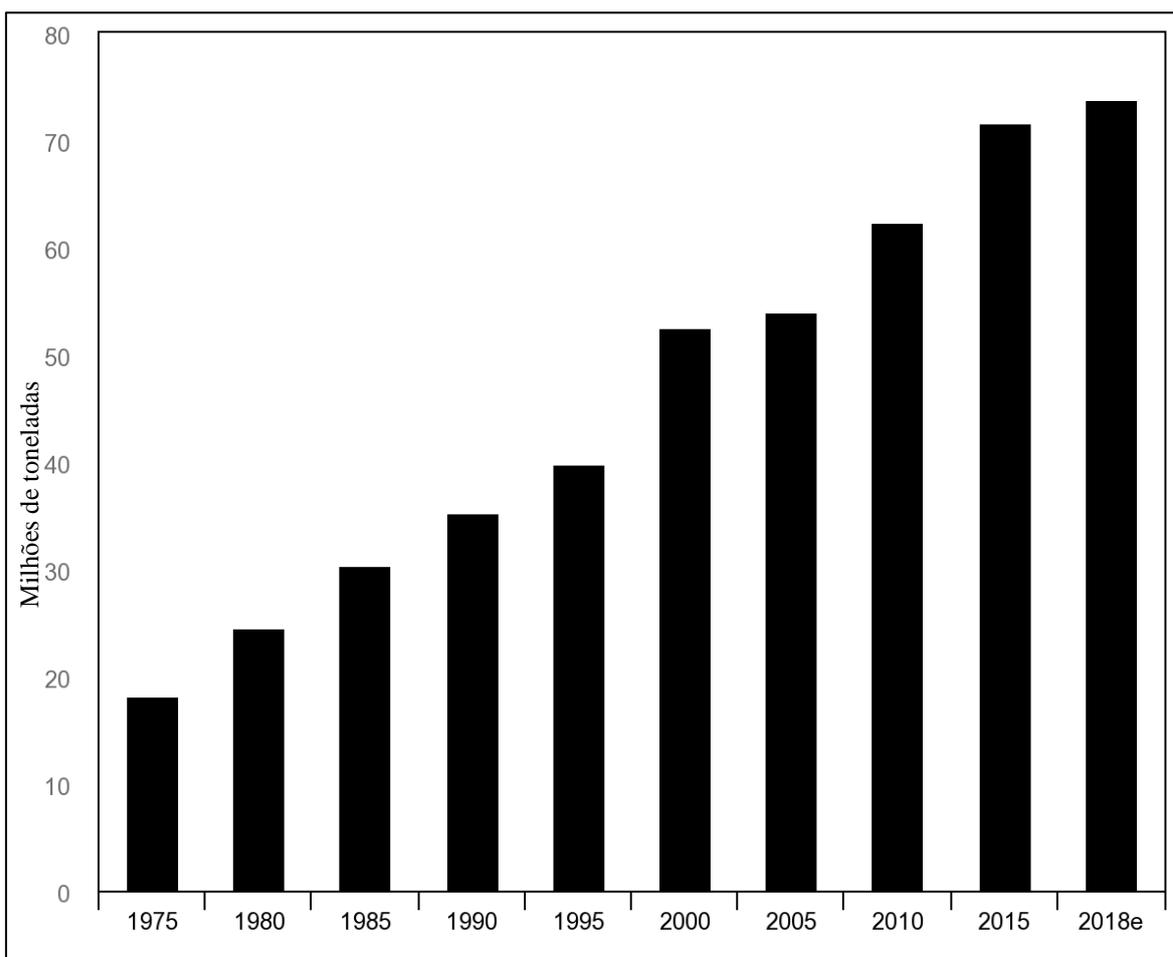


Segundo MOLLOY (2019) a produção mundial de hidrogênio via eletrólise corresponde a 4%, enquanto os outros 96% provém de combustíveis fósseis (48% provém do gás natural, 30% do petróleo e 18% da gaseificação do carvão mineral).

De acordo com WILLUHN (2020), o gás hidrogênio produzido a partir da eletrólise da água, conhecido como “hidrogênio verde”, possui um preço superior – cerca de 130 a 230% acima do hidrogênio obtido a partir da reforma a vapor. Portanto, para a viabilidade do processo de metanação do gás carbônico é necessário que haja uma grande diminuição do preço do gás hidrogênio proveniente de outras fontes. Segundo COLLINS (2021) o preço do hidrogênio obtido por fontes não renováveis é entre 0,70 a 2,20 dólares americanos por quilograma de H<sub>2</sub>, tal variação é decorrente da fonte de obtenção e da oscilação do preço desta (gás natural, carvão mineral ou petróleo).

A produção de H<sub>2</sub> aumentou de modo linear como pode ser verificado no gráfico fornecido pela *International Energy Agency* (Figura 2.5).

**Figura 2.5. Produção quinzenal de gás hidrogênio no mundo (1975 – 2018).**



Fonte: Adaptado de *International Energy Agency*, 2019.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1.OBJETIVO GERAL

- Simular um reator PBR multitubular para a reação de metanação do gás carbônico com um catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 3.2.OBJETIVOS ESPECÍFICO

- Verificar o equilíbrio termodinâmico das reações por meio da simulação via reator de Gibbs.
- Confrontar os dados da simulação com dados experimentais para a verificação da capacidade de descrição do modelo cinético utilizado nas simulações.
- Verificar a melhor configuração para o reator PBR.

## 4. METODOLOGIA

Para a presente simulação será utilizado o *software* Aspen Plus V10 disponibilizado pelo departamento de engenharia química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ-UFSCar).

### 4.1.O ASPEN PLUS

O Aspen Plus é um *software* empregado na simulação de processos químicos, ou seja, busca, por meio de modelos matemáticos, descrever as transformações físicas e químicas presentes nas diferentes operações unitárias. Tais modelos matemáticos relacionam equações que envolvem as relações de equilíbrio entre fases, fenômenos de transporte e cinéticas. As vantagens da utilização de um simulador estão em poder prever o comportamento de um processo, estudar as diferentes configurações de uma planta, a otimização do processo, dentre outras. De acordo com LOZANO (2017), simulações em geral se dividem em duas classes:

1. Programas moduladores sequenciais: as equações descrevem cada uma das operações unitárias do processo (módulo) e é resolvido de modo gradual, *i.e.*, módulo por módulo, através de técnicas de iteração para simular o processo em estado estacionário.
2. Programas simultâneos ou orientados por equações: neste caso, o processo todo é descrito como um conjunto de equações que devem ser resolvidas de maneira simultânea. Os programas simultâneos podem simular processos em regime transiente.

Dentre as vantagens da utilização do Aspen Plus encontra-se a realização de análise de sensibilidade, o dimensionamento de equipamentos, a avaliação econômica, a estimação das propriedades termodinâmicas, a análise da dinâmica do processo e a otimização deste. (LOZANO, 2017).

## 4.2.EQUAÇÃO DE ESTADO

De acordo com SMITH (1997), para uma descrição mais precisa do comportamento de fluidos sob amplos intervalos de temperatura e pressão, é necessário utilizar equações de estado. Para a reação de metanação, ER-RBIB (2014a) recomenda a equação cúbica de Redlick-Kwong-Soave com a regra de mistura de Huron-Vidal – modelo termodinâmico RKSMHV2 no Aspen Plus.

De acordo com a seção “RKSMHV2” da opção *Help* do Aspen Plus, tal modelo é utilizado para misturas de gases polares e apolares. De acordo com a mesma seção citado anteriormente, o RKSMHV2 utiliza:

- A equação de Estado Redlich-Kwong-Soave com a regra de mistura de Huron-Vidal;
- O método UNIFAC modificado por Lyngby;
- A capacidade térmica para gases ideais puros.

Inicialmente, o Aspen Plus pede que se insira os componentes a serem utilizados nas simulações: hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono metano e vapor d'água (denotados pelas legendas HYDRO-01, CARBO-MO, CARBO-DI, METHA-01 e WATER, respectivamente). Após isso, foi selecionado o modelo termodinâmico RKSMHV2.

## 4.3.O REATOR DE GIBBS

O reator de Gibbs (RGibbs, no Aspen Plus) tem como finalidade determinar o equilíbrio químico e de fase por meio da minimização da energia livre de Gibbs, tal reator não requer a estequiometria da reação, necessita somente da temperatura e pressão de operação (AL-MALAH, 2017).

Foram feitas ao total 12 simulações no reator de Gibbs pois foram utilizadas 4 pressões diferentes de operação (1atm, 10 bar; 20 bar e 30 bar – pressões entre o mínimo e máximo apresentadas no Quadro 2.1) para as os componentes das 3 reações (Equações 1.1, 1.2 e 1.3), logo pela combinação destas – pressões de operação e reações– são necessário as doze simulações.

As simulações consistiram na obtenção da constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) pela análise de sensibilidade da temperatura no intervalo de 160 a 400°C (foi escolhido este intervalo

pois está dentro do intervalo apresentado pelo Quadro 2.1) com incremento de 10°C dentro do intervalo, o que gerou 25 pontos para cada simulação.

#### 4.4.A CONSTANTE DE EQUILÍBRO

A partir da análise de sensibilidade das 12 simulações foram obtidas 12 séries de resultados calculados a partir das Equações 4.1, 4.2 e 4.3 apresentadas a seguir, tais equações denotam as equações para a determinação de  $K_{eq}$  obtidas das reações apresentadas pelas Equações 1.1, 1.2 e 1.3.

$$K_{eq,metanação\ CO_2} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^4 p_{CO_2}} \quad 4.1$$

$$K_{eq,RWGS} = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{CO_2}} \quad 4.2$$

$$K_{eq,metanação\ CO} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{CO} p_{H_2}^3} \quad 4.3$$

Com as doze séries de resultados foi necessário reduzi-las a 12 equações para a determinação do  $K_{eq}$ , para isso foi utilizado o *software* de análise de dados SciDAVis, a fim de determinar os parâmetros A, B, C e D da Equação 4.4.

$$\ln(K) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + DT \quad 4.4$$

Tal modelo de equação genérica acima apresentado foi utilizado, pois o Aspen Plus utiliza de equações neste formato para a cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

#### 4.5.REATOR DE LEITO RECHEADO

O reator de leito recheado (PBR – do inglês, *packed bed reactor*) é utilizado para reações de catálise heterogênea, *i.e.*, quando os reagentes se encontram a uma fase diferente do catalisador. No caso das reações de metanação, tanto os reagentes, quanto os produtos

estão na fase gasosa, já o catalisador encontra-se em todo o interior do reator na fase sólida. Tal reator opera como um leito fixo, ou seja, os gases não arrastam o catalisador.

Para essa segunda parte da simulação será verificado as diferentes configurações possíveis de utilização desse reator. As dimensões utilizadas foram próximas do reator multitubular apresentado por ER-RBIB (2014b). A Tabela 4.1 exibe as dimensões do reator utilizado para as simulações a seguir.

**Tabela 4.1. Dimensões do reator PBR multitubular.**

Número de tubos	336
Comprimento	10 m
Diâmetro interno dos tubos	9,2 cm

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir de ER-RBIB (2014b).

Por se tratar de uma reação catalítica, é necessário inserir certos valores para a simulação do reator PBR (Tabela 4.2).

**Tabela 4.2. Dados para a simulação com catalisador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em *pellet*.**

Densidade do catalisador <sup>19</sup>	0,855 g/cm <sup>3</sup>
Comprimento do <i>pellet</i> <sup>20</sup>	5 mm
Diâmetro do <i>pellet</i> <sup>21</sup>	2 mm
Porosidade do leito	0,4095

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir de ER-RBIB (2014b).

A porosidade do leito foi calculada a partir da correlação dada pela Equação 4.5.<sup>22</sup>

$$\varepsilon = 0,327 + 0,033 \cdot \frac{L_p}{d_p} \quad 4.5$$

Em que  $\varepsilon$  é a porosidade,  $L_p$  é o comprimento do *pellet* e  $d_p$  o diâmetro deste.

<sup>19</sup> MUSTAFA *et al.* (2017).

<sup>20</sup> RIOGEN (*s.a.*).

<sup>21</sup> *Ibid.*

<sup>22</sup> ROLLAND *et al.* (2019).

#### 4.6. A CINÉTICA DE LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON (LHHW) DE ACORDO COM O MODELO DO ASPEN

Para a inserção dos termos da cinética LHHW dada por CHAMPON *et al.* (2019) – vide Equação 2.11 no Quadro 2.1 – no ASPEN foi necessário a determinação de cerca de 174 termos. A determinação desses termos foi realizada em uma planilha eletrônica, o Libre Office Calc.

