

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE EDUCAÇÃO E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CLARA PERECIN ROSA

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO
SELETIVA DE CO₂ A METANOL CONSIDERANDO OS LIMITES
TERMODINÂMICOS**

SÃO CARLOS – SP

2024

CLARA PERECIN ROSA

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO
SELETIVA DE CO₂ A METANOL CONSIDERANDO OS LIMITES
TERMODINÂMICOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof.^a Alice Medeiros de Lima

SÃO CARLOS – SP

2024

CLARA PERECIN ROSA

**AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA DO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO
SELETIVA DE CO₂ A METANOL CONSIDERANDO OS LIMITES
TERMODINÂMICOS**

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa do Trabalho de Conclusão de Curso, realizada em 14/02/2025.

Local São Carlos, 14 de Fevereiro de 2025.

Prof.(a) Dra. Alice Medeiros de Lima
Orientadora – Universidade Federal de São Carlos

Prof. Dr. João Paulo Silva Queiroz
Professor da Disciplina – Universidade Federal de São Carlos

Prof.(a) Dra. Janaina Fernandes Gomes
Professora Convidada – Universidade Federal de São Carlos

Dedico este trabalho aos meus pais, por todo o esforço para realizar e sustentar meu sonho de ter um ensino de qualidade, sei que abdicaram de muitas coisas para tornar isso possível. Obrigada por tanto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por todo o caminho trilhado até aqui, por todas as pessoas que colocou em minha vida e pela sabedoria para tomar decisões importantes.

Agradeço aos meus pais, Joseana e Silvio, pelas ligações nos finais de semana, por me mostrarem a importância da educação e sempre me apoiarem nos momentos difíceis, do vestibular ao trabalho de conclusão. Agradeço ao meu irmão, Caio, por estar presente em todos os momentos e todas as minhas mudanças. Agradeço ao meu também irmão, Miguel, por mesmo tão pequeno compreender minhas ausências e me trazer alegria. Agradeço às minhas avós, Cleuza e Tereza, duas mulheres fortes que sempre me deram todo o amor e cuidado de avó, mesmo sem estudos me ensinaram a valorizar o aprendizado. Família, vocês são a minha base, essa conquista é nossa!

Agradeço à Dallissa, Julia e Larissa, por em diferentes momentos dividirem os dias comigo e torna-los mais leves, mesmo nos momentos ruins nunca faltou uma risada para compartilhar e uma história para contar. Os apartamentos 22B e 161A guardam muitas boas lembranças.

Agradeço a minha orientadora, Professora Alice, pelo suporte para realização do presente trabalho e do projeto de iniciação científica, isso me permitiu aprofundar meus conhecimentos na área que mais tive interesse ao longo da graduação.

Por fim, agradeço à UFSCar por todos os momentos proporcionados, as amizades feitas e a estrutura e ensino de qualidade que recebi.

RESUMO

O metanol é um insumo industrial essencial com amplas aplicações na indústria química. Atua como combustível, solvente e matéria-prima fundamental em diversos setores, incluindo a produção de plásticos, tintas, cosméticos, peças automotivas e materiais de construção. Na indústria, a produção de metanol tradicionalmente segue a rota do gás de síntese, um processo catalítico que converte uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Apesar de sua ampla aplicação, esse método é dependente de combustíveis fósseis, o que acarreta elevadas emissões de gases de efeito estufa. Com a crescente preocupação ambiental, alternativas mais sustentáveis vêm ganhando destaque, como o uso de CO₂ capturado em processos industriais. Esse recurso pode ajudar a reduzir a pegada de carbono, promovendo uma produção de metanol alinhada aos objetivos ambientais. Portanto, considerando as questões ambientais que envolvem os combustíveis fósseis utilizados na produção industrial de metanol, o presente trabalho tem o objetivo de realizar uma avaliação técnico-econômica do processo de produção de metanol a partir da hidrogenação seletiva do CO₂, uma alternativa sustentável e menos nociva em comparação com a rota tradicional via gás de síntese. As simulações da produção de metanol foram realizadas no software Aspen Plus V11, considerando diferentes cenários a partir da variação da conversão, seletividade e pressão do processo, sempre respeitando os limites termodinâmicos da reação. Com base nos cenários gerados, foram definidas faixas que indicam a possível viabilidade econômica do processo, de acordo com o Software Aspen Process Economic Analyzer (APEA) V11. Dessa forma, torna-se possível realizar uma comparação entre os valores de conversão e seletividade dos catalisadores atuais com as metas necessárias para alcançar uma possível viabilidade econômica do processo. Na análise realizada, os processos operando a 50 e 100 bar demonstraram viabilidade econômica a partir de 35% de conversão com 95% de seletividade e 45% de conversão com 90% de seletividade, respectivamente.

Palavras-chave: Metanol; Aspen Plus; Aspen Process Economic Analyzer; Hidrogenação de CO₂.

ABSTRACT

Methanol is an essential industrial input with broad applications in the chemical industry. It serves as a fuel, solvent, and a critical raw material in various sectors, including the production of plastics, paints, cosmetics, automotive parts, and construction materials. In industry, methanol production traditionally follows the syngas route, a catalytic process that converts a mixture of hydrogen, carbon monoxide, and carbon dioxide. Despite its extensive application, this method depends on fossil fuels, resulting in significant greenhouse gas emissions. With increasing environmental concerns, more sustainable alternatives are gaining prominence, such as the use of CO₂ captured from industrial processes. This resource can help reduce the carbon footprint, promoting methanol production aligned with environmental goals. Therefore, considering the environmental issues related to fossil fuels used in industrial methanol production, this study aims to conduct a techno-economic evaluation of methanol production through selective CO₂ hydrogenation, a sustainable and less harmful alternative compared to the traditional syngas route. Methanol production simulations were performed using Aspen Plus V11 software, considering different scenarios by varying conversion, selectivity, and process pressure, always respecting the thermodynamic limits of the reaction. Based on the generated scenarios, ranges indicating the potential economic viability of the process were defined using Aspen Process Economic Analyzer (APEA) V11 software. This enables comparisons between current catalyst conversion and selectivity values and the targets required to achieve potential economic viability of the process. This analysis helps identify the technological improvements needed, particularly regarding catalysts, to make the process feasible. In the analysis conducted, the processes operating at 50 and 100 bar demonstrated economic viability from 35% conversion with 95% selectivity and 45% conversion with 90% selectivity, respectively.

Keywords: Methanol; Aspen Plus; Aspen Process Economic Analyzer; CO₂ Hydrogenation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Níveis atmosféricos de CO ₂ entre 1958 e 2024	13
Figura 2 - Rotas de produção de metanol e respectivas emissões de carbono	14
Figura 3 - Demanda global de metanol por produto em 2019	16
Figura 4 - Demanda global de metanol por região de 2000 a 2020.....	17
Figura 5 - Comparação dos preços globais de metanol	18
Figura 6 - Diagrama de blocos da síntese de metanol a partir do gás natural	19
Figura 7 - Diagrama de blocos do processo de hidrogenação de CO ₂ a metanol	20
Figura 8 - Conversão de CO ₂ : Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave, SRK-Boston-Mathias e UNIFAC	22
Figura 9 - Seletividade a Metanol: Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave, SRK-Boston-Mathias e UNIFAC	22
Figura 10 - Limite da Seletividade a Metanol Para as Pressões Seleccionadas	26
Figura 11 - Fluxograma de Processo	28
Figura 12 - Modelo aplicado na simulação de análise prévia da viabilidade	30
Figura 13 - VPL a 50 bar, 250°C e taxa 20% a.a.....	34
Figura 14 - VPL a 30 bar, 200°C e taxa 12,1% a.a.....	35
Figura 15 - VPL a 50 bar, 200°C e taxa 12,1% a.a.....	36
Figura 16 - VPL a 100 bar, 200°C e taxa 12,1% a.a.....	36
Figura 17 - OPEX vs conversão de CO ₂ a 100 bar e 200°C.....	38
Figura 18 - Modelo aplicado na análise técnico-econômica a 100 bar	42
Figura 19 - Distribuição dos Custos de OPEX.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Preço dos Insumos	30
Tabela 2 - Limites termodinâmicos considerados nas simulações a 200°C	31
Tabela 3 - Comparação dos dados de VPL	38
Tabela 4 - Comparação dos dados de OPEX.....	41
Tabela 5 - Análise de diferentes cenários para pressão de 50 bar	43
Tabela 6 - Análise de diferentes cenários para pressão de 100 bar	43
Tabela 7 - Comparação de custos dos cenários analisados.....	44
Tabela 8 - Comparação dos dados de CAPEX.....	46

LISTA DE SIGLAS

APEA	Aspen Process Economic Analyzer
CAPEX	Despesas de Capital
CO ₂ eq/MJ	Dióxido de carbono equivalente por megajoule
GHSV	Velocidade Espacial Horária do Gás
OPEX	Despesas Operacionais
RK-Soave	Soave-Redlich-Kwong
VPL	Valor presente líquido

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
$\Delta H^{\circ}_{298\text{ K}}$	Entalpia de Formação a 298 K
€	Euros
US\$	Dólares

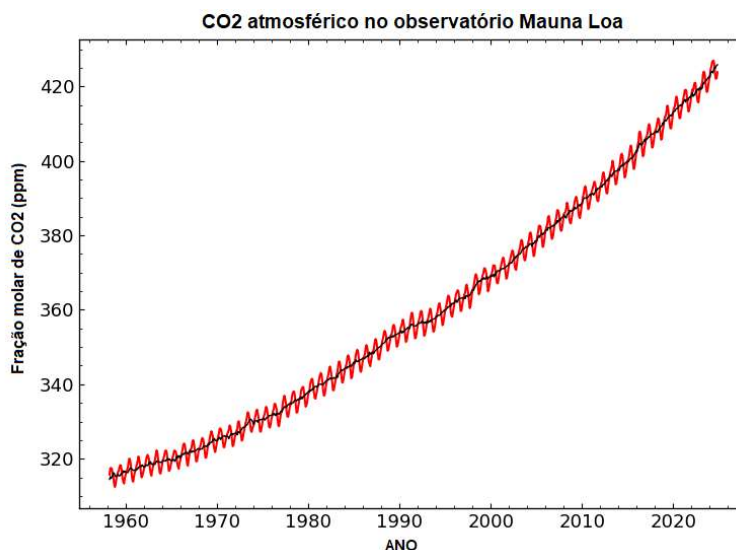
SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO	13
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 METANOL	16
2.2 LIMITES TERMODINÂMICOS	21
2.3 ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO.....	25
3.2 FLUXOGRAMA DE PROCESSO	26
3.3 CONSISTÊNCIA DO MODELO.....	28
3.4 SIMULAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA.....	30
3.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO	33
4.2 ANÁLISE PRÉVIA DA VIABILIDADE	34
4.3 AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA.....	41
5. CONCLUSÃO	50
REFERÊNCIAS.....	51
APÊNDICE A – Balanço Material – Processo a 100 bar	54
APÊNDICE B – Parâmetros dos equipamentos na simulação – Processo a 100 bar	55

