

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**VICTOR IWAO OLIVEIRA SUMIKAWA**

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE METANOL A BAIXAS  
TEMPERATURAS PELA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**

São Carlos - SP

2022

VICTOR IWAO OLIVEIRA SUMIKAWA

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE METANOL A BAIXAS  
TEMPERATURAS PELA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alice Medeiros de Lima

São Carlos - SP

2022

## **BANCA EXAMINADORA**

Defesa de Dissertação de mestrado apresentado no dia 25 de Fevereiro de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Alice Medeiros de Lima, DEQ/UFSCar

Convidados: Prof. Dr.<sup>o</sup> Felipe Fernando Furlan, DEQ/UFSCar

Dr.<sup>o</sup> Cauê Ribeiro de Oliveira, Embrapa Instrumentação – São Carlos/SP



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

---

## Folha de Aprovação

---

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Victor Iwao Oliveira Sumikawa, realizada em 25/02/2022.

### Comissão Julgadora:

Prof. Dra. Alice Medeiros de Lima (UFSCar)	 Documento assinado digitalmente ALICE MEDEIROS DE LIMA Data: 03/03/2022 20:54:59-0300 Verifique em <a href="https://verificador.iti.br">https://verificador.iti.br</a>
Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan (UFSCar)	 Documento assinado digitalmente FELIPE FERNANDO FURLAN Data: 06/03/2022 14:39:41-0300 Verifique em <a href="https://verificador.iti.br">https://verificador.iti.br</a>
Prof. Dr. Cauê Ribeiro de Oliveira (EMBRAPA)	 Documento assinado digitalmente CAUERIBEIRO DE OLIVEIRA Data: 07/03/2022 07:44:02-0300 Verifique em <a href="https://verificador.iti.br">https://verificador.iti.br</a>

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus, por me dar forças para superar quaisquer obstáculos que apareçam durante a minha vida, me dar a determinação de prosseguir com o que acredito e por todas as suas bênçãos. Agradeço aos meus Pais, Elisabete e Iwao Sumikawa, por todo o apoio dado e as minhas irmãs que agora são mães, Cristiane e Káthia Sumikawa, pela motivação e atenção dadas. Agradeço a minha orientadora prof.<sup>a</sup> Alice pela calma, disposição e conquistas durante o mestrado e ao prof. José Maria por tornar possível essa realização. Agradeço aos meus colegas de curso, pelo companheirismo e pelas trocas de informação que me ajudaram a prosseguir com o curso. Agradeço a agência de fomento Capes (88887.485741/2020-00) pelo apoio dado através da bolsa de mestrado, que permitiu me manter no curso e conseguir realizar os testes de proficiência da língua inglesa. Agradeço a Fapesp (2018/01258-5) pelo apoio dado a este tema e pelos recursos financeiros que permitiram o sucesso deste trabalho. Agradeço também a gatinha que me segue por todo canto de casa, retirada das ruas de São José dos Campos a mais de 10 anos. Por fim agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização deste mestrado.

## RESUMO

Grandes volumes do gás natural (GN) são liberados ou queimados nas plataformas de petróleo, emitindo principalmente o metano, o monóxido de carbono e o dióxido de carbono. Estes gases de efeito estufa (GEE) representam um risco ambiental e à saúde. Nesse contexto, é de grande interesse que o metano seja utilizado como matéria-prima para a obtenção de produtos comercializáveis e de alto valor agregado, como o metanol. O metanol tem uma ampla variedade de aplicações como a utilização na produção de plásticos ou como combustível veicular, porém não há produção nacional desde 2016. A conversão direta do metano a metanol mostra-se vantajosa, pois o metano é convertido a metanol em um caminho direto sem a formação do intermediário gás de síntese que é obtido por processos convencionais, reduzindo-se, portanto, os custos energéticos. Desse modo, este trabalho tem como objetivo realizar a avaliação técnico-econômica da produção de metanol a partir do metano pela oxidação parcial catalítica direta. A simulação do processo de interesse foi realizada no software de simulação de processos Aspen Plus V11©. Foi realizada a análise termodinâmica do processo de interesse de oxidação parcial do metano com diferentes oxidantes com o objetivo de se verificar o equilíbrio do sistema reacional e avaliou-se os parâmetros operacionais que favorecem a conversão, a seletividade e o rendimento do sistema. A análise econômica preliminar foi feita com base nos cálculos apresentados na literatura, de modo a se obter o nível de grandeza esperado para o CAPEX, sendo o nível de grandeza uma faixa de valores no qual o CAPEX final do processo se encontra. Os custos de produção do metanol a partir da oxidação parcial do metano para uma escala de produção de 1500 toneladas/dia de metanol no processo isotérmico com o O<sub>2</sub> e com o CO<sub>2</sub> para um grau de conversão de 25% e rendimento de 75 e 80 μmol CH<sub>3</sub>OH/(g zeólita), respectivamente, resultou em um processo economicamente inviável, onde os custos operacionais (OPEX) foram maiores que o valor total de venda dos produtos. Supondo-se uma melhoria nos rendimentos encontrados experimentalmente (adotando-se grau de conversão de 70% e com um rendimento de 360 μmol CH<sub>3</sub>OH/(g zeólita)) para o processo isotérmico com o O<sub>2</sub> resultou em um CAPEX e OPEX de US\$27 milhões e US\$5 milhões por ano respectivamente, e payback de 5 anos. Para o processo isotérmico utilizando o gás carbônico como agente oxidante obteve-se um CAPEX e OPEX de aproximadamente, US\$32 milhões e US\$18 milhões por ano respectivamente, e payback de 6 anos.

Palavras-chave: Metanol. Metano. Oxigênio. CO<sub>2</sub>. Termodinâmica. CAPEX-OPEX.

## ABSTRACT

Large volumes of natural gas (NG) are released or flared on oil platforms, emitting mainly methane, carbon monoxide, and carbon dioxide. These greenhouse gases (GHG) represent an environmental and health hazard. In this context, it is of great interest that methane is used as a raw material to obtain marketable and high value-added products, such as methanol. Methanol has a wide variety of applications such as used in the production of plastics or as a vehicular fuel, but there has been no domestic production since 2016. The direct conversion of methane to methanol is advantageous because methane is converted to methanol in a direct pathway without the formation of the intermediate synthesis gas that is obtained by conventional processes, thus reducing energy costs. Thus, this work aims to perform a techno-economic evaluation of the production of methanol from methane by direct catalytic partial oxidation. The simulation of the process of interest was performed in the process simulation software Aspen Plus V11©. The thermodynamic analysis of the partial oxidation process of methane with different oxidants was performed to verify the equilibrium of the reaction system and to evaluate the operational parameters that favor the conversion, the selectivity and the yield of the system. The preliminary economic analysis was based on calculations presented in the literature, to obtain the expected level of magnitude for the CAPEX, the magnitude level being a range of values in which the final CAPEX of the process lies. The production costs of methanol from the partial oxidation of methane for a production scale of 1500 tons/day of methanol in the isothermal process with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> for a conversion degree of 25% and yields of 75 and 80 μmol CH<sub>3</sub>OH/(g zeolite), respectively, resulted in an economically unfeasible process, where the operating costs (OPEX) were higher than the total sales value of the products. Assuming improved yields found experimentally (adopting 70% degree of conversion and with a yield of 360 μmol CH<sub>3</sub>OH/(g zeolite)) for the isothermal process with O<sub>2</sub> resulted in a CAPEX and OPEX of US\$27 million and US\$5 million per year respectively, and payback of 5 years. For the isothermal process using carbon dioxide as oxidizing agent resulted in a CAPEX and OPEX of approximately, US\$32 million and US\$18 million per year respectively, and a payback of 6 years.

Keywords: Methanol. Methane. Oxygen. CO<sub>2</sub>. Thermodynamics. CAPEX-OPEX.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2-1:</b> Estrutura tridimensional em bola e bastão da molécula de metano .....	4
<b>Figura 2-2:</b> Diagrama de Hommel para o metanol.....	5
<b>Figura 2-3:</b> Distribuição mundial da capacidade instalada para produção de metanol.....	5
<b>Figura 2-4:</b> Comparação global dos preços do metanol.....	6
<b>Figura 2-5:</b> Consumo de metanol por regiões em 2018 .....	7
<b>Figura 2-6:</b> Demanda mundial de metanol em 2015 por uso final.....	8
<b>Figura 2-7:</b> Rotas para produção de metanol .....	9
<b>Figura 2-8:</b> Processo convencional de síntese do metanol .....	11
<b>Figura 2-9:</b> Reatores convencionais de conversão do gás de síntese a metanol .....	13
<b>Figura 2-10:</b> Principais rotas para a produção de metanol incluindo a oxidação parcial direta. .....	18
<b>Figura 3-1:</b> Diagrama cíclico para o processo de conversão do metano a metanol .....	27
<b>Figura 3-2:</b> Tempos de operação em cada etapa utilizando o O <sub>2</sub> ou o CO <sub>2</sub> como agente oxidante. ....	28
<b>Figura 3-3:</b> Tempo de acionamento (start-up) do processo com O <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 3-4:</b> Tempo de acionamento (start-up) do processo com CO <sub>2</sub> .....	29
<b>Figura 3-5:</b> Escalonamento dos 6 reatores que utilizam o O <sub>2</sub> no regime permanente.....	30
<b>Figura 3-6:</b> Escalonamento dos 5 reatores que utilizam o CO <sub>2</sub> no regime permanente .....	30
<b>Figura 3-7:</b> Fluxograma do processo isotérmico de produção do metanol utilizando o O <sub>2</sub> como agente oxidante .....	32
<b>Figura 3-8:</b> Fluxograma do processo isotérmico de produção do metanol utilizando o CO <sub>2</sub> como agente oxidante .....	34
<b>Figura 4-1:</b> Energia livre de Gibbs da reação OPM (1) em função da temperatura e pressão. .....	42
<b>Figura 4-2:</b> Energia livre de Gibbs das reações OPM com CO <sub>2</sub> , OM, HM e OPM com O <sub>2</sub> em função da temperatura a pressão de 1 bar.....	43
<b>Figura 4-3:</b> Conversão de CH <sub>4</sub> (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), seletividade (S <sub>CH<sub>3</sub>OH/CO</sub> e S <sub>CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub></sub> ), e rendimento (Y <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> ) no equilíbrio utilizando o O <sub>2</sub> como oxidante .....	44
<b>Figura 4-4:</b> Conversão de CH <sub>4</sub> (X <sub>CH<sub>4</sub></sub> ), seletividade (S <sub>CH<sub>3</sub>OH/CO</sub> e S <sub>CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub></sub> ), e rendimento (Y <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> ) no equilíbrio a 200°C e 1 bar utilizando o CO <sub>2</sub> como oxidante .....	46
<b>Figura 4-5:</b> Seletividade (S <sub>CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O</sub> ), no equilíbrio utilizando o O <sub>2</sub> ou o CO <sub>2</sub> como oxidante .....	47
<b>Figura 4-6:</b> Limite termodinâmico para a conversão de CH <sub>4</sub> para um acoplamento seletivo do CH <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [1] e H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> [2].....	50
<b>Figura 4-7:</b> Processo resumido isotérmico e não-isotérmico utilizando o O <sub>2</sub> ou o CO <sub>2</sub> .....	53
<b>Figura 4-8:</b> Custos envolvidos na oxidação do metanol a metanol por chemical looping utilizando o O <sub>2</sub> .....	59
<b>Figura 4-9:</b> Custos envolvidos na oxidação do metanol a metanol por chemical looping utilizando o CO <sub>2</sub> .....	60
<b>Figura 4-10:</b> Fluxo de caixa para a planta de produção de metanol por oxidação parcial com O <sub>2</sub> .....	62

<b>Figura 4-11:</b> Fluxo de caixa para a planta de produção de metanol por oxidação parcial com CO <sub>2</sub> .....	62
<b>Figura 4-12:</b> Valor presente líquido para taxa de juros de 20% a.a. ....	63
<b>Figura 4-13:</b> Valor presente líquido para taxa de juros de 20% a.a. ....	63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2-1:</b> Reações para obtenção do gás de síntese .....	10
<b>Tabela 2-2:</b> Mecanismos de reações radicalares .....	15
<b>Tabela 2-3:</b> Resultados da conversão do etano e seletividade do eteno dos catalisadores a base de Cr à temperatura de 700°C.....	23
<b>Tabela 3-1:</b> Reações envolvidas na oxidação do metano a metanol .....	24
<b>Tabela 3-2:</b> Descrição dos equipamentos utilizados no processo isotérmico com O <sub>2</sub> .....	31
<b>Tabela 3-3:</b> Descrição dos equipamentos utilizados no processo isotérmico com CO <sub>2</sub> .....	33
<b>Tabela 3-4:</b> Parâmetros econômicos para as opções de investimento da planta .....	37
<b>Tabela 3-5:</b> Parâmetros econômicos para os preços das correntes da simulação.....	37
<b>Tabela 4-1:</b> Energia livre de Gibbs das reações ( $\Delta G_{rx,n}$ ).....	39
<b>Tabela 4-2:</b> Calor Líquido envolvido no processo isotérmico .....	55
<b>Tabela 4-3:</b> Calor Líquido envolvido no processo isotérmico .....	56
<b>Tabela 4-4:</b> Custo do gás natural usando o metanol como base.....	56
<b>Tabela 4-5:</b> Custo do material ativo .....	56
<b>Tabela 4-6:</b> CAPEX do processo de oxidação com o O <sub>2</sub> .....	57
<b>Tabela 4-7:</b> CAPEX do processo de oxidação com o CO <sub>2</sub> .....	58
<b>Tabela 4-8:</b> Estudo de caso.....	59
<b>Tabela 4-9:</b> Custo dos equipamentos para o processo isotérmico de oxidação parcial do metano a metanol com O <sub>2</sub> ou com CO <sub>2</sub> .....	60
<b>Tabela 4-10:</b> Custo das utilidades .....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>APEA</b>	Aspen process economic analyzer
<b>BECCS</b>	Bioenergy with carbon capture and storage
<b>CAPEX</b>	Capital expenditure
<b>DAC</b>	Direct air capture
<b>GHSV</b>	Gas hourly space velocity
<b>ISBL</b>	Inside battery limits
<b>LCA</b>	Life cycle assessment
<b>MMet</b>	The Direct Conversion of Methane to Methanol
<b>NFPA</b>	National fire protection association
<b>NRTL</b>	Non random two liquids
<b>OPEX</b>	Operational expenditure
<b>OSBL</b>	Outside battery limits
<b>OTM</b>	Oxygen transport membranes
<b>payback</b>	Indicador do tempo de retorno do investimento
<b>PSA</b>	Pressure Swing Adsorption
<b>Syngas</b>	Gás de síntese
<b>USD</b>	United states dollar
<b>VPSA</b>	Vaccum pressure swing adsorption

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
X	Grau de Conversão	
T	Temperatura	°C \ K
T <sub>b</sub>	Temperatura normal de ebulição	K
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica	K
T <sub>T</sub>	Temperatura do ponto triplo	K
T <sub>f</sub>	Temperatura do ponto de congelamento	K
P <sub>c</sub>	Pressão crítica	Pa
ω	Fator acêntrico	
S <sub>CH<sub>3</sub>OH/CO</sub>	Seletividade do metanol em relação ao monóxido de carbono	$\frac{mol\ CH_3OH}{mol\ CO}$
S <sub>CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub></sub>	Seletividade do metanol em relação ao dióxido de carbono	$\frac{mol\ CH_3OH}{mol\ CO_2}$
ΔG <sub>rx,n</sub>	Energia livre de Gibbs da reação, onde o índice subscrito rx representa o número da reação e o índice subscrito n a condição termodinâmica de temperatura e pressão	$\frac{kJ}{mol}$
M <sub>metano</sub>	Massa molar do metano	$\frac{g}{mol}$
M <sub>metanol</sub>	Massa molar do metanol	$\frac{g}{mol}$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....</b>	<b>1</b>
1.1	Introdução .....	1
1.2	Objetivos .....	3
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2.1	O metanol.....	4
2.2	Processos de produção do metanol .....	8
2.2.1	<b>Rota indireta (convencional) de produção do metanol.....</b>	<b>9</b>
2.2.2	<b>Rota de produção de metanol direta .....</b>	<b>14</b>
2.3	Metanol renovável .....	17
2.4	Oxidação parcial do metano.....	19
2.5	Agentes oxidantes .....	21
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>24</b>
3.1	Análise termodinâmica .....	24
3.2	Análise de processo de produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o O <sub>2</sub> ou o CO <sub>2</sub> como oxidante .....	26
3.3	Avaliação econômica.....	35
3.3.1	<b>Estimativa da ordem de grandeza .....</b>	<b>35</b>
3.3.2	<b>Avaliação econômica do processo pela APEA .....</b>	<b>36</b>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>38</b>
4.1	Análise Termodinâmica.....	38
4.1.1	<b>Energia livre de Gibbs das reações.....</b>	<b>38</b>
4.1.2	<b>Oxidação do metano a metanol utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante.....</b>	<b>43</b>
4.1.3	<b>Oxidação do metano a metanol utilizando CO<sub>2</sub> como agente oxidante.....</b>	<b>45</b>
4.1.4	<b>Considerações finais .....</b>	<b>47</b>
4.2	Análise do processo de produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o O <sub>2</sub> ou o CO <sub>2</sub> como oxidante .....	51

4.2.1	Produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o O <sub>2</sub> .....	54
4.2.2	Produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o CO <sub>2</sub> .....	55
4.3	Análise econômica .....	56
4.3.1	Estimativa de ordem de grandeza .....	56
4.3.2	Estimativa de estudo .....	60
5	CONCLUSÃO.....	65
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	67

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

O gás natural é uma das matrizes energéticas mais utilizadas no mundo, correspondendo a 22,8% do total das fontes utilizadas na produção de energia elétrica em 2018 e correspondendo a 29,1% em 2019, sendo a segunda mais utilizada seguida do petróleo (IEA, 2020). Este recurso natural continuará a desempenhar um papel significativo no atendimento das demandas energéticas nas próximas décadas devido à sua abundância com projeções de crescimento em sua produção e consumo (EIA, 2013).

O gás natural tem várias aplicações dentro da indústria química. Além de servir como combustível nos processos de aquecimento, também é utilizado como matéria prima para produção de produtos químicos, fertilizantes e hidrogênio. Além disso, também é utilizado no setor residencial para aquecer prédios e água, cozinhar e secar, e no setor comercial que inclui os mesmos usos residenciais e também as operações de refrigeração e resfriamento de equipamentos, além de ser utilizado no setor de transportes como combustível veicular (EIA, 2021).

Sua produção e seu uso são fortemente limitados pelas dificuldades de seu transporte. Devido à sua baixa densidade de energia por volume (10,75 kWh/m<sup>3</sup>), o gás natural precisa ser transportado como um gás comprimido (10 - 100 atm), processo em que se consome muita energia tornando-o caro (STARLING et al., 2002). Desse modo, esse recurso energético obtido como subproduto na extração do petróleo é frequentemente liberado e queimado em sistemas flare, geralmente por falta de oleodutos para ser transportado economicamente para o mercado (YOO, 2013).

Em 2012 a queima de 143 bilhões de metros cúbicos de gás natural levou a emissão de mais de 350 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub>, o que resulta em impactos prejudiciais ao meio ambiente devido às emissões do metano (não queimado) e de negro de fumo gerado na combustão incompleta (TOLLEFSON, 2016). Segundo a ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), em 2020, o Brasil produziu 128 MMm<sup>3</sup> /d de gás natural dos quais 56,3 MMm<sup>3</sup> /d foram aproveitados e 3,132 MMm<sup>3</sup>/d foram queimados, sendo o restante utilizado em consumo interno e injeção para o aumento de recuperação do petróleo.

Desse modo, o Banco Mundial assumiu um papel de liderança na redução da queima de gás por meio da *Global Gas Flaring Reduction Partnership* (GGFR) que trabalha para remover barreiras técnicas e regulatórias à redução da queima de gás, conduzindo pesquisas,

disseminando as melhores práticas e desenvolvendo programas de redução da queima de gás específicos para cada país (CUTLER et al., 2018).

As atividades incluem a iniciativa *Zero Routine Flaring by 2030* (ZRF 2030), que promove a redução da queima do gás natural até o seu término previsto em 2030. Reservas abundantes e baratas de CH<sub>4</sub>, obtidas do aumento da produção de gás natural, podem ser facilmente incorporadas à infraestrutura petroquímica atual para a conversão em metanol, que é a base do indústria petroquímica (DINH et al., 2019).

O metanol (CH<sub>3</sub>OH) é um líquido denso em energia que pode ser transportado facilmente com a infraestrutura existente. Além disso, é uma molécula versátil, pois pode ser usada para células a combustível; misturado com gasolina; convertido em gasolina ou éter dimetílico, que é um componente do óleo diesel; convertido em eteno e propeno, que são precursores de uma ampla gama de produtos químicos e pode ser utilizado na fabricação do biodiesel (YOO, 2013).

Uma das possíveis alternativas para a conversão do metano a metanol é o uso da enzima metano monooxigenase (MMO) pertencentes a classe das enzimas oxidorreductase, capazes de oxidar a ligação CH no metano (SAZINSKY; LIPPARD, 2015). As bactérias metanotróficas têm duas enzimas metano monooxigenase (MMO) que convertem metano em metanol à temperatura ambiente. A primeira é a MMO solúvel (sMMO) e a segunda é a MMO particulada (pMMO). Desse modo, uma alternativa para a produção em escala industrial através da oxidação parcial do metano a metanol está ligada ao melhor entendimento dos mecanismos que essas enzimas utilizam (DA SILVA, 2016).

O desenvolvimento de uma rota direta para a conversão de metano em metanol (MMet) pode fornecer a base para a utilização eficiente do gás natural. No entanto, como o metanol é menos estável que os produtos de oxidação total, pois a reatividade do metano é inferior à do metanol devido a sua ligação C-H ser mais forte, desenvolver uma via direta em condições ambientes tem sido referido como o "Santo Graal" (SCHWARZ, 2011). Portanto, a avaliação técnico-econômica para o processo de oxidação parcial direta será realizada para que sejam analisados os parâmetros que possam melhorar a obtenção do produto de interesse nesse processo.

## 1.2 Objetivos

A fim de se encontrar melhores alternativas para obtenção do metanol a partir do metano, o objetivo deste trabalho é analisar o processo de produção do metanol por oxidação parcial do metano utilizando como oxidantes o oxigênio e o gás carbônico operando isotermicamente. Para isso, os objetivos específicos foram:

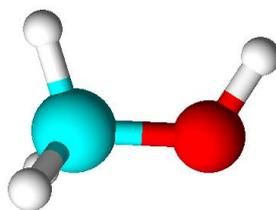
- Realizar a análise termodinâmica, que contribui com a obtenção das melhores condições operacionais identificando possíveis limitações;
- Realizar a análise de processos através da simulação e avaliação técnica das alternativas da oxidação direta do metano à metanol;
- Realizar a análise econômica pela estimativa preliminar (ordem de grandeza) e pela estimativa de estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O metanol

O metanol, também chamado de carbinol ou álcool metílico, é um dos principais compostos do grupo orgânico dos álcoois cuja fórmula química molecular é  $\text{CH}_3\text{OH}$ . É conhecido como álcool da madeira, por ter sido produzido pela destilação seca de madeiras, seu processo mais antigo de obtenção. Na CNTP se encontra na fase líquida, sendo bastante volátil e altamente inflamável. Sua estrutura molecular, Figura 2-1, é constituída por um grupo metila unido a uma hidroxila que confere à substância estabilidade e uma forte polaridade, o que o torna um excelente solvente (JUNIOR, 2021).

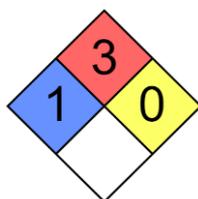
**Figura 2-1: Estrutura tridimensional em bola e bastão da molécula de metano**



**Fonte: Acervo pessoal**

Sua ampla gama de aplicações motiva sua larga escala de produção, por exemplo, o metanol é usado como solvente, aditivo a gasolina e como matéria-prima para produção de biodiesel e outras centenas de derivados químicos (ZHANG; HE; ZHU, 2003). O metanol é solúvel em água, éter, benzeno e alguns compostos orgânicos. O diagrama de Hommel na Figura 2-2. A exposição ao vapor excessivo de metanol causa irritação nos olhos, dor de cabeça, fadiga e sonolência. Concentrações elevadas podem produzir depressão do sistema nervoso central e danos aos nervos ópticos. Em concentrações de 50.000 ppm provavelmente causarão a morte em 1 a 2 hrs. Pode ser absorvido através da pele. A deglutição pode causar morte ou danos aos olhos. Também apresenta alto potencial de inflamabilidade representando um perigo quando se está no ambiente na presença de oxigênio e é um material normalmente estável.

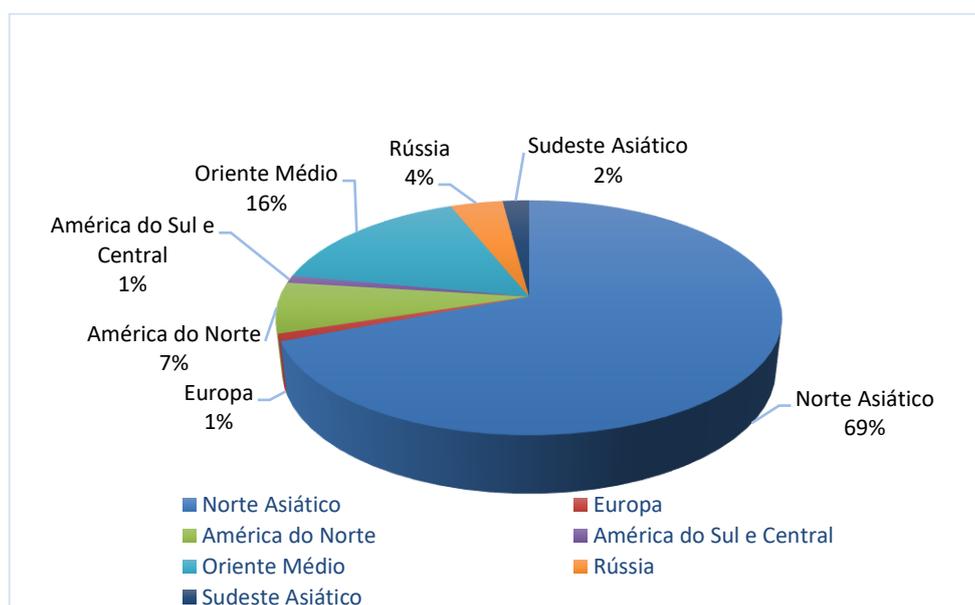
**Figura 2-2: Diagrama de Hommel para o metanol**



**Fonte: (PUBCHEM, 2021)**

A produção mundial de metanol é de aproximadamente 80 milhões de toneladas por ano, tendo em 2018 uma capacidade instalada total de 128 milhões de toneladas. Os recentes investimentos se concentram no nordeste asiático, sendo a China responsável por 76% das novas adições de capacidade entre 2010 e 2018 (EPE, 2019). A Figura 2-3 exibe a distribuição da capacidade instalada mundial em 2018, na qual destacam-se a alta concentração da produção no Nordeste Asiático e a baixa concentração da produção na Europa, América do Sul e Central.