O Quadro 4.1 apresenta os valores das constantes cinética e de adsorção, em que esta utiliza o modelo de van 't Hoff (Equação 4.6) e aquela utiliza o modelo de Arrhenius (Equação 4.7).

$$K_x = K_{x,0} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad 4.6$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad 4.7$$

**Quadro 4.1. Parâmetros para as equações de van 't Hoff e de Arrhenius para a Equações 4.6 e 4.7.**

	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$K_{x,0}$ (bar <sup>-1</sup> )	$E_A$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$k_0$ (mol min <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>CO</sub></b>	40,6	2,39×10 <sup>-3</sup>	–	–
<b>K<sub>H2O</sub></b>	14,5	6,09×10 <sup>-1</sup>	–	–
<b>K<sub>CO2</sub></b>	9,72	1,07	–	–
<b>K<sub>H2</sub></b>	52,0	5,2×10 <sup>-5</sup>	–	–
<b>k<sub>CO2 meth</sub></b>	–	–	110	1,14×10 <sup>8</sup>
<b>k<sub>RWGS</sub></b>	–	–	97,1	1,78×10 <sup>6</sup>
<b>k<sub>CO meth</sub></b>	–	–	97,3	2,23×10 <sup>8</sup>

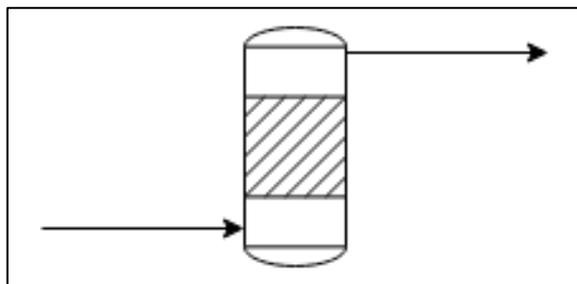
Fonte: Adaptado de CHAMPON *et al.* (2019).

Assim, foi necessário também fazer a conversão do fator pré-exponencial da Equação de van 't Hoff para Pa<sup>-1</sup> e do fator pré-exponencial da Equação de Arrhenius para kmol s<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup> para então ficar de acordo com as unidades mencionadas no *Help* do Aspen Plus. Dentre os 174 termos inseridos no reator, muitos eram na forma da Equação 4.4.

#### 4.7. AS SIMULAÇÕES NO REATOR PBR E SUAS DIFERENTES CONFIGURAÇÕES

A Figura 4.1. apresenta o reator PBR em sua primeira configuração.

**Figura 4.1. Reator PBR sem reciclo.**



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

Nessa primeira configuração apresentada na Figura 4.1 o reator operou sem reciclo da corrente de saída. Foi verificado nessa configuração as reações com operações isotérmica e adiabática. Foi feita a análise de sensibilidade em relação à temperatura de entrada para ambas as condições a fim de verificar como ocorre a variação de produção com a mudança dessa condição de alimentação.

A alimentação do reator (Tabela 4.3) foi próxima do apresentado por ER-RBIB (2014b).

**Tabela 4.3. Alimentação do reator PBR.**

<b>H<sub>2</sub></b>	120 kmol/h
<b>CO<sub>2</sub></b>	30 kmol/h

**Fonte:** Adaptado pelo autor a partir dos dados de ER-RBIB (2014b).

Tal alimentação, apresentada na Tabela 4.3, foi adaptada de forma que não excedesse a taxa de alimentação total apresentada por ER-RBIB (2014b) e que os reagentes fossem alimentados na proporção estequiométrica

Em ambos os reatores foram feitas 5 séries de simulações, *i.e.*, operações a 4 pressões diferentes (1 atm, 10 bar, 20 bar e 30 bar) com a temperatura de entrada no intervalo de 160 a 400°C (com incremento de 10°C no intervalo).

A simulação da reação em reatores adiabáticos tem a função de verificar se, em termos quantitativos, a equação da cinética empregada é capaz de demonstrar o grande aumento de temperatura.

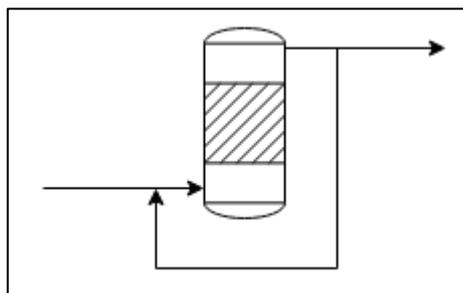
A reação em reatores isotérmicos (com operação na mesma temperatura da corrente de entrada) tem por finalidade selecionar a melhor configuração de temperatura e pressão em termos de conversão de gás carbônico e produção de metano.

Foi também verificado a conversão ao longo do comprimento dos reatores isotérmico e adiabático com as melhores operações.

Com a seleção da melhor configuração de operação (quanto à temperatura e pressão), foi feita uma análise de sensibilidade com a variação da alimentação de gás hidrogênio, *i.e.*, foi feita uma alimentação de 120 a 360 kmol/h (com incremento de 12 kmol/h no intervalo).

Após essa análise será verificado o funcionamento do reator com diferentes taxas de reciclo, para o reator isotérmico selecionado anteriormente, a alimentação foi estequiométrica. A Figura 4.2 apresenta um diagrama de um reator PBR com reciclo.

**Figura 4.2. Reator PBR com reciclo.**



**Fonte:** Elaborado pelo autor.

A análise de sensibilidade em relação ao reciclo foi feita com a variação da corrente de reciclo entre 0 a 0,9 (em termos de fração molar).

Por fim foi verificado a viabilidade, em termos de produção, tanto para o reator com reciclo, quanto para o reator com excesso de reagente.

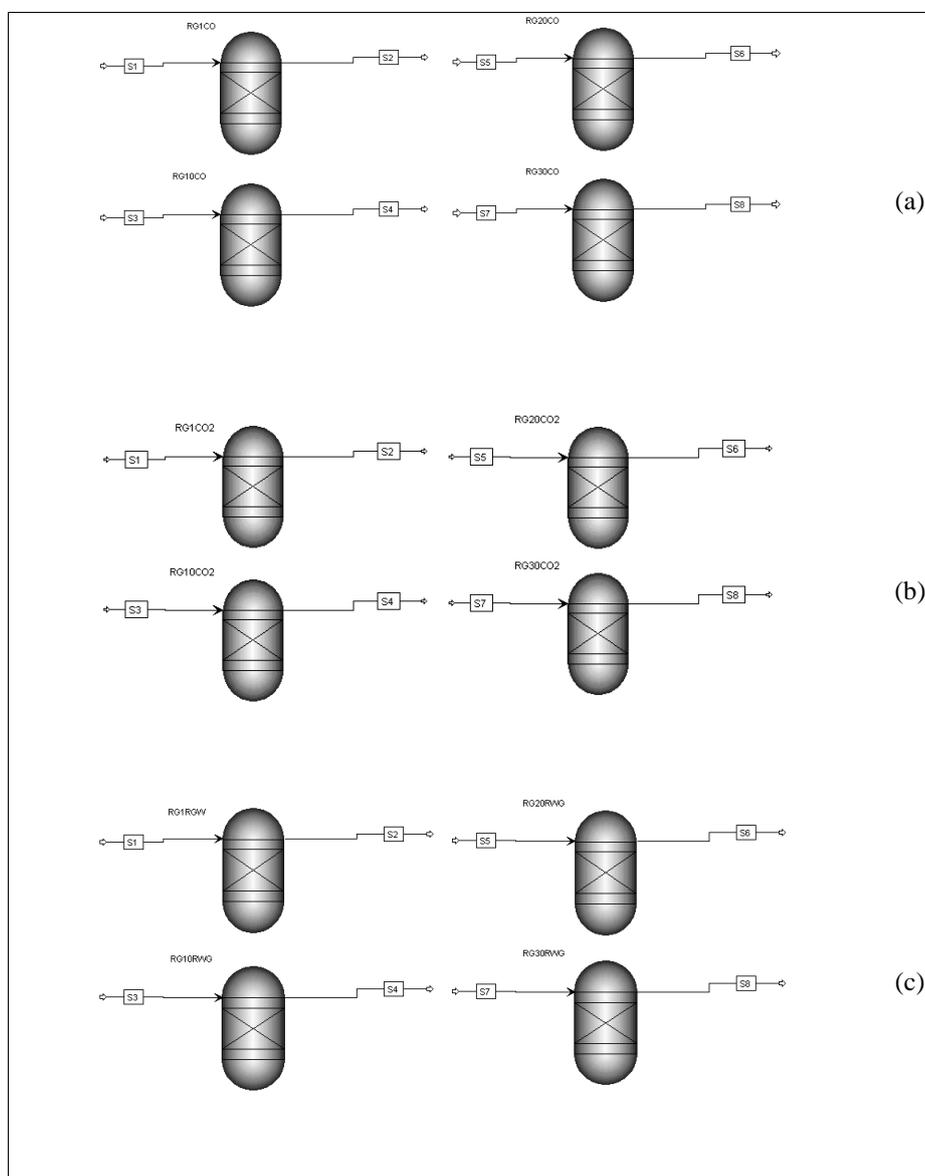
Para concluir foi comparado a simulação do reator a 1 atm com dados experimentais para verificar o quanto o modelo se aproxima da realidade.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. CONTANTES DE EQUILÍBRIO

A Figura 5.1 apresenta os reatores de Gibbs utilizados no Aspen. O prefixo da legenda dos reatores, RG, denota o reator de Gibbs, os números 1, 10, 20 e 30 denotam as pressões 1 atm, 10 bar, 20 bar e 30 bar, respectivamente. Os sufixos CO, CO<sub>2</sub> e RWG denotam as reações de metanação do CO, de metanação do CO<sub>2</sub> e *reverse water-gas shift*.

**Figura 5.1. Reatores de Gibbs utilizados no Aspen Plus.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

O Quadro 5.1 apresenta os valores dos parâmetros A, B, C e D da Equação 4.4 obtidos pelo SciDAVis para a reação de metanação do CO<sub>2</sub>. Já os Quadros 5.2 e 5.3 apresentam os valores dos mesmos parâmetros supracitados para as reações *reverse water-gas shift* e metanação do CO, respectivamente.<sup>23</sup>

**Quadro 5.1. Parâmetros para a determinação da constante de equilíbrio para a reação de metanação do gás carbônico.**

	1 atm	10 bar	20 bar	30 bar
<b>A</b>	$1,612 \times 10^1$	$1,312 \times 10^3$	$4,211 \times 10^2$	$6,130 \times 10^2$
<b>B</b>	$1,749 \times 10^4$	$-3,978 \times 10^4$	$-1,354 \times 10^3$	$-9,296 \times 10^3$
<b>C</b>	-8,671	$-2,136 \times 10^2$	$-7,221 \times 10^1$	$-1,028 \times 10^2$
<b>D</b>	$3,295 \times 10^{-3}$	$1,824 \times 10^{-1}$	$5,321 \times 10^{-2}$	$8,159 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Quadro 5.2. Parâmetros para a determinação da constante de equilíbrio para a reação *reverse water-gas shift*.**

	1 atm	10 bar	20 bar	30 bar
<b>A</b>	8,726	$-4,387 \times 10^2$	$-4,235 \times 10^2$	$-4,233 \times 10^2$
<b>B</b>	$-5,201 \times 10^3$	$1,441 \times 10^4$	$1,376 \times 10^4$	$1,375 \times 10^4$
<b>C</b>	$-5,968 \times 10^{-1}$	$7,023 \times 10^1$	$6,781 \times 10^1$	$6,778 \times 10^1$
<b>D</b>	$-4,786 \times 10^{-4}$	$-6,334 \times 10^{-2}$	$-6,112 \times 10^{-2}$	$-6,109 \times 10^{-2}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Quadro 5.3. Parâmetros para a determinação da constante de equilíbrio para a reação de metanação do monóxido de carbono.**

	1 atm	10 bar	20 bar	30 bar
<b>A</b>	6,534	$5,217 \times 10^2$	$-1,282 \times 10^1$	$-2,805 \times 10^1$
<b>B</b>	$2,269 \times 10^4$	$6,038 \times 10^2$	$2,367 \times 10^4$	$2,453 \times 10^4$
<b>C</b>	-8,047	$-9,051 \times 10^1$	-5,681	-3,351
<b>D</b>	$3,749 \times 10^{-3}$	$7,961 \times 10^{-2}$	$2,069 \times 10^{-3}$	$3,172 \times 10^{-4}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

<sup>23</sup> Para verificar os dados obtidos pelos reatores de Gibbs vide Apêndice B. Para verificar as respostas dada pelo SciDAVis vide Apêndice C.

Para as 15 funções obtidas (que estão denotados pelos parâmetros no Quadros 5.1, 5.2 e 5.3) foi obtido um valor de  $R^2$  num intervalo de 0,99 a 0,9999999999, ou seja, tal modelo apresentado na Equação 4.4 utilizado pelo Aspen Plus possui uma capacidade ótima para a organização dessas séries de pontos numa função  $K_{eq}(T)$ . Além disso, é possível verificar que mesmo o *software* livre SciDAVis possui recurso suficiente para tal aproximação. Vale ressaltar que as temperaturas utilizadas para a determinação dos parâmetros foram convertidas para a escala absoluta, kelvin.

## 5.2.OBTENÇÃO DOS TERMOS NECESSÁRIO PARA INSERÇÃO DA CINÉTICA LHHW

Os resultados obtidos dos termos necessários para o funcionamento da simulação através da cinética LHHW estão dispostos no Apêndice D. Tais resultados necessitam de um teste, *i.e.*, a verificação de seu comportamento em um reator adiabático, que, por ser uma reação altamente exotérmica, necessariamente a corrente de saída deve atender a expectativa de altas temperaturas, como visto na revisão bibliográfica – tal resultado é visto na próxima seção. Foram feitas 4 conjuntos de reações em que cada um havia as três equações cinéticas dadas por CHAMPON *et al.* (2019)<sup>24</sup>, foi necessário a utilização desses 4 conjuntos de reações, pois para cada pressão de operação – 1 atm, 10 bar, 20 bar e 30 bar – há uma diferença na equação da cinética devido à mudança da constante de equilíbrio.