1.INTRODUÇÃO

A concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera tem aumentado a um ritmo sem precedentes, principalmente em decorrência da queima de combustíveis fósseis e intensificação das atividades industriais. Um estudo realizado pela (NASA, 2024) indica que as atividades humanas aumentaram o conteúdo de dióxido de carbono da atmosfera em 50% em menos de 200 anos. A Figura 1 evidencia os níveis de CO_2 na atmosfera entre os anos de 1958 até 2024. As atividades humanas, por meio das emissões de gases de efeito estufa, elevaram a temperatura da superfície global em $1,1^\circ\text{C}$ acima dos níveis de 1850-1900 no período de 2011-2020 (Calvin *et al.*, 2023). Esse aumento de CO_2 contribui significativamente para impactos como o aquecimento global e o agravamento do efeito estufa, fenômenos que alteram a estabilidade climática e ameaçam ecossistemas e populações humanas. As populações mais vulneráveis, que historicamente tiveram uma baixa participação nas causas das mudanças climáticas atuais, são as que mais sofrem com seus impactos desiguais.

Figura 1 - Níveis atmosféricos de CO_2 entre 1958 e 2024

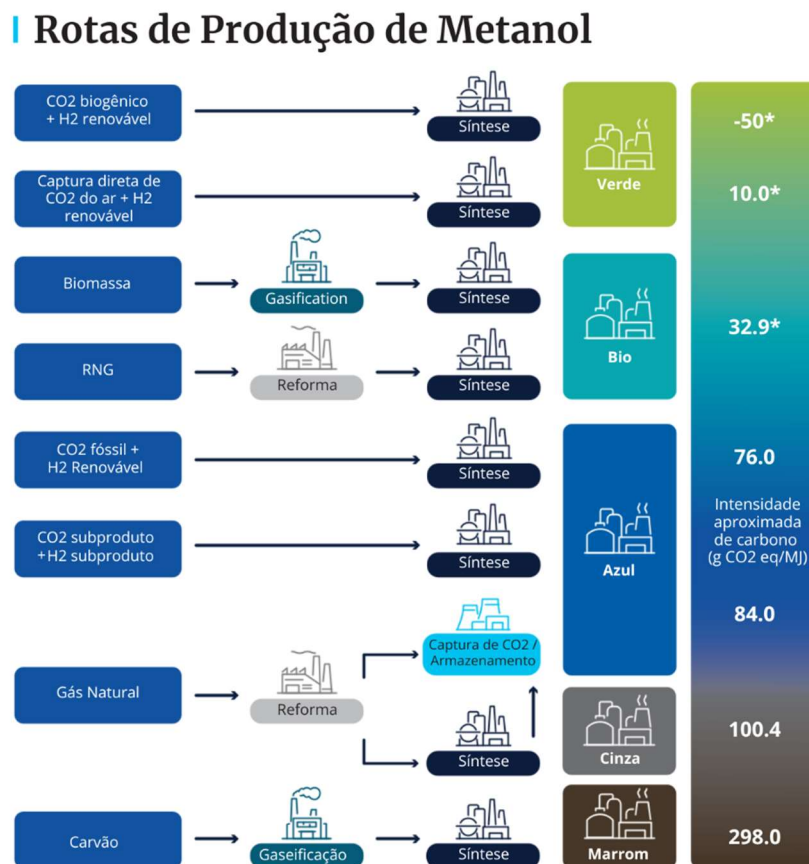


Fonte: Adaptado de NOAA (2024)

Frente a esse cenário, pesquisadores têm direcionado esforços para desenvolver tecnologias capazes de mitigar essas emissões. A conversão do CO_2 em produtos químicos, como o metanol, surge como uma estratégia promissora, permitindo a redução das emissões de carbono na atmosfera. No entanto, atualmente

ainda há um elevado uso de fontes de energia não renováveis como petróleo, carvão e gás natural, responsáveis por emissões de CO₂ na atmosfera. O metanol, por exemplo, é um produto que é obtido majoritariamente via combustíveis fósseis utilizando gás natural ou carvão vegetal para a produção de gás de síntese e posterior conversão a metanol. Uma síntese das diferentes rotas de produção de metanol é apresentada na Figura 2. Em relação à emissão de CO₂ dos processos de produção de metanol, as instalações modernas via gás natural produzem metanol com uma pegada de carbono estimada em 110g CO₂ eq/MJ, já no caso das instalações de metanol via carvão, que ocorre apenas na China, a pegada de carbono é de 200g CO₂ eq/MJ (Methanol Institute, 2022). Segundo Methanol Institute, em comparação com combustíveis convencionais, o metanol renovável reduz as emissões de CO₂ em até 95% e elimina completamente as emissões de óxido de enxofre e material particulado.

Figura 2 - Rotas de produção de metanol e respectivas emissões de carbono



*não assume nenhuma emissão no final do ciclo de vida, conforme a diretiva de energia renovável da UE.

Fonte: Adaptado de Argus (2024)

A produção de metanol a uma baixa pegada de carbono pode apresentar papel importante na descarbonização. Existem diversos projetos em andamento com o objetivo de estudar esse tipo de rota produtiva. Entre 2021 e 2023, mais de 50 projetos de metanol sustentável foram anunciados (GENA Solutions, 2023). Entretanto, segundo GENA Solutions, mais de 90% destes projetos estão na fase inicial de desenvolvimento, dependendo da viabilidade econômica da produção em larga escala sendo que os custos de produção do metanol baixo carbono varia entre U\$200 e U\$1.200 por tonelada. Além disso, o processo consome mais utilidades como vapor, água de resfriamento e eletricidade por tonelada de metanol do que a produção convencional (Machado; Medeiros; Araújo, 2014). Ainda sobre a produção de metanol utilizando CO₂ e H₂, dentre as plantas operacionais e projetos em estado avançado cerca de 37% utiliza a rota de hidrogenação de CO₂ (GENA Solutions, 2023).

Um exemplo de planta em escala industrial é a George Olah localizada na Islândia, trata-se de uma planta de reciclagem de carbono comissionada em 2012 que converte em metanol o CO₂ advindo de usinas geotérmicas e o hidrogênio gerado pela eletrólise da água. Por ano, a planta captura 5500 toneladas de CO₂ e produz 4000 toneladas de metanol (Carbon Recycling Internacional, [s.d.]). Outro exemplo de planta existente é a planta de Shunli, localizada na China. A planta foi comissionada em 2022 e é a maior produtora mundial de combustível a partir de CO₂ capturado, tendo capacidade de 110.000 toneladas de metanol de baixo carbono por ano e reciclando 160.000 toneladas de CO₂ por ano (Carbon Recycling Internacional, [s.d.]). O CO₂ e H₂ capturados para a produção são provenientes de uma instalação de produção de coque.

Diante dos intensos esforços para reduzir as emissões de carbono e promover processos sustentáveis, em particular a hidrogenação seletiva de CO₂, o presente trabalho propõe uma avaliação técnico-econômica da produção de metanol a partir do CO₂, sempre observando os limites termodinâmicos da reação. Para tanto, foram realizadas simulações no software Aspen Plus V11, variando parâmetros como conversão, seletividade e pressão, os resultados econômicos são analisados por meio do Aspen Process Economic Analyzer (APEA) V11. Assim, o estudo permite comparar o desempenho dos catalisadores atualmente disponíveis com as metas necessárias para a viabilidade econômica do processo, evidenciando as melhorias tecnológicas necessárias para sua implementação.

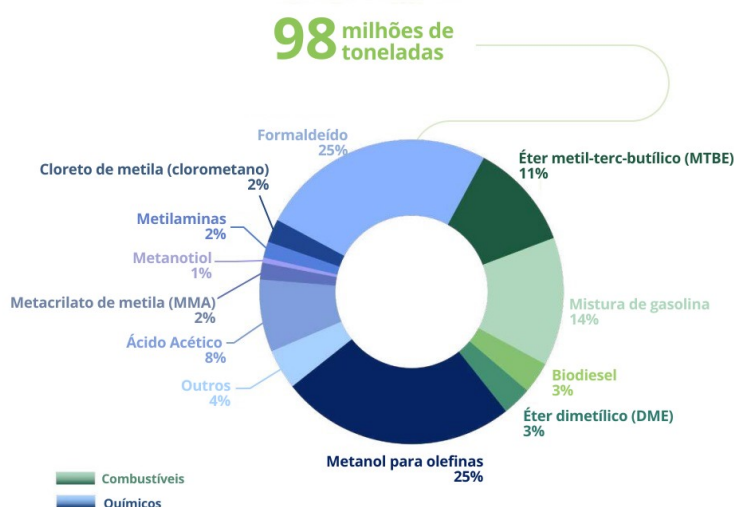
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 METANOL

O metanol, também conhecido como álcool metílico, é um composto orgânico da família dos álcoois formado por um grupo metil ligado a um grupo hidroxila (CH_3OH). Em condições normais de temperatura e pressão (CNTP) o álcool é encontrado como um líquido incolor, solúvel em água e volátil, com odor característico e inflamável. Ainda em relação às suas propriedades, o metanol tem ponto de ebulição $64,7^\circ\text{C}$ e na condição de 25°C tem viscosidade de $0,541\text{ cP}$ e densidade de $0,7866\text{ kg/m}^3$ (Othmer, 2001).