**Figura 2-3: Distribuição mundial da capacidade instalada para produção de metanol**

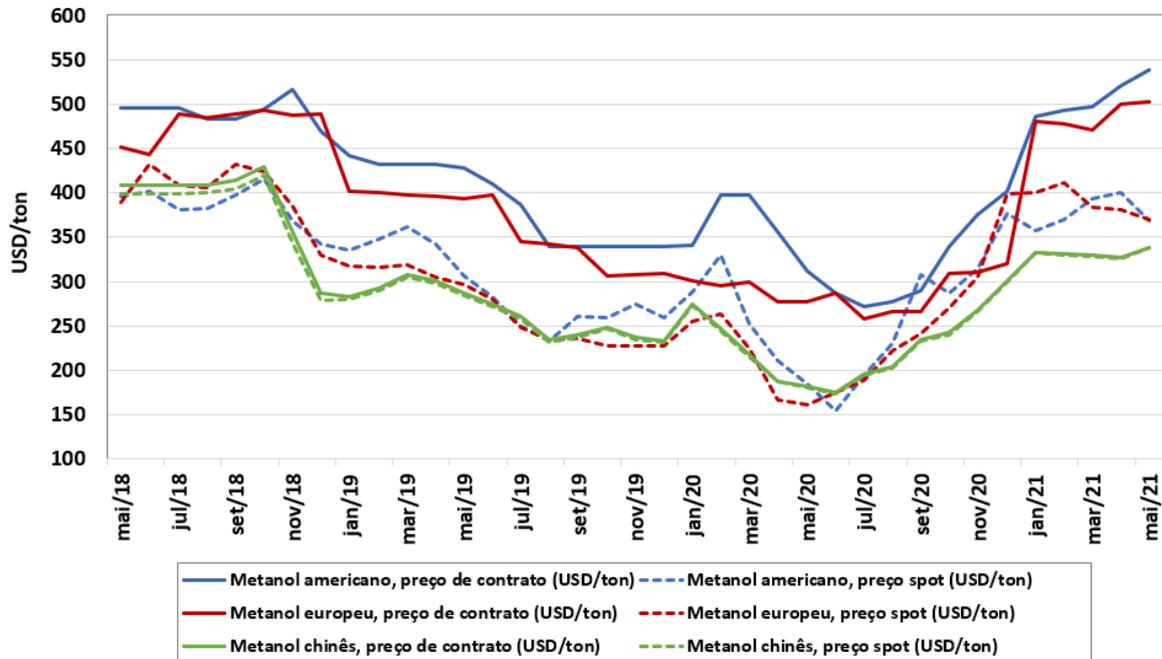


**Fonte: Adaptado de (EPE, 2019)**

Já a Figura 2-4 mostra os preços de contrato e spot do metanol no mercado americano, europeu e chinês. Em 2021 os preços oscilaram entre 300 e 550 US\$/tonelada, sendo que o metanol americano teve o maior valor seguido pelo metanol europeu e chinês. Esta sequência de países em relação ao valor do metanol por tonelada apresenta uma proporção com a

capacidade instalada, Figura 2-3, pois os locais de maior porcentagem tiveram os menores preços do metanol, enquanto os de menor porcentagem tiveram o maior preço do metanol.

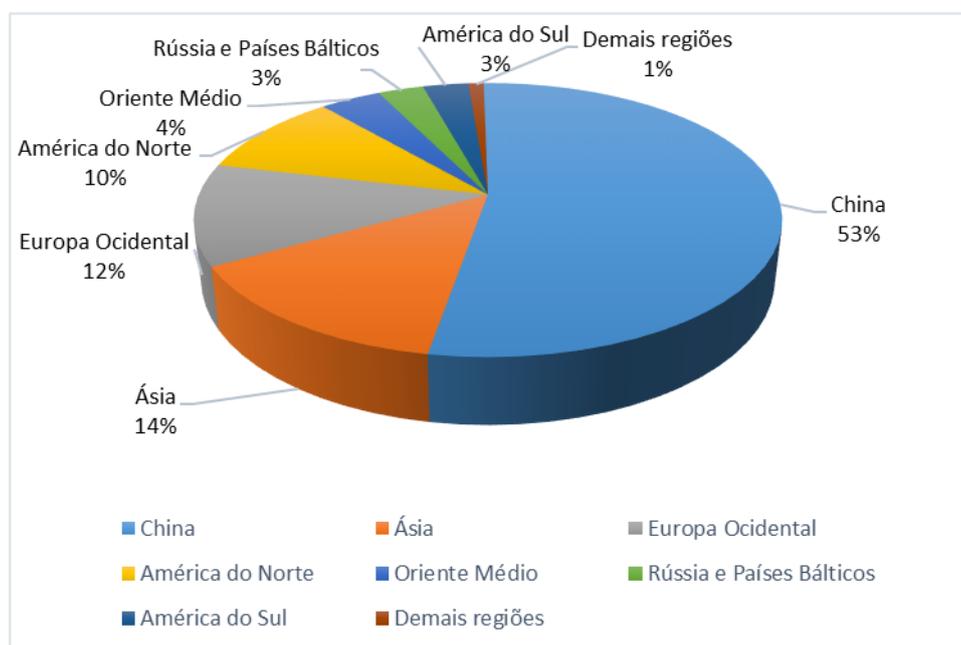
**Figura 2-4: Comparação global dos preços do metanol**



Fonte: Adaptado de (MMSA, 2021)

A Figura 2-5 mostra a participação no consumo de metanol em 2018 por regiões, nota-se que a China é responsável por quase a totalidade da capacidade instalada do Norte Asiático (EPE, 2019) e do crescimento da demanda mundial por metanol. A China emergiu como o país dominante com relação à capacidade de metanol e à demanda, devido ao seu rápido crescimento econômico.

**Figura 2-5: Consumo de metanol por regiões em 2018**



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

A China representou apenas 12% da demanda global de metanol em 2000, enquanto a América do Norte e Europa Ocidental representaram 33% e 22%, respectivamente (ALVARADO, 2016). Em 2018, o consumo de metanol na China tinha aumentado para 53% da demanda global, enquanto a América do Norte caiu para 10% e a Europa Ocidental para 12%. Cerca de 60% da demanda global por metanol deriva dos produtos químicos industriais e são utilizados na fabricação de bens de consumo (METHANOL INSTITUTE, 2018).

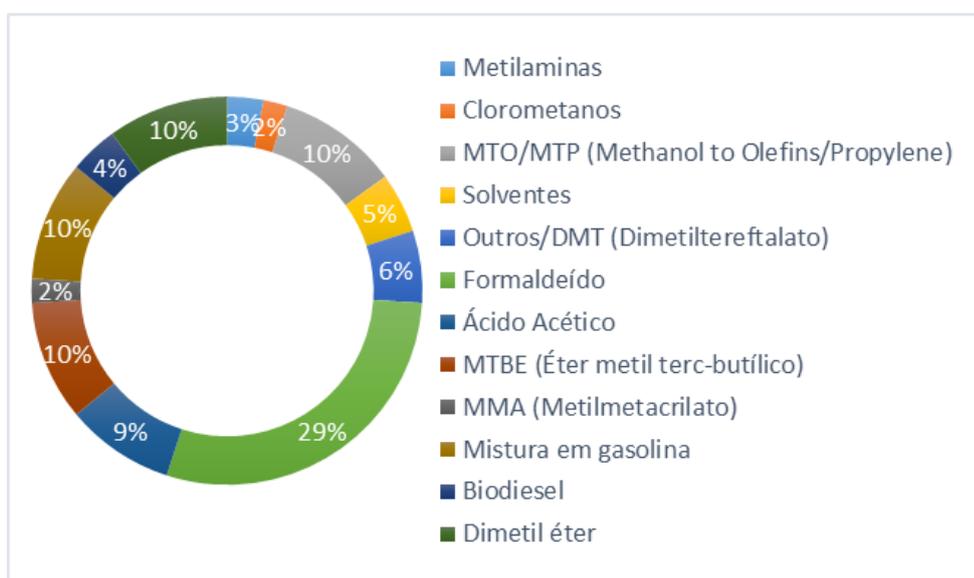
Desde 2016 não há produção nacional de metanol e o produto é integralmente importado de países como Trinidad e Tobago, Chile e Venezuela. Não há previsão de novos empreendimentos neste segmento devido a dificuldades associadas à disponibilidade e ao preço do gás natural, à competição internacional, assim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

As aplicações como combustível de maneira direta em motores utilizando o metanol têm sido limitadas, porém os chineses realizam a mistura de metanol na gasolina e isso apresenta uma tendência com taxa de crescimento anual de 25% de 2000 a 2015. Produzido a partir de metanol, o DME é utilizado principalmente como um propulsor de aerossol no Ocidente. Um segmento de procura mais recente e de crescimento muito rápido para o

metanol está na produção de olefinas leves (methanol-to-olefins, MTO) (ALVARADO, 2016).

O Brasil apresenta competitividade no atendimento a nichos específicos, por exemplo, pela produção de especialidades químicas como o salicilato de metila para a indústria farmacêutica. Além disso, se destaca com o crescente consumo de metanol para o incremento projetado da produção de biodiesel no país (EPE, 2019). A Figura 2-6 resume as principais aplicações por demanda de uso, no qual a produção de formaldeído se destaca com 29% de demanda mundial.

**Figura 2-6: Demanda mundial de metanol em 2015 por uso final**



**Fonte: Adaptado de (ALVARADO, 2016).**

Tradicionalmente, os processos industriais mais relevantes para síntese do metanol têm na base combustíveis fósseis, gás natural ou carvão. Embora o processo de metanol seja considerado uma tecnologia bem estabelecida, há pesquisas intensivas no desenvolvimento do metanol baseado em fontes renováveis (por exemplo, biomassa). (EPE, 2019).

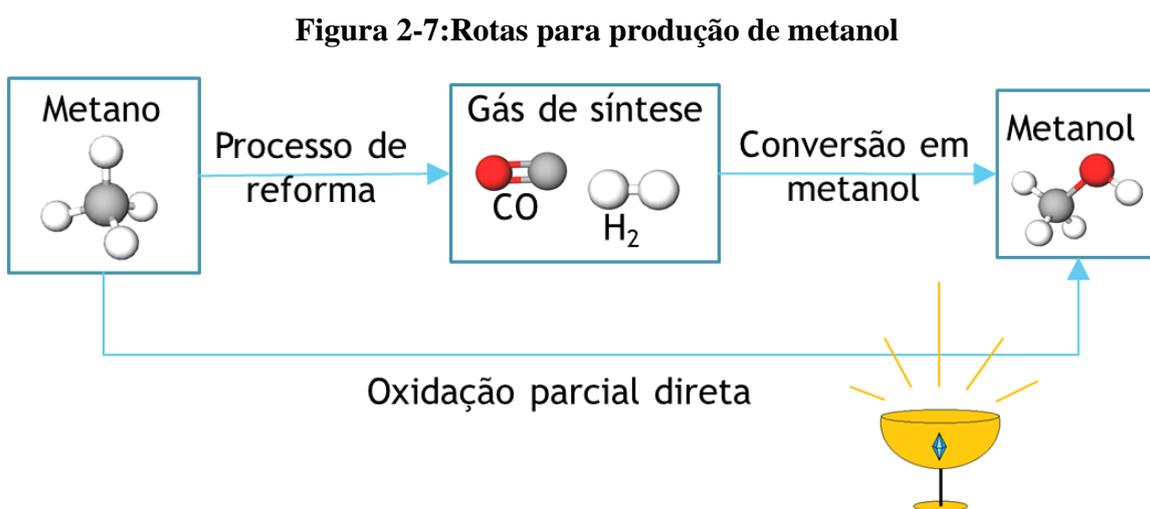
## 2.2 Processos de produção do metanol

A produção de metanol sintético começou em 1923 pela BASF Leuna localizada na Alemanha, utilizando catalisadores de óxido de zinco e crômio. A atividade desses catalisadores exigia que fossem operados a pressão de 25 – 35 MPa (250 – 350 atm) e a temperatura de 320 – 450 °C. Este processo em alta pressão resultava em altos custos de

compressão e energia, agravados pela baixa seletividade do catalisador. As altas pressões para síntese do metanol obrigavam o uso de compressores alternativos, e tamanho de planta limitada para aproximadamente 450 ton/dia de produção (OTHMER, 2001).

O processo a alta pressão se tornou obsoleto em meados de 1960 quando Imperial Chemical Industries (ICI) no Reino Unido desenvolveu um catalisador de cobre-zinco-alumina mais ativo e que conseguia operar a 5 – 10 MPa (50 – 100 atm) e 210 – 270 °C com uma alta seletividade e estabilidade. Foi desenvolvido um catalisador similar na Alemanha no início de 1970 em reator tubular, como resultado o limite de capacidade aumentou para acima de 2200 ton/dia (OTHMER, 2001).

O metano pode ser oxidado a metanol por duas rotas, a primeira rota indireta em duas etapas é a reforma do gás natural em gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono seguida pela conversão a metanol, e a segunda rota em uma etapa diretamente para o metanol (DE KLERK, 2015). A Figura 2-7 mostra essas duas rotas.



**Fonte: Acervo Pessoal**

### 2.2.1 Rota indireta (convencional) de produção do metanol

A produção atual de metanol em escala industrial ocorre pela rota indireta, um método em duas etapas. A primeira etapa é a conversão do metano (gás natural) em gás de síntese. Essa etapa exige um alto custo energético e representa a maior despesa na produção do metanol. O custo de produção do gás de síntese é de cerca de 60 – 70% do custo de capital da planta de metanol (HAVRAN; DUDUKOVIĆ; LO, 2011; KHIRSARIYA; MEWADA, 2013). O gás de síntese nessa primeira etapa pode ser obtido por três meios diferentes ou uma combinação dos mesmos: reforma a seco do metano (RSM), reforma a vapor do metano

(RVM) e a reforma autotérmica do metano (RAM), conforme a Tabela 2-1 (AASBERGPETERSEN et al., 2001).

**Tabela 2-1: Reações para obtenção do gás de síntese**

Descrição	Reação	$\Delta H^\circ$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
Reforma a seco	$CH_4(g) + CO_2(g) \leftrightarrow 2CO(g) + 2H_2(g)$	247 (2-1)
Reforma a vapor	$CH_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO(g) + 3H_2(g)$	206 (2-2)
Reforma autotérmica	$CH_4(g) + 0,5 O_2(g) \leftrightarrow CO(g) + 2H_2(g)$	-38 (2-3)

**Fonte: Adaptado de (AASBERG-PETERSEN et al., 2001)**

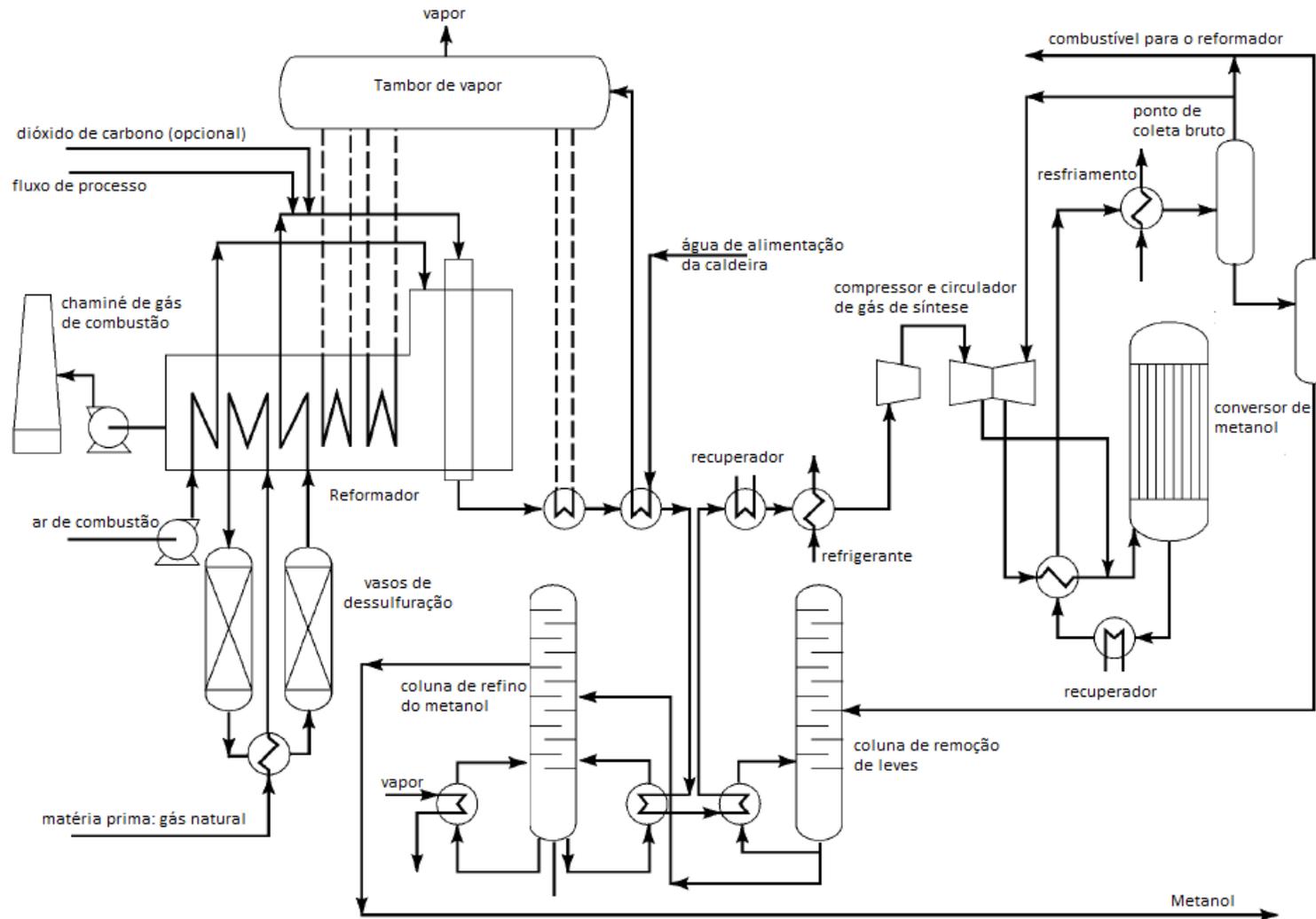
O gás de síntese é produzido principalmente pela reforma autotérmica (2-3), utilizando além do CH<sub>4</sub> outros tipos de hidrocarbonetos como o gás liquefeito de petróleo, a nafta e o carvão, e também pela reforma a vapor do metano (2-2). A reação para obtenção do gás de síntese utiliza um catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sob condições operacionais severas: intervalo de pressão entre 15 – 30 bar e temperatura entre 900 – 1000 °C. A reforma do metano com CO<sub>2</sub>, conhecida como reforma a seco, é uma tecnologia potencial que não atingiu eficiência suficiente para ser aplicado em escala industrial. No entanto, é muito atraente porque utiliza CO<sub>2</sub> como oxidante, portanto usando dois dos principais gases de efeito estufa (HAVRAN; DUDUKOVIĆ; LO, 2011).

Já a segunda etapa é a reação do gás de síntese sobre catalisadores que seletivamente o convertem a metanol, chamada de síntese do metanol (reação 2-4), catalisadores à base de Cu-ZnO fazem com que o metanol seja obtido com alta seletividade (DE KLERK, 2015). Esta etapa é processada em intervalo de pressão entre 50 – 100 bar e temperatura de 240 - 260 °C, empregando catalisador de óxido de cobre e óxido de zinco suportado em alumina (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Embora seja um processo altamente energético, é um dos mais desenvolvidos com seletividade ao metanol de cerca de 99% (OLAH, 2005).



O custo de produção do metanol a base de combustível fóssil está na faixa de US\$100 a US\$200 dólares por tonelada (IRENA, 2021). Os processos convencionais para obtenção de metanol comercial empregam em sua maioria a reforma a vapor do gás natural que está presente em ao menos 80% das indústrias de produção mundial de metanol e a síntese do metanol em loop (Figura 2-8).

**Figura 2-8: Processo convencional de síntese do metanol**



Fonte: Adaptado de (OTHMER, 2001)

A reforma a vapor é essencialmente um forno de processamento no qual o calor necessário, devido as reações serem endotérmicas, é fornecido pela queima através dos tubos preenchidos com catalisadores a base de níquel através do qual os reagentes fluem. O gás natural contém ambos os compostos orgânicos e inorgânicos sulfurados que precisam ser removidos para proteger tanto a reforma a vapor quanto a síntese catalítica de metanol a jusante. Hidrodessulfurização através de cobalto ou óxidos de níquel, molibdênio e zinco em leito fixo é a base para um sistema de purificação efetiva. Cloretos e mercúrio também podem ser encontrados no gás natural, sendo venenos para o catalisador e podendo ser removidos por alumina ativada ou leitos de carbono.

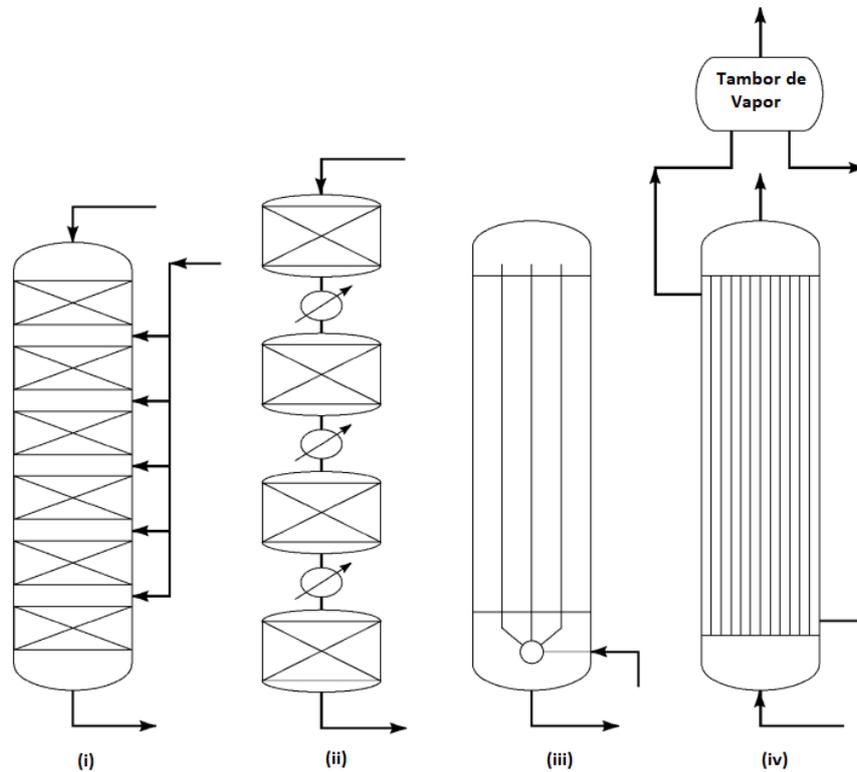
A forte reforma endotérmica reação (2-1) e (2-2) é favorecida a altas temperaturas e baixas pressões. Os reformadores de conversão do metano a gás de síntese operam tipicamente com temperaturas de saída na faixa de 840-880° C. Já as pressões ficam na faixa de 10-20 atm e os reformadores são alimentados com excesso de vapor de água na razão de 2,5 a 3,0 em relação aos compostos de carbono resultando em boas conversões e evitando produtos indesejados. O calor para altas temperaturas de processo e queima dos gases de reforma são recuperados no processo de modo a providenciar energia para os compressores, bombas e refeedores para destilação fazendo parte da integração energética do sistema.

Toda produção convencional de metanol comercial emprega uma síntese em loop (ALARIFI et al., 2015; OTHMER, 2001). Essa configuração supera limites de conversão de equilíbrio em condições típicas de funcionamento do catalisador. O sistema de reciclo que permite um alto grau de conversão global é viável pois os produtos metanol e água podem ser removidos do loop por condensação. Nesse sistema, o gás de síntese gerado é comprimido, misturado com gás reciclado, e preaquecido com o gás efluente do conversor antes de entrar no conversor de metanol.

O gás efluente do conversor é usado primeiramente para aquecer a água que alimenta a caldeira (gerador de vapor), em seguida aquece a alimentação do conversor e é resfriado de modo a condensar a mistura de metanol e água. Gases incondensáveis são removidos no ponto de coleta. Uma corrente de purga é utilizada neste reciclo para remover o excesso de hidrogênio, metano e outros inertes. A mistura de metanol diluído em água é enviada para seção de destilação para purificação final.

Os reatores típicos de conversão (conversores) são do tipo (i) quench, (ii) adiabático múltiplo, (iii) tube-cooled e (iv) steam rising conforme a Figura 2-9 (OTHMER, 2001).

**Figura 2-9: Reatores convencionais de conversão do gás de síntese a metanol**



**Fonte: Adaptado de (OTHMER, 2001)**

O reator do tipo quench conforme a Figura 2-9 (i) foi a base do processo inicial de produção do metanol a baixas pressões. Parte do gás circulante é pré-aquecido e alimentado no reator, enquanto o remanescente é usado como gás para resfriamento e é admitido no leito catalítico por distribuidores para controlar as temperaturas nos leitos. Reatores adiabáticos conforme a Figura 2-9 (ii) são instalados em série com uma caldeira de recuperação de calor entre cada um dos leitos (ORNELAS DENIELLE, 2007).

Os reatores do tipo tube-cooled Figura 2-9 (iii) têm um projeto bastante flexível, de simples operação e um custo fixo menor que os do tipo quench. O gás circulante é pré-aquecido ao passar por tubos no interior do leito catalítico, removendo o calor liberado na reação. Reatores steam-raising Figura 2-9 (iv) possuem duas configurações: ou o catalisador está nos tubos e água de caldeira em ebulição está no casco atuando como refrigerante, ou o catalisador está no casco e a água está nos tubos, sendo este arranjo similar ao tube-cooled (ORNELAS DENIELLE, 2007).

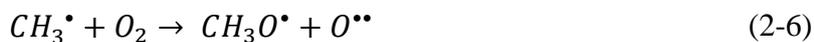
## 2.2.2 Rota de produção de metanol direta

A conversão direta do metano a metanol (MMet) é muito atrativa, pois diferente dos processos convencionais de produção do metanol que requerem alto consumo de energia e várias etapas para alcançar o produto desejado o MMet requer um menor consumo de energia e menos etapas (REDDY; KIM; SONG, 2013). Os parâmetros operacionais são tipicamente a pressão na faixa de 30-200 bar, a temperatura na faixa de 200-500 °C e a presença de catalisadores (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). Desse modo, os mecanismos de reações radicalares e os caminhos para que o MMet seja possível são os principais objetos de estudo deste tópico.

Em relação aos mecanismos de reações radicalares, a primeira etapa reacional e a mais consumidora de energia do processo de oxidação do metano, é a ativação, que é a ruptura da ligação C-H para formar  $H^\bullet$  e o  $CH_3^\bullet$ . No entanto, dependendo das condições, o destino dos radicais metil, que determinam a cinética de todo o processo pode variar. Em temperaturas abaixo de 600°C, os radicais metil em grande parte se combinam reversivelmente com oxigênio molecular para formar radicais metilperóxi (ARUTYUNOV, 2018).



Esses radicais desempenham um papel fundamental na formação de oxigenados. Nessas temperaturas, especialmente em pressões elevadas, o equilíbrio da reação (2-5) é fortemente deslocado para a direita, o que levanta uma sequência de reações que levam a uma formação preferencial de oxigenados. Contudo, a temperaturas acima de 600 °C, o equilíbrio da reação muda para a esquerda. Ao mesmo tempo, as reações endotérmicas de oxidação dos radicais metil ocorrem (ARUTYUNOV, 2018).



As reações endotérmicas de oxidação dos radicais metil em temperaturas abaixo de 900 °C são muito lentas. Portanto, na temperatura de 600 °C a 900 °C, conhecida como a "janela de etileno", o principal canal para o consumo dos radicais de metila é a sua recombinação com a formação do etano (2-8) e em seguida do etileno (2-9) (ARUTYUNOV,

2018). Logo, é importante que esse processo seja realizado em temperaturas abaixo de 600°C.