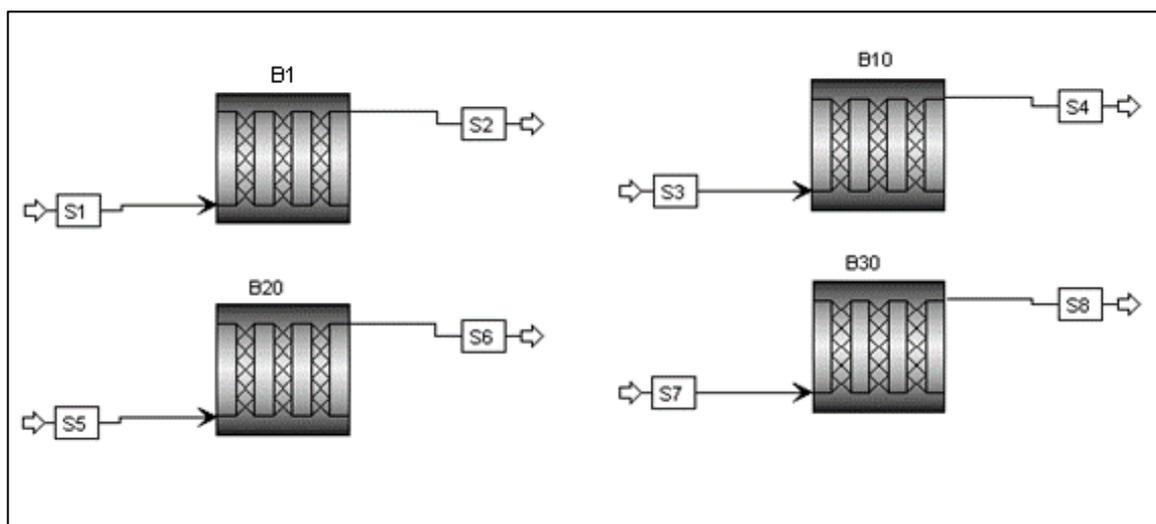
## 5.3.OS REATORES ADIABÁTICOS

A Figura 5.2 apresenta os reatores PBR multitubulares utilizados, em que B1, B10, B20 e B30 possuem as diferentes pressões entre si, como denotado na legenda. As correntes S1, S3, S5 e S7 são as correntes de entrada, enquanto S2, S4, S6 e S8 são as correntes de saída.

---

<sup>24</sup> Vide Quadro 2.1.

**Figura 5.2. Reatores PBR multitubulares.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

As Tabelas 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os resultados das análises de sensibilidade à temperatura para cada reator.

**Tabela 5.1. Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 1 atm no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	$\Delta T$ (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	160,0	0,005	0,0009	62,8
180	180,0	0,03	0,005	65,8
200	200,2	0,2	0,02	68,2
220	220,7	0,7	0,10	70,4
240	242,6	2,6	0,36	72,9
260	269,2	9,2	1,21	75,9
280	318,3	38,3	4,74	78,9
300	712,3	412,3	65,34	63,0
320	716,6	396,6	65,33	61,2
340	720,9	380,9	65,34	59,5
360	725,2	365,2	65,37	57,7
380	729,5	349,5	65,42	55,9
400	733,8	333,8	65,48	54,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 5.2. Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 10 bar no intervalo de 160 a 400°C.<sup>25</sup>**

Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	$\Delta T$ (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	160,0	0,005	0,0009	63,1
180	180,0	0,03	0,005	66,2
200	200,2	0,2	0,03	69,0
220	220,8	0,8	0,1	71,8
240	243,2	3,2	0,4	75,1
260	273,2	13,2	1,6	79,6
280	623,1	343,1	52,1	65,3
300	673,6	373,6	51,7	70,0
320	714,7	394,7	50,3	74,6
340	1416,1	1076,1	98,0	100,0
360	1436,1	1076,1	98,2	100,0
380	1455,8	1075,8	98,5	100,0
400	–	–	–	–

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 5.3. Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 20 bar no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	$\Delta T$ (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	160,0	0,005	0,0009	63,1
180	180,0	0,03	0,005	66,3
200	200,2	0,17	0,03	69,0
220	220,8	0,77	0,11	71,8
240	243,2	3,2	0,43	75,2
260	273,5	13,5	1,7	79,9
280	825,1	545,1	52,9	92,8
300	832,3	532,3	51,8	92,7
320	839,6	519,6	50,7	92,7
340	847,0	507,0	49,5	92,6
360	854,4	494,4	48,4	92,6
380	861,8	481,8	47,2	92,6
400	869,3	469,3	46,1	92,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

<sup>25</sup> Para a temperatura de 400°C o Aspen Plus não encontrou convergência.

**Tabela 5.4. Análise de sensibilidade para o reator adiabático de 30 bar no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de Entrada (°C)	Temperatura de Saída (°C)	$\Delta T$ (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	160,0	0,005	0,0009	63,1
180	180,0	0,03	0,005	66,3
200	200,2	0,2	0,03	69,0
220	220,8	0,8	0,11	71,9
240	243,2	3,2	0,43	75,3
260	273,6	13,6	1,7	79,9
280	1155,5	875,5	78,4	99,993
300	1164,9	864,9	77,6	99,994
320	1174,3	854,3	76,8	99,994
340	1183,6	843,6	75,9	99,995
360	1192,8	832,8	75,1	99,995
380	1202,0	822,0	74,3	99,9958
400	1211,1	811,1	73,4	99,9963

Fonte: Elaborado pelo autor.

Era de se esperar que quanto maior a pressão, maior a taxa de conversão, já que para a reação de metanação do gás carbônico tem-se 5 mols de reagentes para 3 no produto, a reação RWGS possui 2 mols tanto nos reagentes, quanto no produto e, por fim, a reação de metanação do monóxido de carbono possui 4 mols nos reagentes e 2 mols nos produtos. O aumento da pressão faz que o equilíbrio da reação tenda ao lado que há menos quantidade de matéria, *i.e.*, no caso das reações de metanação ambas tendem ao produto.

Outro ponto a se notar é que quando a conversão atingiu acima de 70% houve um aumento de centenas de graus Celsius e em alguns casos ultrapassou os 1000°C de diferença entre temperatura de entrada e saída do reator, além dessa temperatura alta inutilizar o catalisador de níquel com a formação de tetracarbonilníquel, o reator chega a temperatura próximas ao ponto de fusão do aço carbono<sup>26</sup> que é cerca de 1425 a 1540 °C.

#### 5.4.OS REATORES ISOTÉRMICOS

Foram utilizados os mesmos reatores apresentados na Figura 5.2 e assim cada um dos 4 reatores teve seus parâmetros mudados para reator isotérmico.

As Tabelas 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 apresentam os resultados das análises de sensibilidade à temperatura para cada reator isotérmico.

<sup>26</sup> AÇOS NOBRES (*s.a.*)

**Tabela 5.5. Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 1 atm no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de operação (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	0,0009	62,8
180	0,005	65,8
200	0,02	68,2
220	0,10	70,4
240	0,33	72,7
260	0,98	75,4
280	2,5	78,4
300	5,5	81,5
320	10,7	84,0
340	18,3	85,7
360	27,8	87,1
380	37,8	88,7
400	46,8	90,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 5.6. Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 10 bar no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de operação (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	0,0009	63,1
180	0,005	66,2
200	0,03	69,0
220	0,11	71,7
240	0,4	74,8
260	1,2	78,6
280	3,2	82,9
300	7,4	87,1
320	14,8	89,7
340	25,3	91,1
360	37,3	91,8
380	49,0	92,5
400	58,5	93,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 5.7. Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 20 bar no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de operação (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	0,0009	63,1
180	0,005	66,3
200	0,03	69,0
220	0,11	71,7
240	0,4	74,9
260	1,2	78,8
280	3,2	83,2
300	7,6	87,4
320	15,1	90,0
340	25,7	91,4
360	37,9	92,1
380	49,5	92,9
400	58,9	94,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Tabela 5.8. Análise de sensibilidade para o reator isotérmico de 30 bar no intervalo de 160 a 400°C.**

Temperatura de operação (°C)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)
160	0,0009	63,1
180	0,005	66,3
200	0,03	69,0
220	0,11	71,8
240	0,39	74,9
260	1,2	78,8
280	3,3	83,3
300	7,6	87,4
320	15,3	89,9
340	26,2	91,0
360	39,2	90,9
380	52,7	90,4
400	64,9	90,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi possível verificar que a reação é favorecida com o aumento de pressão (o que era esperado como visto na discussão da simulação do reator adiabático) e temperatura.

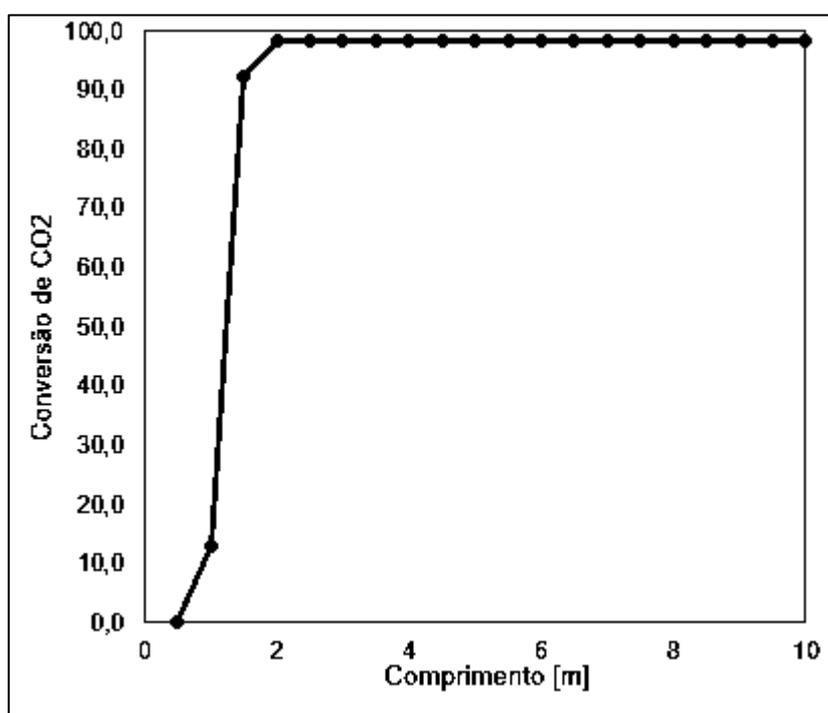
Foi verificado também que a 400°C para a pressão de 20 bar, a conversão do dióxido de carbono em metano foi de 94,1%, que foi superior ao reator com pressão de 30 bar, 90,0%. Porém, para verificar qual dos dois casos – 20 e 30 bar – teve produção maior deve-se obter a conversão de CO<sub>2</sub> em metano de modo absoluto, já que a coluna “CO<sub>2</sub> convertido em CH<sub>4</sub>”

é um percentual relativo a somente o CO<sub>2</sub> reagido e não ao total de CO<sub>2</sub> da alimentação. Assim, tem-se que a multiplicação das colunas “Conversão de CO<sub>2</sub>” e “CO<sub>2</sub> convertido em CH<sub>4</sub>” – em termos decimais – gera o quanto de CO<sub>2</sub> inicial foi convertido em metano, desta forma obtêm-se 55,4% para 20 bar e 58,4% para 30 bar, *i.e.*, o reator com operação a 400°C e 30 bar obteve o melhor desempenho.

### 5.5.COMPARAÇÃO DA CONVERSÃO DE GÁS CARBÔNICO NO REATOR ADIABÁTICO E ISOTÉRMICO

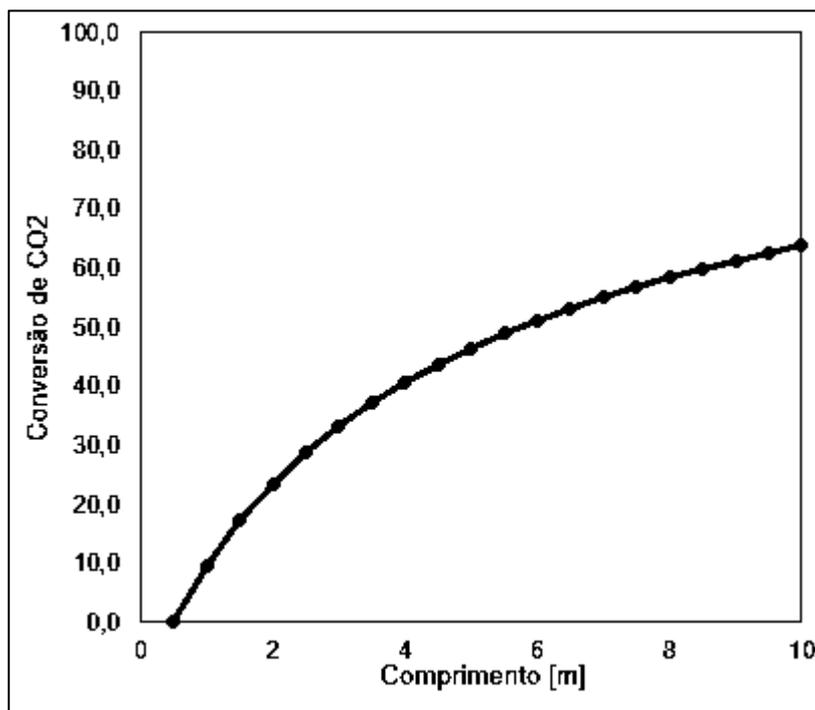
A seguir foram selecionados os reatores isotérmicos e adiabáticos com as melhores operações – *i.e.*, o adiabático com alimentação a 380°C com operação a 10 bar e o isotérmico para operação de 30 bar e 400°C – para se verificar a conversão ao longo de seu comprimento. A Figura 5.3 apresenta a conversão do gás carbono em relação ao comprimento do reator adiabático e a Figura 5.4 apresenta a conversão de gás carbono em relação ao comprimento do reator isotérmico.