O metanol é uma substância versátil podendo ser utilizada como combustível, solvente ou matéria-prima para diversas indústrias, incluindo a produção de plásticos, tintas, cosméticos, peças de carros e materiais de construção. Além disso, o metanol também é um recurso energético utilizado nos setores marítimo, automotivo e elétrico (Methanol Institute, 2024a). No setor da indústria química, o metanol é amplamente empregado como matéria-prima para a produção de vários produtos, incluindo formaldeído, ácido acético, metil-metacrilato (MMA), dimetil-terc-butil éter (MTBE), dimetil carbonato (DMC) e olefinas. A Figura 3 apresenta os principais destinos do metanol como matéria-prima na indústria química. Observa-se que seus maiores usos estão concentrados na produção de formaldeído e olefinas.

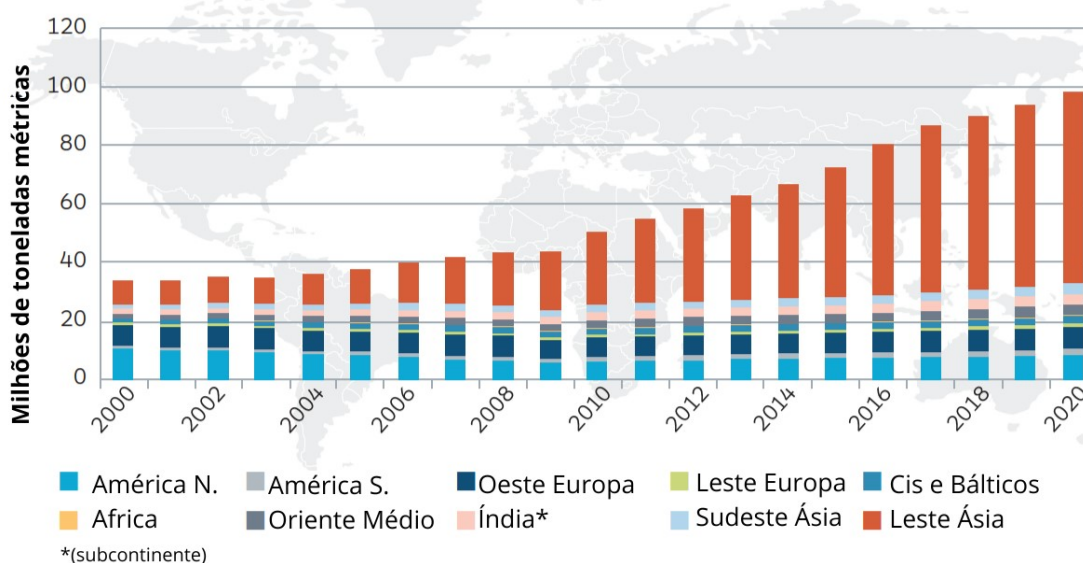
Figura 3 - Demanda global de metanol por produto em 2019



Fonte: Adaptado de Irena (2021)

Em relação aos maiores consumidores de metanol, a China continental foi o maior consumidor mundial de metanol em 2024, seguida por outros países da Ásia. As Américas do Norte e do Sul também figuraram entre os principais consumidores (S&P Global, 2024). A Figura 4 apresenta a demanda de metanol por região de 2000 até 2020, nota-se o crescimento do consumo chinês de 12% em 2000 para 54% da demanda global em 2015 (Alvarado, 2016). A indústria do metanol possui mais de 90 plantas em todo o mundo tendo uma capacidade produtiva de cerca de 110 milhões de toneladas métricas (quase 138 bilhões de litros) (Methanol Institute, 2024c). O Brasil atualmente não produz metanol em larga escala e consome aproximadamente 1,7 milhão de toneladas de metanol por ano, sendo a maior parte proveniente de países como Chile, Venezuela e Trindade. Atualmente, cerca de 20% desse volume é importado dos Estados Unidos (S&P Global, 2024).

Figura 4 - Demanda global de metanol por região de 2000 a 2020

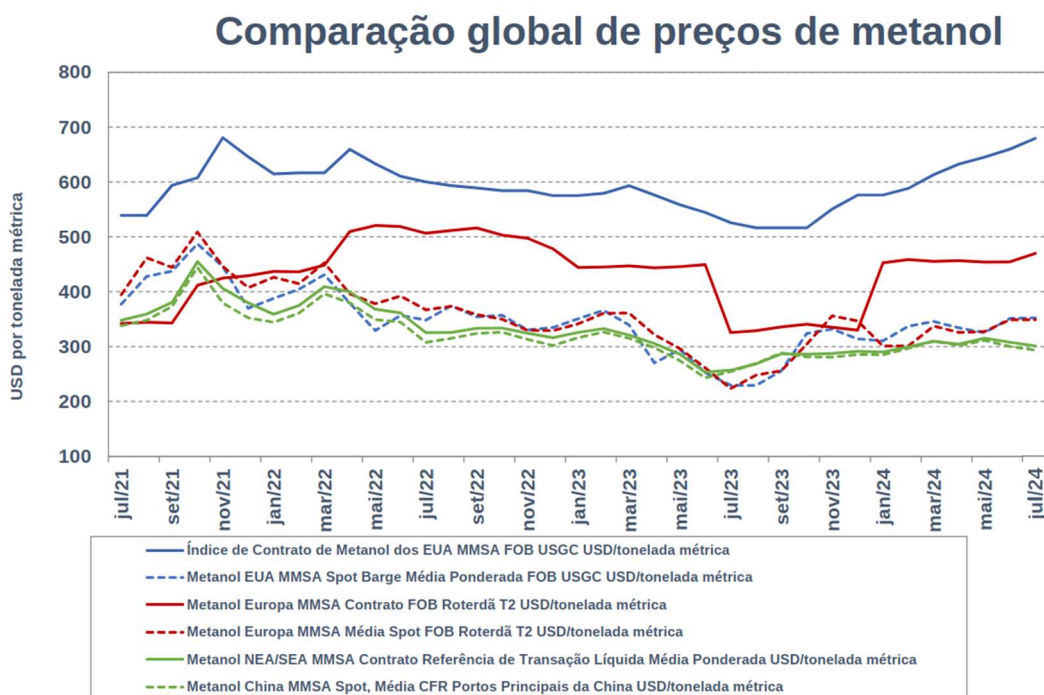


Fonte: Adaptado de Alvarado (2016)

Os preços globais de metanol nos principais mercados (Estados Unidos, Europa, China e Nordeste/Sul da Ásia) entre julho de 2021 até julho de 2024 podem ser observados a partir da Figura 5, dados gerados pelo Serviço de Mercado de Metanol da Ásia (MMSA). Observa-se que os preços na Europa e Estados Unidos apresentam maior volatilidade ao longo do período enquanto os mercados asiáticos têm menores flutuações. Em relação aos preços nos Estados Unidos, nota-se um pico

em Novembro de 2021 e Julho de 2024, chegando em US\$ 681/ton. No ano de 2024 o preço da tonelada do metanol na América do Norte fabricado pela Methanex variou entre US\$ 575,00 e US\$ 832,00. Já na Europa a variação foi de € 525,00 a € 570,00 (Methanex, 2024).

Figura 5 - Comparação dos preços globais de metanol



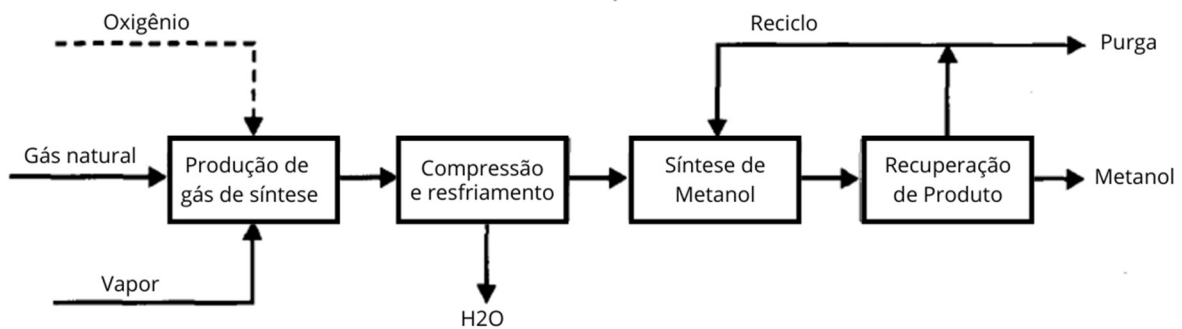
Fonte: Adaptado de MMSA (2024)

Durante muitos anos, o metanol foi obtido por meio da destilação a seco da madeira na ausência de ar. Esse processo envolvia essencialmente a pirólise da madeira seguida de uma destilação fracionada. Atualmente, a produção industrial de metanol é amplamente realizada por meio da rota do gás de síntese, com aproximadamente 85% da capacidade global instalada utilizando o gás natural como principal matéria-prima (Alvarado, 2016).

A rota de metanol a partir do gás de síntese consiste na reforma a vapor de gás natural. Basicamente, o processo consiste em 3 etapas principais: obtenção do gás de síntese, síntese de metanol e aprimoramento do produto. O gás de síntese pode ser obtido tanto pela gaseificação de carvão quanto pelo gás natural. O processo baseado na gaseificação de carvão requer muito mais pré-tratamentos para remover impurezas e contaminantes (alcatrões, poeira, substâncias inorgânicas) para otimizar

sua composição para a posterior síntese de metanol (Irena, 2021). O gás natural, por sua vez, é a matéria-prima dominante na produção do metanol (Aasberg-Petersen *et al.*, 2011). A Figura 6 apresenta um diagrama de blocos simplificado para a produção de metanol a partir do gás natural.

Figura 6 - Diagrama de blocos da síntese de metanol a partir do gás natural



Fonte: Adaptado de Gradassi e Green (1994)

A produção de gás de síntese a partir do gás natural é realizada por meio de um reformador a vapor, um processo que gera uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e dióxido de carbono (CO₂), essa etapa pode ser descrita pelas reações de equações (1) e (2) (Kung; Cheng, 1994).