As características da oxidação do metano em altas pressões são determinadas pelo estágio de iniciação. As reações (2-10) a (2-4) explicam a formação dos principais produtos da oxidação do metano como o metanol, o formaldeído e a água. Porém não leva em conta suas transformações posteriores, uma vez que apenas a fase inicial do processo é considerada (ARUTYUNOV, 2018).

**Tabela 2-2: Mecanismos de reações radicalares**

Iniciação	$CH_4 + O_2 \xrightarrow{(I)} CH_3^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow CH_3O_2^\bullet$		(2-10)
Ramificação			
$CH_3O_2^\bullet +$	$CH_4 \xrightarrow{(II)}$ $CH_2O \xrightarrow{(III)}$ $CH_3OH \xrightarrow{(IV)}$ $H_2O_2 \xrightarrow{(V)}$	$CH_3OOH \xrightarrow{(VI)} CH_3O^\bullet + OH^\bullet$	(2-11)
$HO_2^\bullet +$	$CH_4 \xrightarrow{(VII)}$ $CH_2O \xrightarrow{(VIII)}$ $CH_3OH \xrightarrow{(IX)}$	$H_2O_2 \xrightarrow{(X)} OH^\bullet + OH^\bullet$	(2-12)
Propagação:	$CH_3O_2^\bullet + HO_2^\bullet \xrightarrow{(XI)} CH_3OOH + O_2$		(2-13)
Terminação:			
	$CH_3O_2^\bullet + CH_3O_2^\bullet \xrightarrow{(XII)} 2CH_3O^\bullet + O_2$		(2-14)
	$\xrightarrow{(XIII)} CH_2O + CH_3OH + O_2$		(2-3)
	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \xrightarrow{(XIV)} H_2O_2 + O_2$		(2-4)

Fonte: Adaptado de (ARUTYUNOV, 2018).

Já em relação aos possíveis caminhos para este processo, destacam-se a rota de alta temperatura baseada em reações homogêneas de fase gasosa radical, a rota catalítica de baixa temperatura envolvendo catálise heterogênea, a catálise homogênea em solução e a catálise baseada em enzimas (HOLMEN, 2009). Além destes caminhos que se destacam e serão analisados a seguir, há uma variedade de tecnologias em estudo para a produção direta de metano e metanol como as baseadas em plasma, fotocatalise, fluido supercrítico e membrana (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).

A rota de alta temperatura baseada em reações homogêneas de fase gasosa radical ocorrem devido a um mecanismo de radicais livres em alta temperatura e pressão. A análise termodinâmica e cinética revelou que a oxidação parcial do metano é a etapa limitadora da taxa devido à formação de radicais metil (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). Holmen (HOLMEN, 2009) indica que as melhores condições para a reação em fase gasosa estão em uma temperatura de 450 – 500 °C e uma pressão de 30 – 60 bar, com um rendimento em de 30 – 40% e grau de conversão de metano de 5 – 10%.

Já a rota catalítica de baixa temperatura é uma opção mais favorável que a anterior, pois a operação na fase gasosa é desfavorável em termos de controle da seletividade desejada e do rendimento numa operação a altas pressões (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016). A ativação ocorre de maneira eficiente em temperaturas abaixo de 500 K, pois isso impede que a reação indesejada de oxidação a CO ocorra e favorece a reação de formação do metanol (ZUO et al., 2016). Para He (HE et al., 2020) a seletividade do metanol permanece em torno de 62 – 68 % se for adicionado o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Em relação a catálise homogênea em solução, a conversão de metano em metanol ocorre através dos catalisadores homogêneos sob baixa temperatura em solução. Sob estas condições, a cinética de reação homogênea do metano ao metanol pode alcançar maior conversão através do controle dos parâmetros operacionais, tais como temperatura, relação CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>, e tempo de residência. Na faixa de temperaturas baixas em consideração, ou seja, de 35 a 700 °C, uma temperatura de 100 °C foi considerada a mais adequada para se obter alta conversão (ZAKARIA; KAMARUDIN, 2016).

Por fim, dentre os caminhos mencionados para o M<sub>2</sub>Met, o estudo dos catalisadores zeolíticos que mimetizam enzimas se destacam (OLIVOS-SUAREZ et al., 2016). Nesses estudos, os catalisadores derivados das zeólitas incorporam espécies Cu-oxo e Fe-oxo nas posições extra-framework das zeólitas. Em geral, a regeneração do sítio ativo parece ser o problema mais óbvio e, por esse motivo, diferentes oxidantes e protocolos para a dessorção

de metanol têm sido propostos. Os primeiros resultados são em catalisadores Fe-ZSM-5 ativados com  $N_2O$  como oxidante. O  $N_2O$  é utilizado para ativar a ponte de  $O(\mu_2)$  do Fe-oxo para permitir a separação do átomo de hidrogênio do metano (PANNOV; SOBOLEV; KHARITONOV, 1990; SOBOLEV et al., 1995).

### 2.3 Metanol renovável

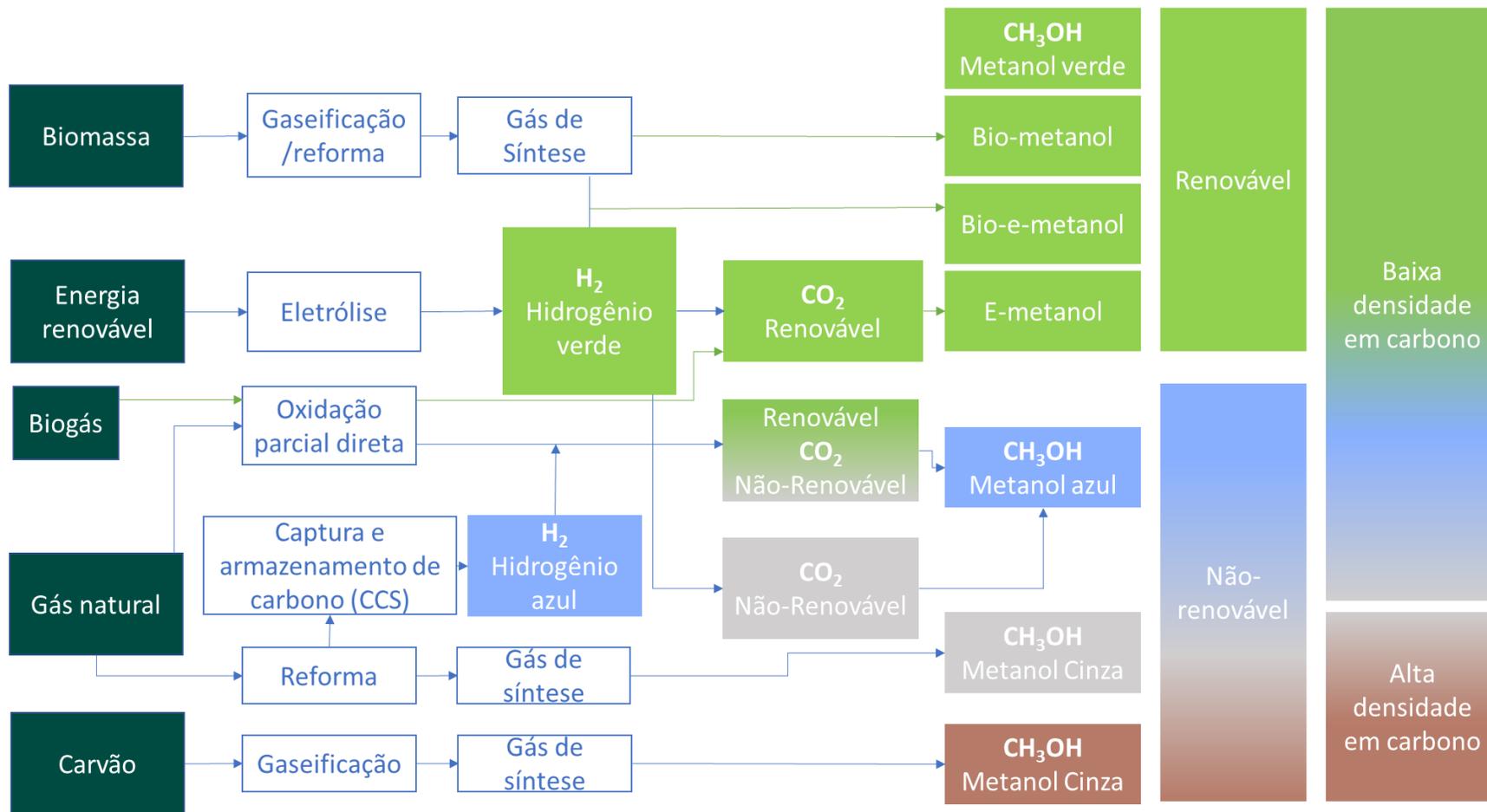
O metanol renovável é um produto químico de ultrabaixo carbono produzido a partir de biomassa sustentável, muitas vezes chamado de biometanol, ou e-metanol (HOBSON, 2018). A síntese de metanol é classificada como renovável ou verde quando (i) a fonte de carbono é um produto residual, (ii) o hidrogênio não é produzido a partir de fontes de combustível fóssil e (iii) a energia é proveniente de fontes renováveis. O metanol renovável produzido é quimicamente idêntico ao metanol produzido a partir de fontes de combustível fóssil (ROODE-GUTZMER, 2019).

Há vários caminhos para se produzir o metanol renovável. No caminho dos eletro combustíveis, a eletricidade renovável é usada para extrair o hidrogênio (hidrogênio verde) da água por eletrólise. O hidrogênio é então reagido com dióxido de carbono capturado de fontes pontuais (por exemplo, fluxos de exaustão industrial) ou da atmosfera (bioenergia com captura e armazenamento de carbono [BECCS] e captura direta de ar [DAC]) produzindo o e-metanol.

No caminho da biomassa, a matéria orgânica sofre fermentação ou gaseificação (submetendo a biomassa a alta temperatura na ausência de ar) para produzir gás de síntese que é processado em um reator e transformado em bio-metanol. O bio-metanol híbrido usa uma combinação dos dois métodos, combinando o gás de síntese biogênico com o hidrogênio da eletrólise. (HOBSON, 2018).

O e-metanol é um produto líquido de fácil obtenção a partir de  $CO_2$  e hidrogênio verde com o uso de catalisador em um processo de uma etapa. Produzido através de uma tecnologia Power-to-X, o e-metanol é considerado um electrocombustível (e-fuel) e electroquímico. A diferença entre o hidrogênio verde e outros tipos de hidrogênio é ilustrada na Figura 2-10, que também inclui o encaixe do processo de oxidação parcial direta para formar os diferentes tipos de metanol, tanto de origem fóssil quanto de origem renovável.

**Figura 2-10: Principais rotas para a produção de metanol incluindo a oxidação parcial direta.**



Fonte: Adaptado de (IRENA, 2021).

Atualmente, a maioria do hidrogênio ainda é produzida a partir de combustíveis fósseis (hidrogênio castanho e cinzento). Cerca de 48%, 30% e 18% são produzidos a partir de gás natural, petróleo e carvão, respectivamente. O hidrogênio é atualmente utilizado por diversas indústrias, incluindo as indústrias química (para metanol, amoníaco e polímeros), de refinação (para hidrocraqueamento e hidrotreatamento), transformação de metais, aeroespacial, vidreira e alimentar. O interesse pelo hidrogênio verde como combustível renovável está também a crescer (IRENA, 2021).

O metanol renovável pode ser produzido por meio de duas rotas. Na primeira rota o biometanol é produzido a partir da biomassa; potenciais matérias-primas-chaves para uma biomassa sustentável incluem: resíduos e subprodutos florestais e agrícolas, biogás de aterro, resíduos sólidos municipais (RSU) e licor negro da indústria de papel e celulose. Na segunda rota o e-metanol verde é obtido usando CO<sub>2</sub> capturado de fontes renováveis (bioenergia com captura e armazenamento de carbono [BECCS], a captura direta no ar [DAC]) e hidrogênio verde (hidrogênio produzido com fontes renováveis) (IRENA, 2021).

Para se mensurar o quão renovável é a produção de metanol, devem ser avaliados os indicadores de pegada de carbono e impacto ambiental globais, considerando todos os processos upstream e downstream, por exemplo, pela LCA. A capacidade de produção de metanol renovável em todo o mundo não pode ser comparada em magnitude com a atual capacidade de produção de metanol derivada de combustíveis fósseis. A produção de metanol renovável deve, no entanto, ser vista como uma tecnologia que contribui para o fechamento do ciclo industrial do carbono (ROODE-GUTZMER, 2019).

## **2.4 Oxidação parcial do metano**

Esforços atuais para superar os desafios dos processos de conversão direta do metano em metanol têm se concentrado na concepção de catalisadores heterogêneos que realizam a oxidação parcial de metano usando oxidantes baratos e abundantes, como o oxigênio e a água (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019). A oxidação direta do metano a metanol é uma rota atrativa pois elimina a etapa que exige um alto custo energético para a produção convencional do metanol, a reforma a vapor do metano em gás de síntese.

Resultados da energia livre de Gibbs da reação de reforma do metano e da oxidação parcial do metano mostram que o processo de reforma do metano é possível a temperaturas de 1000 K ou maiores enquanto que a termodinâmica favorece a oxidação direta de metano a metanol a baixas temperaturas (FINCH et al., 1990). A produção de metanol pela via direta

pode competir com os métodos de produção existentes se for possível alcançar uma conversão de metano de 5,5% com uma seletividade em metanol de 80% (KHIRSARIYA; MEWADA, 2013).

O projeto de novos catalisadores com alta seletividade para o metanol, ou locais que combinam a produção do álcool a partir da água com a combustão de uma pequena fração de espécies contendo carbono ou hidrogênio, podem permitir que álcoois sejam produzidos a partir do metano em quantidades práticas. Em geral, um baixo teor de  $O_2$  ( $< 10 \text{ mol}\%$ ) e um alto teor de  $H_2O$  ( $\geq 100\% \text{ mol}$ ) termodinamicamente favorece a seletividade em  $CH_3OH$ . A seletividade e conversão da reação são altamente sensíveis ao conteúdo de  $O_2$  em baixas concentrações. Esta relação indica que o controle cuidadoso e a medição do teor de  $O_2$  na alimentação é crítica para alcançar alta atividade, seletividade e reprodutibilidade na conversão catalítica de metano para álcoois. (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019).

A conversão de etapa única (direta) de metano para metanol foi investigada em um reator tubular empacotado com catalisadores de  $V_2O_5/SiO$  como o catalisador da reação (SOHRABI; VAFAJOO, 2009). O aumento da temperatura na faixa de 450 a 500°C em três diferentes GHSV (400, 720 e 1400  $h^{-1}$ ) aumentou a conversão do metano e diminuiu a seletividade em metanol. Nesse caso, o aumento em 50°C na temperatura aumentou o grau de conversão em cinco vezes, enquanto a diminuição do GHSV de 1400  $h^{-1}$  para 400  $h^{-1}$  somente triplicou a conversão. Aumentar a pressão não mudou muito a seletividade do metanol e aumentar o tamanho do pellet do catalisador diminuiu a conversão de metano. Além disso, aumentar a conversão de metano diminuiu a seletividade em metanol.

Analogamente, o mesmo resultado foi obtido operando a altas pressões na faixa de 60 atm, na tentativa de maximizar o rendimento em metanol. Com o aumento da conversão do metano houve a redução da seletividade do metanol, devido à formação de subprodutos. Além disso há um limite de conversão do metano na faixa de 25 – 30%, e dentro desta faixa, a seletividade do metanol é reduzida (FINCH et al., 1990). Em um sistema de conversão direta do metano a metanol por controle de oxidação quando a quantidade de oxigênio no fluxo de entrada é baixa, aproximando a menos de 1%, a conversão do metano aumenta drasticamente (GESSER; PRAKASH, 1985).

A extensão da oxidação aumenta com a diminuição do tamanho da partícula de catalisador e o aumento de seu número de imperfeições do cristal. Isso ocorre pelo aumento da área superficial do catalisador, que permite um maior espaço para as reações ocorrerem (HICKS et al., 1990). A conversão direta do metano em metanol teve aproximadamente a metade da eficiência dos processos de conversão indireta. As reações principais formam

produtos como o formaldeído, ácido metanoico, CO e CO<sub>2</sub> além do metanol. Além disso, é possível aumentar a seletividade em metanol reduzindo a concentração do oxidante e aumentando a concentração de O<sub>2</sub> a seletividade em metanol diminui (DE KLERK, 2015).

Para evitar as reações de combustão ou oxidação total a concentração em oxigênio não deve exceder 2,8% e deve estar na faixa de 2 a 2,8%. Altas pressões são benéficas para seletividade do metanol e variando a temperatura de 370 – 450 °C a seletividade em metanol é aproximadamente 40%, em formaldeído aumenta de 5% a 13% e para o ácido carboxílico aumenta de 0,5% a 0,7% (DE KLERK, 2015). A partir dos resultados experimentais reportados na literatura pode-se concluir que a conversão do metano em metanol é favorecida quando está sobre altas pressões, quando se está a altas temperaturas e com baixa concentração de oxigênio. Além disso, a presença de catalisadores influencia beneficemente no resultado das conversões e seletividade.

## **2.5 Agentes oxidantes**

Os agentes oxidantes são substâncias que podem aceitar elétrons provenientes de outra substância ou aumentar o número de oxidação da outra substância. O peróxido de hidrogênio é um agente oxidante que é semelhante ao oxigênio em efeito, mas é significativamente mais forte e a atividade oxidante do peróxido de hidrogênio resulta da presença do átomo de oxigênio extra em comparação com a estrutura da água (WOODARD & CURRAN, INC., 2006).

O oxigênio auxilia na combustão dos combustíveis que fornecem calor, luz e energia e faz parte da combinação oxidativa com vários materiais. A velocidade de reação e a efetividade da combinação oxidativa aumenta mais com altas concentrações de oxigênio do que com altas concentrações de ar. A indústria estabelece uma pureza de 99,5% para o oxigênio, embora uma alta quantidade de oxigênio seja produzida com uma pureza de 90 a 93%, além disso o oxigênio constitui 20,946% da atmosfera terrestre (OTHMER, 2001).

Há três tecnologias diferentes que permitem a obtenção do oxigênio com alta pureza, a primeira é a destilação criogênica, a segunda é baseada na adsorção por oscilação com pressão a vácuo baseado em zeólitas (VPSA) e a terceira é o transporte do oxigênio por membranas baseadas em cerâmicas (OTM). Cada uma delas atende um segmento diferente do mercado (SCHOLARLYCOMMONS et al., 2016).

Na destilação criogênica o ar é limpo, seco, comprimido, e refrigerado até se liquefazer a temperatura de aproximadamente 80 K sendo obtido com uma pureza de 99,5%. Dessa

forma, o ar é destilado em seus componentes que são principalmente o nitrogênio com uma fração de 78,084% em volume, o oxigênio com uma fração de 20,946% em volume e o argônio com uma fração de 0,935% em volume. (OTHMER, 2001).

No transporte do oxigênio por membranas (OTM), a separação usa membranas seletivas que separam o oxigênio do nitrogênio no ar. Isto produz pequenas quantidades de oxigênio com alta pureza, adequado para segmentos como a indústria clínica. Porém a desvantagem do OTM é o custo alto da membrana, além disso o sistema é formado por materiais cerâmicos e que são frágeis e propensos a vazamentos (SCHOLARLYCOMMONS et al., 2016).

Por último, a adsorção por oscilação com pressão a vácuo baseado em zeólitas (VPSA) é um sistema mais comum de purificação do oxigênio em mercados que precisam que esta produção seja feita no local. Este sistema consiste de colunas empacotadas com zeólitas. O leito empacotado se comporta como uma peneira molecular a qual absorve nitrogênio, removendo-o do ar. O nitrogênio adsorvido é subsequentemente dessorvido pela diminuição da pressão por vácuo, o que constitui a segunda parte do ciclo de adsorção /dessorção.

Já a utilização de CO<sub>2</sub> como oxidante leve está a emergir como uma tecnologia potencial para a produção industrial de alcenos (KAWI; KATHIRASER, 2015). A disponibilidade, custo, segurança e propriedades oxidantes leves do CO<sub>2</sub>, com a ajuda de catalisadores apropriados à escala industrial, pode levar a avanços nas indústrias farmacêutica, de polímeros e de combustíveis (RAHMAN et al., 2020).

O uso industrial do dióxido de carbono pode ser encontrado na produção de químicos, sistemas de refrigeração, extintores de incêndio, processos de tratamento da água, fertilizantes, além ser utilizado em aplicações de pequena escala. Altas quantidades de dióxido de carbono podem ser usada para aumentar a recuperação do óleo. A conversão da biomassa a combustíveis também recai na categoria da geração de combustíveis a partir do CO<sub>2</sub> (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

A alta disponibilidade, natureza atóxica e propriedades oxidantes leves tem tornado o CO<sub>2</sub> mais interessante. Este componente pode participar como oxidante brando nas reações de desidrogenação (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016), Jiaxu Liu, et al. investigou o uso do CO<sub>2</sub> em reações de desidrogenação do C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sobre uma família de catalisadores feitos de Zn altamente dispersado em suporte zeolítico, tendo escolhido esse oxidante devido principalmente a ser fraco, podendo evitar efetivamente a oxidação total de alcanos e seus produtos de desidrogenação, ao final este processo exibiu uma performance para conversão

de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e seletividades razoáveis, como pode ser visto na tabela Tabela 2-3, chegando a 45% de conversão e 94% de seletividade em eteno (LIU et al., 2021).

**Tabela 2-3: Resultados da conversão do etano e seletividade do eteno dos catalisadores a base de Cr à temperatura de 700°C**

<b>Catalisador</b>	<b>Grau de conversão</b>	<b>Seletividade olefina(%)</b>
SrCr/SiO <sub>2</sub> #H <sub>2</sub>	35,0	94,0
Cr(8)/MOS	31,7	79,8
Cr(8)/Ti(1.9)/MCM-41	45,0	94,0
CrO <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	90

**Fonte: Adaptado de (LIU et al., 2021).**

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Análise termodinâmica

A oxidação parcial do metano à metanol apresenta caráter desafiador devido aos baixos graus de conversão ou seletividades em metanol reportados na literatura. A análise termodinâmica tem o objetivo de estabelecer um valor limite para a conversão dos reagentes partindo de uma determinada condição de temperatura e pressão fixas. Além disso ela pode apresentar pontos operacionais em que a formação do metanol é favorecida.

Por isso, em um primeiro momento, analisou-se o sistema utilizando o tratamento termodinâmico, a fim de determinar de acordo com as especificidades do processo estudado as condições mais favoráveis para obter o produto desejado, do ponto de vista termodinâmico. Foi utilizado o software de simulação de processos Aspen Plus V11©, empregando-se a minimização da energia livre de Gibbs (RGibbs) e a solução simultânea da estequiometria química e cálculos de equilíbrio de fases (REquil).

O sistema reacional empregado foi baseado no reportado por Jocz (2019) (Tabela 3-1), e a partir desse sistema foram feitas modificações para incorporar as características do sistema em desenvolvimento pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Catálise (Labcat) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Os componentes selecionados para os reagentes foram o CH<sub>4</sub> e como oxidante o O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, ou o CO<sub>2</sub> e para os produtos foram o CH<sub>3</sub>OH, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO, HCOOH e o H<sub>2</sub>CO que participam do sistema reacional de acordo com a Tabela 3-1.

**Tabela 3-1: Reações envolvidas na oxidação do metano a metanol**

Reação	Descrição
R. 3-1) CH <sub>4</sub> + 0,5 O <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> OH	} Oxidação parcial do metano
R. 3-2) CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub> ↔ CH <sub>3</sub> OH+CO	
R. 3-3) CH <sub>4</sub> + 0,5 O <sub>2</sub> ↔ CO + 2 H <sub>2</sub>	} Oxidação do metano
R. 3-4) CH <sub>4</sub> + 1,5 O <sub>2</sub> ↔ CO +2 H <sub>2</sub> O	
R. 3-5) CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> ↔ CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub>	
R. 3-6) CH <sub>4</sub> + 2 O <sub>2</sub> ↔ CO <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	
R. 3-7) CH <sub>4</sub> + 0,5 O <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub>	
R. 3-8) CH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> ↔ H <sub>2</sub> CO + H <sub>2</sub> O	

---

R. 3-9) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2$	Oxidação do metano
R. 3-10) $\text{CH}_4 + 1,5 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2$	
R. 3-11) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$	} Hidratação do metano
R. 3-12) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$	
R. 3-13) $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$	
R. 3-14) $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO} + 2\text{H}_2$	
R. 3-15) $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH} + 3\text{H}_2$	
R. 3-16) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	Deposição do coque
R. 3-17) $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	Síntese da água
R. 3-18) $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Oxidação do metanol
R. 3-19) $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Reação reversa de deslocamento da água
R. 3-20) $\text{Cu}(s) + 0,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CuO}$	Oxidação do cobre
R. 3-21) $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}(s) + 0,5 \text{O}_2$	Redução do cobre

---

**Fonte: (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019) Adaptado.**

Vários dos catalisadores estudados para a reação utilizam o óxido de cobre devido a sua analogia estrutural de centros ativos, como os reportados para os metano-monooxigenases (MMO), uma enzima que é capaz de produzir metanol a partir do metano. Além disso foram reportados que os sítios ativos de Cu-ZSM-5 podem ativar a ligação C-H no metano e estabilizar os intermediários inicialmente formados (BOZBAG et al., 2016).

Com o objetivo de analisar o sistema de oxi-redução formado com o óxido de cobre, foram adicionados os componentes  $\text{Cu}_{(s)}$  e  $\text{CuO}_{(s)}$  (reações R. 3-20 e R. 3-21 na Tabela 3-1). Foi analisada a energia livre de Gibbs das reações na temperatura de 400 °C e 1 bar e em seguida foi feita uma comparação através do erro relativo percentual com valores obtidos por (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019). Esta análise também foi feita à temperatura de 200 °C e 30 bar.

Foi utilizado o método NRTL e feito o cálculo da energia livre de Gibbs das reações. O método NRTL, que utiliza parâmetros dos componentes puros e de interação binária, foi selecionado pois se aplica ao sistema em estudo e foi apontado pelo assistente de métodos termodinâmicos do Aspen Plus V11© devido ao sistema químico reacional ocorrer a baixas pressões e pela presença de compostos polares e apolares. Os valores da energia livre de

Gibbs das reações  $\Delta G_{rx,n}$  foram calculados através da equação (3-1), onde  $G_{f,i}^0$  é a energia livre de Gibbs molar de formação da espécie  $i$  na temperatura  $T$  e  $v_i$  é o coeficiente estequiométrico da espécie  $i$ .

$$\Delta G_{rxn}(T) = \sum v_i \cdot G_{f,i}^0(T) \quad 3-1$$

Ao final das simulações, foi realizada uma análise de sensibilidade no qual variou-se os parâmetros: (i) temperatura de 25 °C a 600 °C, (ii) pressão de 1 bar a 30 bar, e (iii) a razão de alimentação entre o metano e oxidante de 0 a 1. Foram calculados os indicadores de grau de conversão do metano (Equação 3-2), seletividade do metanol em relação ao monóxido de carbono, seletividade do metanol em relação ao dióxido de carbono, a seletividade do metanol (Equação 3-3) e o rendimento em metanol.

$$\text{Grau de conversão (\%)} = \frac{n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^0} \cdot 100\% \quad 3-2$$

$$\text{Seletividade para } i \text{ (\%)} = \frac{n_i - n_i^0}{n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}} \cdot 100\% \quad 3-3$$

$$\text{Seletividade } \frac{D}{U} \text{ (\%)} = \frac{F_D}{F_U} = \frac{\text{Vazão molar de saída do produto desejado}}{\text{Vazão molar de saída do produto indesejado}} \quad 3-4$$

É importante ressaltar que há uma variação considerável nas definições de rendimento e seletividade encontradas na literatura. Por exemplo, a equação 3-3 é definida como seletividade do componente  $i$  (LEVENSPIEL, 1980) e pode ser definida como rendimento do componente  $i$  (FOGLER, 2006) dependendo da referência utilizada. A seletividade global do produto desejado em relação ao indesejado é dado pela equação 3-4 (FOGLER, 2006).