**Figura 5.3. Conversão de CO<sub>2</sub> no reator adiabático a 10 bar ao longo de seu comprimento.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

**Figura 5.4. Conversão de CO<sub>2</sub> no reator isotérmico a 30 bar e 400°C ao longo de seu comprimento.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se que para o reator adiabático a conversão atinge o máximo por volta dos 2 metros de comprimento de reator, já para o reator isotérmico verifica-se que a conversão ocorre de maneira crescente, porém o crescimento diminui ao longo do reator.

#### 5.6. REATOR ISOTÉRMICO COM EXCESSO DE GÁS HIDROGÊNIO NA ALIMENTAÇÃO

Para essa análise de sensibilidade foi escolhido o reator isotérmico que opera a 400°C com a pressão de 30 bar, pois este, como dito na seção anterior, obteve a melhor conversão em relação às outras condições de temperatura e pressão.

A Tabela 5.9 apresenta a análise de sensibilidade em relação a mudança na proporção de gás hidrogênio na alimentação.

**Tabela 5.9. Análise de sensibilidade do reator PBR isotérmico a 400°C e a 30 bar em relação a alimentação de gás hidrogênio.**

Alimentação de H <sub>2</sub> (kmol/h)	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Incremento na conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)	Incremento na seletividade (%)
120	64,87	–	90,01	–
132	66,25	2,12	91,27	1,41
144	67,38	1,72	92,31	1,14
156	68,34	1,43	93,17	0,93
168	69,17	1,21	93,88	0,76
180	69,88	1,03	94,47	0,63
192	70,51	0,89	94,97	0,53
204	71,06	0,78	95,39	0,44
216	71,55	0,69	95,74	0,38
228	71,98	0,61	96,05	0,32
240	72,37	0,54	96,32	0,28
252	72,71	0,47	96,55	0,24
264	73,02	0,42	96,75	0,21
276	73,29	0,37	96,93	0,18
288	73,53	0,33	97,09	0,16
300	73,75	0,29	97,23	0,14
312	73,94	0,26	97,35	0,13
324	74,11	0,23	97,47	0,11
336	74,26	0,20	97,57	0,10
348	74,39	0,18	97,66	0,09
360	74,50	0,15	97,74	0,08

Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados da simulação apresentados na Tabela 5.9 verifica-se que a conversão de CO<sub>2</sub> cresce à medida que a alimentação de gás hidrogênio aumenta, porém, tal aumento ocorre numa taxa cada vez menor como é possível verificar na coluna “incremento na conversão de CO<sub>2</sub>”. Da mesma forma em relação ao gás carbônico convertido em metano, verifica-se que a reação de metanação de CO<sub>2</sub> é favorecida com o aumento da alimentação do gás carbônico.

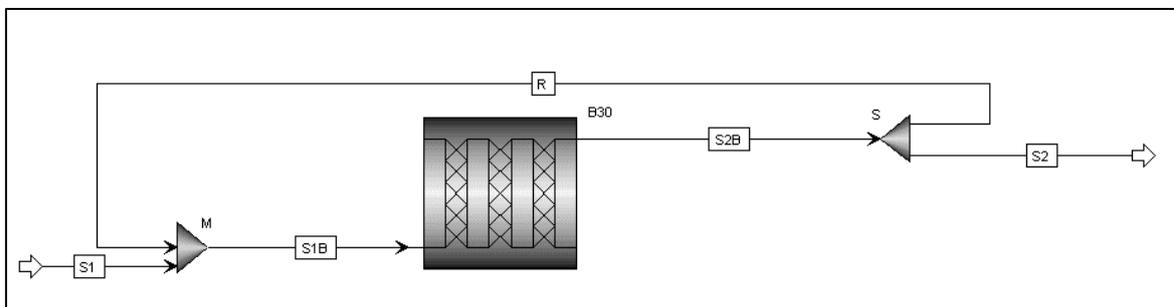
Não é possível afirmar qual a melhor proporção de alimentação com segurança, pois para tal seria necessário verificar outros fatores, como o gasto da purificação da corrente de saída no reator, um excesso muito grande de CO<sub>2</sub> pode diminuir a eficiência desta purificação posterior.

## 5.7. REATOR ISOTÉRMICO COM RECICLO

Para essa análise de sensibilidade foi escolhido o reator isotérmico que opera a 400°C com a pressão de 30 bar, como anteriormente, pelo mesmo motivo que foi escolhido na

simulação com excesso de gás hidrogênio. A Figura 5.5 apresenta o reator PBR isotérmico com reciclo utilizado no Aspen Plus.

**Figura 5.5. Reator PBR isotérmico com reciclo.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 5.10 apresenta o resultado para a análise da sensibilidade da reação à taxa de reciclo.

**Tabela 5.10. Análise de sensibilidade do reator PBR isotérmico com reciclo.**

Taxa de Reciclo	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Incremento na conversão de CO <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> convertido em CH <sub>4</sub> (%)	Incremento na seletividade (%)
0	64,9	–	90,0	–
0,1	63,1	-2,77	89,6	-0,44
0,2	61,4	-2,78	89,2	0,42
0,3	59,6	-2,86	88,9	0,39
0,4	57,8	-2,94	88,6	0,35

Fonte: Elaborado pelo autor.

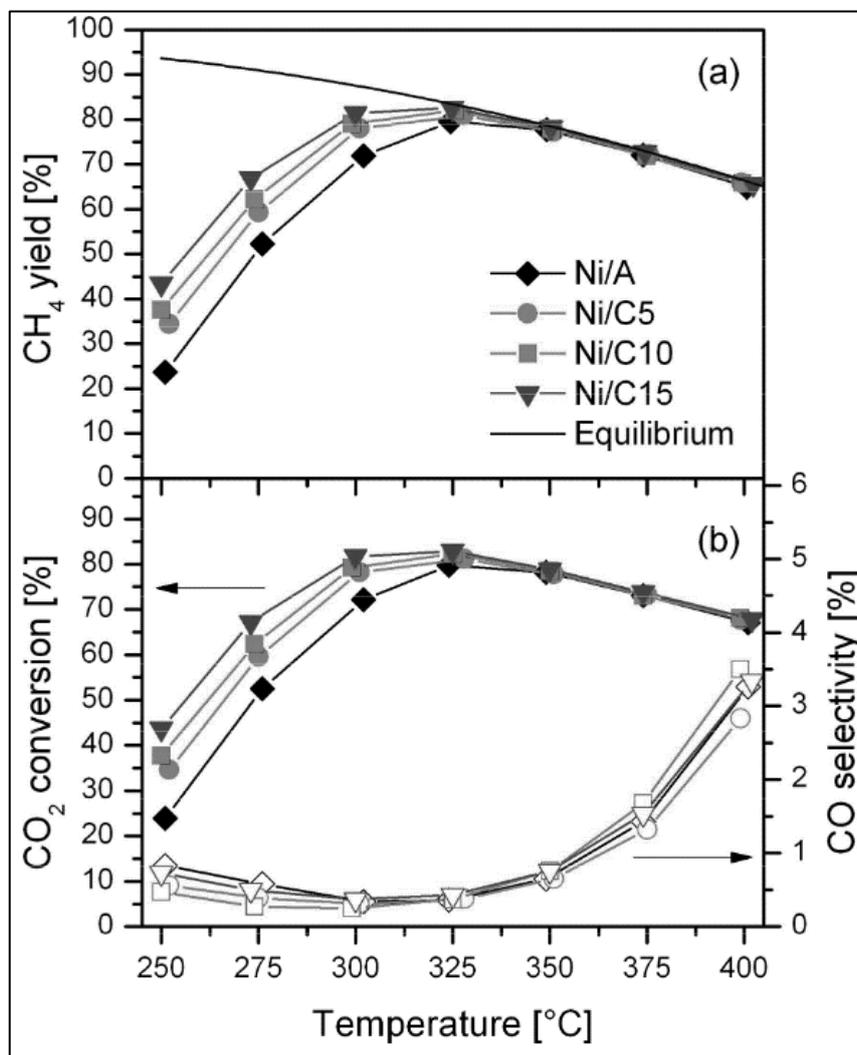
Verifica-se que a conversão de gás carbônico sofreu queda em todas as taxas de reciclo utilizada, também verificou que sofreu queda também na produção de metano em relação ao CO<sub>2</sub> reagido. Assim é possível inferir, que com a realimentação de metano devido ao reciclo fez que houve uma mudança no equilíbrio químico que desfavoreceu a cinética.

Vale ressaltar que os valores da taxa de reciclo 0,5; 0,6; 0,7; 0,8 e 0,9 não foram obtidas devido ao erro de convergência do Aspen Plus.

## 5.8.COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 5.6. apresenta os resultados da reação de metanação do dióxido de carbono com catalisadores de níquel (ABATE *et al.*, 2016). Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo controlado por um controlador PID a fim de manter a temperatura constante, o experimento foi feito de 250 a 400°C com incremento de 25°C entre cada medida.

**Figura 5.6. Dados experimentais da conversão de gás carbônico em metano, conversão do dióxido de carbono e seletividade do monóxido de carbono a 1 atm.**

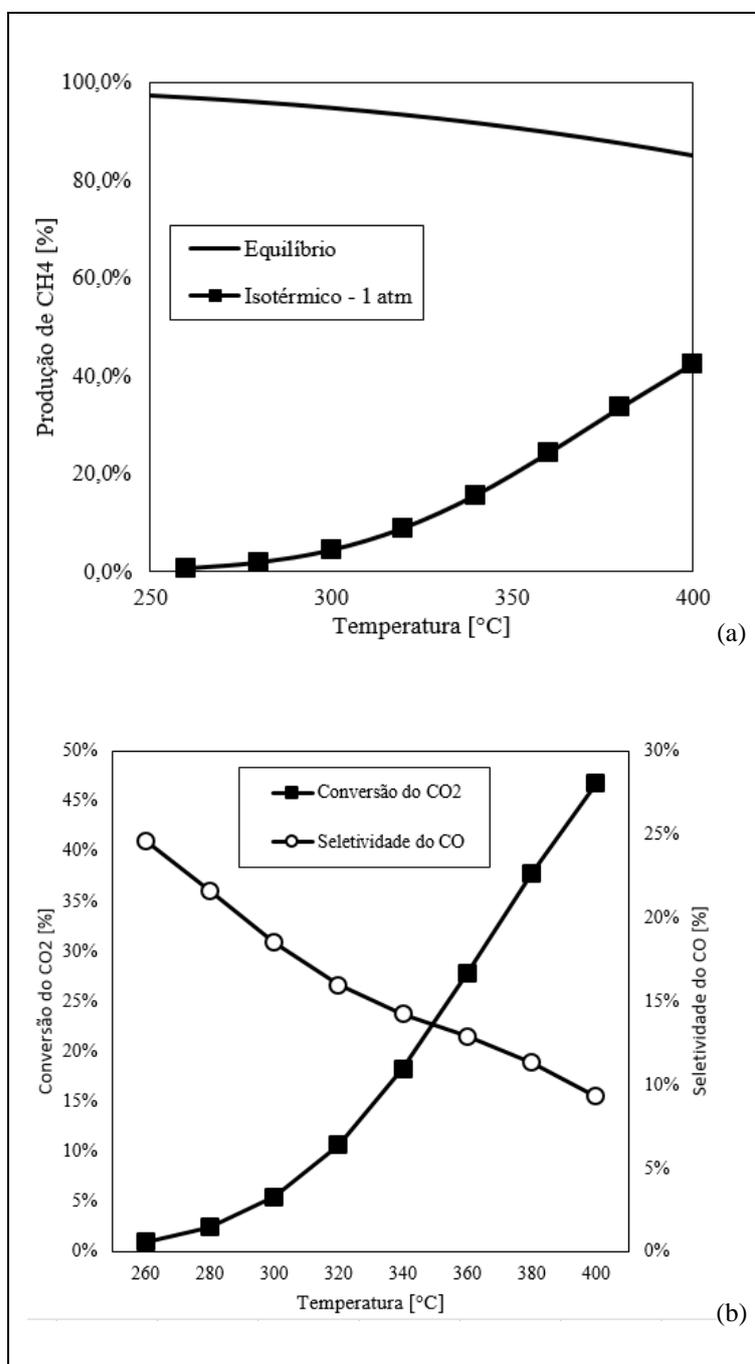


Fonte: ABATE *et al.*, 2016.<sup>27</sup>

<sup>27</sup> Reprinted with permission from "ABATE, S. *et al.* Catalytic performance of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite oxide supported Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 16, p. 4451-4460, 2016". Copyright © 2016, American Chemical Society.