Posteriormente, o gás de síntese passa por uma etapa de síntese de metanol realizada por meio de um processo catalítico utilizando um catalisador à base de

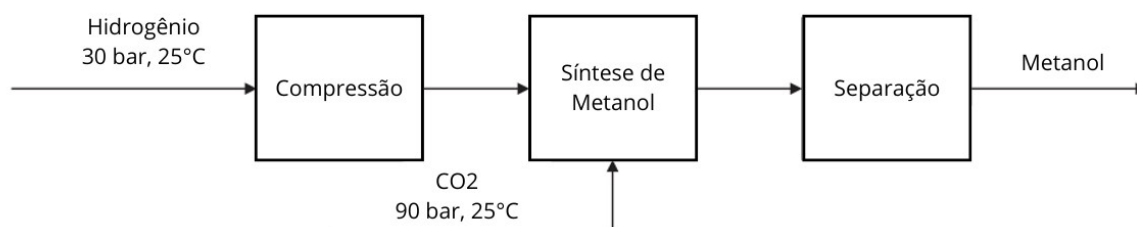
cobre. Após essa fase, o metanol é purificado por meio da destilação. A reação de equilíbrio (equação 3) representa a síntese do metanol (Kung; Cheng, 1994). Também é possível produzir metanol a partir do CO como mostra a equação (4).

Além da produção de metanol via gás de síntese, a produção a partir da hidrogenação de CO₂ vem sendo estudada como uma alternativa sustentável que contribui com a redução da emissão de gases de efeito estufa. No geral, o processo consiste basicamente em uma etapa de compressão. Posteriormente, a matéria-prima comprimida passa pela etapa reacional na qual ocorre a síntese do metanol de acordo com as reações descritas nas equações (3), (4) e (5).

Nota-se que a reação de produção do metanol é altamente exotérmica e leva a uma redução no número de moléculas de acordo com sua estequiometria. Dessa forma, a reação será favorecida em altas pressões e baixas temperaturas (Jadhav *et al.*, 2014). Além disso, é importante ressaltar que as reações envolvidas na produção de metanol a partir de gás de síntese e na hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) são semelhantes. A reação apresentada na equação (2) para o gás de síntese ocorre de forma inversa na produção via CO₂ de acordo com a equação (6), configurando-se como uma reação concorrente na síntese de metanol, pois também consome as mesmas matérias-primas (CO₂ e H₂). Essa inversão do equilíbrio da reação é atribuída ao maior teor de CO₂ em relação ao monóxido de carbono (CO) no processo.

Depois da etapa reacional, o metanol reagido passa por uma etapa de separação com o objetivo de purificar o produto final e posteriormente armazená-lo. O diagrama de blocos do processo descrito é ilustrado pela Figura 7.

Figura 7 - Diagrama de blocos do processo de hidrogenação de CO₂ a metanol



Adaptado de Nguyen e Zondervan (2019)

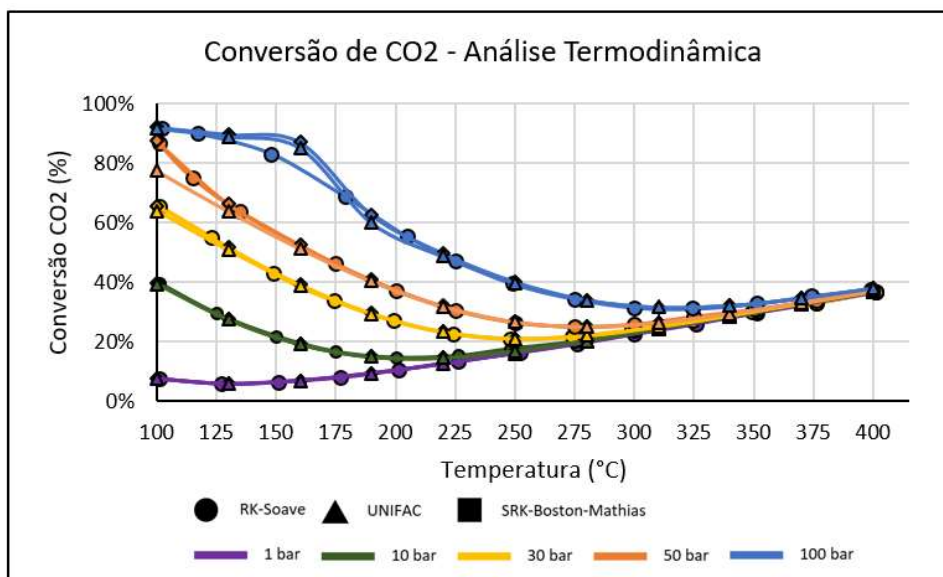
2.2 LIMITES TERMODINÂMICOS

A hidrogenação seletiva de CO₂ a metanol é uma reação influenciada por limitações termodinâmicas, que determinam as condições nas quais a reação pode ocorrer. As leis da termodinâmica estabelecem condições de equilíbrio químico entre reagentes e produtos, determinando valores de conversão de CO₂ e seletividade a metanol da reação para os respectivos valores de temperatura, pressão e proporção da alimentação de reagentes. A análise da seletividade no caso da produção de metanol também é importante pois a reação também produz monóxido de carbono (CO). O limite termodinâmico impacta diretamente na viabilidade econômica do processo, uma vez que define as restrições do sistema reacional.

Dessa forma, com base nas limitações termodinâmicas é possível restringir os pontos de análise de um modelo estequiométrico do processo, considerando apenas valores dentro do limite termodinâmico na avaliação econômica e extrapolando as influências cinéticas envolvidas.

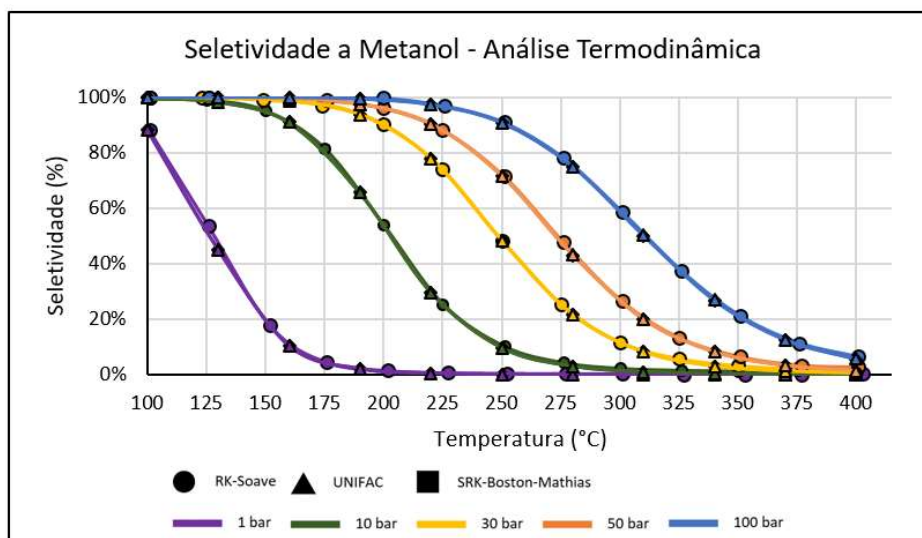
Na avaliação dos limites termodinâmicos se faz necessário a aplicação de modelos termodinâmicos para avaliação do equilíbrio da reação. Diversos estudos de modelos de equilíbrio para a reação de hidrogenação de CO₂ a metanol já foram conduzidos considerando diferentes faixas de pressão e temperatura. Dentre os estudos, foram aplicados os modelos de UNIFAC, RK-Soave (Stangeland; LI; YU, 2018) e SRK-Boston-Mathias (Van Bennekom *et al.*, 2012). Os modelos baseados no modelo de Soave-Redlich-Kwong tem como base o fator de acêntrico e a temperatura crítica da substância. Já o modelo UNIFAC considera as interações moleculares com base na contribuição combinatória e residual de grupos funcionais das moléculas em vez de suas estruturas completas. As Figura 8 e 9 apresentam a síntese dos resultados desses estudos para uma ampla faixa de pressão (1 a 100 bar) e temperatura (100 a 400°C).

Figura 8 - Conversão de CO₂: Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave, SRK-Boston-Mathias e UNIFAC



Fonte: Adaptado de Valadares (2021)

Figura 9 - Seletividade a Metanol: Comparação entre os métodos termodinâmicos RK-Soave, SRK-Boston-Mathias e UNIFAC



Fonte: Adaptado de Valadares (2021)

A partir dos gráficos, é possível observar que maiores seletividades e conversões são obtidas a menores temperaturas e maiores pressões. No caso específico da temperatura, nota-se que a partir de 300°C há uma tendência de aumento de conversão de CO₂, entretanto os valores são menores quando

comparados com as baixas temperaturas. Apesar dos pequenos desvios, no geral os modelos termodinâmicos da literatura seguem a mesma tendência e apresentam valores muito próximos.

2.3 ANÁLISE DE VIABILIDADE TÉCNICO-ECONÔMICA

A análise de viabilidade técnico-econômica é uma ferramenta amplamente utilizada para avaliar a sustentabilidade de projetos sob os aspectos financeiros e operacionais. Entre os métodos mais empregados para essa análise está o Valor Presente Líquido (VPL), que permite calcular a viabilidade de um investimento ao considerar os fluxos de caixa futuros descontados a uma taxa de juros. O VPL fornece uma métrica clara: projetos com VPL positivo são economicamente viáveis, enquanto aqueles com VPL negativo não são recomendados. Essa metodologia é essencial para decisões estratégicas, especialmente em processos inovadores e sustentáveis, que frequentemente envolvem incertezas associadas à implementação e operação.

No presente trabalho, essa abordagem foi utilizada para avaliar a produção sustentável de metanol. Para embasar a análise, foram realizados estudos comparativos com trabalhos existentes na literatura, que também investigaram a viabilidade técnico-econômica de processos envolvendo a utilização de CO₂ como matéria-prima. Essas contribuições fornecem parâmetros e cenários de referência, enriquecendo a discussão sobre os desafios tecnológicos e econômicos do processo em estudo, especialmente no que diz respeito à eficiência catalítica e às condições operacionais.

No estudo realizado por Nguyen e Zondervan (2019) a viabilidade é analisada a partir de diferentes fontes para a produção do hidrogênio do processo: gás natural, biomassa, eletrólise e outras fontes renováveis. No caso da produção por hidrogenação de CO₂, é apresentado um OPEX total de 674,46 euros por tonelada de metanol produzido para uma capacidade de 3500 ton/dia, sendo que o custo mais relevante é o associado à matéria-prima. O CAPEX para a mesma capacidade fica em torno de 9,92 euros por tonelada de metanol produzido, sendo o principal custo associado ao valor dos equipamentos.