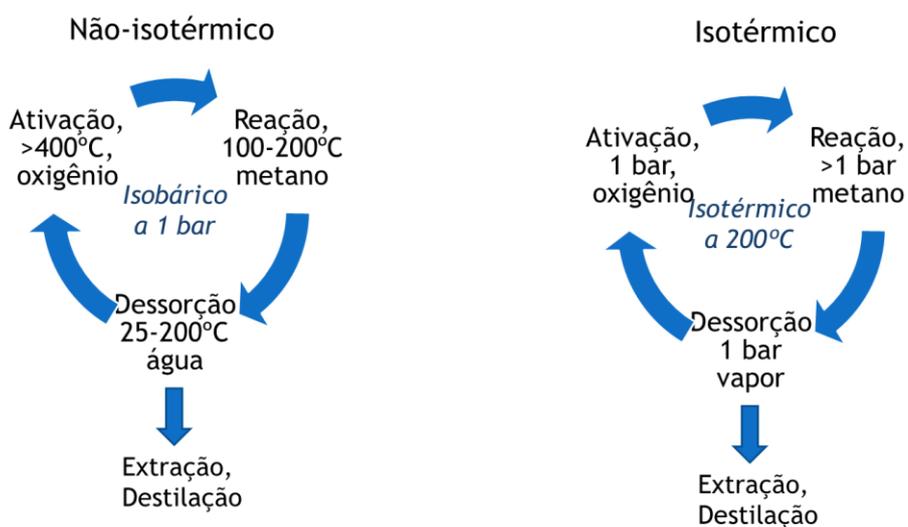
### 3.2 Análise de processo de produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o O<sub>2</sub> ou o CO<sub>2</sub> como oxidante

A análise de processos tem o objetivo de avaliar as possíveis rotas de produção do metanol pela oxidação parcial do metano em escala industrial. Para isso, foi utilizado o simulador de processos Aspen Plus V11©. Os componentes foram os mesmos utilizados na

análise termodinâmica e com o método NRTL, o catalisador selecionado foi o óxido de cobre e a escala de produção adotada foi de 1500 ton/dia de metanol, com base em (NGUYEN; ZONDERVAN, 2019).

Os processos de produção do metanol operando isotermicamente foram realizados com base no looping químico (Chemical Looping). Este é um processo de oxirredução e oferece uma seletividade muito alta em metanol prendendo o intermediário da reação na superfície do material ativo para evitar sua oxidação consecutiva (LANGE et al., 2019). A Figura 3-1 resume as principais etapas para o processo isotérmico e não isotérmico que compreende a ativação catalítica com oxigênio, a reação no reator no qual uma corrente de metano passa pelos sítios ativos formando o metanol e a dessorção com uma corrente de vapor de água para retirar o metanol da superfície do catalisador.

**Figura 3-1: Diagrama cíclico para o processo de conversão do metano a metanol**



**Fonte: Adaptado de** (LANGE et al., 2019).

No regime permanente é possível realizar a simulação do processo por ciclos químicos, em cada ciclo químico ocorre as etapas de ativação, reação e dessorção. Este conjunto de etapas que no sistema real ocorre em um único reator de forma sequencial, no ambiente de simulação em regime permanente é fragmentado em um reator para cada etapa. É necessário que isso seja feito pois o Aspen Plus V11© possui algumas limitações ao se representar um processo que possui etapas que são semi-contínuas.

A partir da produção desejada foi feito o escalonamento dos equipamentos a serem utilizados, o número de reatores em paralelo e o cálculo da produção por reator por ciclo.

Em seguida, foi feita a determinação da massa de catalisador a ser utilizada levando em consideração a produção por ciclo e o rendimento catalítico de  $75 \mu\text{mol}_{\text{metanol}}/\text{g}$  de catalisador para o processo que utiliza como oxidante o  $\text{O}_2$  e o rendimento de  $80 \mu\text{mol}_{\text{metanol}}/\text{g}$  de catalisador para o processo que utiliza como oxidante o  $\text{CO}_2$  na pressão de 15 bar, de acordo com a patente BR 10 2021 022316 2 (BUENO et al., 2018). Além disso, foi feita a determinação da vazão mássica do reagente metano e do agente oxidante  $\text{O}_2$  ou  $\text{CO}_2$ .

Para representar o processo por ciclos químicos fez-se o escalonamento considerando que o reator segue um sequenciamento em etapas e após completá-las um novo ciclo se inicia. As etapas contidas nesse processo são a ativação, a reação e a dessorção e no processo utilizando o  $\text{O}_2$  como agente oxidante foi adicionada a etapa de purga, utilizando o gás inerte Hélio para remover o oxigênio após a ativação. Os tempos em cada etapa adotados neste trabalho, estão contidos na Figura 3-2 no qual para o processo de produção utilizando o oxigênio resultou no ciclo de 60 minutos (LANGE et al., 2019) e para o processo de produção utilizando o gás carbônico o ciclo foi de 50 minutos.

**Figura 3-2: Tempos de operação em cada etapa utilizando o  $\text{O}_2$  ou o  $\text{CO}_2$  como agente oxidante.**

	$\text{O}_2$	$\text{CO}_2$
Etapas	t (min)	t (min)
Ativação	20	20
Purga	10	
Reação	20	20
Dessorção	10	10

**Fonte: Acervo pessoal**

Desse modo, foi possível determinar o número de reatores necessários. Para o processo que utiliza o  $\text{O}_2$  são necessários seis reatores e para o processo que utiliza o  $\text{CO}_2$  são necessários 5 reatores, essa quantidade é resultado da razão entre o tempo de ciclo com o tempo de dessorção, sendo este tempo utilizado como passo para a construção do escalonamento.

O tempo de acionamento (start-up) do processo se refere ao tempo necessário para se iniciar a produção do metanol. Para o processo que utiliza o  $\text{O}_2$  o tempo de acionamento foi de 50 minutos (Figura 3-3) e para o processo que utiliza o  $\text{CO}_2$  o tempo de acionamento foi de 40 minutos (Figura 3-4).

**Figura 3-3: Tempo de acionamento (start-up) do processo com O<sub>2</sub>**

<i>t (min)</i>	R1	R2	R3	R4	R5	R6
10		Ativação				
20		Ativação	Ativação			
30		Purga	Ativação	Ativação		
40		Reação	Purga	Ativação	Ativação	
50		Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação

Fonte: Acervo pessoal

**Figura 3-4: Tempo de acionamento (start-up) do processo com CO<sub>2</sub>**

<i>t (min)</i>	R1	R2	R3	R4	R5
10		Ativação			
20		Ativação	Ativação		
30		Reação	Ativação	Ativação	
40		Reação	Reação	Ativação	Ativação

Fonte: Acervo pessoal

As etapas que ocorrem nos reatores em função do tempo e do oxidante utilizando quando o processo alcança o regime permanente foram escalonadas. Para o processo que utiliza o O<sub>2</sub> Figura 3-5 o tempo total escalonado foi de 180 minutos e para o processo que utiliza o CO<sub>2</sub> Figura 3-6 o tempo total escalonado de 150 minutos mostrando a ordem em que ocorrem as etapas nos seis reatores em função do tempo.

**Figura 3-5: Escalonamento dos 6 reatores que utilizam o O<sub>2</sub> no regime permanente**

Sistema operando com 6 reatores, ciclo de 1h, com O <sub>2</sub>						
<i>t (min)</i>	R1	R2	R3	R4	R5	R6
10	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Purga	Ativação
20	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Purga
30	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação
40	Reação	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação
50	Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção
60	Dessorção	Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação
70	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Purga	Ativação
80	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Purga
90	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação
100	Reação	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação
110	Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção
120	Dessorção	Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação
130	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Purga	Ativação
140	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Purga
150	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação
160	Reação	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação
170	Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação	Dessorção
180	Dessorção	Reação	Reação	Purga	Ativação	Ativação

Fonte: Acervo pessoal

**Figura 3-6: Escalonamento dos 5 reatores que utilizam o CO<sub>2</sub> no regime permanente**

Sistema operando com 6 reatores, ciclo de 50min, com CO <sub>2</sub>					
<i>t (min)</i>	R1	R2	R3	R4	R5
10	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Ativação
20	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação
30	Reação	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação
40	Reação	Reação	Ativação	Ativação	Dessorção
50	Dessorção	Reação	Reação	Ativação	Ativação
60	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Ativação
70	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação
80	Reação	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação
90	Reação	Reação	Ativação	Ativação	Dessorção
100	Dessorção	Reação	Reação	Ativação	Ativação
110	Ativação	Dessorção	Reação	Reação	Ativação
120	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação	Reação
130	Reação	Ativação	Ativação	Dessorção	Reação
140	Reação	Reação	Ativação	Ativação	Dessorção
150	Dessorção	Reação	Reação	Ativação	Ativação

Fonte: Acervo pessoal

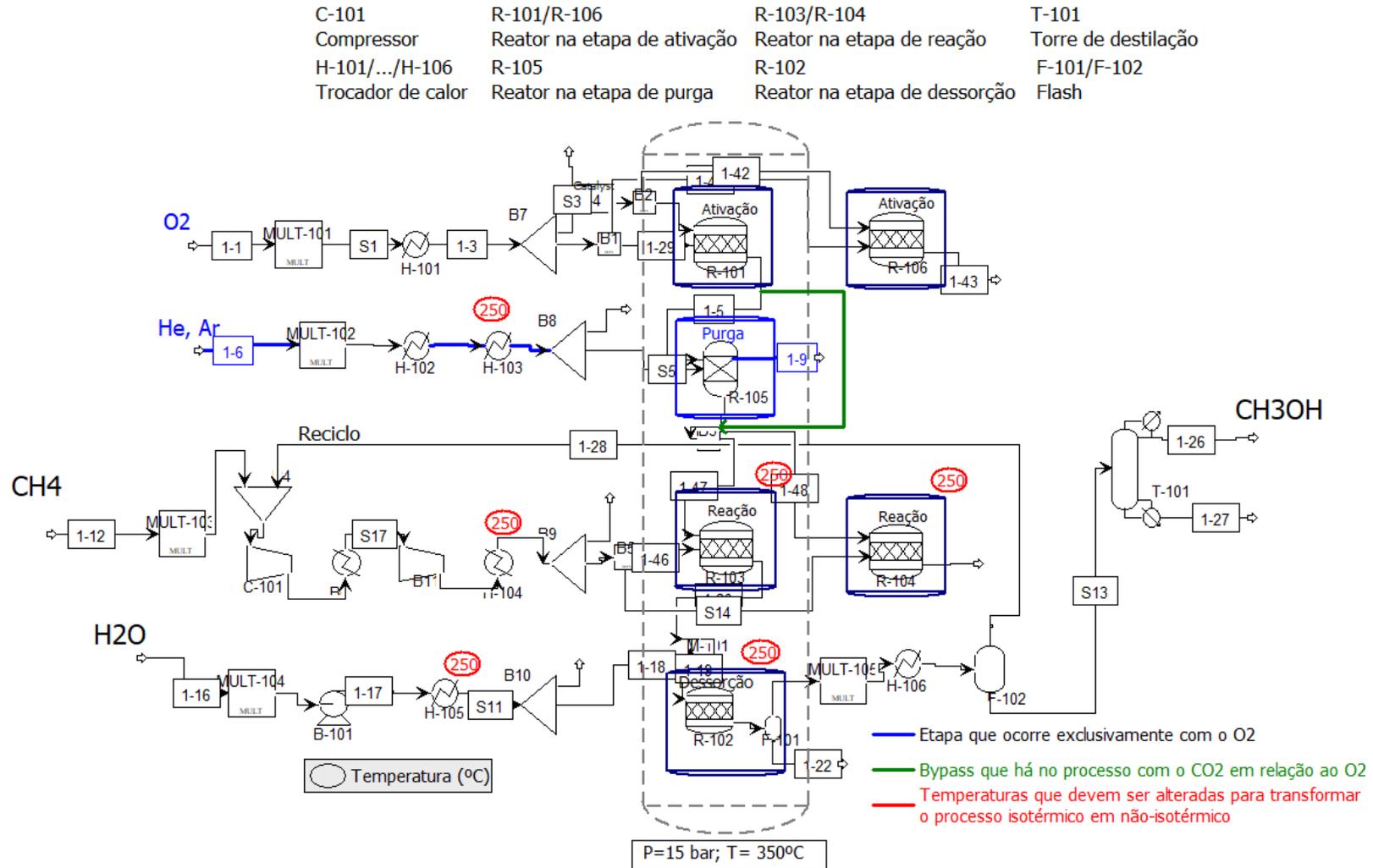
O fluxograma do processo isotérmico (Figura 3-7) que utiliza o O<sub>2</sub> como agente oxidante contém as etapas de ativação, reação, dessorção e purificação com os equipamentos descritos na Tabela 3-2 com 6 reatores, além da purga que utiliza o gás Hélio para remover o excesso de O<sub>2</sub> após a etapa de ativação.

**Tabela 3-2: Descrição dos equipamentos utilizados no processo isotérmico com O<sub>2</sub>**

Código	Equipamento	Descrição
C-101	Compressor	Isoentrópico a pressão de 8 bar
C-102	Compressor	Isoentrópico a pressão de 15 bar
H-101/.../105	Trocador de calor	Aquecimento a temperatura de 350°C
H-106	Trocador de Calor	Resfriamento a temperatura de 80°C
R-101/R-106	Reator (ativação)	Temperatura de 350°C e 15 bar
R-102	Reator (purga)	Temperatura de 350°C e 15 bar
R-103/R-104	Reator (reação)	Temperatura de 350°C e 15 bar
R-105	Reator (dessorção)	Temperatura de 350°C e 15 bar
F-101	Flash	Temperatura de 30°C e 1 bar
T-101	Torre de Destilação	Destila o metanol a 0,981

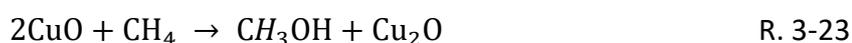
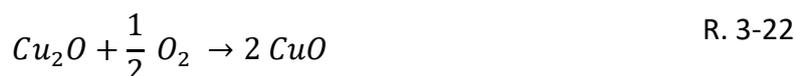
**Fonte: Acervo pessoal**

**Figura 3-7: Fluxograma do processo isotérmico de produção do metanol utilizando o O<sub>2</sub> como agente oxidante**



Fonte: Acervo pessoal

A ativação e a reação ocorrem na temperatura de 350°C e a pressão de 16 bar no reator R-101 e R-106 contendo a reação de ativação do catalisador apresentada na reação R. 3-22. Já a reação desejada de síntese do metanol R. 3-23 e as reações secundárias ocorrem no reator R-103 e R-104, tendo o grau de conversão de 25% para a reação desejada (LI et al., 2011) e a estimativa de 2,5% para o grau de conversão das reações secundárias. Já no segundo caso analisado para se verificar se o processo pode ser viável foi adotado os mesmos parâmetros e um grau de conversão de 70% para a reação desejada.



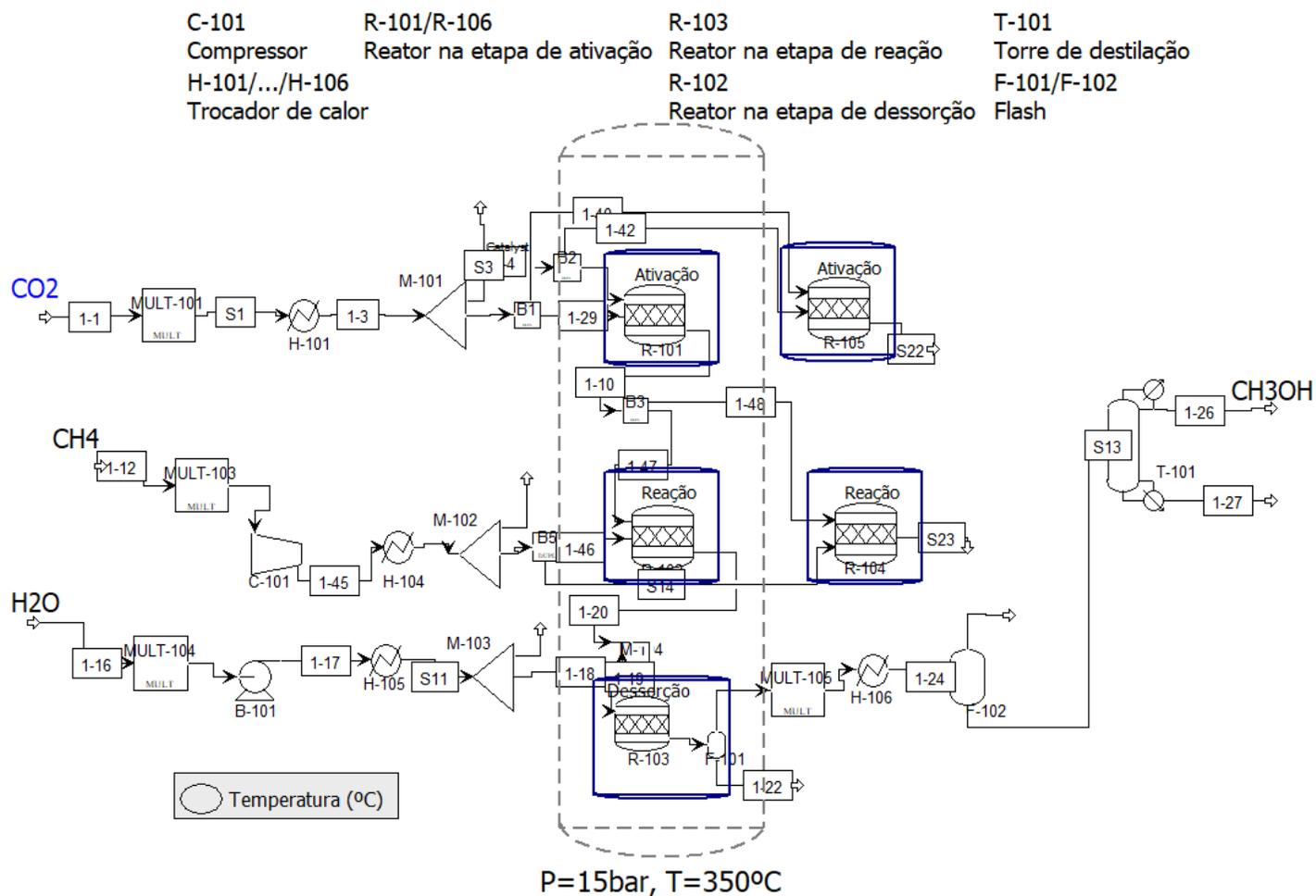
Já o fluxograma do processo isotérmico (Figura 3-8) que utiliza o CO<sub>2</sub> como agente oxidante também contém as etapas de ativação, reação, dessorção e purificação com os equipamentos descritos na Tabela 3-3 com cinco reatores, sem a necessidade de se realizar a purga após a ativação do catalisador.

**Tabela 3-3: Descrição dos equipamentos utilizados no processo isotérmico com CO<sub>2</sub>.**

Código	Equipamento	Descrição
C-101	Compressor	Isoentrópico a pressão de 16 bar
H-101/.../H-103	Trocador de calor	Aquecimento a temperatura de 350°C
H-106	Trocador de calor	Resfriamento a temperatura de 80°C
R-101/R-105	Reator de ativação	Temperatura de 350°C e 15 bar
R-102/R-104	Reator de reação	Temperatura de 350°C e 15 bar
R-103	Reator de ativação	Temperatura de 350°C e 16 bar
F-101	Flash	Temperatura de 30°C e 1 bar
T-101	Torre de Destilação	Destila o metanol a 0,981

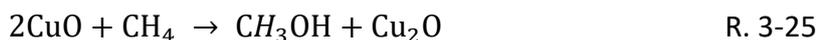
**Fonte: Acervo pessoal**

**Figura 3-8: Fluxograma do processo isotérmico de produção do metanol utilizando o CO<sub>2</sub> como agente oxidante**



Fonte: Acervo pessoal

A ativação e a reação ocorrem na temperatura de 350°C e a pressão de 16 bar contendo as reações de ativação do catalisador apresentada na reação R. 3-24, a reação de síntese do metanol R. 3-25 tendo o grau de conversão do metano de 0,08.



### 3.3 Avaliação econômica

Foi realizada a estimativa da ordem de grandeza para se verificar preliminarmente o CAPEX e os custos materiais em uma faixa de valores com precisão de  $\pm 50\%$ . Em seguida foi realizada uma estimativa de estudo pelo Aspen Process Economic Evaluator (APEA) de modo a se estreitar o range de precisão para as rotas em estudo e verificar a viabilidade econômica para o processo de oxidação parcial do metano a metanol em catalisador heterogêneo de óxido de cobre.

#### 3.3.1 Estimativa da ordem de grandeza

A estimativa da ordem de grandeza ou avaliação econômica preliminar foi realizada para o processo de oxidação parcial utilizando o oxigênio ou o dióxido de carbono como oxidante para o metano, sendo a reação principal R. 3-2 envolvida nesse processo. Foi feita a análise no processo isotérmico a temperatura de 350°C e a pressão de 15 bar. Os cálculos foram realizados de acordo com os dados e equações obtidos pela literatura (LANGE et al., 2019) e foi atualizado os valores de acordo com a inflação para o ano de 2021.

O custo do gás natural por tonelada de metanol produzido foi calculado a partir do preço do metano de US\$0,109681/m<sup>3</sup> ou US\$166,94/(ton<sub>metano</sub>) em base mássica (MARKETS INSIDER, 2022) considerando um rendimento em metanol de 90% e sua massa molar através da equação 3-5. A perda energética de 10% devido ao rendimento também foi analisada.

$$\frac{(\text{Preço do metano}) \cdot M_{\text{metano}}}{(\text{Preço do metanol}) \cdot M_{\text{metanol}}} \quad 3-5$$

O custo do catalisador e do capital de giro por tonelada de metanol produzido também foram calculados. Para isso, partiu-se da premissa de que o ciclo de vida do processo é de 1 hora, o que permite 7920 ciclos em um ano de operação. O rendimento considerado foi de 75  $\mu\text{mol}_{\text{metanol}}/\text{g}$  de catalisador para o processo que utiliza como oxidante o  $\text{O}_2$  e o rendimento de 80  $\mu\text{mol}_{\text{metanol}}/\text{g}$  de catalisador para o processo que utiliza como oxidante o  $\text{CO}_2$  na pressão de 15 bar, de acordo com a patente BR 10 2021 022316 2 (BUENO et al., 2018) e um custo com catalisador de  $\text{US}\$30/(\text{kg}_{\text{catalisador}})$  (LANGE et al., 2019).

O CAPEX foi calculado pela correlação *Duty-CAPEX* (equação 3-6) que relaciona a transferência de calor global envolvida no processo com o valor do investimento necessário para esse processo. Essa correlação tem sido válida para inúmeros processos de refino e petroquímicos, é importante considerar a precisão dessa correlação que varia em -50% até 100%.

$$\text{CAPEX (M}\$, \text{ISBL 2003)} = 2. (\text{duty MW})^{0,65} \quad 3-6$$

A transferência de calor no reator foi obtida a partir do cálculo do calor de reação, foi assumido uma seletividade de 100% para reação de formação do metanol, ou seja, o caso ideal onde não há reações secundárias. A transferência de calor nos trocadores de calor foi obtida pela equação 3-7, a troca de calor foi usada para variar a temperatura em 50 °C sendo realizada a pressão atmosférica. O  $C_p$  do  $\text{O}_2$  utilizado foi de 1 J/g.K (LANGE et al., 2019)  $\text{CO}_2$  utilizado foi de 0,568 J/g.K (NIST, 2021).

$$dQ = m. C_p. dT \quad 3-7$$

A transferência de calor nos compressores foi obtida para a pressurização a 15 bar. O calor de compressão isentrópico foi de 180 J por grama de metano comprimido (LANGE et al., 2019). A última etapa envolve a recuperação do metanol por destilação, resistência a destilação adotada foi de 0,03 °C<sup>-1</sup> (LANGE et al., 2019). Após esse cálculo, obtém-se a transferência de calor global do processo, permitindo o estudo de caso.

### 3.3.2 Avaliação econômica do processo pela APEA

Foi realizada a avaliação econômica do processo como um todo utilizando o Aspen Process Economic Evaluator (APEA) integrado no Aspen Plus V11©. Essa ferramenta

realiza os cálculos para estimar os custos dos equipamentos além do fluxo de caixa ao longo dos anos possibilitando o cálculo do tempo de retorno do investimento (payback).

Para isso os parâmetros econômicos foram definidos, foram adotados para as opções de custo em relação as opções de investimento os valores conforme a Tabela 3-4 e para os preços das correntes os valores conforme a Tabela 3-5 corrigidos de acordo com a inflação para o ano de 2021 . Para o preço do metano foi considerado o preço do gás natural como em LANGE et al. (2019) para posterior comparação e para a água foi considerado o preço de uso industrial.

**Tabela 3-4: Parâmetros econômicos para as opções de investimento da planta**

<b>Descrição</b>	<b>Período</b>
Ano da análise	2021
Tempo de start-up da planta	3 anos
Tempo de vida da planta	30 anos

**Fonte: Acervo pessoal**

**Tabela 3-5: Parâmetros econômicos para os preços das correntes da simulação**

<b>Descrição</b>	<b>Preço (2021)</b>	<b>Unidade</b>	<b>Referência</b>
Metano	0,109681	US\$/m <sup>3</sup>	(EIA, 2019; MARKETS INSIDER, 2022)
Água	1,84	US\$/m <sup>3</sup>	(SMITH MICHAEL; HARGROVES KARLSON; STASINOPOULOS CHERYL, 2010)
Metanol	299,376	US\$/m <sup>3</sup>	(MMSA, 2021)
Oxigênio	0,1	US\$/m <sup>3</sup>	(OTHMER, 2001)
Hélio	4,55	US\$/m <sup>3</sup>	(NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER, 2020)

**Fonte: Acervo pessoal**

O custo do metano na APEA foi o mesmo utilizado na análise preliminar e o custo do oxigênio foi tomado com base no custos para se produzi-lo na própria planta (OTHMER, 2001). Ao final, o payback do processo isotérmico com o O<sub>2</sub> e o CO<sub>2</sub> foi calculado pela equação (3-8).

$$payback = Quantidade\ de\ anos\ com\ NPV\ negativo + \frac{|NPV|}{PV} \quad (3-8)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise Termodinâmica

#### 4.1.1 Energia livre de Gibbs das reações

Valores negativos de  $\Delta G$  para oxidação parcial do metano à metanol são desejados para uma boa oxidação seletiva do processo (LATIMER et al., 2018). A partir dos resultados da Tabela 4-1, verifica-se que a reação (2) de oxidação parcial de metano a metanol utilizando o gás carbônico como oxidante é não espontânea e reagente-favorecida ( $\Delta G_{2,1} > 0$ ), sendo endergônica devido à variação positiva da energia livre de Gibbs. A termodinâmica favorece essa reação quando está a altas temperaturas devido a diminuição da energia livre de Gibbs, já a pressão não teve influência significativa. Reações de oxidação com o  $\text{CO}_2$  ou uma mistura que contenha esse composto já foram relatadas na literatura e em patentes recentes (OLAH GEORGE; PRAKASH SURYA, 2008).