A Figura 5.7. apresenta os resultados da simulação realizada neste trabalho para a metanação do  $\text{CO}_2$ .

**Figura 5.7. Dados das simulações para a conversão de gás carbônico em metano, conversão do dióxido de carbono e seletividade do monóxido de carbono a 1 atm.**



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados deste trabalho e aqueles de ABATE *et al.* (2016) mostram que o rendimento para metano é de 100% para o equilíbrio químico em baixas temperaturas (Figuras 5.6 e 5.7). Entretanto, a 400°C, nota-se que Abate et al. encontrou 65% de rendimento para metano no equilíbrio, enquanto que neste trabalho o rendimento foi de 85,0%.

Os resultados de ABATE *et al.* (2016) mostram que a conversão de CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura, em que atinge um máximo de conversão em 325°C. Acima desta temperatura a conversão diminui levemente e atinge 65% em 400°C. Os resultados da simulação deste trabalho mostram que a conversão de CO<sub>2</sub> aumenta com o aumento da temperatura e atinge cerca de 45% em 400°C.

Uma das possíveis causas para tal discrepância de resultados pode ser a cinética empregada, já que a utilizada na simulação – CHAMPON *et al.* (2019) – considera-se que ocorre tanto a reação de metanação do CO<sub>2</sub>, quanto a do CO (após a reação RWGS). Porém, como visto na revisão bibliográfica, é mais comumente aceito que a reação de metanação do CO<sub>2</sub> ocorre mais comumente em duas etapas – RWGS e metanação do CO – o que diminuiria a participação de uma síntese direta do CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub>.

## 6. CONCLUSÕES

A determinação das funções  $K_{eq}$ , de acordo com o modelo termodinâmico RKSMHV2, com o SciDAVis possui um  $R^2$  superior a 0,999 para todas as funções e o equilíbrio químico da simulação apresentou semelhança em condições próximas de operação.

A utilização de reatores adiabáticos para a reação de metanação para o modelo de reator utilizado no presente trabalho é impossível para altas conversões pois a temperatura ultrapassa os 1000°C, enquanto a temperatura de gás de entrada é inferior a 400°C. Para tal modelo de reator presente no trabalho, a reação além de destruir o catalisador com a conversão de níquel em tetracarbonilníquel, gera também problemas quanto à segurança da operação. Nos casos reais são utilizados reatores adiabáticos com reciclo ou gás inerte.

A simulação em reatores isotérmicos, apresentou como taxa máxima de conversão 64,9% a 30bar e 400°C. Porém, ao ser comparado a operação com dados experimentais viu-se defasagens grandes em relação à produção de metano, seletividade de CO e conversão de dióxido de carbono.

A verificação do excesso do reagente na simulação, neste caso, o gás hidrogênio seria uma opção a ser considerada nos casos de um projeto mais avançado, pois no caso verificado na simulação houve um aumento de quase 10% ao alimentar o triplo da proporção estequiométrica. Porém, devido ao comportamento insatisfatório do modelo de CHAMBON *et al.* (2019) para a alimentação estequiométrica, tais resultados com excessos de reagentes possuem uma grande chance de não coincidir com a realidade.

Por fim, a simulação do reciclo diretamente no reator não pareceu uma opção viável, pois a conversão diminuiu com o aumento da taxa de reciclo, porém há imprecisões com a cinética supracitada que pode trazer incertezas a esses resultados.

Vale ressaltar que a reação de metanação para ser utilizado na produção de gás natural sintético, pois grande parte provém da reforma a vapor do metano, ou seja, o produto da metanação –o metano – é, na maioria dos casos o reagente utilizado para a obtenção do gás hidrogênio.

Uma das sugestões para trabalhos posteriores nesse assunto é a comparação das diferentes cinéticas na capacidade descritiva nas diferentes condições de temperatura e pressão. Para melhor verificar quanto de excesso parece ser viável deve-se simular todas as operações unitárias e verificar em conjunto com uma análise econômica quais as operações que futuramente podem ser viáveis (já que atualmente o preço do gás hidrogênio por eletrólise inviabiliza o processo). Por fim, sugere-se que deve-se estudar formas de tornar a

obtenção de gás hidrogênio por eletrólise mais viáveis, pois beneficiaria não somente esta rota de produção, mas também viabilizaria a síntese de outras substâncias por rotas alternativas, como, por exemplo, o metanol a partir da hidrogenação do gás carbônico.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABATE, S. *et al.* Catalytic performance of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> composite oxide supported Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 16, p. 4451-4460, 2016.

Aços nobre. Ponto de fusão dos metais (com tabela). Disponível em: <<https://acosnobre.com.br/blog/ponto-de-fusao-dos-metais-tabela/>>. Acesso em: 28 out. 2021.

AL-MALAH, K. I. M. **Aspen Plus: Chemical Engineering applications**. Wiley: USA, 2017

BINDER, G. G.; WHITE, R. R. Synthesis of methane from carbon dioxide and hydrogen. **Chemical Engineering Progress**, v. 46, n. 11, p. 563-574, 1950.

CHAMPON, I. *et al.* Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 34, p. 256-265, 2019.

CHIANG, J. H.; HOPPER, J. R. Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 22, n. 2, p. 225-228, 1983.

COLLINS, L. 'Green hydrogen will be cost-competitive with grey H<sub>2</sub> by 2030 — without a carbon price', 2021. **Recharge**. Disponível em: <<https://www.rechargenews.com/energy-transition/green-hydrogen-will-be-cost-competitive-with-grey-h2-by-2030-without-a-carbon-price/2-1-1001867>>. Acesso em: 06 nov. 2021.

DALMON, J. A.; MARTIN, G. A. Intermediates in CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation over Ni catalysts. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 75, p. 1011-1015, 1979.

DEW, J. N.; WHITE, R. R.; SLIEPCEVICH, C. M. Hydrogenation of carbon dioxide on nickel-kieselguhr catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 140-146, 1955.

DIAS, Y. R.; LOPEZ, O. W. P. Metanação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de Ni/SiO<sub>2</sub>. **Congresso brasileiro de catálise**, 2019.

ENERDATA. Global Statistical Yearbook 2021, 2021. Disponível em: <<https://yearbook.enerdata.net/>>. Acesso em: 28 out. 2021.

ER-RBIB, H.; BOUALLOU, C. Methanation catalytic reactor. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 7-8, p. 701-706, 2014a.

ER-RBIB, H.; BOUALLOU, C. Modeling and simulation of CO methanation process for renewable electricity storage. **Energy**, v. 75, p. 81-88, 2014b.

FUJITA, S. *et al.* Mechanisms of methanation of carbon dioxide and carbon monoxide over nickel/alumina catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 104, n. 1, p. 87-100, 1993.

GARCÍA, R. C. Ecuaciones LHHW, 2009. Disponível em: <[http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ecuacionesLHHW\\_28433.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ecuacionesLHHW_28433.pdf)>. Acesso em: 28 out. 2021.

HERWIJNEN, T.; DOESBURG, H.; DE JONG, W. A. Kinetics of the methanation of CO and CO<sub>2</sub> on a nickel catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 28, n. 3, p. 391-402, 1973.

IBRAEVA, Z. A. *et al.* Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. **Theoretical and Experimental Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 584-588, 1991.

INOUE, H.; FUNAKOSHI, M. Kinetics of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 17, n. 6, p. 602-610, 1984.

**International Energy Agency.** Global demand for pure hydrogen, 1975-2018, 2019.

Disponível em: < <https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-demand-for-pure-hydrogen-1975-2018> >. Acesso em: 06 nov. 2021.

KAI, T.; TAKAHASHI, T.; FURUSAKI, S. Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 66, n. 2, p. 343-347, 1988.

KOSCHANY, F.; SCHLERETH, D.; HINRICHSEN, O. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl (O) x. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 504-516, 2016.

LOZANO, F. E. **Tutorial de Aspen Plus: Introduccion y modelos simples de operaciones unitarias.** Universidade de Jaén: Jaén, 2017.

LUNDE, P. J.; KESTER, F. L. Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 13, n. 1, p. 27-33, 1974.

MIGUEL, C. V.; MENDES, A.; MADEIRA, L. M. Intrinsic kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over an industrial nickel-based catalyst. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**, v. 25, p. 128-136, 2018.

MOLLOY, P.; BARONETT, L. RMI. The Truth about Hydrogen, 2019. Disponível em: <<https://rmi.org/the-truth-about-hydrogen>>. Acesso em: 28 out. 2021.

MUSTAFA, H. H.; HALLOW, T. A.; HAMEED, R. T. Preparation of nickel catalyst supported on alumina by impregnation were utilized in hydrogenation process. **International Journal of Chemical Studies**, v. 5, n. 4, p. 278-281, 2017.

**Riogen.** 20% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Disponível em <<https://shop.riogeninc.com/product.sc?productId=6182&categoryId=2>>. Acesso em: 28 out. 2021.

ROLLAND, M. et al. Predicting average void fraction and void fraction uncertainty in fixed beds of poly lobed particles. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 9, p. 3902-3911, 2019.

SEEMANN, M.; THUNMAN, H. Methane synthesis. In: **Substitute Natural Gas from Waste**. Academic Press, 2019. p. 221-243.

SEGLIN, L. **Methanation of Synthesis Gas**. American Chemical Society: Washington, 1975.

SMIL, V. **Natural Gas: Fuel for the 21st century**. 1st ed. Wiley: Pondicherry, 2015.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química**. 5ª ed. McGraw-Hill: Cidade do México, 1997.

ŠOLC, M. Kinetik der hydrierung des kohlendioxyds zu methan an einem nickel-chrom (III)-oxyd-katalysator. **Collection of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 27, n. 11, p. 2621-2627, 1962.

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L. Ensinando princípios básicos da reforma a vapor para a produção de hidrogênio. **Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia**, 2004.

TRIMIS, D. Methanation process. **HELMETH**. Disponível em: <<http://www.helmeth.eu/index.php/technologies/methanation-process>>. Acesso em: 28 out. 2021.

WAI, S.; OTA, Y.; NISHIOKA, K. Performance analysis of sabatier reaction on direct hydrogen inlet rates based on solar-to-gas conversion system. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2021.

WEATHERBEE, G. D.; BARTHOLOMEW, C. H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. **Journal of Catalysis**, v. 77, n. 2, p. 460-472, 1982.

WILLUHN, M. Green hydrogen to reach price parity with grey hydrogen in 2030. **Pv magazine**, 2020. Disponível em <<https://www.pv-magazine-australia.com/2020/07/17/green-hydrogen-to-reach-price-parity-with-grey-hydrogen-in-2030/>>. Acesso em: 28 out.2021.

WULF, C.; LINSSEN, J.; ZAPP, P. Power-to-Gas—Concepts, Demonstration, and Prospects. In: **Hydrogen Supply Chains**. Academic Press, 2018. p. 309-345.

XU, J.; FROMENT, G. F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. **AIChE journal**, v. 35, n. 1, p. 88-96, 1989.

ZAMANI, A. H.; ALI, R.; BAKAR, W A. The investigation of Ru/Mn/Cu–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide catalysts for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> methanation in natural gas. **Journal of the taiwan Institute of Chemical engineers**, v. 45, n. 1, p. 143-152, 2014.

## APÊNDICE A – RESULTADOS NA PESQUISA NA *WEB OF SCIENCE*

### Pesquisa I

A Pesquisa I foi realizada para o período 2000-2020 com a fórmula de pesquisa:

ALL=(methanation)

A seguir o Quadro A-1 apresenta os resultados do número de publicações e citações para o período supracitado para a Pesquisa I e a Figura A-1 apresenta o respectivo gráfico.