Conforme Chiou *et al.* (2023), a viabilidade econômica do processo depende significativamente do custo do hidrogênio, que no estudo variou entre 600 e 3.600 USD/ton. Considerando um preço de 2.400 USD/ton para o hidrogênio e uma taxa de

15%, o custo mínimo necessário para viabilizar a produção de metanol seria de 998 USD/ton, o que equivale a 2,64 vezes o preço de mercado à época do estudo. Essa análise foi baseada em uma capacidade de produção anual de cerca de 20.000 toneladas por ano e o hidrogênio empregado no processo é obtido por meio da eletrólise da água.

Valadares (2021), ao considerar o limite cinético do processo, demonstrou que o valor presente líquido máximo obtido na análise econômica foi negativo, indicando a inviabilidade do investimento nas condições propostas. Esse resultado está alinhado com o descrito por Irena (2021), que destaca a escassez de plantas de produção de metanol renovável em operação atualmente. Para que essas plantas sejam economicamente viáveis, elas dependem de incentivos governamentais ou de condições geográficas favoráveis, como proximidade de fontes de carbono ou acesso a métodos renováveis de geração de hidrogênio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

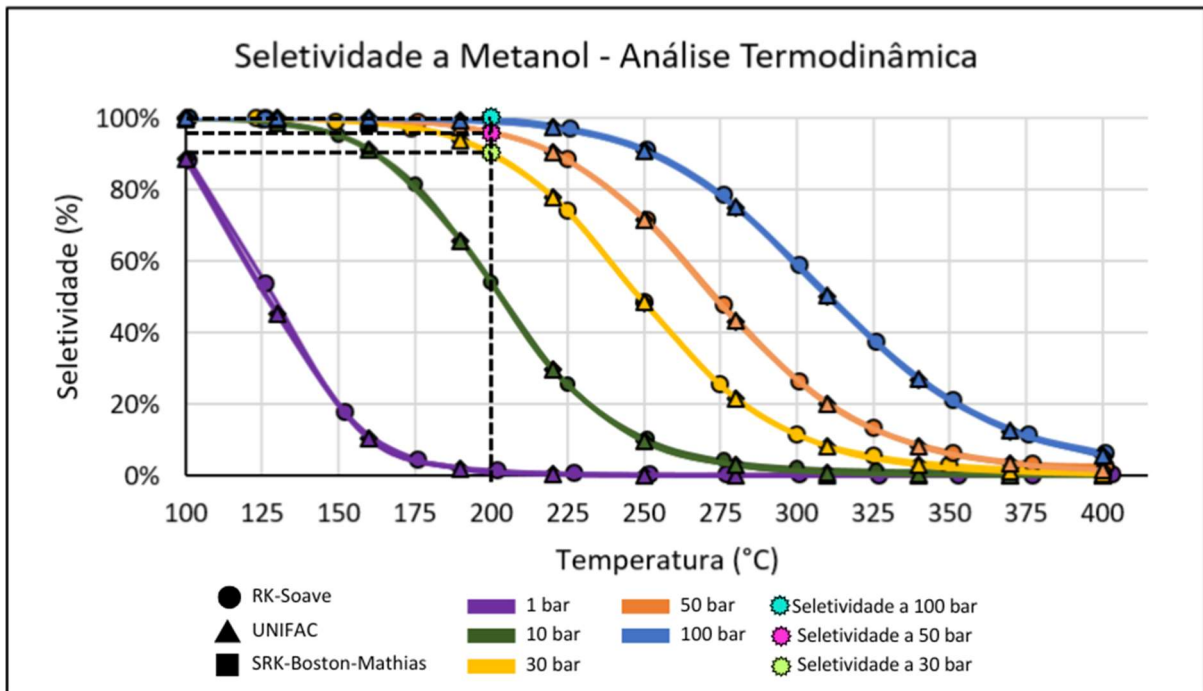
A avaliação técnico-econômica da produção de metanol pela rota de hidrogenação de CO₂ é feita através da simulação do processo no software Aspen Plus V11. Para isso se fez necessário seguir algumas etapas como a definição das condições de processo, desenvolvimento de um fluxograma para o processo, avaliação da consistência do modelo desenvolvido e posteriormente a simulação e avaliação econômica.

3.1 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES DE PROCESSO

Durante o desenvolvimento da simulação do processo é preciso realizar o input de alguns dados de operação básicos como temperatura, pressão, proporção e vazão de alimentação. Assim como Kiss *et al.* (2016), foi adotada uma vazão de alimentação de 16.000 kmol/h e uma proporção de 3:1 em H₂:CO₂, a taxa de produção de metanol depende da conversão e seletividade da reação, portanto, esse valor irá variar de acordo com os parâmetros simulados.

Considerando-se que a reação de produção de metanol é favorecida a menores temperaturas e elevadas pressões, foram selecionadas três diferentes pressões para avaliação: 30, 50 e 100 bar. A partir da Figura 10, é possível verificar que, para as pressões selecionadas, a temperatura de 200°C apresenta alta seletividade a metanol. Portanto, fixou-se a temperatura do processo em 200°C. O valor também está na faixa estudada na literatura, como por exemplo em Kiss *et al.* (2016) que apresenta uma faixa de 200-300°C e Valadares (2021), que também fixou a temperatura em 200°C.

Figura 10 - Limite da Seletividade a Metanol Para as Pressões Seleccionadas



Fonte: Adaptado de Valadares (2021)

3.2 FLUXOGRAMA DE PROCESSO

Um fluxograma é essencial para o entendimento de um processo pois permite a visualização das etapas, correntes e equipamentos envolvidos na produção. Dessa forma, é possível compreender a estrutura do processo além de facilitar a sua visualização. Com base no fluxograma de processo desenvolvido, os equipamentos e correntes são inseridos no Software Aspen Plus V11 para a realização da simulação. Foi considerado o esquemático apresentado na Figura 11 para a síntese do processo, o qual conta com 3 principais etapas: compressão, reação e separação.

Na etapa de compressão, são considerados 3 estágios de compressão nos casos das simulações de pressões 30 e 50 bar. No caso de 100 bar são necessários 4 estágios de compressão, representados pelos tags CP-001/002/003/004 na Figura 11. Esses valores foram determinados com base na equação (7), conforme descrito na literatura (Bloch, 1933), adotando o critério de que R_S não ultrapasse o valor de 3.

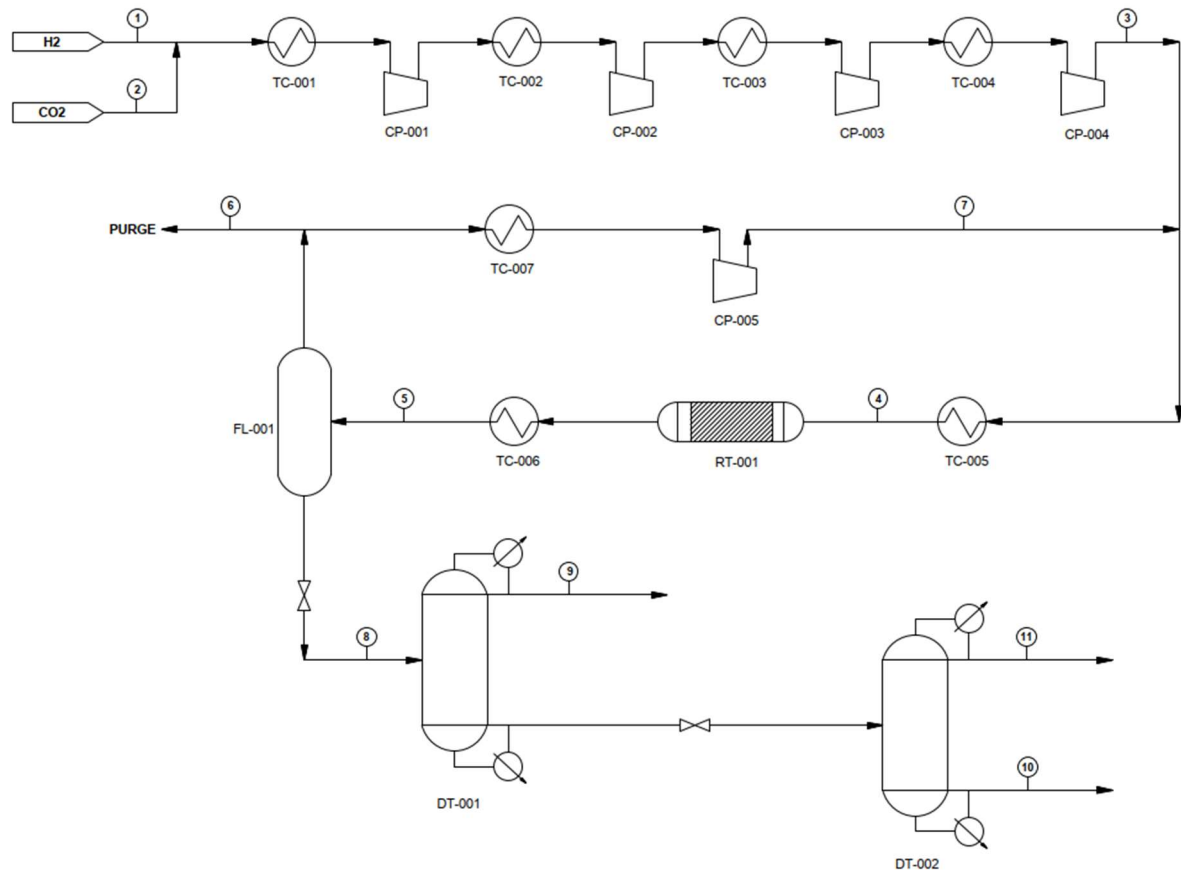
$$R_S = (R_t)^{1/N_s} \quad (7)$$

Sendo R_S a razão de pressão por estágio, R_t a razão de pressão total e N_S o número de estágios. O tipo dos compressores simulados no Aspen Plus V11 foi o isentrópico, dessa forma, é importante citar que após cada etapa de compressão a temperatura do fluido aumenta consideravelmente por se tratar de um processo adiabático. Portanto, se faz necessária a instalação de trocadores de calor entre os estágios com o objetivo de reduzir a temperatura do fluido. Ainda em relação ao processo de compressão, foi considerado o custo de cada compressor e trocador separadamente na avaliação econômica.