Desse modo, a conversão do  $\text{CH}_4$  com o  $\text{CO}_2$  como oxidante é termodinamicamente limitada. Já a reação (1) de oxidação parcial de metano a metanol utilizando o oxigênio é espontânea e produto-favorecida ( $\Delta G_{1,1} < 0$ ), tratando-se de uma reação exergônica devido a essa variação negativa na energia livre de Gibbs dessa reação. Além disso a termodinâmica favorece esta reação quando está a baixas temperaturas e a pressões maiores que a atmosférica devido a sua diminuição no valor da energia livre de Gibbs.

De acordo com os resultados da Tabela 4-1, o erro relativo percentual que compara os resultados da literatura com os obtidos nesse trabalho para as reações a 400 °C e 1 bar foi de no mínimo 0,01% e o erro relativo percentual máximo foi de 8,45%. Esse valor ocorre devido a versão do banco de dados utilizada e a versão do software. Ao se utilizar o mesmo banco de dados (PURE35) o erro máximo é de 4,12%, sendo esse valor devido a diferença de versão do software.

A ativação do catalisador, reação (23), é espontânea, produto-favorecida e exergônica ( $\Delta G_{23,1} < 0$ ), mostrando ser uma reação com ocorrência favorável. Já a recuperação do catalisador com a obtenção do produto reação (27) é não espontânea, reagente-favorecida e endergônica ( $\Delta G_{rx27,1} > 0$ ). Isso mostra o uso do catalisador óxido de cobre com o agente oxidante gás carbônico tem uma ativação termodinamicamente favorecida enquanto sua recuperação é termodinamicamente desfavorecida podendo resultar em dificuldades de se reativar o catalisador (ETIM; ZHANG; ZHONG, 2021).

**Tabela 4-1: Energia livre de Gibbs das reações ( $\Delta G_{rx,n}$ )**

Reação	JOCZ, 2019			Este Trabalho				
	$\Delta G_{RX,1}^a$	$\Delta G_{RX,1}^b$	Erro(%)	$\Delta G_{RX,1}^a$	Erro(%)	$\Delta G_2^b$	Keq	$\Delta G_3^b$
Oxidação parcial do metano (OPM)								
(1) $CH_4 + 0.5 O_2 \leftrightarrow CH_3OH$	-96,5	-92,73	3,90	-92,52	4,12	-109,71	2,40E+11	-102,92
(2) $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow CH_3OH + CO$	-	131,52	-	-	-	138,971	-	138,971
Oxidação do metano (OM)								
(3) $CH_4 + 0.5 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2$	-155,7	-155,91	0,14	-155,58	0,08	-97,89	1,03E+13	-117,65
(4) $CH_4 + 1.5 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2O$	-576,1	-576,25	0,03	-576,11	0,00	-557,13	4,86E+61	-558,46
(5) $CH_4 + 2 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O$	-800,3	-800,51	0,03	-800,36	0,01	-805,70	2,53E+88	-800,36
(6) $CH_4 + O_2 \leftrightarrow H_2CO + H_2O$	-294,3	-287,16	2,43	-294,12	0,06	-286,23	2,10E+31	-290,63
(7) $CH_4 + 0.5 O_2 \leftrightarrow H_2CO + H_2$	-84,1	-76,99	8,45	-83,86	0,29	-56,61	9,69E+06	-70,22
(8) $CH_4 + O_2 \leftrightarrow HCOOH + H_2$	-297,8	-298,17	0,13	-298,01	0,07	-303,06	1,02E+33	-298,80
(9) $CH_4 + 1.5 O_2 \leftrightarrow HCOOH + H_2O$	-508	-508,34	0,07	-508,27	0,05	-532,68	2,22E+57	-519,21
Hidratação do metano (HM)								
(10) $CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4 H_2$	40,6	40,18	1,04	40,71	0,27	112,78	1,14E-09	81,27
(11) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CH_3OH + H_2$	113,8	117,44	3,20	117,75	3,47	119,91	1,11E-13	117,48
(12) $CH_4 + H_2O \leftrightarrow H_2CO + 2H_2$	126,1	133,18	5,62	126,41	0,25	173,01	4,47E-18	150,18
(13) $CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow HCOOH + 3H_2$	122,7	122,17	0,43	122,53	0,14	156,18	2,18E-16	142,01
Deposição do coque (DC)								
(14) $CH_4 + O_2 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2O$	-404,9	-405,18	0,07	-404,99	0,02	-410,84	4,52E-27	-405,47

Reação	JOCZ, 2019			Este Trabalho				
(15) $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_2$	-	-53,13	-	-	-	-102,28	-	-88,90
(16) $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-25,17	-	-	-	-64,47	-	-45,93
(17) $\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}_{(s)}$	-	-39,15	-	-	-	-83,38	-	-67,41
Síntese da água (SH <sub>2</sub> O)	$\Delta G_{\text{RX},1}^a$	$\Delta G_{\text{RX},1}^b$	Erro(%)	$\Delta G_{\text{RX},1}^a$	Erro(%)	$\Delta G_2^b$	Keq	$\Delta G_3^b$
(18) $\text{H}_2 + 0,5 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	-210,2	-210,17	0,01	-210,27	0,03	-229,62	2,17E+24	-220,41
(19) $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-	-40,71	-	-	-	-113,20	-	-81,27
(20) $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O}$	-	-54,69	-	-	-	-132,10	-	-102,76
Oxidação do metanol (OMTL)								
(21) $\text{CH}_3\text{OH} + 1,5 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-703,8	-707,77	0,56	-707,84	0,57	-695,99	1,05E+77	-697,43
Síntese do metanol (SM)	$\Delta G_{\text{RX},1}^a$	$\Delta G_{\text{RX},1}^b$	Erro(%)	$\Delta G_{\text{RX},1}^a$	Erro(%)	$\Delta G_2^b$	Keq	$\Delta G_3^b$
(22) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-	63,06	-	-	-	-12,03	-	14,73
Ativação do catalisador (AC)								
(23) $\text{Cu}(s) + 0,5 \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CuO}$	-	-0,437	-	-	-	-6,79	-	-0,10
(24) $\text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CuO} + \text{CO}$	-	-792,88	-	-	-	-472,50	-	-472,50
(25) $\text{Cu}_2\text{O} + 0,5 \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CuO}$	-	-	-	-	-	-	-	-
Redução do catalisador (RC)								
(26) $\text{CuO} \leftrightarrow \text{Cu}(s) + 0,5 \text{O}_2$	-	0,437	-	-	-	6,79	-	0,10
(27) $2\text{CuO} + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{Cu}_2\text{O}$	-	924,60	-	-	-	611,47	-	611,47

[1]:  $\Delta G(\text{kJ/mol})$  a Temperatura de 400°C e pressão de 1 bar;

[2]:  $\Delta G(\text{kJ/mol})$  a Temperatura de 200°C e pressão de 30 bar;

[3]:  $\Delta G(\text{kJ/mol})$  a Temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e pressão de 1 bar;

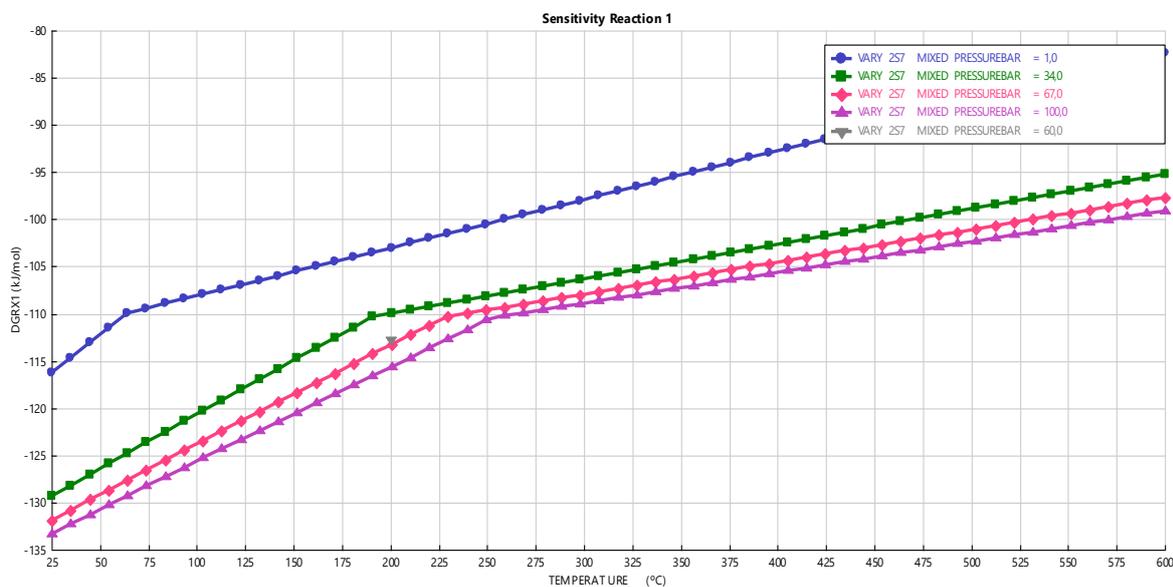
<sup>a</sup>: Banco de dados do Aspen plus PURE35 obtido de referências padronizadas (NIST, 2021);

<sup>b</sup>: Banco de dados do Aspen plus PURE37 obtido de referências padronizadas (NIST, 2021);

**Fonte: Acervo pessoal e (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019) adaptado**

Para a reação desejada OPM (1) foi feita a análise de sensibilidade paramétrica para obter a energia livre de Gibbs da reação variando-se a temperatura na faixa de 25 °C a 600 °C e a pressão em valores fixos de 1 bar, 34 bar, 67 bar e 100 bar. A Figura 4-1 mostra o aumento da energia livre de Gibbs da reação com o aumento da temperatura e a diminuição da pressão. Como o interesse é que essa reação seja mais espontânea o possível, a termodinâmica mostra que a reação OPM (1) é mais favorecida a baixas temperaturas e altas pressões.

**Figura 4-1: Energia livre de Gibbs da reação OPM (1) em função da temperatura e pressão.**

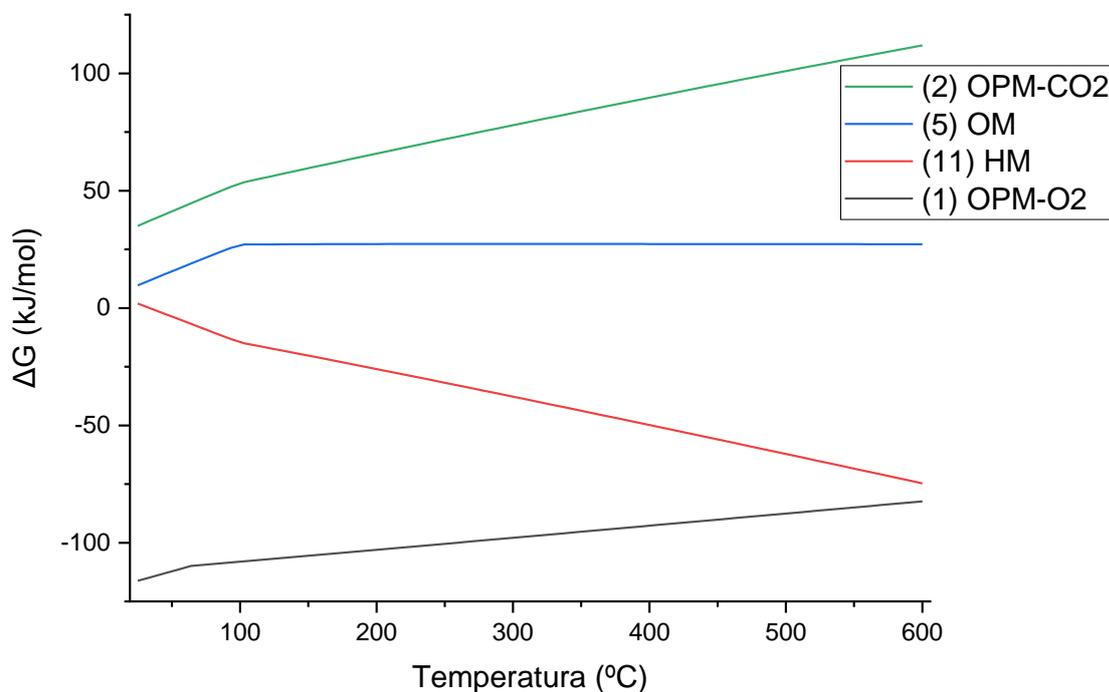


**Fonte: Acervo pessoal.**

Ainda na Figura 4-1, há uma mudança de inclinação em cada uma das curvas, levando a representação de dois segmentos de reta para cada curva. Isso ocorre devido a reação a altas temperaturas em fase gasosa formar metanol na fase líquida. Ao se reduzir a temperatura altera-se a inclinação da reta, indicando que a energia livre de Gibbs tem uma resposta mais sensível a variações de temperatura.

Em seguida uma comparação da energia livre de Gibbs da reação OPM-CO<sub>2</sub> (2), OM (5), HM (11) e OPM-O<sub>2</sub> (1) foi feita para a temperatura de 50 a 600°C e pressão de 1 bar, conforme mostrado na Figura 4-2. O  $\Delta G$  para o OPM-CO<sub>2</sub>, OPM-O<sub>2</sub> e OM foi positivo e indicou um aumento de valor junto com a temperatura, indicando que é um processo não-espontâneo e que é favorecido a baixas temperaturas. Já para a reação de hidratação, o aumento de temperatura diminui a energia livre de Gibbs da reação reduzindo a espontaneidade.

**Figura 4-2: Energia livre de Gibbs das reações OPM com CO<sub>2</sub>, OM, HM e OPM com O<sub>2</sub> em função da temperatura a pressão de 1 bar.**

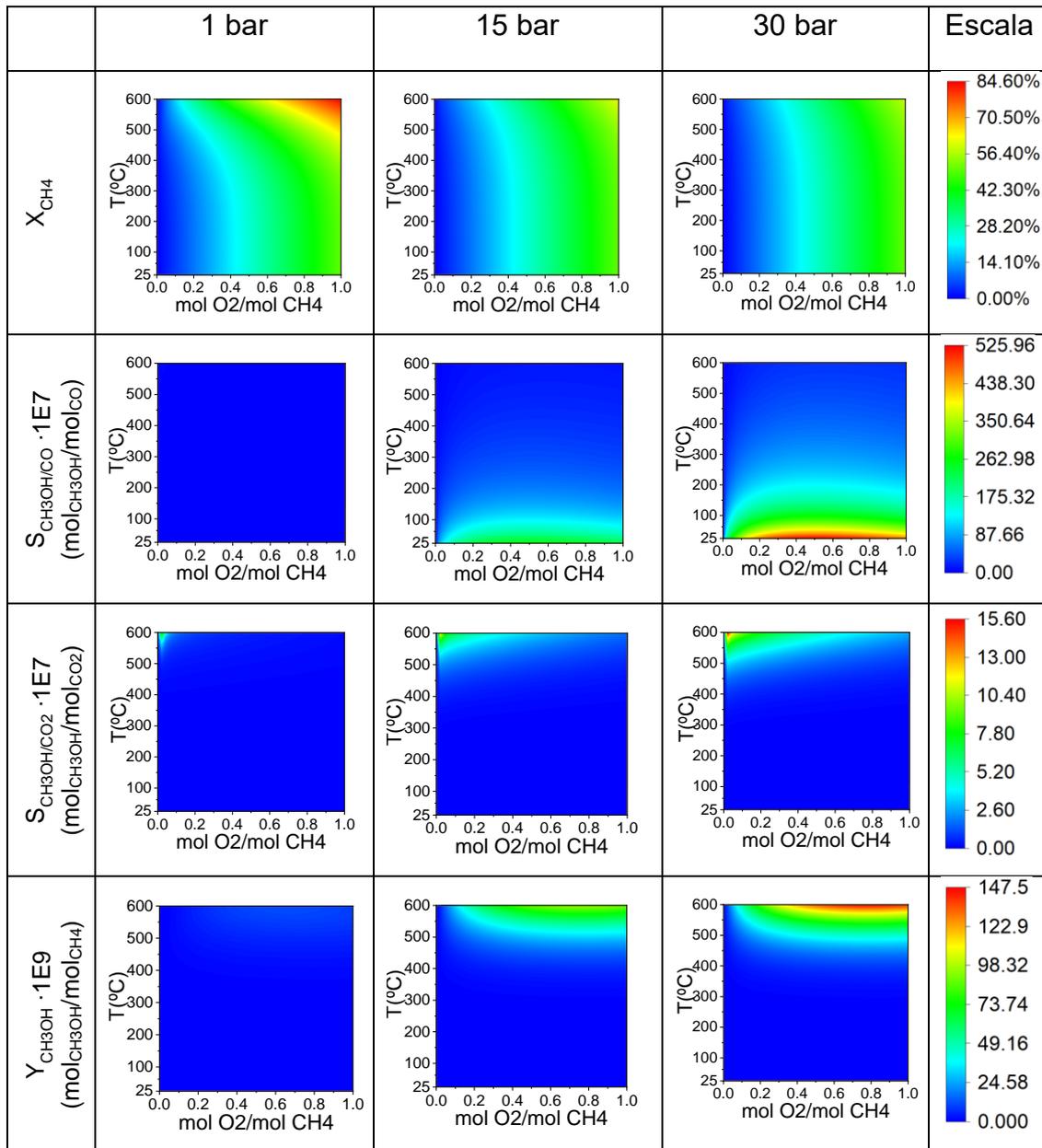


Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.1.2 Oxidação do metano a metanol utilizando O<sub>2</sub> como agente oxidante

Pode-se verificar pela Figura 4-3 que o grau de conversão do metano foi maior para altos valores de razão molar de alimentação mol O<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub> e altas temperaturas, concordando com os resultados obtidos por (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019). Além disso, o grau de conversão do metano foi um pouco maior a baixas pressões, nesse caso a conversão variou mais sensivelmente com a temperatura do que com a pressão estando também de acordo com resultados experimentais (SOHRABI; VAFAJOO, 2009). Na Figura 4-3, com uma razão molar de alimentação maior que 0,6, a temperatura entre 500 e 600°C e a pressão de 1 bar o grau de conversão chegou a 0,846.

**Figura 4-3: Conversão de CH<sub>4</sub> (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>), seletividade (S<sub>CH<sub>3</sub>OH/CO</sub> e S<sub>CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub></sub>), e rendimento (Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>) no equilíbrio utilizando o O<sub>2</sub> como oxidante**



Fonte: Acervo pessoal

A seletividade do metanol em relação ao monóxido de carbono foi maior em uma razão molar de alimentação mol O<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub> acima de 0,2, a baixas temperaturas e a altas pressões chegando a  $52,596 \frac{\mu\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CO}}$  na pressão de 30 bar e temperatura abaixo de 100°C. A seletividade do metanol em relação ao dióxido de carbono foi maior com baixos valores de razão molar de alimentação mol O<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>, altas temperaturas e altas pressões chegando a  $1,56 \frac{\mu\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CO}_2}$ . Esse resultado termodinâmico tem a mesma característica ao obtido no

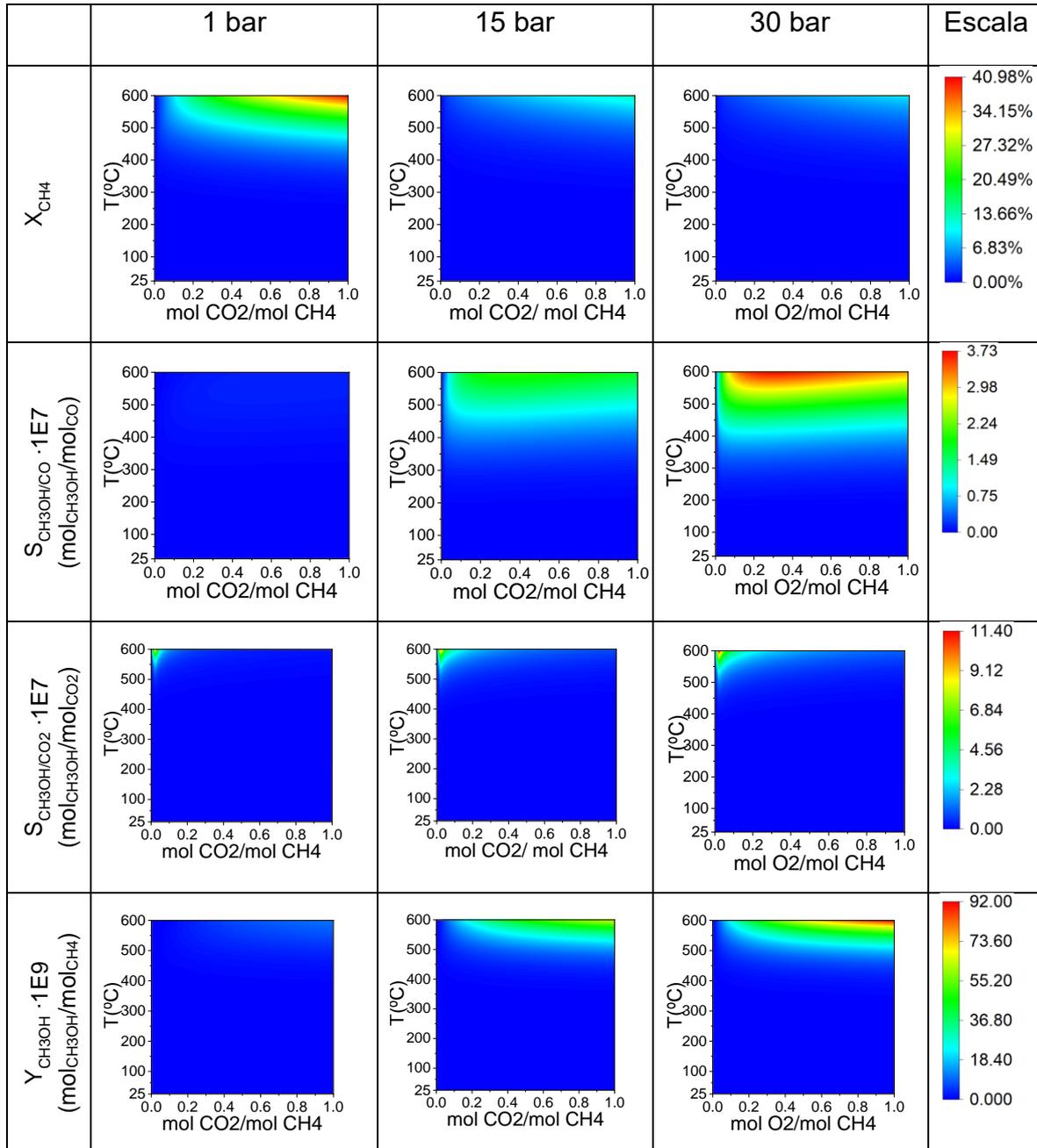
estudo da cinética por (FINCH et al., 1990) em que a simulação do modelo cinético a temperaturas de 423 a 727 °C mostra o aumento da seletividade em metanol com o aumento da temperatura.

O estudo termodinâmico indica que o grau de conversão foi alto em baixas seletividades conforme indicado na Figura 4-3. O mesmo foi observado experimentalmente por (FINCH et al., 1990), onde conversões superiores a 30% foram obtidas a 627°C e 60 atm com redução da seletividade (menor que 35%). Este mesmo trabalho reporta a obtenção de seletividade de 70% em baixíssimas conversões (menor que 3%) . Por fim, o rendimento do metanol foi maior em uma razão molar de alimentação mol O<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub> acima de 0,3, a altas temperaturas e altas pressões, chegando a  $147,5 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_4}$ . Como resultado da otimização, a temperatura de 600°C, pressão de 30 bar e razão molar de alimentação de 0,7852, obteve-se  $7,36 \cdot 10^{-6}$  kmol/h de metanol para 50 kmol/h de metano na alimentação, resultando num rendimento de  $1,472 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_4}$ , isso era esperado pois altas temperaturas são desejáveis no processo de oxidação seletiva (LATIMER et al., 2018). Além disso, pode-se notar que o processo na pressão de 15bar e temperatura acima de 350°C resultou em um rendimento alto chegando próximo ao valor do rendimento máximo que ocorre a 30bar, sendo estes os parâmetros que serão adotados na análise do processo pois a pressão de 30bar gera um custo energético maior para o processo.

#### 4.1.3 Oxidação do metano a metanol utilizando CO<sub>2</sub> como agente oxidante

Pode-se verificar pela Figura 4-4 que o grau de conversão do metano foi maior com altos valores de razão molar de alimentação mol CO<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>, altas temperaturas e a baixas pressões assim como no caso da oxidação com o oxigênio. Com uma razão molar de alimentação maior que 0,6, a temperatura entre 500 e 600°C e a pressão de 1 bar o grau de conversão chegou a 0,410. Esse grau de conversão foi menor em relação ao obtido utilizando-se o oxigênio como agente oxidante, isso ocorre devido a reação de oxidação parcial utilizando o O<sub>2</sub> ser termodinamicamente mais favorecida em relação ao CO<sub>2</sub> como pode ser visto pelo seu valor negativo de energia livre de Gibbs da reação que indica se tratar de uma reação produto-favorável.

**Figura 4-4 Conversão de CH<sub>4</sub> (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>), seletividade (S<sub>CH<sub>3</sub>OH/CO</sub> e S<sub>CH<sub>3</sub>OH/CO<sub>2</sub></sub>), e rendimento (Y<sub>CH<sub>3</sub>OH</sub>) no equilíbrio a 200°C e 1 bar utilizando o CO<sub>2</sub> como oxidante**



**Fonte: Acervo pessoal**

A seletividade do metanol em relação ao monóxido de carbono foi maior em uma razão molar de alimentação mol CO<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub> acima de 0,2, a altas temperaturas e a altas pressões chegando a 0,373  $\frac{\mu\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CO}}$  na pressão de 30 bar e temperatura acima de 500°C. Já a seletividade do metanol em relação ao dióxido de carbono foi maior com baixos valores de

razão molar de alimentação mol CO<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub>, altas temperaturas e altas pressões chegando a  $11,4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CO}_2}$ .

E por fim, o rendimento do metanol foi maior em uma razão molar de alimentação mol O<sub>2</sub>/mol CH<sub>4</sub> acima de 0,4, a altas temperaturas e altas pressões, chegando a  $92 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol CH}_3\text{OH}}{\text{mol CH}_4}$ , isso também era esperado pois altas temperaturas são desejáveis no processo de oxidação seletiva (LATIMER et al., 2018). Além disso pode-se notar que o processo na pressão de 15bar e temperatura acima de 350°C resultou em um rendimento alto, sendo os parâmetros que serão adotados na análise do processo. Neste caso, também pode-se notar que o processo na pressão de 15bar e temperatura acima de 350°C resultou em um rendimento alto chegando próximo ao valor do rendimento máximo que ocorre a 30bar, sendo estes os parâmetros que serão adotados na análise do processo.