**Quadro A-1. Publicações e citações referentes à Pesquisa I.**

Ano	Publicações	Citações
2000	30	6
2001	32	36
2002	34	89
2003	41	165
2004	37	246
2005	42	402
2006	36	519
2007	44	730
2008	54	875
2009	74	1114
2010	90	1438
2011	108	1853
2012	112	2219
2013	150	2911
2014	203	3781
2015	272	5428
2016	289	6667
2017	354	8324
2018	424	10985
2019	529	15208
2020	612	20876

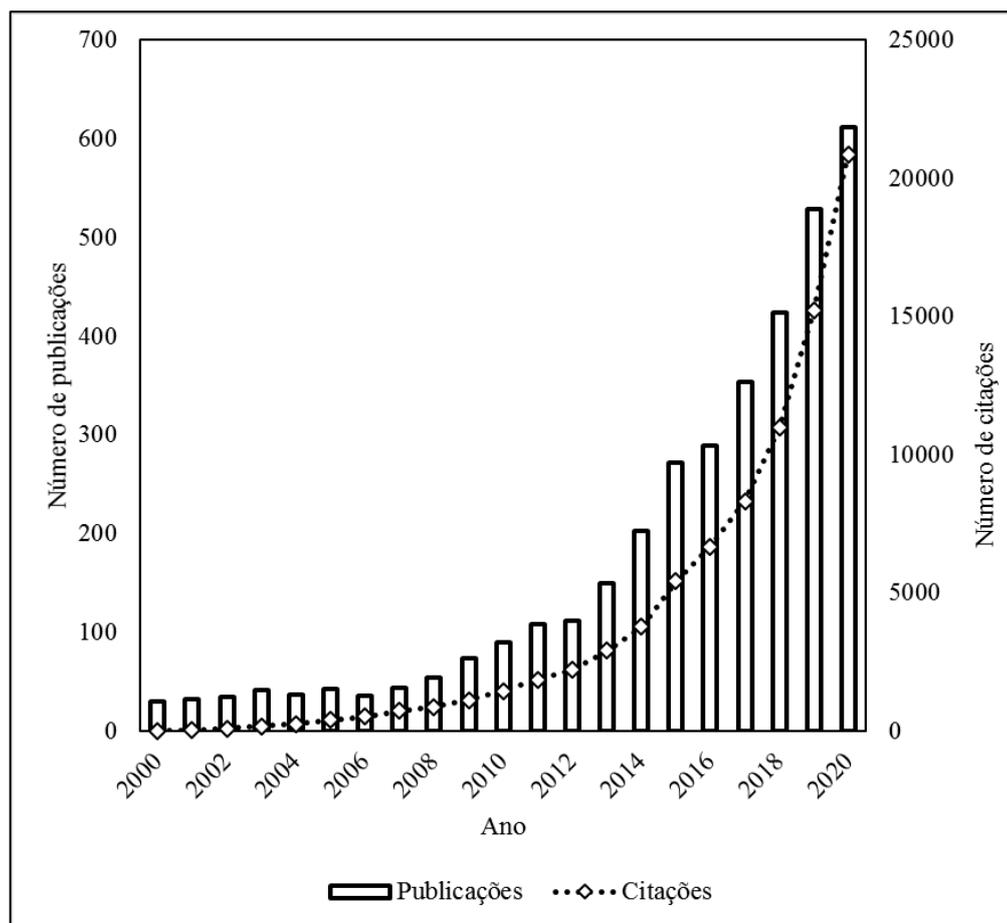
**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

O Quadro A-2 apresenta o número de publicações por país para a Pesquisa I. A Figura A-2 apresenta seu respectivo gráfico.

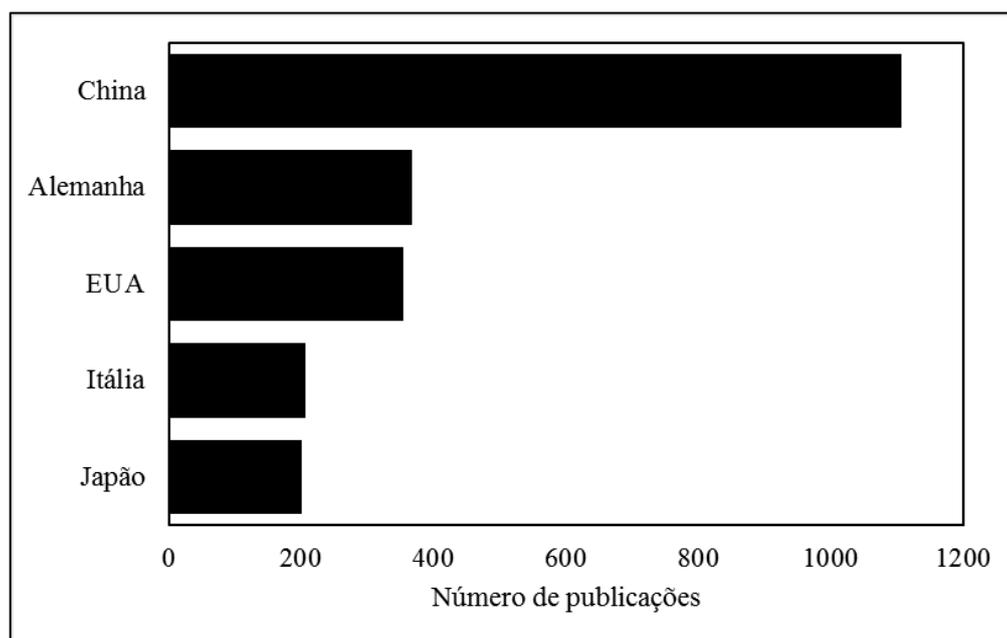
**Quadro A-2. Número de publicações por país (Pesquisa I).**

	<b>País</b>	<b>Número de publicações</b>
<b>1</b>	China	1107
<b>2</b>	Alemanha	368
<b>3</b>	EUA	354
<b>4</b>	Itália	207
<b>5</b>	Japão	200

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura A-1. Publicações e citações referentes à Pesquisa I.**

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura A-2. Número de publicações por país (Pesquisa I).**

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

## Pesquisa II

A Pesquisa II foi realizada para o período 2000-2020 com a fórmula de pesquisa:

(ALL=(methanation)) AND ALL=(CO2)

A seguir o Quadro A-3 apresenta os resultados do número de publicações e citações para o período supracitado para a Pesquisa II e a Figura A-3 apresenta o respectivo gráfico.

**Quadro A-3. Publicações e citações referentes à Pesquisa II.**

Ano	Publicações	Citações
2000	11	1
2001	11	12
2002	9	13
2003	11	44
2004	15	47
2005	20	110
2006	18	175
2007	16	244
2008	17	290
2009	27	432
2010	46	628
2011	43	886
2012	38	1039
2013	64	1328
2014	107	1760
2015	126	2681
2016	169	3609
2017	200	4751
2018	264	6826
2019	348	10088
2020	456	14910

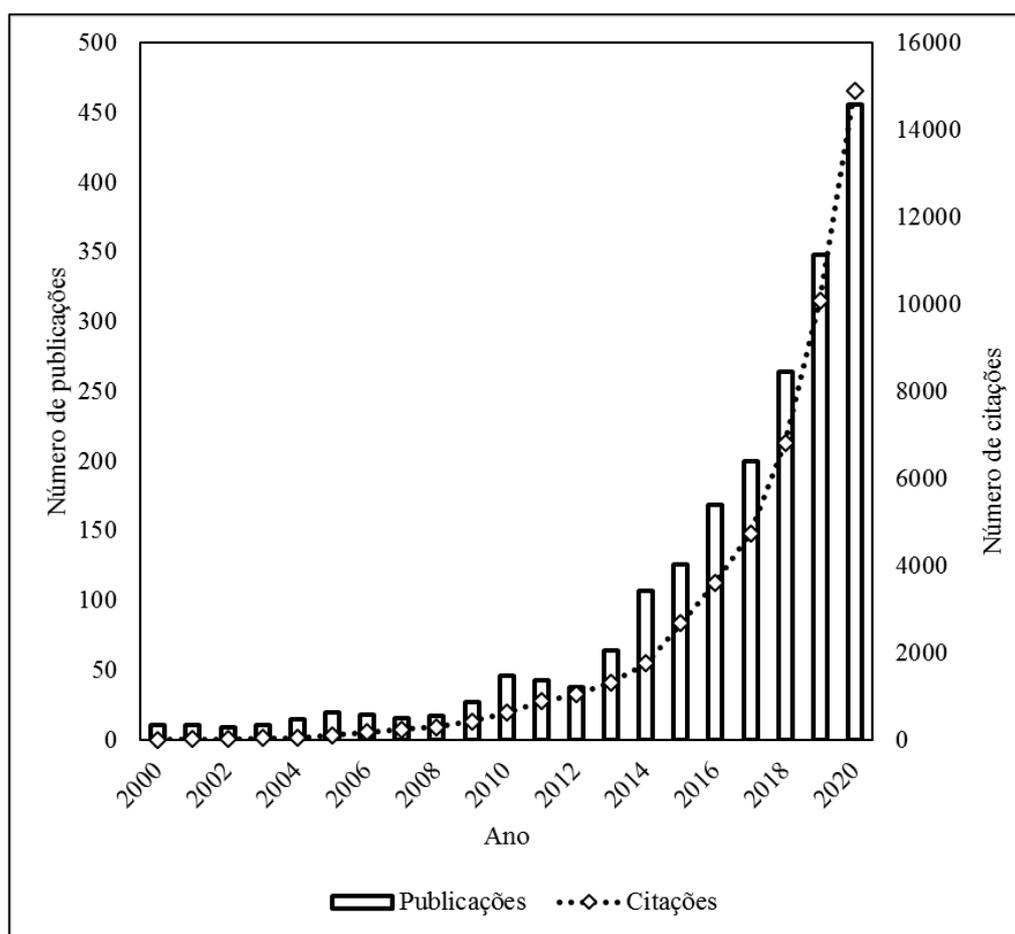
**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

O Quadro A-4 apresenta o número de publicações por país para a Pesquisa I. A Figura A-4 apresenta seu respectivo gráfico.

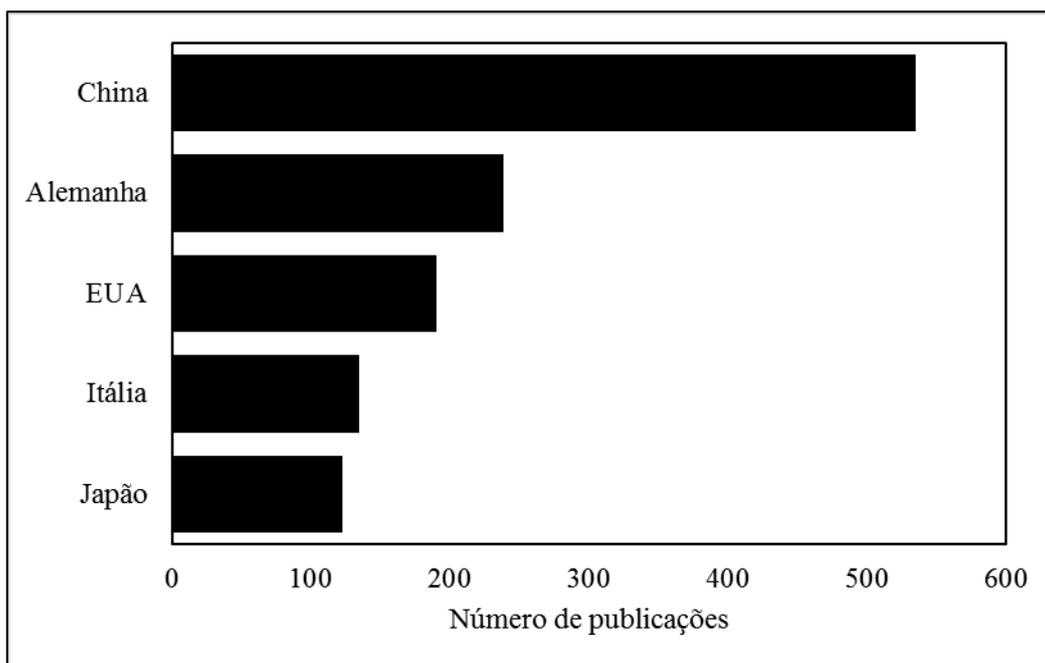
**Quadro A-4. Número de publicações por país (Pesquisa II).**

	País	Número de publicações
1	China	535
2	Alemanha	239
3	EUA	190
4	Itália	135
5	Japão	123

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura A-3. Publicações e citações referentes à Pesquisa II.**

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura A-4. Número de publicações por país (Pesquisa II).**

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

## Pesquisa II

A Pesquisa III foi realizada para o período 2000 – 2020 com a fórmula de pesquisa:

$$ALL=(\text{sabatier reaction})$$

A seguir o Quadro A-5 apresenta os resultados do número de publicações e citações para o período supracitado para a Pesquisa III e a Figura A-6 apresenta o respectivo gráfico.