Na etapa de reação, a matéria-prima comprimida se junta ao reciclo e é aquecida pelo trocador de calor de tag TC-005 até a temperatura fixada em 200°C, passando então por um reator representado pelo tag RT-001. O reator é do tipo estequiométrico no Aspen Plus, o que permite a definição da conversão de cada reação envolvida. Após a reação ocorre uma primeira etapa de separação em vaso flash FL-001, que separa gás e líquido em duas correntes distintas. O gás de saída do flash é rico em hidrogênio não reagido e também contém CO₂ e CO em sua composição, parte desse gás precisa ser purgado para permitir que a simulação no software ocorra sem divergência nos resultados pois evita o alto acúmulo de monóxido de carbono no processo. No geral, o reciclo adotado é de 95% da corrente total de saída de topo do flash, porém em alguns cenários este valor precisa ser adaptado para convergência. O reciclo passa novamente por uma etapa de troca de calor no equipamento TC-007 e compressão no CP-005, para depois retornar à alimentação do reator.

O líquido de fundo do flash, rico em água e metanol, é encaminhado para a etapa de separação que tem o objetivo de purificar o metanol. A integração da etapa de separação do processo foi feita com base nas referências de Nguyen e Zondervan (2019) e Kiss *et al.* (2016). O processo consiste basicamente em uma primeira remoção de gases leves em uma torre DT-001 e posteriormente uma destilação fracionada DT-002 para promover a remoção de água da mistura, resultando em metanol 99%. O fluxograma de processo pode ser analisado a partir da Figura 11.

Figura 11 - Fluxograma de Processo



TAG	EQUIPAMENTO	TAG	EQUIPAMENTO	TAG	EQUIPAMENTO
CP-001	Compressor	TC-002	Trocador de Calor	TC-006	Trocador de Calor
CP-002	Compressor	TC-003	Trocador de Calor	FL-001	Flash
CP-003	Compressor	CP-005	Compressor	RT-001	Reator
CP-004	Compressor	TC-004	Trocador de Calor	DT-001	Coluna de destilação
TC-001	Trocador de Calor	TC-005	Trocador de Calor	DT-002	Coluna de destilação

Nº Corrente	9	10	11
Vazão (kmol/h)	64,8	3667	3385
Temperatura (°C)	41,3	122,5	82,6
Pressão (bar)	12	2	2
Fração molar			
H ₂	0,05	0	0
CO ₂	0,93	0	0
CO	0,02	0	0
H ₂ O	0	1	0,01
CH ₃ OH	0	0	0,99

Fonte: Elaborado pela autora

3.3 CONSISTÊNCIA DO MODELO

A etapa de consistência do modelo é uma avaliação da simulação em um ponto específico para verificar a consistência dos resultados em comparação com a principal referência adotada como base Valadares (2021). Foi selecionado um ponto relacionado à cinética da reação com 250°C, 50 bar e estequiometria 3:1. Estes dados foram aplicados na fórmula do VPL apresentada na equação (8), aliados ao um reciclo

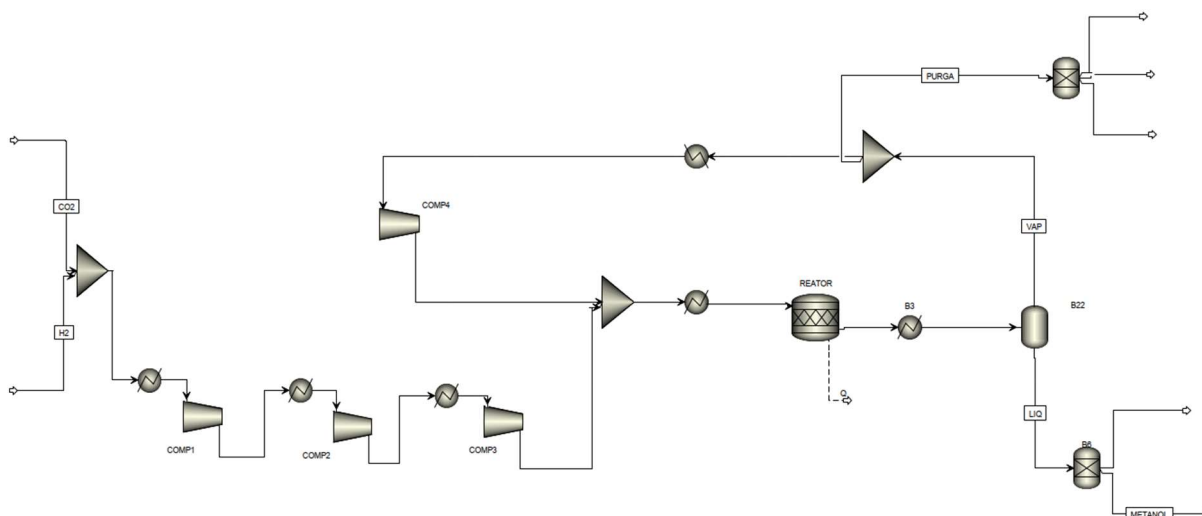
de 75% e GHSV (Velocidade Espacial Horária do Gás) de 50000,05 m³.kgcat⁻¹.h⁻¹, para obtenção do Valor Presente Líquido do estudo cinético feito por Valadares (2021). Dessa forma, é possível comparar o VPL obtido na simulação desenvolvida com o resultado da literatura para avaliar a consistência do modelo.

$$\begin{aligned} \text{VPL} = & -1777937874 - 582261.T + 284952732.R - 10740.GHSV - 15123614.P^2 + \\ & 0,18775.GHSV^2 + 41628.T.P - 69011.T.R - 4432126.P.R - 4,37P.GHSV + \\ & 323760.P^3 - 0,000001.GHSV^3 + 80024.P^2.R - 2529.P^4 \end{aligned} \quad (8)$$

No caso da referência utilizada (Valadares, 2021), não foi considerada uma etapa de separação desenvolvida assim como no presente estudo por se tratar de um estudo prévio, portanto, a simulação de consistência do modelo também não contou com o desenvolvimento dessa etapa sendo esse processo considerado apenas após análise prévia das possíveis faixas de viabilidade.

Dadas as condições, uma curva de VPL em função da conversão de CO₂ a uma seletividade fixada em 66% foi gerada na simulação estequiométrica, com equipamentos e parâmetros econômicos e de processo similares aos da referência para avaliação da consistência dos resultados. Dessa forma, para uma mesma conversão e seletividade, é possível realizar a comparação entre os valores de VPL com base no estudo estequiométrico e com base no estudo cinético realizado em VALADARES (2021), obtido com a aplicação da equação (8), desenvolvida para a análise econômica deste sistema em específico considerando-se a cinética. A simulação utilizada na etapa de validação do modelo é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Modelo aplicado na simulação de análise prévia da viabilidade



Fonte: elaborado pela autora

3.4 SIMULAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA

Na etapa de simulação estequiométrica o limite cinético é extrapolado e novas análises de sensibilidade são realizadas considerando apenas o limite termodinâmico para diferentes valores de pressão, seletividade e conversão. Além disso, parâmetros econômicos como o preço do metanol, taxa de juros e tempo de vida operacional da planta precisam ser considerados na simulação.

Com base nas informações em relação ao preço do metanol obtidas na revisão bibliográfica, considerou-se o preço médio do metanol de US\$ 600/ton nas simulações. Os demais preços foram mantidos conforme Valadares (2021). Em relação ao custo do dióxido de carbono, foi considerado que essa matéria prima seria obtida a partir da geração em outro processo, como um resíduo. Portanto, o custo para a aquisição seria de US\$0/ton. No caso do hidrogênio, foi adotado o preço do H₂ gerado por reforma a vapor.

Tabela 1 - Preço dos Insumos

Insumo	Unidade	Preço	Referência
Metanol	US\$/ton	600	MMSA (2024)
Hidrogênio	US\$/ton	2000	(BALL; BASILE; VEZIROGLU, 2015)
Dióxido de Carbono	US\$/ton	0	
Energia Elétrica	US\$/kWh	0,12	(NG SOLAR, 2024)

Fonte: adaptado de Valadares (2021)

Em relação à taxa de juros e tempo de vida operacional da planta, foram considerados diferentes cenários para avaliação. Para a taxa de juros são considerados os valores de 8% e 12,1% ao ano. No caso do tempo de vida operacional 3 cenários são avaliados: 20, 30 e 40 anos.

Na simulação estequiométrica, foi feita uma primeira análise de viabilidade, desconsiderando a etapa de separação como em Valadares (2021). O reator utilizado na simulação foi o modelo RStoic, no qual as reações químicas ocorrem de forma estequiométrica, ou seja, com proporções fixas de reagentes e produtos. Nesta etapa foi considerado um único cenário econômico no Aspen Process Economic Analyzer (APEA), com taxa de juros 12,1% a.a. e tempo de vida da planta de 20 anos. As pressões de 30, 50 e 100 bar foram avaliadas para analisar a influência na viabilidade a partir do VPL da planta. Os dados obtidos nessa etapa são gráficos de VPL de acordo com a variação da conversão da reação, a diferentes valores de seletividade fixados.

Os limites termodinâmicos foram seguidos para a definição dos valores máximos de conversão a cada seletividade e pressão, o detalhamento dos limites adotados pode ser observado na Tabela 2. Em seguida, foram selecionados pontos de possível viabilidade nas pressões de 50 e 100 bar para uma avaliação econômica detalhada incluindo a etapa completa de separação e diferentes dados de taxa de juros e vida operacional da planta. Ainda acerca das simulações, é importante citar que todas estão considerando o início da implementação do projeto na data de 01/01/2021.