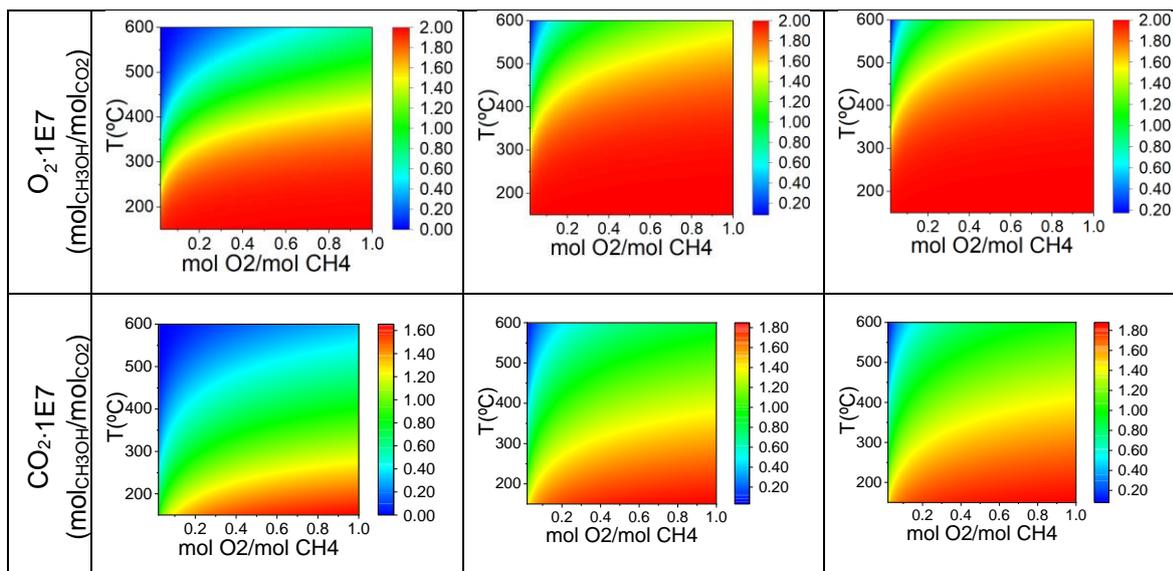
#### 4.1.4 Considerações finais

No equilíbrio, houve a formação de água em maior proporção que o restante dos componentes, indicando que as reações que envolvem a formação da água ocorreram de forma preferencial, ou seja, a seletividade da água foi alta. Isso indica que houve a oxidação de boa parte do metanol formado conforme a reação 21, tendo a segunda menor energia livre de Gibbs da reação.

Desse modo, a seletividade do metanol em relação a água (Figura 4-5) foi maior em temperaturas baixas pois é onde há as maiores seletividades do metanol em relação a água, chegando a 2 mol de metanol por mol de água utilizando o oxigênio como agente oxidante. Na pressão de 1 bar, a temperatura de 200 à 400°C a reação de formação do metanol foi mais seletiva, já na pressão de 15 bar e 30 bar a temperatura de 300 a 550°C foi mais seletiva para formação do metanol, chegando a  $2 \cdot 10^{-7}$  mol de metanol por mol de água.

**Figura 4-5 Seletividade ( $S_{\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}}$ ), no equilíbrio utilizando o O<sub>2</sub> ou o CO<sub>2</sub> como oxidante**

	1 bar	15 bar	30 bar
--	-------	--------	--------



Fonte: Acervo pessoal

Logo, a oxidação do metano com o  $\text{CO}_2$  teve comportamentos similares a oxidação com  $\text{O}_2$  em relação aos indicadores de grau de conversão, rendimento e seletividade do metanol em relação ao monóxido de carbono. Embora os resultados da análise termodinâmica da oxidação parcial do metano com o  $\text{O}_2$  tenham sido melhores do que com a oxidação com  $\text{CO}_2$ , convertendo aproximadamente duas vezes mais o metano e tendo um rendimento 60,03% maior, o uso do  $\text{CO}_2$  como agente oxidante pode ser uma alternativa mais sustentável pois esse gás do efeito estufa poderia ser minimizado do ambiente ou aproveitado dos processos industriais. O uso do  $\text{O}_2$  no processo industrial também representa importantes questões de segurança de processo, devido à possibilidade de formação de misturas inflamáveis durante a operação, o que implica em maiores gastos com sistemas de purga, controle e intertravamento, maiores valores de seguro, e procedimentos mais complexos para operação.

O limite termodinâmico para conversão do  $\text{CH}_4$  com  $\text{CO}_2$  pode ser aumentado se a reação (18) for acoplada com outra reação que forneça uma força motriz. A equação 4-1 análoga a apresentada por JOCZ (2019) mostra uma relação entre  $n$  (número da reação) e valores  $\Delta G_{\text{rxn}}$  e a reação  $j$ . Para o acoplamento com essa reação foi escolhido o  $\text{H}_2\text{O}_2$  por ser um oxidante tão forte quanto o  $\text{O}_2$  e por haver resultados que mostram que a eficiência na utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  é crítica para a ativação do metano que relações lineares entre o  $\text{H}_2\text{O}_2$  reativo e a produtividade em oxigenados (YAN et al., 2020).

A reação (30) (QIAN et al., 2018) resulta em um valor positivo  $n$  que pode ser usado para fornecer essa força motriz para a reação (18), o que significa que a combinação das

reações (18) e (30) leva a formação da menor quantidade de subprodutos (neste caso o CO) para que o  $\Delta G_{rxn}$  global seja zero. A equação 4-2 mostra a estequiometria da combinação entre a reação 18 e 30 para  $n = 0,552$ , o que equivale a uma seletividade em metanol de 87,7% com base na equação 4-3.

$$\Delta G_{rxn18} + n \cdot \Delta G_{rxnj} = 0 \quad (4-1)$$



$$S_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{1}{n + 1} \quad (4-3)$$

A equação 4-3 ilustra a relação que há entre conversão e a seletividade para as reações acopladas. O primeiro acoplamento representa o uso do  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidantes (reações 18 e 30) e está mostrado na Figura 4-6. O segundo acoplamento representa o uso do  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  como oxidantes (reações 2 e 7), conforme reportado por JOCZ (2019) está indicado pelo conjunto de curvas pontilhadas na Figura 4-6.

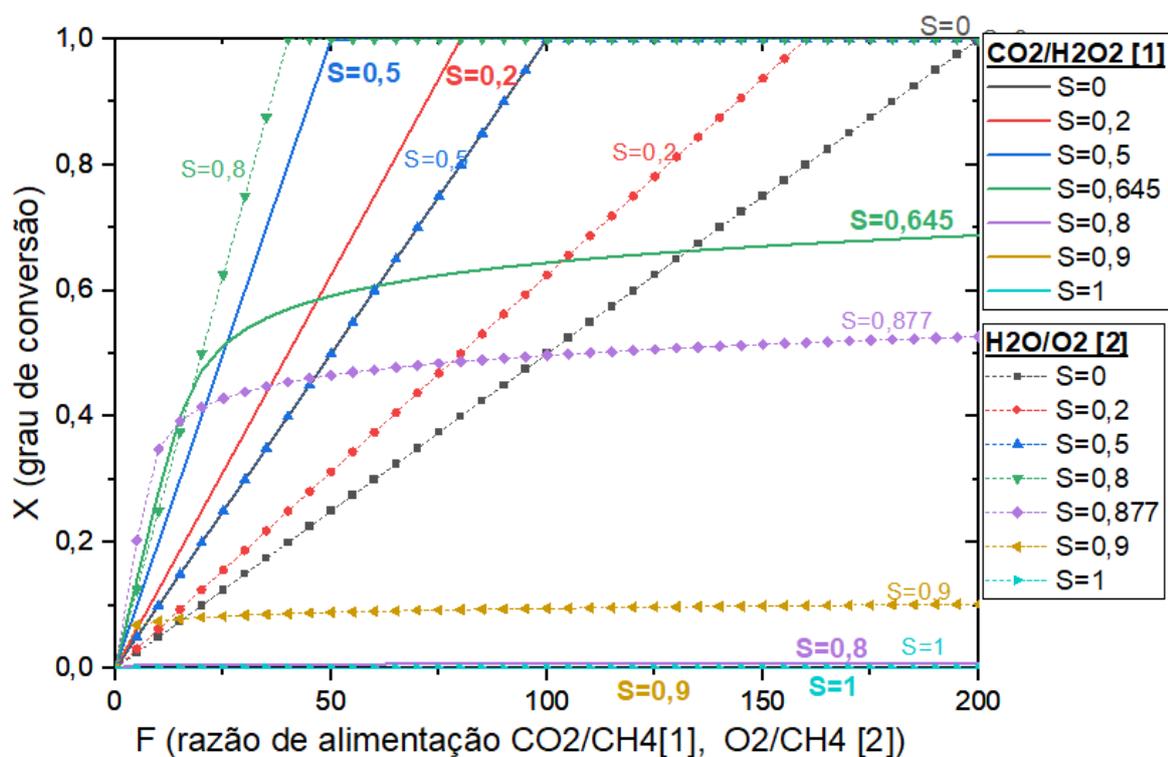


Desse modo, para o primeiro acoplamento pode-se analisar o limite termodinâmico para conversão de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CH}_3\text{OH}$  variando a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a seletividade em metanol para a reação (30) em valores variando de  $S = 0$  a  $S = 1$ . Além disso, é possível fazer uma comparação com o segundo acoplamento (equação 4-4 para  $n = 0,14$ ) em que se varia a concentração de  $\text{H}_2\text{O}$  e a seletividade em metanol para a reação (2) em valores variando de  $S = 0$  a  $S = 1$ .

A Figura 4-6 mostra que o acoplamento de reações do  $\text{CO}_2$  com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  apresentou grau de conversão maior para seletividade menor do que 0,645 em valores fixos da razão de alimentação. Já para valores altos de seletividade acima de 0,645 o segundo acoplamento de reações do  $\text{H}_2\text{O}$  com o  $\text{O}_2$  apresentou resultados de grau de conversão que foram maiores em

relação ao primeiro acoplamento. Ambos os acoplamentos apresentam dois regimes, o regime linear onde os oxidantes que foram adicionados  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_2$  são os reagentes limitantes e o regime assintótico onde estes oxidantes passam a estar em excesso. Na prática a adição de oxidantes fortes como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o  $\text{O}_2$  deve ser minimizada para se manter uma alta seletividade do  $\text{CH}_3\text{OH}$  em ambos os acoplamentos em relação ao  $\text{CO}$  e ao  $\text{CO}_2$  respectivamente, a menos que o reator possua um sistema avançado de remoção de metanol. Desse modo, recomenda-se que as reações acopladas operem no regime linear (JOCZ; MEDFORD; SIEVERS, 2019).

**Figura 4-6: Limite termodinâmico para a conversão de  $\text{CH}_4$  para um acoplamento seletivo do  $\text{CH}_4$  com  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ [1] e  $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ [2]**



Fonte: Acervo pessoal

Os resultados do estudo termodinâmico conduzido neste trabalho indicam importantes limitações na conversão direta do metano à metanol em baixas temperaturas, devido a preferência pela formação de compostos termodinamicamente mais estáveis. A análise efetuada expande a conduzida anteriormente por Jocz *et al.* (2019) ao avaliar o efeito do aumento da pressão e pela avaliação do  $\text{CO}_2$  como agente oxidante. Abaixo de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , as conversões são inferiores a 60% com o uso do  $\text{O}_2$  como oxidante, e abaixo de 30% com o uso do  $\text{CO}_2$  como oxidante. Em ambos os oxidantes, o aumento da pressão não favorece a

conversão do metano. O rendimento do metanol, embora baixo em baixas temperaturas, é favorecido com o aumento da pressão, indicando que o projeto de catalisadores que possam operar em pressões maiores pode favorecer a produção do metanol. Além disso, a termodinâmica de ambos os sistemas estudados nas faixas de temperatura e pressão corroboram o emprego do processo cíclico por oferecer a possibilidade de prender o intermediário da reação ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) na superfície do material ativo evitando a continuidade do processo de oxidação para os produtos mais estáveis.

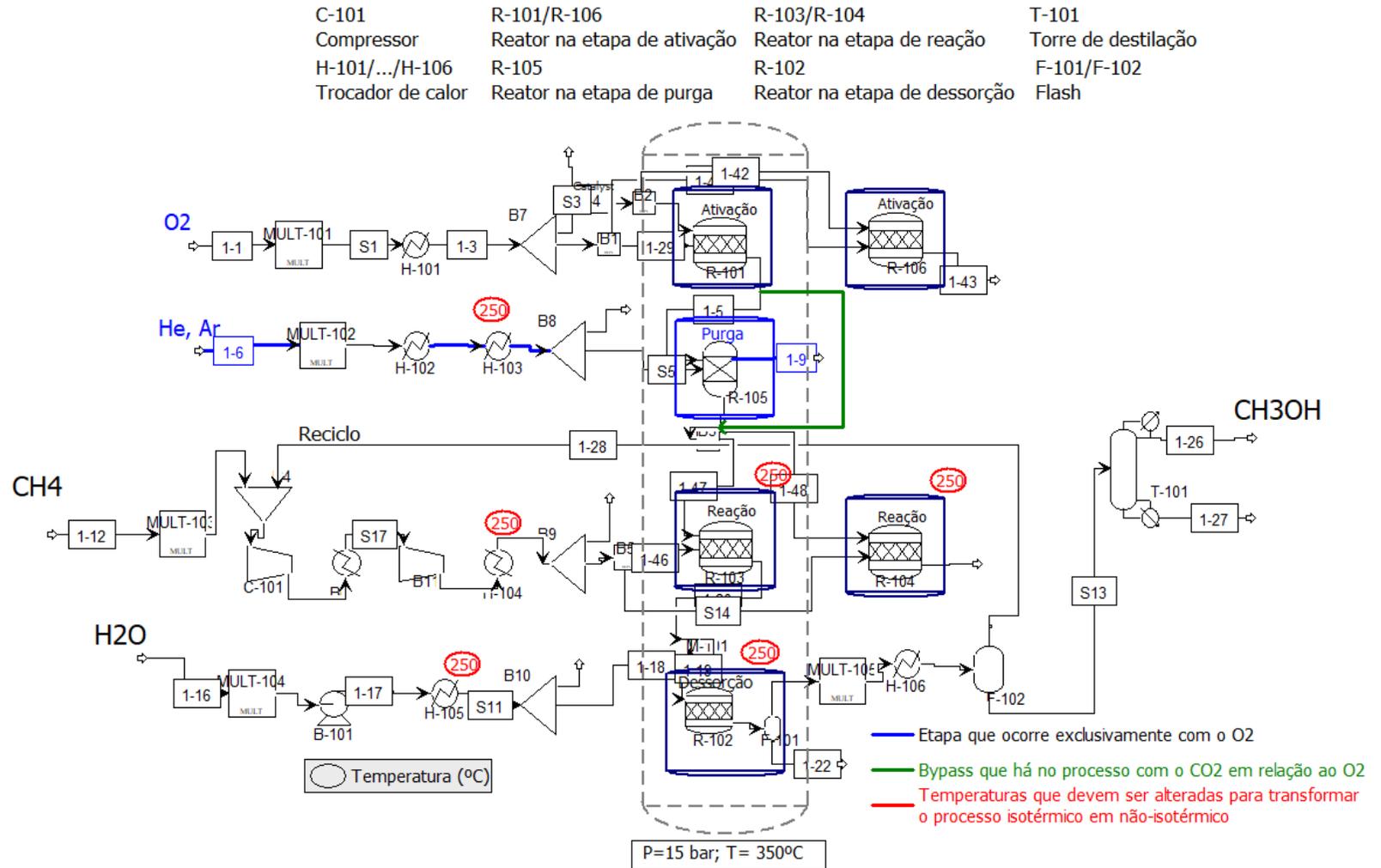
#### **4.2 Análise do processo de produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o $\text{O}_2$ ou o $\text{CO}_2$ como oxidante**

Os processos de produção do metanol por oxidação parcial são cíclicos, podendo ocorrer de modo isotérmico ou não isotérmico. A diferença entre esses dois modos de operação está na temperatura utilizada e no processo não isotérmico a temperatura na etapa de ativação é a mais alta em relação as outras etapas (ÁLVAREZ; MARÍN; ORDÓÑEZ, 2020; NEWTON et al., 2020).

A Figura 4-7 ilustra a diferença entre os dois modos de operação. No processo isotérmico as temperaturas no reator em todas as etapas permanecem a  $350^\circ\text{C}$  e no processo não-isotérmico a temperatura na etapa de ativação permanece a  $350^\circ\text{C}$  e nas etapas restantes diminui para  $250^\circ\text{C}$ . Além disso, ao se utilizar o  $\text{O}_2$  como agente oxidante é necessário que se faça uma purga com gás hélio para remover o seu excesso após a etapa de ativação.



Figura 4-7: Processo resumido isotérmico e não-isotérmico utilizando o O<sub>2</sub> ou o CO<sub>2</sub>.



Fonte: Acervo pessoal

Analisando o escalonamento do processo cíclico mostrado na seção 3.2 é possível concluir quantas etapas para representação do processo no software Aspen Plus V11© do regime estacionário. No regime permanente, com o processo que utiliza o O<sub>2</sub> ocorrem simultaneamente duas etapas de ativação, uma etapa de purga, duas etapas de reação e uma etapa de dessorção entre os seis reatores. Já no processo que utiliza o CO<sub>2</sub> ocorrem simultaneamente duas etapas de ativação, duas etapas de reação e uma etapa de dessorção entre os cinco reatores.

A produção total adotada foi de 1500 t/dia de metanol uma média com base em (NGUYEN; ZONDERVAN, 2019). Dividindo essa produção entre os 6 reatores no processo que utiliza o O<sub>2</sub> e os 5 reatores no processo que utiliza o CO<sub>2</sub> resultou em uma produção de metanol por ciclo de 10,42 toneladas para o processo com o O<sub>2</sub> e de 8,68 toneladas para o processo com o CO<sub>2</sub>.

Em seguida foi feito uma estimativa preliminar da massa de catalisador necessária para essa produção. Desse modo, considerando o número de mols de metanol obtido em um ciclo e o rendimento catalítico de  $75 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}}}$  (NEWTON et al., 2020) foi possível obter a massa total do catalisador suportado e a massa total do catalisador considerando uma impregnação de 5,6% de óxido de cobre (MIZUNO; BUENO, 2020).

$$n = \frac{m}{M} \Rightarrow n_{\text{metanol}} = \frac{10,42 \cdot 10^6}{32,04} = 3,25 \cdot 10^5 \text{ mol}$$

$$Y_{\text{catalítico}} = 75 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}}} = 0,75 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{cat}}}$$

$$Y_{\text{catalítico}} = \frac{n_{\text{metanol}}}{m_{\text{catalisador}}} \Rightarrow m_{\text{catalisador}} = \frac{n_{\text{metanol}}}{Y_{\text{catalítico}}}$$

$$m_{\text{cat.sup.}} = \frac{n_{\text{metanol}}}{Y_{\text{catalítico}}} = \frac{3,25 \cdot 10^5}{0,75 \cdot 10^{-4}} = 4,33 \cdot 10^9 \text{ g}_{\text{cat}} = 4,33 \cdot 10^3 \text{ toneladas}$$

$$m_{\text{CuO}} = 4,33 \cdot 10^3 \cdot 0,056 \text{ toneladas} = 242,48 \text{ toneladas}$$

Logo, a massa de óxido de cobre necessária é de 242,48 toneladas por reator.

#### 4.2.1 Produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o O<sub>2</sub>

No processo isotérmico, para a produção de 1.500 ton/dia de metanol e com um rendimento catalítico de 360,00 μmol de metanol/g de catalisador foi necessária uma alimentação de 1523,78 ton/dia de O<sub>2</sub> estando em até 10% em excesso. O leito catalítico de

do reator deve conter 45,1 toneladas de catalisador e a alimentação de metano foi de 137,936 ton/dia.

Os resultados iniciais da simulação indicam a energia que deve ser fornecida ou removida de modo a manter a temperatura dos reatores constantes (Tabelas 4-2). Em relação a torre de destilação T-101, foram selecionados 16 estágios, para a recuperação do metanol como componente leve o valor foi de 0,96 e para o componente pesado nesse caso a água a recuperação foi de 0,01 de modo a obter o metanol com fração molar de 0,998.

**Tabela 4-2: Calor Líquido envolvido no processo isotérmico**

<b>Descrição</b>	<b>Calor</b>	<b>Unidade</b>
Reator em ativação R-101/ R-106	-2,46E+06	cal/s
Reator em purga R-105	-0,073	cal/s
Reator em reação R-103/R-104	136337	cal/s
Reator em dessorção R-103	217011	cal/s

**Fonte: Acervo pessoal**

#### **4.2.2 Produção do metanol pela oxidação parcial do metano utilizando o CO<sub>2</sub>**

No processo isotérmico, para a produção de 1.500 ton/dia de metanol e com um rendimento catalítico de 360,00  $\mu\text{mol}$  de metanol/g de catalisador foi necessária uma alimentação de 372,58 ton/dia de CO<sub>2</sub>. O leito catalítico do reator deve conter 45,1 toneladas de catalisador por reator, a massa é total é a mesma em relação a utilizada na produção do metanol com o O<sub>2</sub> devido ao rendimento ter sido igual mas devido ao tempo de ciclo que nesse caso é 50 minutos a quantidade de reatores para se obter a mesma produção foi menor. A alimentação de metano foi de 137,936 ton/dia.

Os resultados iniciais da simulação indicam a energia que deve ser fornecida ou removida de modo a manter a temperatura dos reatores constantes (Tabelas 4-3). A principal diferença é que neste sistema a ativação é endotérmica e a utilidade utilizada para o aquecimento do reator foi o vapor de água a alta pressão, diferente do sistema que utiliza O<sub>2</sub> no qual a ativação foi exotérmica e a utilidade foi a água de resfriamento.

Em relação a torre de destilação T-101, também foram selecionados 16 estágios, para a recuperação do metanol como componente leve o valor foi de 0,96 e para o componente

pesado nesse caso a água a recuperação foi de 0,01 de modo a obter o metanol com fração molar de 0,998.

**Tabela 4-3: Calor Líquido envolvido no processo isotérmico**

<b>Descrição</b>	<b>Calor</b>	<b>Unidade</b>
Reator em ativação R-101/ R-105	3,36E+06	cal/s
Reator em reação R-102/R-104	2,55 E-09	cal/s
Reator em dessorção R-103	122637	cal/s

**Fonte: Acervo pessoal**

### 4.3 Análise econômica

#### 4.3.1 Estimativa de ordem de grandeza

A partir dos cálculos realizados (indicados na seção 3.3) para a avaliação econômica preliminar obteve-se para o processo de para o metano um custo com o gás natural de US\$84,98 (Tabela 4-4) por tonelada de metanol sendo produzido com o valor do preço do metano em dólar por tonelada de metano obtido na literatura (MARKETS INSIDER, 2022).

**Tabela 4-4: Custo do gás natural usando o metanol como base**

<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Preço do metano	166,94	US\$/(ton de metano)
Rendimento global em metano	90%	% molar
Custo do gás natural	84.94	US\$/(ton metanol)

**Fonte: Acervo pessoal**

O custo do material ativo, ou seja o catalisador, foi de US\$30 por kg de catalisador (LANGE et al., 2019) (Tabela 4-5), já o custo relativo ao seu consumo foi de US\$1578,28 por tonelada de metanol produzido para o processo que utiliza o O<sub>2</sub> e de US\$1233,03 por tonelada de metanol produzido para o processo que utiliza o O<sub>2</sub>. O custo de capital foi de US\$236,74 por tonelada de metanol produzido para o processo que utiliza o O<sub>2</sub> e de US\$184,96 por tonelada de metanol produzido para o processo que utiliza o CO<sub>2</sub>.

**Tabela 4-5: Custo do material ativo**

<b>Descrição</b>	<b>Valor (O<sub>2</sub>)</b>	<b>Valor (CO<sub>2</sub>)</b>	<b>Unidade</b>
Rendimento do metanol	75	80	μmol CH <sub>3</sub> OH/g zeólita

Produtividade	0,0024	0,0026	kg CH <sub>3</sub> OH/(kg zeólita.ciclo)
Tempo do ciclo	60	50	min/ciclo
Frequência do ciclo	24	28,8	ciclos/dia
Dias de operação	330	330	Dias
Tempo de vida	7920	9504	ciclos
Produtividade global	0,019	0,024	ton metanol/kg zeólita
Custo do material ativo	30	30	US\$/kg
Custo do consumo de material	1578,28	1233,03	US\$/t metanol
Custo de capital	236,74	184,96	US\$/t metanol

**Fonte: Acervo pessoal**

Para estimar o CAPEX foi necessário realizar o cálculo em blocos referente aos principais equipamentos utilizados para se obter a transferência de calor total envolvida no processo (Tabela 4-6 e Tabela 4-7). Para primeira etapa o calor específico da reação obtido nas condições de temperatura e pressão estabelecidas foi de 4,88 kJ por grama de metanol.

**Tabela 4-6: CAPEX do processo de oxidação com o O<sub>2</sub>**

Descrição	Valor	Unidade	Equipamento
Calor da reação	-3,95	kJ/g metanol	Reator
Rendimento	0,001	g metanol/g zeólita	
Densidade do leito	0,50	t/m <sup>3</sup>	
Taxa de produção no reator	0,5	t/m <sup>3</sup> /h	
Massa molar do CO <sub>2</sub> (g/mol)	28,00	g/mol	
Ar necessário para oxidar o cobre	22,00	g CO <sub>2</sub> /g metanol	
Cp of CO <sub>2</sub>	1	J/g/K	Trocador de calor
Volume molar do gás	28,00	L/mol	
ΔT	50	°C ou K (ΔT=T-T <sub>0</sub> )	
Oxidação da zeólita	3,3	kJ/g methanol (dQ=m.c.dT)	
Fluxo de CO <sub>2</sub>	0,02	g CO <sub>2</sub> /g zeólita	
Fluxo de CO <sub>2</sub>	0,05	l CO <sub>2</sub> /ml vaso	
Pressão da saída	15,00	bar	
Massa molar do O <sub>2</sub>	28,00	g/mol	Compressor
Alimentação	20,00	g metano/kg zeólita	
Calor de compressão isentrópica	180,00	J/g metano comprimido	
Calor requerido	2,40	kJ/g metanol	
Alimentação requerida	5,60	g água/g metanol	
Calor para água	2,20	kJ/g água	Destilação
Calor para o metanol	12,32	kJ/g metanol	
Temperatura de entrada	65,00	°C	
Temperatura de saída	100,00	°C	
Diferença de temperatura	35,00	°C	
Resistencia a destilação	0,03	1/°C	
Taxa de calor de destilação	1,10	kJ.°C/g	
Calor requerido	0,031	kJ/g metanol	

<b>Calor global</b>	<b>14,10</b>	<b>kJ/g metanol</b>
---------------------	--------------	---------------------

**Fonte: Acervo pessoal**

**Tabela 4-7: CAPEX do processo de oxidação com o CO<sub>2</sub>**

<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>	<b>Equipamento</b>
Calor da reação	4,88	kJ/g metanol	} Reator
Rendimento	0,0026	g metanol/g zeólita	
Densidade do leito	0,50	t/m <sup>3</sup>	
Taxa de produção no reator	1,5360	kg/m <sup>3</sup> /h	
Massa molar do CO <sub>2</sub> (g/mol)	44,00	g/mol	
CO <sub>2</sub> necessário para oxidar o cobre	6,875	g CO <sub>2</sub> /g metanol	
Cp of CO <sub>2</sub>	0,568	J/g/K	} Trocador de calor
Volume molar do gás	24,00	L/mol	
$\Delta T$	50	°C ou K ( $\Delta T=T-T_0$ )	
Oxidação da zeólita	0,19525	kJ/g methanol (dQ=m.c.dT)	
Fluxo de CO <sub>2</sub>	0,08	g CO <sub>2</sub> /g zeólita	
Fluxo de CO <sub>2</sub>	0,29	l CO <sub>2</sub> /ml vaso	
Pressão da saída	15,00	bar	} Compressor
Massa molar do O <sub>2</sub>	16,00	g/mol	
Alimentação	20,00	g metano/kg zeólita	
Calor de compressão isentrópica	180,00	J/g metano comprimido	
Calor requerido	1,80	kJ/g metanol	
Alimentação requerida	5,60	g água/g metanol	} Destilação
Calor para água	2,20	kJ/g água	
Calor para o metanol	12,32	kJ/g metanol	
Temperatura de entrada	65,00	°C	
Temperatura de saída	100,00	°C	
Diferença de temperatura	35,00	°C	
Resistencia a destilação	0,03	1/°C	
Taxa de calor de destilação	1,10	kJ.°C/g	
Calor requerido	0,031	kJ/g metanol	
<b>Calor global</b>	<b>19,23</b>	<b>kJ/g metanol</b>	

**Fonte: Acervo pessoal**

A transferência de calor para o trocador de calor foi de 0,19 kJ por grama de metanol, para a etapa de compressão foi de 1,8 kJ por grama de metanol e para a destilação foi de 0,03 kJ por grama de metanol, rendendo uma transferência global de calor de 19,23 kJ por grama de metanol. Nesse processo a etapa mais onerosa foi a que envolve os trocadores de calor. Além disso na análise preliminar o valor necessário para se realizar o processo com o CO<sub>2</sub> foi maior em relação ao O<sub>2</sub>. Adotando uma escala de produção de 1500 toneladas por dia, o resultado para o CAPEX para o processo isotérmico com o CO<sub>2</sub> foi de US\$205,45 por tonelada de metanol produzido (Tabela 4-8).