**Quadro A-5. Publicações e citações referentes à Pesquisa III.**

Ano	Publicações	Citações
2000	8	2
2001	2	5
2002	7	13
2003	7	15
2004	9	45
2005	8	70
2006	23	99
2007	10	127
2008	23	129
2009	19	297
2010	21	544
2011	37	864
2012	46	1236
2013	37	1738
2014	40	2205
2015	48	2652
2016	68	2918
2017	145	3215
2018	127	4090
2019	143	5071
2020	139	6080

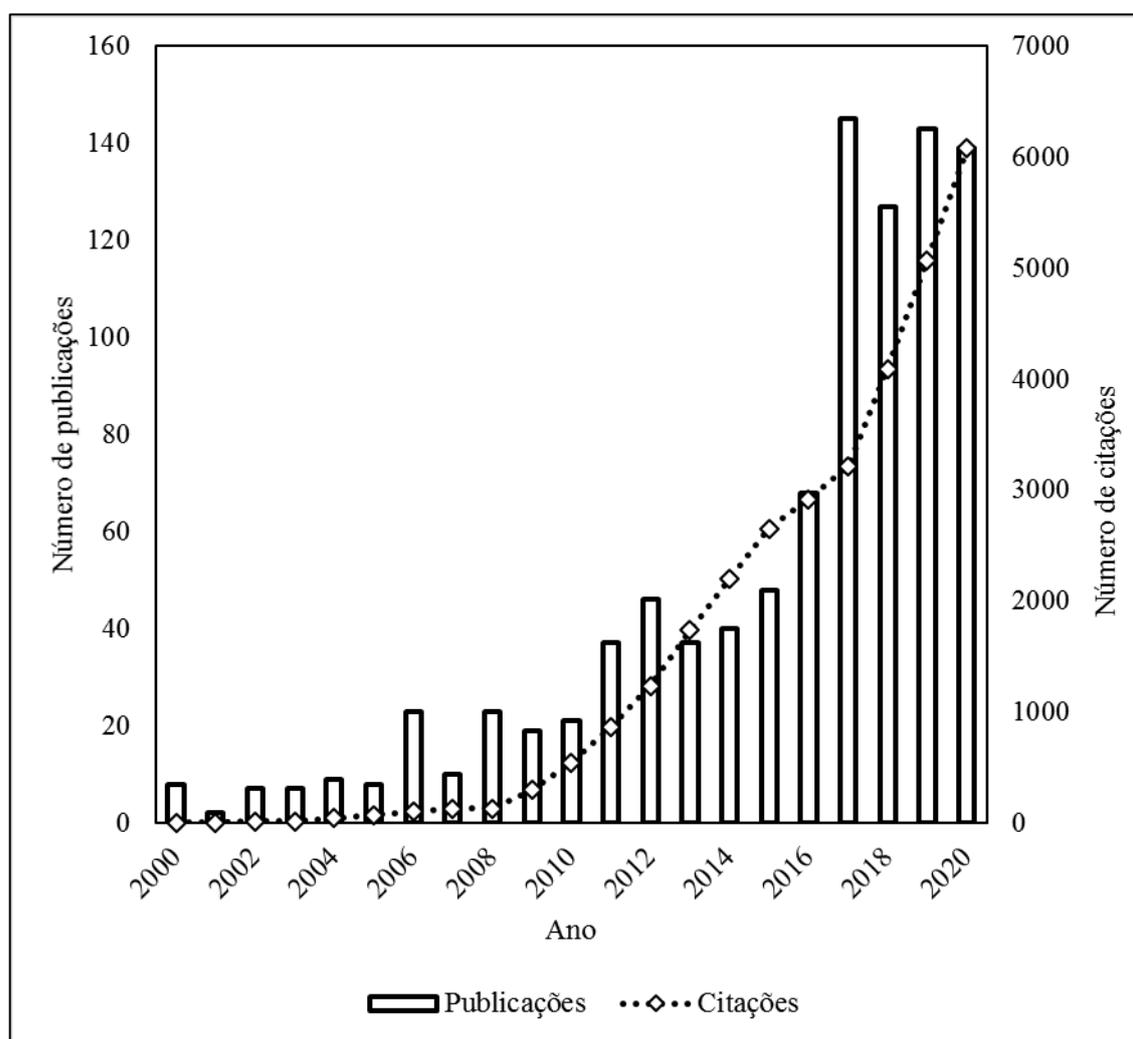
**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

O Quadro A-6 apresenta o número de publicações por país para a Pesquisa III. A Figura A-6 apresenta seu respectivo gráfico.

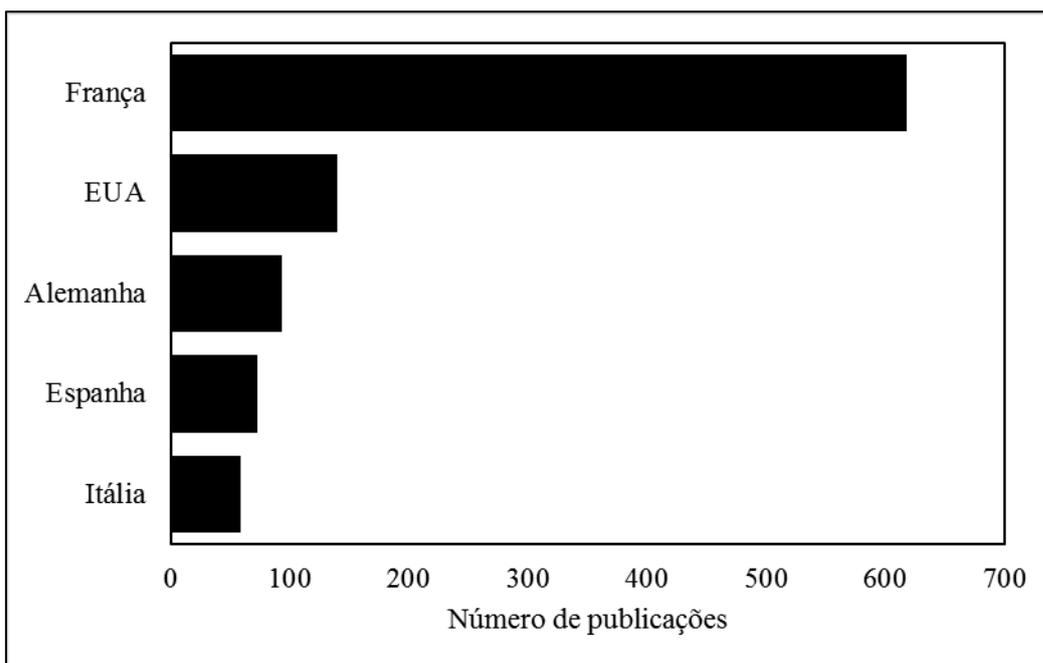
**Quadro A-6. Número de publicações por país (Pesquisa III).**

	<b>País</b>	<b>Número de publicações</b>
<b>1</b>	França	618
<b>2</b>	EUA	140
<b>3</b>	Alemanha	93
<b>4</b>	Espanha	73
<b>5</b>	Itália	59

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura A-5. Publicações e citações referentes à Pesquisa III.**

Fonte: Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

**Figura A-6. Número de publicações por país (Pesquisa III).**

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir da *Web of Science*.

## APÊNDICE B – DADOS DAS SIMULAÇÕES NO REATOR DE GIBBS

**Tabela B-1. Constantes de equilíbrio para a reação de metanação do dióxido de carbono.**

T (°C)	$K_{eqCO2-1atm}$	$K_{eq, CO2-10bar}$	$K_{eq, CO2-20bar}$	$K_{eq, CO2-30bar}$
160	1,958E+02	5,804E+00	7,155E+00	9,017E+00
170	6,675E+01	1,960E+00	2,386E+00	2,959E+00
180	2,380E+01	6,929E-01	8,337E-01	1,019E+00
190	8,845E+00	2,555E-01	3,042E-01	3,670E-01
200	3,420E+00	9,806E-02	1,156E-01	1,379E-01
210	1,372E+00	3,907E-02	4,565E-02	5,387E-02
220	5,698E-01	1,612E-02	1,869E-02	2,184E-02
230	2,445E-01	6,877E-03	7,911E-03	9,164E-03
240	1,082E-01	3,027E-03	3,457E-03	3,973E-03
250	4,932E-02	1,372E-03	1,557E-03	1,776E-03
260	2,311E-02	6,396E-04	7,214E-04	8,174E-04
270	1,111E-02	3,061E-04	3,433E-04	3,866E-04
280	5,478E-03	1,502E-04	1,676E-04	1,876E-04
290	2,764E-03	7,550E-05	8,381E-05	9,331E-05
300	1,427E-03	3,881E-05	4,288E-05	4,750E-05
310	7,521E-04	2,038E-05	2,242E-05	2,472E-05
320	4,045E-04	1,092E-05	1,197E-05	1,314E-05
330	2,218E-04	5,970E-06	6,514E-06	7,120E-06
340	1,239E-04	3,323E-06	3,613E-06	3,934E-06
350	7,041E-05	1,883E-06	2,040E-06	2,213E-06
360	4,069E-05	1,085E-06	1,171E-06	1,266E-06
370	2,389E-05	6,353E-07	6,838E-07	7,368E-07
380	1,424E-05	3,778E-07	4,054E-07	4,355E-07
390	8,618E-06	2,280E-07	2,439E-07	2,613E-07
400	5,287E-06	1,395E-07	1,489E-07	1,590E-07

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir dos resultados do Aspen Plus.

**Tabela B-2. Constantes de equilíbrio para a reação RWGS.**

<b>T (°C)</b>	<b>K<sub>eq</sub>RWGS-0,16bar</b>	<b>K<sub>eq</sub>, RWGS-10bar</b>	<b>K<sub>eq</sub>, RWGS-20bar</b>	<b>K<sub>eq</sub>, RWGS-30bar</b>
160	8,153E-04	1,646E-03	1,663E-03	1,680E-03
170	1,050E-03	2,117E-03	2,138E-03	2,159E-03
180	1,335E-03	2,693E-03	2,718E-03	2,743E-03
190	1,681E-03	3,388E-03	3,418E-03	3,449E-03
200	2,094E-03	4,220E-03	4,256E-03	4,292E-03
210	2,584E-03	5,206E-03	5,248E-03	5,292E-03
220	3,160E-03	6,365E-03	6,416E-03	6,467E-03
230	3,832E-03	7,717E-03	7,777E-03	7,837E-03
240	4,610E-03	9,283E-03	9,353E-03	9,423E-03
250	5,506E-03	1,108E-02	1,117E-02	1,125E-02
260	6,528E-03	1,314E-02	1,324E-02	1,333E-02
270	7,690E-03	1,548E-02	1,559E-02	1,570E-02
280	9,001E-03	1,811E-02	1,824E-02	1,836E-02
290	1,047E-02	2,107E-02	2,122E-02	2,136E-02
300	1,212E-02	2,438E-02	2,454E-02	2,471E-02
310	1,394E-02	2,805E-02	2,824E-02	2,843E-02
320	1,597E-02	3,212E-02	3,233E-02	3,254E-02
330	1,819E-02	3,660E-02	3,683E-02	3,707E-02
340	2,064E-02	4,151E-02	4,178E-02	4,204E-02
350	2,331E-02	4,688E-02	4,717E-02	4,747E-02
360	2,622E-02	5,272E-02	5,305E-02	5,338E-02
370	2,937E-02	5,906E-02	5,943E-02	5,979E-02
380	3,278E-02	6,592E-02	6,632E-02	6,672E-02
390	3,645E-02	7,330E-02	7,374E-02	7,418E-02
400	4,040E-02	8,123E-02	8,172E-02	8,220E-02

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir dos resultados do Aspen Plus.

**Tabela B-3. Constantes de equilíbrio para a reação de metanação do CO.**

T (°C)	$K_{eq, CO-0,16bar}$	$K_{eq, CO-10bar}$	$K_{eq, CO-20bar}$	$K_{eq, CO-30bar}$
160	1,194E+05	3,320E+03	3,774E+03	4,325E+03
170	3,163E+04	8,742E+02	9,860E+02	1,120E+03
180	8,864E+03	2,436E+02	2,728E+02	3,072E+02
190	2,618E+03	7,159E+01	7,965E+01	8,902E+01
200	8,128E+02	2,211E+01	2,445E+01	2,715E+01
210	2,643E+02	7,158E+00	7,872E+00	8,684E+00
220	8,977E+01	2,421E+00	2,649E+00	2,906E+00
230	3,177E+01	8,537E-01	9,295E-01	1,014E+00
240	1,169E+01	3,130E-01	3,393E-01	3,685E-01
250	4,463E+00	1,190E-01	1,285E-01	1,390E-01
260	1,764E+00	4,689E-02	5,043E-02	5,431E-02
270	7,201E-01	1,909E-02	2,046E-02	2,195E-02
280	3,033E-01	8,018E-03	8,563E-03	9,155E-03
290	1,316E-01	3,469E-03	3,693E-03	3,935E-03
300	5,870E-02	1,544E-03	1,639E-03	1,741E-03
310	2,689E-02	7,054E-04	7,468E-04	7,910E-04
320	1,264E-02	3,307E-04	3,492E-04	3,688E-04
330	6,081E-03	1,588E-04	1,673E-04	1,762E-04
340	2,994E-03	7,804E-05	8,201E-05	8,620E-05
350	1,507E-03	3,920E-05	4,110E-05	4,311E-05
360	7,745E-04	2,011E-05	2,104E-05	2,202E-05
370	4,060E-04	1,052E-05	1,099E-05	1,148E-05
380	2,169E-04	5,612E-06	5,850E-06	6,098E-06
390	1,180E-04	3,048E-06	3,172E-06	3,301E-06
400	6,533E-05	1,685E-06	1,750E-06	1,818E-06

**Fonte:** Elaborado pelo autor a partir dos resultados do Aspen Plus.

## APÊNDICE C – RESPOSTAS DAS ANÁLISES VIA SCIDAVIS

### Parâmetros para o equilíbrio químico da reação de metanação do CO<sub>2</sub>

#### Quadro C-1. Parâmetros à pressão de 1 atm.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = 16,1151010625083 +/- 0,0703054109729201

b = 17.488,818658292 +/- 3,03145812535099

c = -8,67081347460919 +/- 0,0111556219013981

d = 0,00329508905684037 +/- 1,01766499997302e-05

-----  
Chi<sup>2</sup> = 7,29595362756322e-09

R<sup>2</sup> = 0,999999999989159

-----  
Iterations = 14

Status = success  
-----

Fonte: Obtido pelo SciDAVis.