Tabela 2 - Limites termodinâmicos considerados nas simulações a 200°C

Pressão	Conversão de CO₂	Seletividade
30 bar	28%	90%
50 bar	38%	95%
100 bar	55%	100%

Fonte: elaborado pela autora

3.5 AVALIAÇÃO ECONÔMICA

Na avaliação econômica foi utilizado o APEA (Aspen Process Economic Analyzer), uma extensão do Aspen Plus. O software permite, a partir da simulação do processo, estimar os custos diretos e indiretos dos equipamentos, construção, impostos e demais variáveis relevantes. Com isso, é possível obter os dados de despesas de capital (CAPEX), despesas operacionais (OPEX), dados de vendas, custos de matéria-prima, etc. Também a partir do software, é possível obter os dados de fluxo de caixa, contendo as despesas de cada ano da vida operacional da planta.

A partir dos dados de fluxo de caixa foi aplicado o método do Valor Presente Líquido (VPL), que consiste em uma técnica amplamente empregada na análise de viabilidade de investimentos. O VPL permite determinar a viabilidade econômica de um projeto ao calcular o valor atual dos fluxos de caixa futuros obtidos a partir do APEA, descontados por uma taxa de atratividade previamente definida. A equação (9) é utilizada no cálculo do VPL, sendo R_t o fluxo de caixa líquido no tempo " t ", " i " a taxa de juros e " t " o tempo de fluxo de caixa.

$$VPL = \frac{R_t}{(1+i)^t} \quad (9)$$

O projeto é considerado economicamente viável quando o VPL resulta em um valor positivo, indicando que o valor presente dos benefícios supera os custos totais ao longo do período analisado. Resultados negativos são interpretados como inviabilidade econômica.

Após a avaliação econômica dos cenários a diferentes pressões, foram realizadas análises detalhadas para compreender o impacto de cada custo associado ao OPEX (custos operacionais). Essa abordagem possibilitou a identificação dos principais fatores que impactam o valor do VPL, além de permitir a formulação de estratégias para otimizar esse valor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

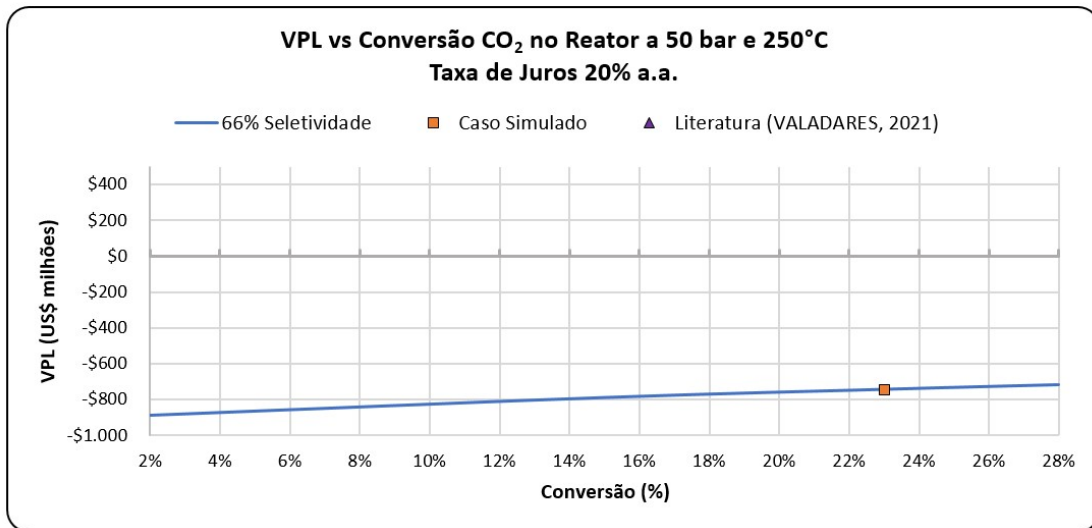
4.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

A etapa inicial do projeto consiste no desenvolvimento de uma simulação para a análise técnico-econômica, com o objetivo de avaliar a consistência dos resultados em comparação com a referência de Valadares (2021) utilizada como base, garantindo que o modelo seja fiel e adequado ao contexto proposto. As condições selecionadas de 250°C, pressão de 50 bar, razão estequiométrica de 3 mols H₂ / 1 mol CO₂ e GHSV de 50000,05 m³.kgcat⁻¹.h⁻¹ aplicadas na equação (8) de referência desenvolvida para o sistema resultam em um Valor Presente Líquido (VPL) de US\$-643 milhões. Sendo o VPL negativo uma observação que se pode fazer é a de que nessas condições adotando o limite cinético o modelo é inviável.

Os parâmetros definidos para as dadas condições conforme metodologia apontam como limite cinético uma seletividade 66% de seletividade a metanol e conversão de CO₂ de 23% de acordo com Valadares (2021). Foi realizada, portanto, uma análise de sensibilidade variando a conversão de CO₂ no reator estequiométrico mantendo a seletividade a metanol em 66% e respeitando o limite termodinâmico de 28% de conversão, de acordo com as figuras 8 e 9. Dessa forma, foi obtida uma curva referente aos valores de VPL da planta em função da conversão de CO₂, considerando os fluxos de caixa gerados no APEA.

O ponto de 23% de conversão de CO₂ foi destacado com o objetivo de realizar a comparação entre o VPL da simulação com o reator estequiométrico e o valor do VPL no estudo cinético utilizado como referência. A figura a seguir apresenta o comparativo entre os estudos.

Figura 13 - VPL a 50 bar, 250°C e taxa 20% a.a.



Fonte: elaborado pela autora

Como é possível observar na figura, para uma seletividade de 66% e conversão de 23%, temos um VPL de US\$-742 milhões, valor obtido com base no estudo estequiométrico realizado. Enquanto o valor VPL no estudo cinético de referência é de US\$-643 milhões.

Considerando que o erro do valor de VPL da simulação do presente trabalho é de aproximadamente -15%, temos um valor aceitável dentro da faixa de precisão por se classificar como um projeto de Classe 4 (estudo de viabilidade) na diretriz para classificação de estimativas de custos em processos industriais (AACE, 2011). No sistema de classificação o valor de -15% é representado pelo índice 3 da diretriz, esse índice representa uma precisão de +30% a -15%. Para a Classe 4 a faixa de precisão esperada é entre os índices 3 e 12, logo, o valor de VPL obtido no estudo cinético está dentro da faixa de precisão e pode-se considerar que o modelo desenvolvido é consistente com a realidade. Portanto, o modelo estruturado pode ser utilizado nas etapas seguintes do projeto.

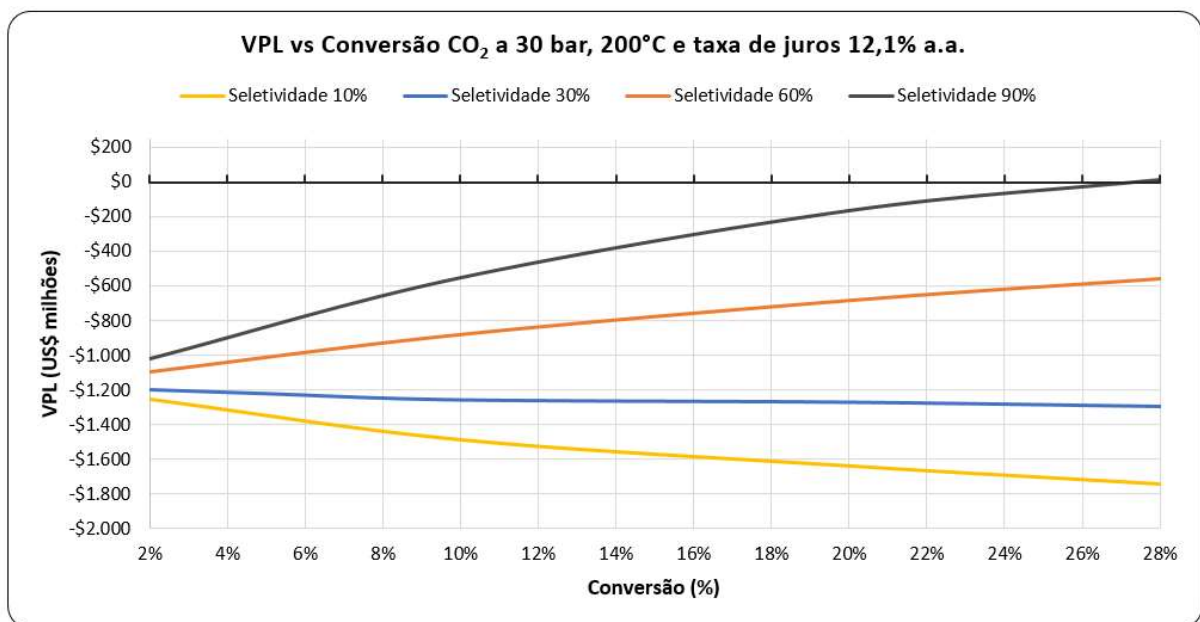
4.2 ANÁLISE PRÉVIA DA VIABILIDADE

Foram realizados experimentos a diferentes pressões com o objetivo de identificar faixas de seletividade e conversão dentro da viabilidade técnica e econômica, simultaneamente. Esta etapa, como citado previamente em metodologias

e métodos, segue com o modelo prévio, sem o desenvolvimento completo da etapa de separação conforme Valadares (2021).