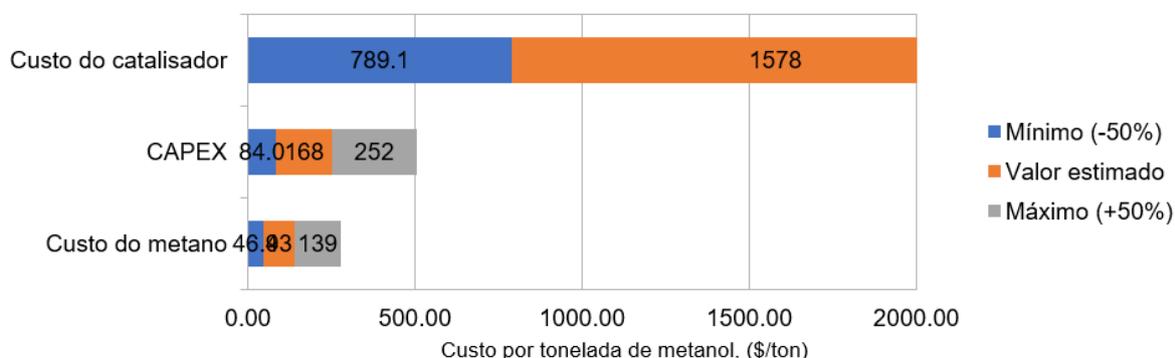
**Tabela 4-8: Estudo de caso**

Descrição	Valor com o O <sub>2</sub>	Valor com o CO <sub>2</sub>	Unidade
Escala	1500	1500	ton/dia
Escala	540	540	kton/ano
Transferência global de calor	267,07	364,23	MW
ISBL	75,57	92,45	US\$M
Taxa de capital	0,2	0,2	por ano
Custo	27,99	34,24	US\$/ton
NTA+Contingência	55,98	68,48	US\$/ton
Fator OSBL	3	3	Fator
CAPEX	167,93	205,45	US\$/ton <sub>metanol</sub>

**Fonte: Acervo pessoal**

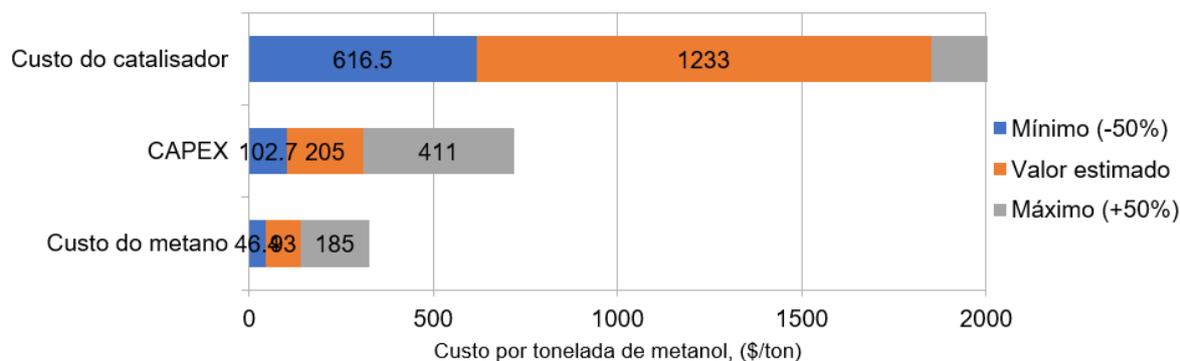
A Figura 4-8 resume os principais custos estimados de material catalítico, reagente e CAPEX, junto aos seus valores máximos (High) e mínimos (Low) aceitáveis dentro da precisão do método para o processo utilizando o O<sub>2</sub> e a Figura 4-9 para o processo utilizando o CO<sub>2</sub>. A principal diferença ocorre nos custos de capital CAPEX devido a produção ser a mesma os custos operacionais foram bem próximos, no caso do O<sub>2</sub> o valor do CAPEX foi 96,89% maior, essa diferença ocorreu devido a diferença na carga térmica total necessária que foi maior com o CO<sub>2</sub> devido sua maior entalpia de reação.

**Figura 4-8: Custos envolvidos na oxidação do metanol a metanol por chemical looping utilizando o O<sub>2</sub>**



**Fonte: Acervo pessoal**

**Figura 4-9: Custos envolvidos na oxidação do metanol a metanol por chemical looping utilizando o CO<sub>2</sub>**



**Fonte: Acervo pessoal**

### 4.3.2 Estimativa de estudo

A análise econômica foi realizada pela ferramenta APEA do software Aspen Plus V11© para o processo isotérmico utilizando o O<sub>2</sub> como oxidante e para o processo isotérmico utilizando o CO<sub>2</sub> como oxidante. Após o mapeamento e dimensionamento dos equipamentos, foram obtidos os custos dos equipamentos com instalação conforme a Tabela 4-9.

**Tabela 4-9: Custo dos equipamentos para o processo isotérmico de oxidação parcial do metano a metanol com O<sub>2</sub> ou com CO<sub>2</sub>**

Equipamento	Custo com instalação (O <sub>2</sub> )	Custo com instalação (CO <sub>2</sub> )
R-101	US\$244.400,00	US\$243.200,00
R-102	US\$244.400,00	US\$243.200,00
R-103	US\$244.400,00	US\$243.200,00
R-104	US\$244.400,00	US\$243.200,00
R-105	US\$244.400,00	US\$243.200,00
R-106	US\$244.400,00	-
H-101	US\$1.425.900,00	US\$692.700,00
H-102	US\$79.200,00	-
H-103	US\$83.300,00	-
H-104	US\$2.195.100,00	US\$280.900,00
H-105	US\$686.800,00	US\$611.500,00

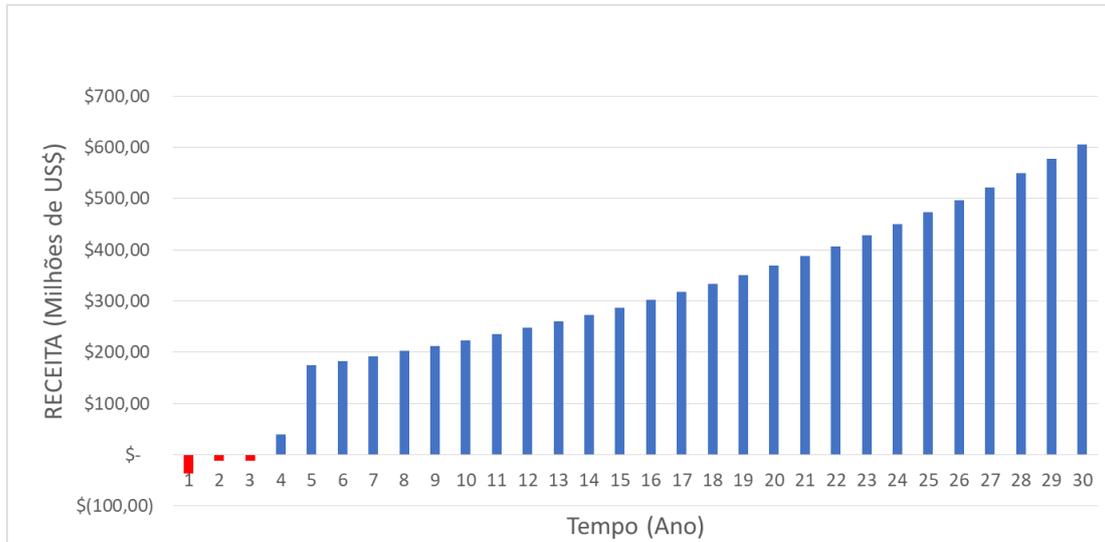
H-106	US\$3.423.200,00	US\$2.309.200,00
T-101	US\$373.300,00	US\$336.900,00
C-101	US\$2.445.800,00	US\$2.490.800,00
C-102	US\$6.445.800,00	US\$6.510.800,00
F-101	US\$143.500,00	US\$143.500,00
F-102	US\$188.600,00	US\$188.600,00

**Fonte: Acervo pessoal**

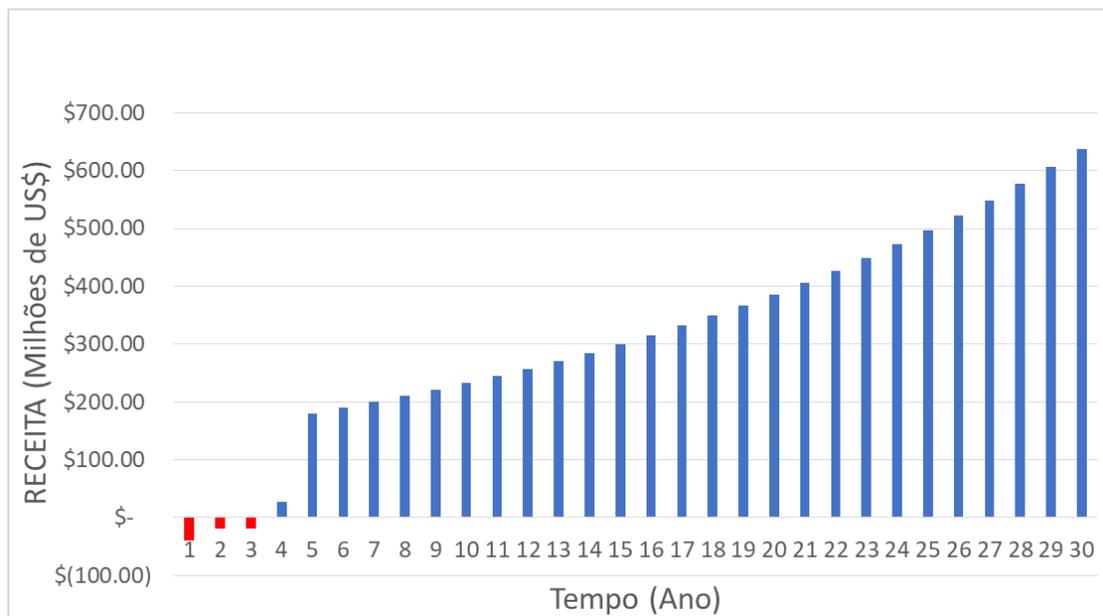
Desse modo, o maior custo vem do trocador de calor que é do tipo fornalha e do conjunto de seis reatores para o processo isotérmico com O<sub>2</sub> e do conjunto de cinco reatores para o processo isotérmico com o CO<sub>2</sub>, isso era esperado devido a maior complexidade desses equipamentos. A simulação inicial considerando o grau de conversão de 25% do metano a metanol e de 10% para as reações secundárias levou a uma inviabilidade econômica o qual pode ser visto pelos custos operacionais de US\$ 1.262.110.000,00 frente a receita de US\$ 65.922.800,00. Isso ocorre devido ao rendimento catalítico e ao grau de conversão que ainda precisam ser melhorados para se ter uma produção de metanol menos custosa e rentável.

Portanto, foi realizado a análise considerando o grau de conversão de 70% para o produto desejado e o rendimento de  $360 \mu\text{mol}_{\text{metanol}}/\text{g}_{\text{catalisador}}$  que pela APEA o processo se mostrou viável. A partir da metodologia adotada para a avaliação econômica foi possível obter o fluxo de caixa indicado na Figura 4-10 para o processo que utiliza o O<sub>2</sub> e na Figura 4-11 para o processo que utiliza o CO<sub>2</sub>. O fluxo de caixa mostra a receita em função do tempo por ano até se completar a vida útil do processo de 30 anos, os três primeiros anos geraram uma receita negativa devido ao tempo de start-up da planta.

**Figura 4-10: Fluxo de caixa para a planta de produção de metanol por oxidação parcial com O<sub>2</sub>**



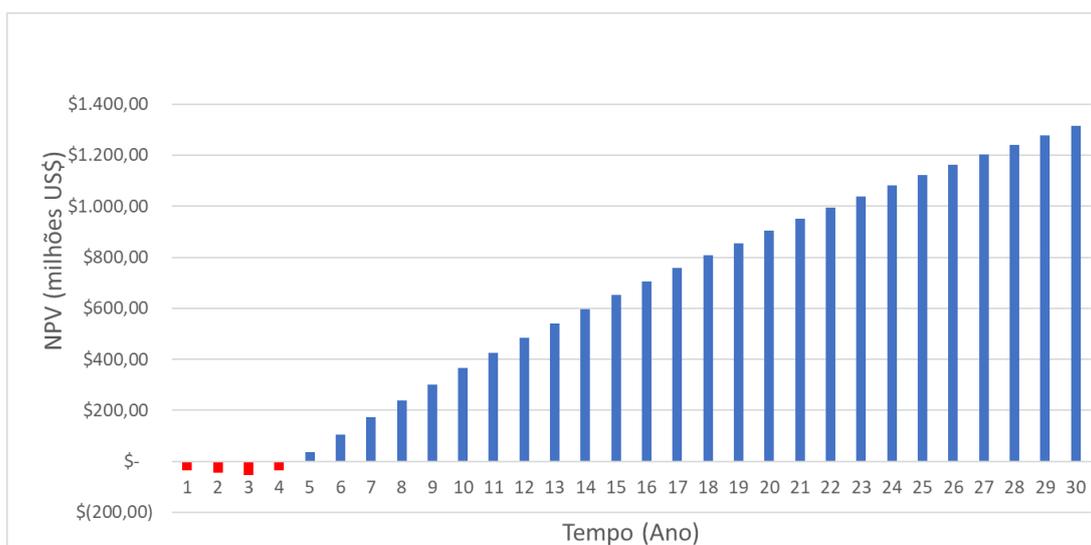
**Figura 4-11: Fluxo de caixa para a planta de produção de metanol por oxidação parcial com CO<sub>2</sub>**



**Fonte: Acervo pessoal**

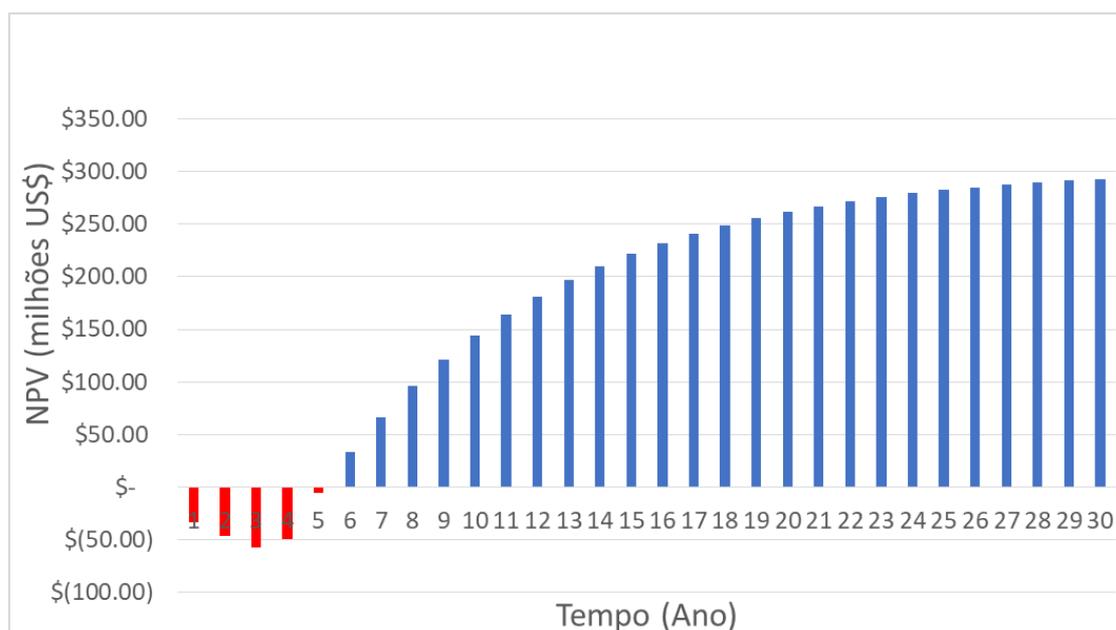
Além disso, é importante se avaliar os ganhos em termos do valor presente, para isso a taxa de juros foi adotada como sendo a padrão de 10% ao ano resultando na Figura 4-12 para o processo que utiliza o O<sub>2</sub> e na Figura 4-13 para o processo que utiliza o CO<sub>2</sub>. Além disso, o payback no processo isotérmico com o O<sub>2</sub> foi de 5 anos e para o processo isotérmico que utiliza o CO<sub>2</sub> foi de 6 anos, considerando o início após a construção da planta.

**Figura 4-12: Valor presente líquido para taxa de juros de 20% a.a.**



**Fonte: Acervo pessoal**

**Figura 4-13: Valor presente líquido para taxa de juros de 20% a.a.**



**Fonte: Acervo pessoal**

Além disso, a planta simulada apresentou um CAPEX total de US\$27.125.300,00 para o processo que utiliza o O<sub>2</sub> e um CAPEX total de US\$ 32.119.486,15 para o processo que utiliza o CO<sub>2</sub> levando-se em consideração os valores dos equipamentos (Tabela 4-9) e das tubulações utilizadas. Considerando os cálculos adotados por LANGE et al., (2019) a partir do CAPEX do limite de bateria interno (ISBL) levando em conta a taxa de capital de

0,25/ano, o fator de multiplicação 2 para contingência e o fator de multiplicação 3 para o limite de bateria externo (OSBL) o CAPEX da estimativa em estudo para o processo isotérmico que utiliza o O<sub>2</sub> resultou em US\$90,42/(ton de metanol) (Apêndice B) e para o CO<sub>2</sub> resultou em US\$107,065/(ton de metanol) (Apêndice B) estando dentro da faixa de valores estimados pela ordem de grandeza com base em LANGE (2019).

Em relação as utilidades do processo, as que foram utilizadas estão descritas na Tabela 4-10 junto ao custo por hora. Este custo das utilidades resultou em US\$3.545.740,00 por ano no processo isotérmico com O<sub>2</sub> e em US\$14.260.059,21 no processo isotérmico com CO<sub>2</sub>.

**Tabela 4-10: Custo das utilidades**

<b>Utilidade</b>	<b>Taxa</b>	<b>Custo por hora (US\$/h)</b>
Eletricidade	53.821 kW	4,17113
Fired Heater 1000 (Fornalha)	2,01149E+07 kJ/h	85,4881
Vapor de alta pressão (caldeira)	2,01062E+07 kJ/h	50,2654
Combustível	9,86808 MW	264,563

**Fonte: Acervo pessoal**

Somando o gasto com utilidades aos demais custos requeridos para operação da planta e estimados pelo APEA (Aspen Process Economic Analyzer), como gasto com funcionários, compra de matéria prima, taxas e custos gerais de operação, obtém-se o custo operacional (Operational Expenditure ou OPEX) de US\$5.175.120,00 por ano para o processo isotérmico com O<sub>2</sub> e de US\$17.584.083,95 por ano para o processo isotérmico com CO<sub>2</sub>. Essa diferença ocorre principalmente pela energia requerida no processo isotérmico com o CO<sub>2</sub> para manter as temperaturas dos reatores constantes fornecendo energia quando as reações endotérmicas ocorrem, como etapa de ativação.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados da análise termodinâmica deste trabalho mostraram ser adequado operar na faixa de temperatura entre 300 e 450°C e pressão de 15bar. Isso ocorre devido aos indicadores de grau de conversão, seletividade e rendimento terem tido valores intermediários em relação a faixa operacional analisada da temperatura de até 600°C e pressão de até 30 bar. Operar numa temperatura abaixo deste valor resulta em rendimentos desprezíveis e pressões acima de 15 bar em custos operacionais altos.

Além disso, os resultados deste trabalho indicam que as conversões e rendimentos encontrados experimentalmente para o processo de produção do metanol a partir do metano pela oxidação parcial ainda não alcançam uma viabilidade econômica. Para isso, é necessário que o catalisador a ser utilizado no reator alcance valores razoáveis de grau de conversão e seletividade em metanol, conforme indicado no estudo de caso. Os trabalhos recentes apontam a melhora em relação a estes parâmetros e ao rendimento catalítico (NEWTON et al., 2020).

No processo isotérmico de oxidação parcial do metano a metanol utilizando o O<sub>2</sub> o CAPEX foi de US\$27.125.300,00 e para o processo utilizando o CO<sub>2</sub> o CAPEX foi de US\$ 32.119.486,15 e o OPEX foi de US\$5.175.120,00 por ano para o processo isotérmico com O<sub>2</sub> e de US\$17.584.083,95 por ano para o processo isotérmico com CO<sub>2</sub>. Essa diferença ocorreu principalmente pela energia requerida no processo isotérmico com o CO<sub>2</sub> para manter as temperaturas dos reatores constantes fornecendo energia quando as reações endotérmicas ocorrem, como durante a ativação.

Além disso, o payback no processo isotérmico com o O<sub>2</sub> foi de 5 anos e para o processo isotérmico que utiliza o CO<sub>2</sub> foi de 6 anos, considerando o início após a construção da planta. Ressalta-se que estas estimativas estão no nível de estimativa de estudo em que se espera uma precisão de -30% a +50% em valores publicados na literatura por LANGE et al., (2019).

Como sugestão para a continuidade dos estudos iniciados com este trabalho sugere-se:

- Avaliar a influência do modo de operação (isotérmico, não-isotérmico) na viabilidade econômica do processo;
- Realizar a análise retro-econômica e estudos de sensibilidade paramétrica;
- Realizar a análise ambiental comparativa dos impactos ambientais e relacionados a saúde envolvidos na oxidação do metano a metanol, utilizando os dois oxidantes (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) nos modos de operação isotérmico e não-isotérmico;

- Realizar estudo de integração energética considerando a instalação de uma caldeira para geração de vapor e a recuperação do calor perdido nos trocadores de calor com alimentação a altas temperaturas.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Technologies for large-scale gas conversion. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1–2, p. 379–387, 2001.
- ALARIFI, A. et al. Multiobjective Optimization of Methanol Synthesis Loop from Synthesis Gas via a Multibed Adiabatic Reactor with Additional Interstage CO<sub>2</sub> Quenching. *Energy and Fuels*, v. 29, n. 2, p. 530–537, 19 fev. 2015.
- ALVARADO, M. The changing face of the global methanol market. *IHS Chemical Week*, n. March, p. 10–11, 2016.
- ÁLVAREZ, M.; MARÍN, P.; ORDÓÑEZ, S. Direct oxidation of methane to methanol over Cu-zeolites at mild conditions. *Molecular Catalysis*, v. 487, n. December 2019, p. 110886, 2020.
- ARUTYUNOV, V. *Direct Methane to Methanol: Historical and Kinetics Aspects*. 2018.
- BOZBAG, S. E. et al. Methane to methanol over copper mordenite: Yield improvement through multiple cycles and different synthesis techniques. *Catalysis Science and Technology*, v. 6, n. 13, p. 5011–5022, 2016.
- BUENO, J. M. C. et al. Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT. [s.l: s.n.].
- CUTLER, J. et al. ‘Zero Routine Flaring by 2030’: a new global industry standard. *The APPEA Journal*, v. 58, n. 2, p. 533–537, 28 maio 2018.
- DA SILVA, M. J. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Processing Technology*, v. 145, p. 42–61, 2016.
- DE KLERK, A. Engineering evaluation of direct methane to methanol conversion. *Energy Science and Engineering*, v. 3, n. 1, p. 60–70, 2015.
- DINH, K. T. et al. Viewpoint on the Partial Oxidation of Methane to Methanol Using Cu- and Fe-Exchanged Zeolites. v. 18, p. 36, 2019.
- EIA. *Annual Energy Outlook 2013 with projections to 2040*. U.S.: [s.n.].
- EIA. Natural gas prices in 2019 were the lowest in the past three years - Today in Energy - U.S. Energy Information Administration (EIA). Disponível em: <<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=42455>>. Acesso em: 12 fev. 2022.
- EIA. Use of natural gas - U.S. Energy Information Administration (EIA). Disponível em: <<https://www.eia.gov/energyexplained/natural-gas/use-of-natural-gas.php>>. Acesso em: 15 set. 2021.
- EPE. *Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol*. p. 16, 2019.
- ETIM, U. J.; ZHANG, C.; ZHONG, Z. Impacts of the catalyst structures on CO<sub>2</sub> activation on catalyst surfaces. *Nanomaterials*, v. 11, n. 12, p. 1–40, 2021.

- FINCH, F. T. et al. Methane to methanol conversion. (OSTI.GOV, Ed.)United States: 1990
- FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. [s.l: s.n.].
- GESSER, H. D.; PRAKASH, C. B. Chemical Reviews The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation. v. 85, n. 4, 1985.
- HAVRAN, V.; DUDUKOVIĆ, M. P.; LO, C. S. Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 12, p. 7089–7100, 15 jun. 2011.
- HE, Y. et al. Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd-Au nanoparticles. Catalysis Today, v. 339, p. 48–53, 2020.
- HICKS, R. F. et al. Effect of catalyst structure on methane oxidation over palladium on alumina. Journal of Catalysis, v. 122, n. 2, p. 295–306, 1 abr. 1990.
- HOBSON, C. Renewable Methanol Report. 2018.
- HOLMEN, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals. Catalysis Today, v. 142, n. 1–2, p. 2–8, 2009.
- IEA. Key World Energy Statistics 2020 – Analysis - IEA. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2020>>. Acesso em: 15 set. 2021.
- IRENA. Innovation Outlook : Renewable Methanol, International Renewable Energy. 2021.
- JOCZ, J. N.; MEDFORD, A. J.; SIEVERS, C. Thermodynamic Limitations of the Catalyst Design Space for Methanol Production from Methane. ChemCatChem, v. 11, n. 1, p. 593–600, 2019.
- JUNIOR, A. D. O. L. SÍNTESE DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO : MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO NO SIMULADOR DWSIM. [s.l: s.n.].
- KAWI, S.; KATHIRASER, Y. CO<sub>2</sub> as an oxidant for high-temperature reactions. Frontiers in Energy Research, v. 3, n. MAR, p. 13, 2015.
- KHIRSARIYA, P.; MEWADA, R. K. Single step oxidation of methane to methanol - Towards better understanding. Procedia Engineering, v. 51, p. 409–415, 2013.
- LANGE, J. P. et al. Methane-to-Methanol via Chemical Looping: Economic Potential and Guidance for Future Research. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 58, p. 8674–8680, 2019.
- LATIMER, A. A. et al. Direct Methane to Methanol: The Selectivity-Conversion Limit and Design Strategies. ACS Catalysis, v. 8, n. 8, p. 6894–6907, 3 ago. 2018.
- LEVENSPIEL, O. Electrochemical reaction engineering. [s.l: s.n.]. v. 35
- LI, T. et al. Direct conversion of methane to methanol over nano-[Au/SiO<sub>2</sub>] in [Bmim]Cl ionic liquid. Applied Catalysis A: General, v. 398, n. 1–2, p. 150–154, 15 maio 2011.
- LIU, J. et al. Highly-Dispersed Zinc Species on Zeolites for the Continuous and Selective

Dehydrogenation of Ethane with CO<sub>2</sub> as a Soft Oxidant. *ACS Catalysis*, v. 11, n. 5, p. 2819–2830, 5 mar. 2021.