#### Quadro C-2. Parâmetros à pressão de 10 bar.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = 1.311,74670203615 +/- 77,1018159304075

b = -39.784,1304699985 +/- 2.962,66339078545

c = -213,562767695762 +/- 12,6002927566686

d = 0,182431131438254 +/- 0,014133228422189

-----  
Chi<sup>2</sup> = 0,619859459494354

R<sup>2</sup> = 0,99912698634353

-----  
Iterations = 8

Status = success  
-----

Fonte: Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-3. Parâmetros à pressão de 20 bar.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = 421,12439237385 +/- 281,628089785964

b = -1.353,50737074989 +/- 11.841,7495758179

c = -72,2070790428023 +/- 44,9295971636426

d = 0,0532123908904813 +/- 0,0426096163142407

-----  
Chi<sup>2</sup> = 0,756972521686752

R<sup>2</sup> = 0,998951200364297

-----  
Iterations = 2

Status = iteration is not making progress towards solution

-----  
**Fonte:** Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-4. Parâmetros à pressão de 30 bar.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = 612,961596330595 +/- 221,70922738504

b = -9.296,38460452209 +/- 9.099,55038507404

c = -102,774659099764 +/- 35,5224675336542

d = 0,0815864319353778 +/- 0,0345324892626046

-----  
Chi<sup>2</sup> = 0,739645468477587

R<sup>2</sup> = 0,998993999736963

-----  
Iterations = 5

Status = success

-----  
**Fonte:** Obtido pelo SciDAVis.

## Parâmetros para o equilíbrio químico da reação *Reverse Water Gas-Shift*

### Quadro C-5. Parâmetros à pressão de 1 atm.

<p>Non-linear fit of dataset: Table1_2, using function: <math>y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x</math></p> <p>Y standard errors: Unknown</p> <p>Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001</p> <p>From x = 433,15 to x = 673,15</p> <p>a = 8,72598241404102 +/- 0,0943159300511564</p> <p>b = -5.200,94804276474 +/- 4,03614600530629</p> <p>c = -0,59682185659143 +/- 0,01498559970182</p> <p>d = -0,000478598500983087 +/- 1,37857496991762e-05</p> <p>-----</p> <p>Chi<sup>2</sup> = 1,13742058121292e-08</p> <p>R<sup>2</sup> = 0,999999999662227</p> <p>-----</p> <p>Iterations = 5</p> <p>Status = success</p> <p>-----</p>
--

Fonte: Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-6. Parâmetros à pressão de 10 bar.

<p>Non-linear fit of dataset: Table1_2, using function: <math>y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x</math></p> <p>Y standard errors: Unknown</p> <p>Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001</p> <p>From x = 433,15 to x = 673,15</p> <p>a = -438,735980908673 +/- 70,7827918778628</p> <p>b = 14.408,2362522904 +/- 2.980,65838234682</p> <p>c = 70,2305243272915 +/- 11,2889639911306</p> <p>d = -0,0633438165859 +/- 0,0106768294607643</p> <p>-----</p> <p>Chi<sup>2</sup> = 0,0320495150828401</p> <p>R<sup>2</sup> = 0,999091146926051</p> <p>-----</p> <p>Iterations = 9</p> <p>Status = success</p> <p>-----</p>
---

Fonte: Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-7. Parâmetros à pressão de 20 bar.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = -423,533175315131 +/- 66,6537976390372

b = 13.763,3061752121 +/- 2.891,65027382237

c = 67,8144834174549 +/- 10,5711997829403

d = -0,0611220464902445 +/- 0,00966688474151911

-----  
Chi<sup>2</sup> = 0,0319947364172857

R<sup>2</sup> = 0,999090761292864

-----  
Iterations = 6

Status = success

-----

**Fonte:** Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-8. Parâmetros à pressão de 30 bar.

Non-linear fit of dataset: NonLinearFit1, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = -423,285133341312 +/- 0,00891996719227863

b = 13.752,6739310188 +/- 0,381609519853446

c = 67,7750874542578 +/- 0,00141849260557291

d = -0,0610859145470616 +/- 1,31945137609686e-06

-----  
Chi<sup>2</sup> = 1,18733804838507e-08

R<sup>2</sup> = 0,99999999910392

-----  
Iterations = 45

Status = success

-----

**Fonte:** Obtido pelo SciDAVis.

## Parâmetros para o equilíbrio químico da reação metanação do CO

### Quadro C-9. Parâmetros à pressão de 1 atm.

<p>Non-linear fit of dataset: Table1_2, using function: <math>y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x</math></p> <p>Y standard errors: Unknown</p> <p>Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001</p> <p>From x = 433,15 to x = 673,15</p> <p>a = 6,53409712896118 +/- 0,0221806176470477</p> <p>b = 22.691,7997791217 +/- 0,951509256492067</p> <p>c = -8,04725794537391 +/- 0,00352304293453444</p> <p>d = 0,00374876269841962 +/- 3,23535071305862e-06</p> <p>-----</p> <p>Chi<sup>2</sup> = 1,05688015172801e-09</p> <p>R<sup>2</sup> = 0,99999999998951</p> <p>-----</p> <p>Iterations = 20</p> <p>Status = success</p> <p>-----</p>
---

Fonte: Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-10. Parâmetros à pressão de 10 bar.

<p>Non-linear fit of dataset: Table1_2, using function: <math>y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x</math></p> <p>Y standard errors: Unknown</p> <p>Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001</p> <p>From x = 433,15 to x = 673,15</p> <p>a = 521,687139743427 +/- 31,9037574488789</p> <p>b = 603,756611401164 +/- 1.429,82320005718</p> <p>c = -90,5129763182474 +/- 5,02939425287702</p> <p>d = 0,0796071465739693 +/- 0,00444171611952719</p> <p>-----</p> <p>Chi<sup>2</sup> = 0,0156996389604306</p> <p>R<sup>2</sup> = 0,999984521920292</p> <p>-----</p> <p>Iterations = 5</p> <p>Status = success</p> <p>-----</p>
---

Fonte: Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-11. Parâmetros à pressão de 20bar.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = -12,8204674142424 +/- 0,324935072256821

b = 23.670,5643011705 +/- 13,9828742304157

c = -5,68058795828825 +/- 0,0515805209057937

d = 0,00206874672839259 +/- 4,71875997755341e-05

-----  
Chi<sup>2</sup> = 1,28715209664012e-07

R<sup>2</sup> = 0,99999999874138

-----  
Iterations = 15

Status = success

-----

**Fonte:** Obtido pelo SciDAVis.

### Quadro C-12. Parâmetros à pressão de 30bar.

Non-linear fit of dataset: Table1\_2, using function:  $y=a+b/x+c*\ln(x)+d*x$

Y standard errors: Unknown

Scaled Levenberg-Marquardt algorithm with tolerance = 0,0001

From x = 433,15 to x = 673,15

a = -28,047590310212 +/- 0,765161654116247

b = 24.526,9086348087 +/- 32,7498500475893

c = -3,35072695900744 +/- 0,121578730186299

d = 0,000317162045456096 +/- 0,000111862223854674

-----  
Chi<sup>2</sup> = 8,72462256908609e-07

R<sup>2</sup> = 0,99999999154351

-----  
Iterations = 16

Status = success

-----

**Fonte:** Obtido pelo SciDAVis.

**APÊNDICE D – TERMOS INSERIDOS NO ASPEN PLUS PARA A REAÇÃO  
LHHW CALCULADOS VIA LIBRE OFFICE CALC**

**REAÇÃO DE METANAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO**

**Reacting phase:** *Vapor.*

**Rate basis:** *cat(wt).*

**Kinetic Factor**

<b>k</b>	1900000	<i>kmol/s/kg</i>
<b>n</b>	0	
<b>E</b>	110	<i>kJ/mol</i>
<b>T0</b>		

**Driving force expression.**

**Ci basis:** *Partial pressure.*

<b>Term 1</b>			
<b>Concentration exponents For reactants</b>		<b>Concentration exponents For products</b>	
<b>CARBO-DI</b>	1	<b>METHA-01</b>	0
<b>HYDRO-01</b>	1	<b>WATER</b>	0
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
-3,28E+01	7,42E+03	0	0

<b>Term 2</b>			
<b>Concentration exponents For reactants</b>		<b>Concentration exponents For products</b>	
<b>CARBO-DI</b>	0	<b>METHA-01</b>	1
<b>HYDRO-01</b>	-3	<b>WATER</b>	2
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<i>1atm</i>	-4,89E+01	-1,01E+04	8,67E+00
<i>10bar</i>	-1,34E+03	4,72E+04	2,14E+02
<i>20bar</i>	-4,54E+02	8,78E+03	7,22E+01
<i>30bar</i>	-6,46E+02	9,30E+03	1,03E+02
		-8,16E-02	

**Adsorption expression.**

**Adsorption Exponential: 2.**

**Concentration exponentes**

<b>Component</b>	<b>Term1</b>	<b>Term2</b>	<b>Term3</b>	<b>Term4</b>	<b>Term5</b>
<b>CARBO-DI</b>	0	1	0	0	0
<b>CARBO-MO</b>	0	0	0	0	1
<b>HYDRO-01</b>	0	0	1	0	0
<b>WATER</b>	0	0	0	1	0

**Adsorption constants**

<b>Term</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>A</b>	0	-1,14E+01	-2,14E+01	-1,20E+01	-1,75E+01
<b>B</b>	0	1,17E+03	6,25E+03	1,74E+03	4,88E+03
<b>C</b>	0	0	0	0	0
<b>D</b>	0	0	0	0	0

## REAÇÃO REVERSE WATER-GAS SHIFT

Reacting phase: Vapor.

Rate basis: *cat*(wt).

### Kinetic Factor

<b>k</b>	29666,66667	<i>kmol/s/kg</i>
<b>n</b>	0	
<b>E</b>	97,1	<i>kJ/mol</i>
<b>T0</b>		

Driving force expression.

$C_i$  basis: Partial pressure.

Term 1			
Concentration exponents For reactants		Concentration exponents For products	
<b>CARBO-DI</b>	1	<b>CARBO-MO</b>	0
<b>HYDRO-01</b>	0	<b>WATER</b>	0
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
-1,14E+01	1,17E+03	0	0

Term 2				
Concentration exponents For reactants		Concentration exponents For products		
<b>CARBO-DI</b>	0	<b>CARBO-MO</b>	1	
<b>HYDRO-01</b>	-1	<b>WATER</b>	1	
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	
<i>1atm</i>	-2,02E+01	6,37E+03	5,97E-01	4,79E-04
<i>10bar</i>	4,27E+02	-1,32E+04	-7,02E+01	6,33E-02
<i>20bar</i>	4,12E+02	-1,26E+04	-6,78E+01	6,11E-02
<i>30bar</i>	4,12E+02	-1,38E+04	-6,78E+01	6,11E-02

**Adsorption expression.**

**Adsorption Exponential: 1.**

**Concentration exponentes**

<b>Component</b>	<b>Term1</b>	<b>Term2</b>	<b>Term3</b>	<b>Term4</b>	<b>Term5</b>
<b>CARBO-DI</b>	0	1	0	0	0
<b>CARBO-MO</b>	0	0	0	0	1
<b>HYDRO-01</b>	0	0	1	0	0
<b>WATER</b>	0	0	0	1	0

**Adsorption constants**

<b>Term</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>A</b>	0	-1,14E+01	-2,14E+01	-1,20E+01	-1,75E+01
<b>B</b>	0	1,17E+03	6,25E+03	1,74E+03	4,88E+03
<b>C</b>	0	0	0	0	0
<b>D</b>	0	0	0	0	0

## REAÇÃO REVERSE WATER-GAS SHIFT

Reacting phase: Vapor.

Rate basis: *cat(wt)*.

### Kinetic Factor

<b>k</b>	3716666,667	<i>kmol/s/kg</i>
<b>n</b>	0	
<b>E</b>	97,3	<i>kJ/mol</i>
<b>T0</b>		

Driving force expression.

$C_i$  basis: *Partial pressure*.

Term 1			
Concentration exponents For reactants		Concentration exponents For products	
<b>CARBO-MO</b>	1	<b>METHA-01</b>	0
<b>HYDRO-01</b>	1	<b>WATER</b>	0
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
-3,89E+01	1,11E+04	0	0

	Term 2			
	Concentration exponents For reactants		Concentration exponents For products	
	<b>CARBO-MO</b>	0	<b>METHA-01</b>	1
	<b>HYDRO-01</b>	-2	<b>WATER</b>	1
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<i>0,16bar</i>	-4,55E+01	-1,16E+04	8,05E+00	-3,75E-03
<i>10bar</i>	-5,61E+02	1,05E+04	9,05E+01	-7,96E-02
<i>20bar</i>	-2,61E+01	-1,25E+04	5,68E+00	-2,07E-03
<i>30bar</i>	-1,09E+01	-2,45E+04	3,35E+00	-3,17E-04

**Adsorption expression.**

**Adsorption Exponential: 2.**

**Concentration exponentes**

<b>Component</b>	<b>Term1</b>	<b>Term2</b>	<b>Term3</b>	<b>Term4</b>	<b>Term5</b>
<b>CARBO-DI</b>	0	1	0	0	0
<b>CARBO-MO</b>	0	0	0	0	1
<b>HYDRO-01</b>	0	0	1	0	0
<b>WATER</b>	0	0	0	1	0

**Adsorption constants**

<b>Term</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
<b>A</b>	0	-1,14E+01	-2,14E+01	-1,20E+01	-1,75E+01
<b>B</b>	0	1,17E+03	6,25E+03	1,74E+03	4,88E+03
<b>C</b>	0	0	0	0	0
<b>D</b>	0	0	0	0	0