MARKETS INSIDER. Natural Gas PRICE Today | Natural Gas Spot Price Chart | Live Price of Natural Gas per Ounce | Markets Insider. Disponível em: <<https://markets.businessinsider.com/commodities/natural-gas-price>>. Acesso em: 12 fev. 2022.

MIZUNO, S. C. M.; BUENO, J. M. C. Understanding trends in step-wise methane to methanol conversion using Cu-exchanged zeolites. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos, 2020.

MMSA. Methanol Price. Disponível em: <<https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>>. Acesso em: 27 set. 2021.

MUKHERJEE, D.; PARK, S. E.; REDDY, B. M. CO<sub>2</sub> as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 16, p. 301–312, 1 dez. 2016.

NATIONAL MINERALS INFORMATION CENTER, U. Mineral Commodity Summaries 2020. v. 1, p. 76–78, 2020.

NEWTON, M. A. et al. Active sites and mechanisms in the direct conversion of methane to methanol using Cu in zeolitic hosts: A critical examination. *Chemical Society Reviews*, v. 49, n. 5, p. 1449–1486, 2020.

NGUYEN, T. B. H.; ZONDERVAN, E. Methanol production from captured CO<sub>2</sub> using hydrogenation and reforming technologies- environmental and economic evaluation. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, v. 34, n. May, p. 1–11, 2019.

NIST. National Institute of Standards and Technology | NIST. Disponível em: <<https://www.nist.gov/>>. Acesso em: 14 set. 2021.

OLAH GEORGE; PRAKASH SURYA. Conversion of carbon dioxide to methanol using bi-reforming of methane or natural gas, 19 jun. 2008.

OLIVOS-SUAREZ, A. I. et al. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 5, p. 2965–2981, 6 maio 2016.

ORNELAS DENIELLE. Modelagem, simulação e otimização operacional de unidades de síntese de metanol. 2007.

OTHMER, K. *Encyclopedia of Chemical Technology*. In: [s.l.] Wiley, 2001. p. 274–284.

PANNOV, G. I.; SOBOLEV, V. I.; KHARITONOV, A. S. The role of iron in N<sub>2</sub>O decomposition on ZSM-5 zeolite and reactivity of the surface oxygen formed. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 61, n. 1, p. 85–97, 15 jul. 1990.

PUBCHEM. Methanol. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol>>. Acesso em: 27 set. 2021.

QIAN, M. et al. The effect of hydrogen peroxide concentration on the partial oxidation of methane to methanol in an atmospheric dielectric barrier discharge. *AIP Advances*, v. 8, n.

12, 2018.

RAHMAN, S. T. et al. The Role of CO<sub>2</sub> as a Mild Oxidant in Oxidation and Dehydrogenation over Catalysts: A Review. *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 1075, v. 10, n. 9, p. 1075, 17 set. 2020.

REDDY, P. V. L.; KIM, K. H.; SONG, H. Emerging green chemical technologies for the conversion of CH<sub>4</sub> to value added products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 24, p. 578–585, 2013.

ROODE-GUTZMER, Q. I. Renewable Methanol Synthesis. Disponível em: <<https://sci-hub.mkksa.top/10.1002/cben.201900012>>. Acesso em: 30 set. 2021.

SAZINSKY, M. H.; LIPPARD, S. J. Methane monooxygenase: functionalizing methane at iron and copper. *Metal ions in life sciences*, v. 15, p. 205–256, 2015.

SCHOLARLYCOMMONS, S. et al. High-Purity Oxygen Production Using Mixed Ionic-Electronic High-Purity Oxygen Production Using Mixed Ionic-Electronic Conducting Sorbents Conducting Sorbents Part of the Biochemical and Biomolecular Engineering Commons “High-Purity Oxygen Production Using Mixed Ionic-Electronic Conducting Sorbents” (2016). Senior Design Reports (CBE). 2016.

SCHWARZ, H. *Chemistry with Methane : Concepts Rather than Recipes Angewandte*. p. 10096–10115, 2011.

SMITH MICHAEL; HARGROVES KARLSON; STASINOPOULOS CHERYL. *Water transformed: Sustainable water solutions for climate change adaptation*. 1. ed. Australia: [s.n.]. v. 1

SOBOLEV, V. I. et al. Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface. *Catalysis Today*, v. 24, n. 3, p. 251–252, 23 jun. 1995.

SOHRABI, M.; VAFAJOO, L. Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Catalytic Packed Bed Reactor : Kinetic Modeling and Experimental Study. *World Applied Sciences Journal*, v. 6, n. 3, p. 339–346, 2009.

STARLING, K. E. et al. Method for Improving Natural Gas Energy Density at Ambient Temperatures. *Energy and Fuels*, v. 9, n. 6, p. 1062–1064, 2002.

TOLLEFSON, J. “Flaring” wastes 3.5% of world’s natural gas. *Nature*, 11 jan. 2016.

WOODARD & CURRAN, INC. *Methods for Treating Wastewaters from Industry*. *Industrial Waste Treatment Handbook*, p. 149–334, 1 jan. 2006.

YAN, Y. et al. High H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Utilization Promotes Selective Oxidation of Methane to Methanol at Low Temperature. *Frontiers in Chemistry*, v. 8, p. 252, 7 abr. 2020.

YOO, J. S. *Direct Conversion of Methane to Methanol*.

ZAKARIA, Z.; KAMARUDIN, S. K. Direct conversion technologies of methane to methanol: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 65, n. January 2018, p. 250–261, 2016.

ZHANG, Q.; HE, D.; ZHU, Q. Recent Progress in Direct Partial Oxidation of Methane to Methanol. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 12, n. 2, p. 81–89, 2003.

ZUO, Z. et al. Low-Temperature Conversion of Methane to Methanol on CeO<sub>x</sub>/Cu<sub>2</sub>O Catalysts: Water Controlled Activation of the C-H Bond. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 42, p. 13810–13813, 2016.

APÊNDICE A – INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES  
RESULTADOS DOS BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA GERADOS  
NO ASPEN PLUS V11© PARA 70% DE CONVERSÃO DO METANO.

**Figura A.1: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o O<sub>2</sub>, parte I.**

	Units	1-1	1-3	1-4	1-5	1-6	1-8	1-9	1-10	1-12	1-14
From			H-101		R-101		H-102	R-105	R-105		H-104
To		MULT-101	B7	B2	R-105	MULT-102	H-103		B3	MULT-103	B9
Temperature	C	30	350	30	350	150	250	350	350	30	350
Pressure	bar	15	15	1	16	15	15	15	15	1	15
Molar Enthalpy	cal/mol	35.06111	2384.558	-40261.7	-26953.7	620.5814	1117.046	2384.292	-33843.2	-17756.1	-14356.8
Enthalpy Flow	cal/sec	2921.759	1192279	-3460124	-5720771	8.619185	93.0872	96270.11	-5817018	-1602979	-7776601
Mole Flows	kmol/hr	300	1800	309.387	764.0805	0.05	0.3	145.3565	618.7739	325	1950
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	9599.64	57597.84	44270.62	53870.26	1.098765	6.59259	4650.733	49220.62	5213.897	31283.38
CH4	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	5213.897	31283.38
O2	kg/hr	9599.64	57597.84	0	4649.634	0	0	4649.634	0	0	0
CH3OH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CUO	kg/hr	0	0	0	49220.62	0	0	0	49220.62	0	0
CU2O	kg/hr	0	0	44270.62	0	0	0	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HE	kg/hr	0	0	0	0	0.100065	0.60039	0.100065	0	0	0
AR	kg/hr	0	0	0	0	0.9987	5.9922	0.9987	0	0	0

**Figura A.2: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o O<sub>2</sub>, parte II.**

	Units	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-26
From			B-101	B10	M-101	R-103	R-102	F-101	F-101	H-106	T-101
To		MULT-104	H-105	M-101	R-102	M-101	F-101		MULT-105	F-102	
Temperature	C	30	31.07141	350	350	350	350	350	350	150	31.87333
Pressure	bar	1	16	15	15	15	15	15	15	15	1
Molar Enthalpy	cal/mol	-68173.4	-68154.3	-55047.8	-39894	-38612.7	-37233.9	-36149.3	-38242	-41619.3	-56785.3
Enthalpy Flow	cal/sec	-1041538	-6247475	-841008	-7817790	-6976782	-7600779	-3554726	-4046053	-2.6E+07	-2.4E+07
Mole Flows	kmol/hr	55	330	55	705.4701	650.4701	734.8889	354.0041	380.8848	2285.309	1513.216
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	990.8404	5945.042	990.8404	55425.36	54434.52	55425.36	44984.46	10440.9	62645.37	48456.33
CH4	kg/hr	0	0	0	520.3564	520.3564	520.3564	0	520.3564	3122.139	8.282284
O2	kg/hr	0	0	0	24.95199	24.95199	24.95199	0	24.95199	149.712	0.589933
CH3OH	kg/hr	0	0	0	9372.332	9372.332	9372.332	0	9372.332	56233.99	48419.14
H2	kg/hr	0	0	0	0.178988	0.178988	59.4839	0	59.4839	356.9034	0.076125
CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	kg/hr	990.8404	5945.042	990.8404	991.1329	0.292514	461.1437	0	461.1437	2766.862	27.0201
H2CO	kg/hr	0	0	0	0.477785	0.477785	0.477785	0	0.477785	2.866711	0.810862
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0.362524	0.362524	0.362524	0	0.362524	2.175143	0.05712
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	0	0	0	1.787611	1.787611	1.787611	0	1.787611	10.72567	0.355898
CUO	kg/hr	0	0	0	2417.906	2417.906	7098.178	7098.178	0	0	0
CU2O	kg/hr	0	0	0	42095.87	42095.87	37886.29	37886.29	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AR	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Figura A.3: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o O<sub>2</sub>, parte III.**

	Units	1-27	1-28	1-29	1-40	1-41	1-42	1-43	1-44	1-45	1-46
From		T-101	F-102	B1	B1	B2	B2	R-106	H-103	C-101	B5
To				R-101	R-106	R-101	R-106		B8	H-104	R-103
Temperature	C	83.74885	40	350	350	30	30	350	350	323.0577	350
Pressure	bar	1	1	15	15	1	1	16	15	15	15
Molar Enthalpy	cal/mol	-63699.6	-21935.5	2384.558	2384.558	-40261.7	-40261.7	-26953.7	1613.512	-14698.3	-14356.8
Enthalpy Flow	cal/sec	-3742202	-3415857	198713.1	198713.1	-3460124	-3460124	-5720771	134.4593	-7961553	-1296100
Mole Flows	kmol/hr	211.4916	560.6013	300	300	309.387	309.387	764.0805	0.3	1950	325
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	4694.495	9494.548	9599.64	9599.64	44270.62	44270.62	53870.26	6.59259	31283.38	5213.897
CH4	kg/hr	2.29E-17	3113.856	0	0	0	0	0	0	31283.38	5213.897
O2	kg/hr	1.12E-18	149.122	9599.64	9599.64	0	0	4649.634	0	0	0
CH3OH	kg/hr	2017.464	5797.387	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	kg/hr	6.13E-26	356.8273	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	kg/hr	2674.99	64.85242	0	0	0	0	0	0	0	0
H2CO	kg/hr	2.00E-08	2.055849	0	0	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	2.04074	0.077283	0	0	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	2.41E-14	10.36977	0	0	0	0	0	0	0	0
CUO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	49220.62	0	0	0
CU2O	kg/hr	0	0	0	0	44270.62	44270.62	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0.60039	0	0
AR	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	5.9922	0	0

**Figura A.4: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o O<sub>2</sub>, parte IV.**

	Units	1-47	1-48	1-49	S1	S2	S3	S4	S5	S6
From		B3	B3	R-104	MULT-101	B7	B7	MULT-102	B8	B8
To		R-103	R-104		H-101	B1		H-102	R-105	
Temperature	C	350	350	350	30	350	350	150	350	350
Pressure	bar	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Molar Enthalpy	cal/mol	-33843.2	-33843.2	-38612.7	35.06111	2384.558	2384.558	620.5814	1613.512	1613.512
Enthalpy Flow	cal/sec	-5817018	-5817018	-6976782	17530.55	198713.1	993565.7	51.71511	22.40988	112.0494
Mole Flows	kmol/hr	618.7739	618.7739	650.4701	1800	300	1500	0.3	0.05	0.25
Mole Fractions										
Mass Flows	kg/hr	49220.62	49220.62	54434.52	57597.84	9599.64	47998.2	6.59259	1.098765	5.493825
CH4	kg/hr	0	0	520.3564	0	0	0	0	0	0
O2	kg/hr	0	0	24.95199	57597.84	9599.64	47998.2	0	0	0
CH3OH	kg/hr	0	0	9372.332	0	0	0	0	0	0
H2	kg/hr	0	0	0.178988	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	kg/hr	0	0	0.292514	0	0	0	0	0	0
H2CO	kg/hr	0	0	0.477785	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	0	0	0.362524	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	0	0	1.787611	0	0	0	0	0	0
CUO	kg/hr	49220.62	49220.62	2417.906	0	0	0	0	0	0
CU2O	kg/hr	0	0	42095.87	0	0	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0.60039	0.100065	0.500325
AR	kg/hr	0	0	0	0	0	0	5.9922	0.9987	4.9935

**Figura A.5: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o O<sub>2</sub>, parte V.**

	Units	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15
From		MULT-103	B9	B9	MULT-104	H-105	B10	F-102	B5	MULT-105
To		C-101	B5		B-101	B10		T-101	R-104	H-106
Temperature	C	30	350	350	30	350	350	40	350	350
Pressure	bar	1	15	15	1	15	15	1	15	15
Molar Enthalpy	cal/mol	-17756.1	-14356.8	-14356.8	-68173.4	-55047.8	-55047.8	-57581.3	-14356.8	-38242
Enthalpy Flow	cal/sec	-9617874	-1296100	-6480501	-6249225	-5046046	-4205039	-2.8E+07	-1296100	-2.4E+07
Mole Flows	kmol/hr	1950	325	1625	330	330	275	1724.708	325	2285.309
Mole Fractions										
Mass Flows	kg/hr	31283.38	5213.897	26069.49	5945.042	5945.042	4954.202	53150.83	5213.897	62645.37
CH4	kg/hr	31283.38	5213.897	26069.49	0	0	0	8.282284	5213.897	3122.139
O2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0.589933	0	149.712
CH3OH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	50436.6	0	56233.99
H2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0.076125	0	356.9034
CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	kg/hr	0	0	0	5945.042	5945.042	4954.202	2702.01	0	2766.862
H2CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0.810862	0	2.866711
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	2.097861	0	2.175143
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0.355898	0	10.72567
CUO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU2O	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HE	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AR	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Figura B.1: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o CO<sub>2</sub>, parte I.**

	Units	1-1	1-3	1-4	1-10	1-12	1-14	1-16	1-17	1-18	1-19
From			H-101		R-101		H-104		B-101	B10	M-101
To		MULT-101	B7	B2	B3	MULT-103	B9	MULT-104	H-105	M-101	R-103
Temperature	C	30	350	30	350	30	350	30	31.07141	350	350
Pressure	bar	15	15	1	16	1	15	1	16	15	15
Molar Vapor Fraction		1	1	0	0.34087	1	1	0	0	1	0.530796
Molar Liquid Fraction		0	0	0	0	0	0	1	1	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-93943.6	-90632	-40261.7	-31272.7	-17756.1	-14356.8	-68173.36	-68154.3	-55047.8	-28095.4
Enthalpy Flow	cal/sec	-8350544	-4.8E+07	-3460124	-8154987	-1602979	-7776601	-1041538	-6247475	-841008	-1E+07
Average MW		44.0098	44.0098	143.0914	62.15953	16.04276	16.04276	18.01528	18.01528	18.01528	48.95342
Mole Flows	kmol/hr	320	1920	309.387	938.7739	325	1950	55	330	55	1318.774
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	14083.14	84498.82	44270.62	58353.75	5213.897	31283.38	990.8404	5945.042	990.8404	64558.49
CH4	kg/hr	0	0	0	0	5213.897	31283.38	0	0	0	5213.897
O2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH3OH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	0	0	0	8666.053	0	0	0	0	0	8666.053
H2O	kg/hr	0	0	0	0	0	0	990.8404	5945.042	990.8404	990.8404
H2CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	14083.14	84498.82	0	467.0771	0	0	0	0	0	467.0771
CUO	kg/hr	0	0	0	49220.62	0	0	0	0	0	49220.62
CU2O	kg/hr	0	0	44270.62	0	0	0	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Figura B.2: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o CO<sub>2</sub>, parte II.**

	Units	1-20	1-21	1-22	1-23	1-24	1-26	1-27	1-28	1-29	1-40
From		R-102	R-103	F-101	F-101	H-106	T-101	T-101	F-102	B1	B1
To		M-101	F-101		MULT-105	F-102				R-101	R-105
Temperature	C	350	350	350	350	50	-90.5026	89.503218	30	350	350
Pressure	bar	15	15	15	15	15	1	1	5	15	15
Molar Vapor Fraction		0.510376	0.682079	0	1	0.511997	0	0	1	1	1
Molar Liquid Fraction		0	0	0	0	0.488003	1	1	0	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-26922.5	-35672.8	-36607.4	-35237.2	-42567.1	-58560.2	-65052.97	-28275.5	-90632	-90632
Enthalpy Flow	cal/sec	-9451087	-1E+07	-3317789	-6851668	-5E+07	-2.6E+07	-7061240	-1.7E+07	-8056174	-8056174
Average MW		50.29986	62.90571	136.5135	28.5967	28.5967	32.01063	20.421802	27.51732	44.0098	44.0098
Mole Flows	kmol/hr	1263.774	1026.274	326.2739	700	4200	1625.994	390.76561	2183.241	320	320
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	63567.65	64558.49	44540.8	20017.69	120106.2	52049.09	7980.1378	60076.92	14083.14	14083.14
CH4	kg/hr	5213.897	521.3897	0	521.3897	3128.338	15.3152	8.66E-17	3113.023	0	0
O2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH3OH	kg/hr	0	9372.332	0	9372.332	56233.99	51555.86	2148.1609	2529.968	0	0
H2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	8666.053	8666.053	0	8666.053	51996.32	250.2246	5.78E-17	51746.09	0	0
H2O	kg/hr	0	990.8404	0	990.8404	5945.042	58.90886	5831.9768	54.1567	0	0
H2CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	467.0771	467.0771	0	467.0771	2802.463	168.7831	5.13E-12	2633.68	14083.14	14083.14
CUO	kg/hr	49220.62	2686.562	2686.562	0	0	0	0	0	0	0
CU2O	kg/hr	0	41854.23	41854.23	0	0	0	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Figura B.3: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o CO<sub>2</sub>, parte III.**

	Units	1-41	1-42	1-45	1-46	1-47	1-48	S1	S2	S3	S7
From		B2	B2	C-101	B5	B3	B3	MULT-101	B7	B7	MULT-103
To		R-101	R-105	H-104	R-102	R-102	R-104	H-101	B1		C-101
Temperature	C	30	30	323.0577	350	350	350	30	350	350	30
Pressure	bar	1	1	15	15	16	16	15	15	15	1
Molar Vapor Fraction		0	0	1	1	0.34087	0.34087	1	1	1	1
Molar Liquid Fraction		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-40261.7	-40261.7	-14698.3	-14356.8	-31272.7	-31272.7	-93943.62	-90632	-90632	-17756.1
Enthalpy Flow	cal/sec	-3460124	-3460124	-7961553	-1296100	-8154987	-8154987	-50103263	-8056174	-4E+07	-9617874
Average MW		143.0914	143.0914	16.04276	16.04276	62.15953	62.15953	44.0098	44.0098	44.0098	16.04276
Mole Flows	kmol/hr	309.387	309.387	1950	325	938.7739	938.7739	1920	320	1600	1950
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	44270.62	44270.62	31283.38	5213.897	58353.75	58353.75	84498.816	14083.14	70415.68	31283.38
CH4	kg/hr	0	0	31283.38	5213.897	0	0	0	0	0	31283.38
O2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH3OH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	0	0	0	0	8666.053	8666.053	0	0	0	0
H2O	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	0	0	0	0	467.0771	467.0771	84498.816	14083.14	70415.68	0
CUO	kg/hr	0	0	0	0	49220.62	49220.62	0	0	0	0
CU2O	kg/hr	44270.62	44270.62	0	0	0	0	0	0	0	0
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Figura B.4: Resultado das correntes obtidas para o processo isotérmico com o CO<sub>2</sub>, parte IV.**

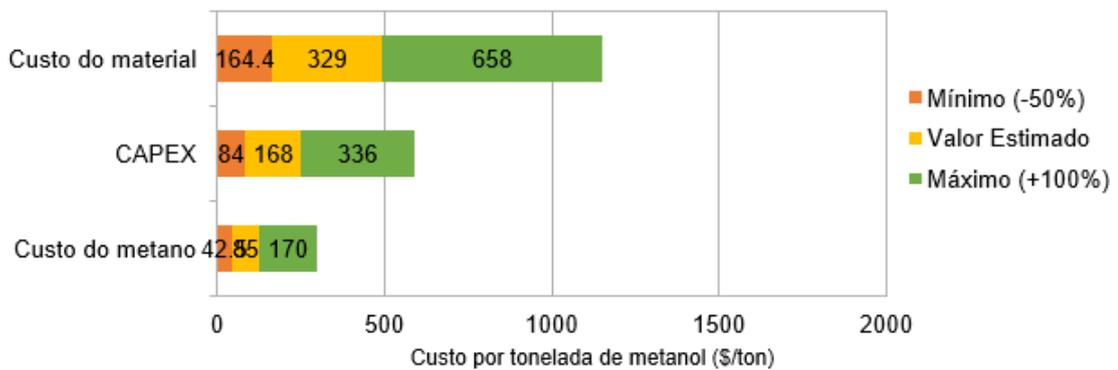
	Units	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15	S22	S23
From		B9	B9	MULT-104	H-105	B10	F-102	B5	MULT-105	R-105	R-104
To		B5		B-101	B10		T-101	R-104	H-106		
Temperature	C	350	350	30	350	350	30	350	350	350	350
Pressure	bar	15	15	1	15	15	5	15	15	16	15
Molar Vapor Fraction		1	1	0	1	1	0	1	1	0.34087	0.664076
Molar Liquid Fraction		0	0	1	0	0	1	0	0	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-14356.8	-14356.8	-68173.4	-55047.8	-55047.8	-58588.8	-14356.8	-35237.2	-31272.7	-34575.6
Enthalpy Flow	cal/sec	-1296100	-6480501	-6249225	-5046046	-4205039	-3.3E+07	-1296100	-4.1E+07	-8154987	-9328450
Average MW		16.04276	16.04276	18.01528	18.01528	18.01528	29.76519	16.04276	28.5967	62.15953	65.4477
Mole Flows	kmol/hr	325	1625	330	330	275	2016.759	325	4200	938.7739	971.2739
Mole Fractions											
Mass Flows	kg/hr	5213.897	26069.49	5945.042	5945.042	4954.202	60029.23	5213.897	120106.2	58353.75	63567.65
CH4	kg/hr	5213.897	26069.49	0	0	0	15.3152	5213.897	3128.338	0	521.3897
O2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH3OH	kg/hr	0	0	0	0	0	53704.02	0	56233.99	0	9372.332
H2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	kg/hr	0	0	0	0	0	250.2246	0	51996.32	8666.053	8666.053
H2O	kg/hr	0	0	5945.042	5945.042	4954.202	5890.886	0	5945.042	0	0
H2CO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCOOH	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	kg/hr	0	0	0	0	0	168.7831	0	2802.463	467.0771	467.0771
CUO	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	49220.62	2686.562
CU2O	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	41854.23
N2	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CU	kg/hr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

APÊNDICE B – INFORMAÇÕES SUPLEMENTARES

RESULTADOS DA ANÁLISE ECONOMICA PRELIMINAR OU ESTIMATIVA DA  
ORDEM DE GRANDEZA PARA O PROCESSO COM 70% DE CONVERSÃO

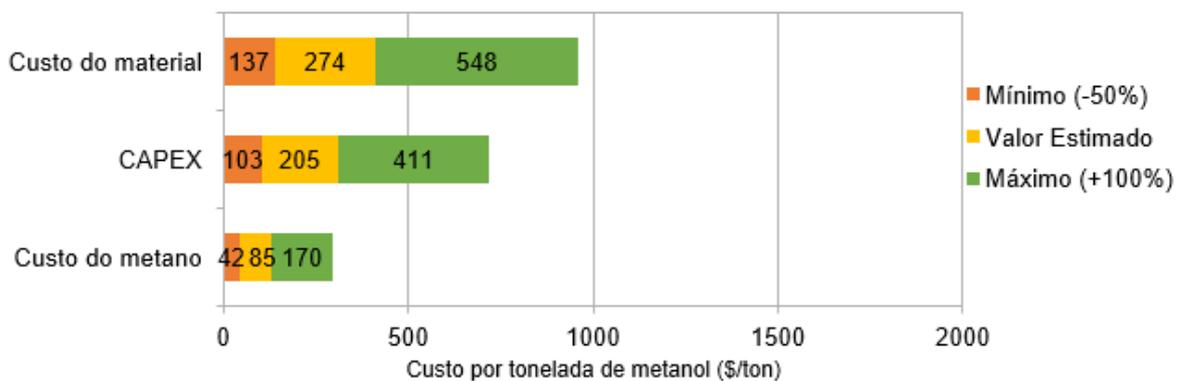
A Figura B.1 resume os principais custos estimados de material catalítico, reagente e CAPEX, junto aos seus valores máximos (High) e mínimos (Low) aceitáveis dentro da precisão do método para o processo utilizando o O<sub>2</sub> e a Figura B.2 para o processo utilizando o CO<sub>2</sub>. A principal diferença ocorre nos custos de capital CAPEX devido a produção ser a mesma os custos operacionais foram bem próximos, no caso do O<sub>2</sub> o valor do CAPEX foi 96,89% maior, essa diferença ocorreu devido a diferença na carga térmica total necessária que foi maior com o CO<sub>2</sub> devido sua maior entalpia de reação.

**Figura B.1: Custos envolvidos na oxidação do metanol a metanol por chemical looping utilizando o O<sub>2</sub>**



Fonte: Acervo pessoal

**Figura B.2: Custos envolvidos na oxidação do metanol a metanol por chemical looping utilizando o CO<sub>2</sub>**



Fonte: Acervo pessoal

**Tabela B.1: Custo do material ativo**

<b>Descrição</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Rendimento do metanol	360	μmol CH <sub>3</sub> OH/g zeólita
Produtividade	0,0115	kg CH <sub>3</sub> OH/(kg zeólita.ciclo)
Tempo do ciclo	60	min/ciclo
Frequência do ciclo	24	ciclos/dia
Dias de operação	330	Dias
Tempo de vida	7920	ciclos
Produtividade global	0,091	ton metanol/kg zeólita
Custo do material ativo	30	US\$/kg
Custo do consumo de material	328,81	US\$/t metanol
Custo de capital	49,32	US\$/t metanol

**Fonte: Acervo pessoal**

**Tabela B.2: Estudo de caso**

<b>Descrição</b>	<b>Valor com o O<sub>2</sub></b>	<b>Valor com o CO<sub>2</sub></b>	<b>Unidade</b>
Escala	1500	1500	ton/dia
Escala	540	540	kton/ano
Transferência global de calor	267,07	364,23	MW
ISBL	75,57	92,45	US\$M
Taxa de capital	0,2	0,2	por ano
Custo	27,99	34,24	US\$/ton
NTA+Contingência	55,98	68,48	US\$/ton
Fator OSBL	3	3	Fator
CAPEX	167,93	256,81	US\$/ton <sub>metanol</sub>

**Fonte: Acervo pessoal**