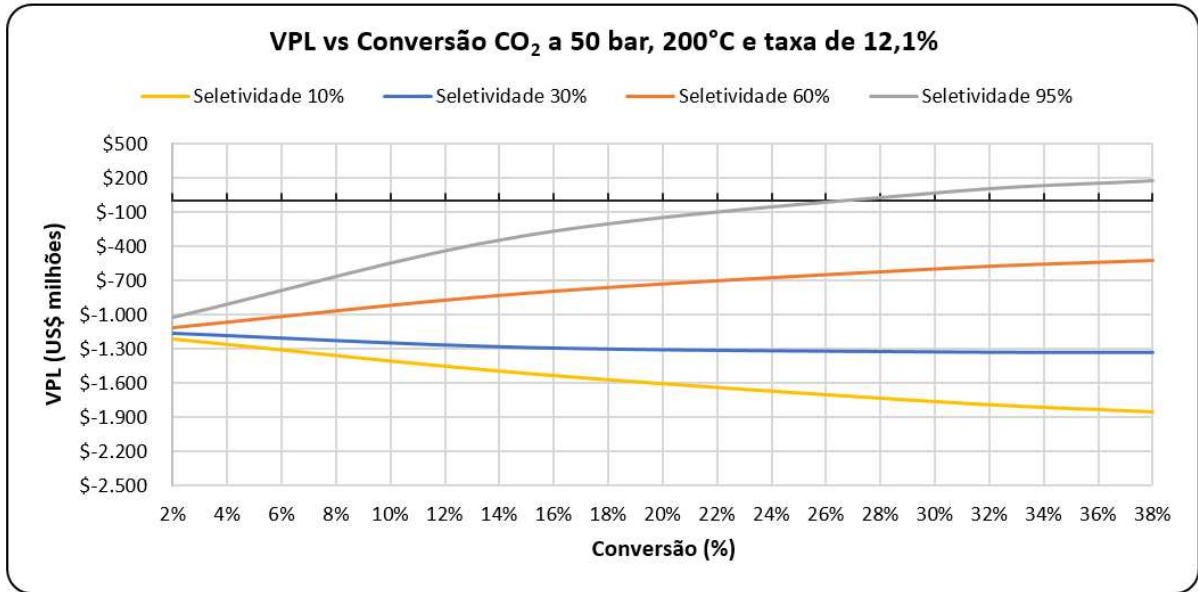
As simulações para o reator estequiométrico foram realizadas nas pressões de 30, 50 e 100 bar no reator, mantendo a temperatura de 200°C e razão estequiométrica de 3:1 (mol de H₂ / mol de CO₂) na alimentação no processo. Ao final, obteve-se curvas de VPL para diferentes seletividades a metanol em função da conversão de CO₂. Os resultados para cada pressão analisada são apresentados a seguir.

Figura 14 - VPL a 30 bar, 200°C e taxa 12,1% a.a.



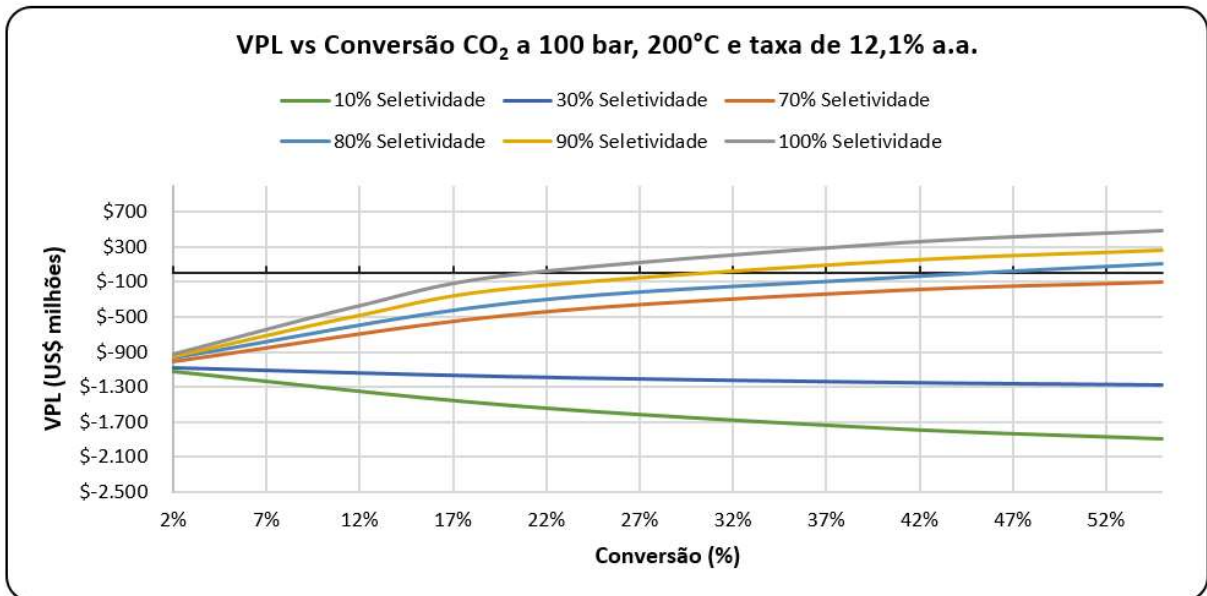
Fonte: elaborado pela autora

Figura 15 - VPL a 50 bar, 200°C e taxa 12,1% a.a.



Fonte: elaborado pela autora

Figura 16 - VPL a 100 bar, 200°C e taxa 12,1% a.a.



Fonte: elaborado pela autora

Como é possível observar a partir dos gráficos de VPL em função da conversão de CO₂ para diferentes pressões, no caso da pressão de 30 bar o processo segue praticamente na faixa da inviabilidade econômica. A partir da pressão de 50 bar as curvas começam a se aproximar da viabilidade econômica, tendo uma pequena faixa

entre as conversões de 27% a 38% que apresenta VPL positivo para a seletividade a metanol de 95%. Além disso, nas condições de pressão de 100 bar estudadas há uma ampla faixa VPL positivo para diferentes seletividades e conversões, ou seja, viáveis economicamente. A viabilidade a 100 bar se inicia a 100% de seletividade e pouco mais de 20% de conversão, sendo que a 55% de conversão apresenta o maior valor de VPL. A menores seletividades também há viabilidade econômica, com 80% de seletividade o processo passa a estar na faixa de viabilidade a partir de pouco mais de 40% de conversão. A partir da curva de 70% de seletividade inicia-se a inviabilidade econômica total a qualquer conversão dentro do limite termodinâmico.

Ao comparar os resultados de Valor Presente Líquido (VPL) obtidos neste estudo com os reportados na literatura, observa-se uma variação significativa em função das condições operacionais. No entanto, os valores permanecem na mesma ordem de grandeza, indicando coerência entre as estimativas e reforçando a consistência dos resultados obtidos. No presente projeto, foi simulada uma planta operando a 100 bar, com produção de aproximadamente 2640 toneladas de metanol por dia (cerca de 963.600 toneladas por ano). O VPL estimado, considerando diferentes condições de seletividade e conversão, variou entre -1.891 milhões de dólares e +489,77 milhões de dólares. Para a simulação realizada a 50 bar, com produção de 2600 toneladas de metanol por dia, o VPL calculado oscilou entre -1.853 milhões de dólares e +180,68 milhões de dólares.

Esses valores podem ser comparados com os reportados na literatura. No estudo de Alsayegh *et al.* (2019), o VPL de uma planta de produção de metanol por hidrogenação direta de CO₂ foi estimado em -540,4 milhões de dólares, para uma operação a 75 bar e 210°C. Esse valor se encontra dentro da faixa obtida neste estudo. Já no trabalho de Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024), uma planta de hidrogenação de CO₂ capturado diretamente do ar, combinando-se com hidrogênio gerado por eletrólise da água, apresentou um VPL de -1030,33 milhões de euros (-906,6 milhões de dólares). O elevado custo de eletricidade associado à eletrólise impactou negativamente a viabilidade econômica do processo, resultando em um VPL mais negativo. Considerando a média da taxa de câmbio do dólar para o euro de 1,1365 nos últimos 10 anos (Investing, 2025), verifica-se que o valor de VPL apresentado na literatura também está dentro da faixa obtida nas simulações deste

estudo, reforçando a coerência dos resultados obtidos. A seguir, a Tabela 3 apresenta uma síntese das comparações dos valores de VPL realizadas.

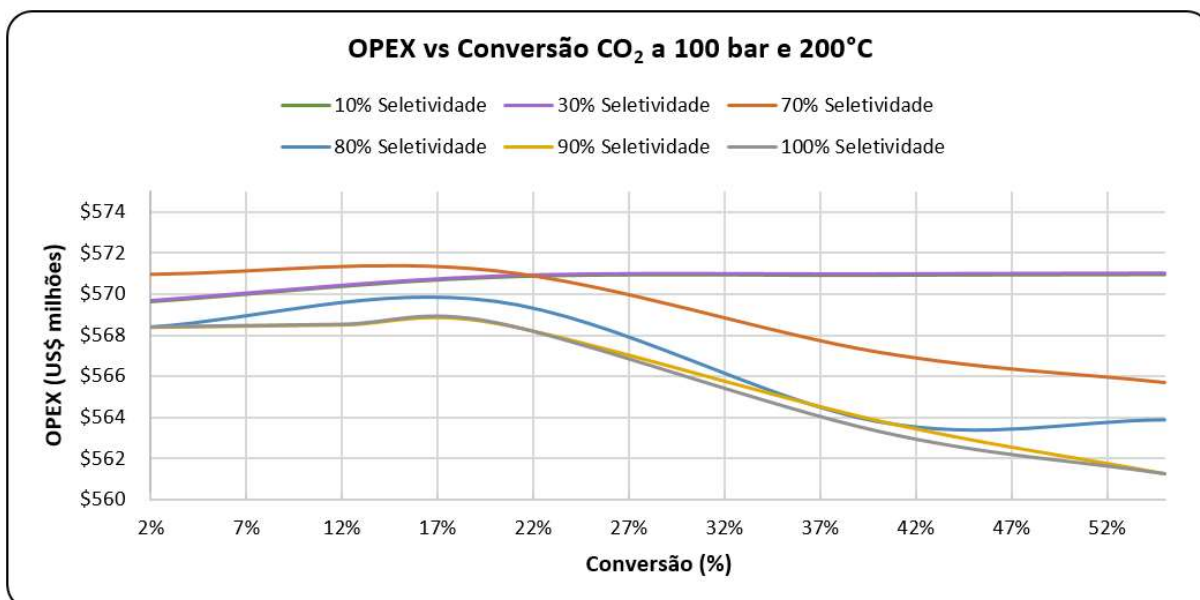
Tabela 3 - Comparação dos dados de VPL

Estudo	Pressão (bar)	VPL (US\$ milhões)
Caso Simulado	50	-1.891 a +490
Caso Simulado	100	-1.853 a +181
Alsayegh et al. (2019)	75	-540,4
Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024)	75	-906,6

Fonte: elaborado pela autora

Sobre o formato das curvas, observa-se que para maiores seletividades o perfil da curva é crescente reduzindo sua inclinação a maiores conversões, ou seja, para altas seletividades quanto maior a conversão maior será o VPL. Esse comportamento pode ser explicado com base na Figura 17, em que se tem a variação dos custos de operação (OPEX) em função da conversão de CO₂. O OPEX é mais indicado para essa análise pois em termos de grandeza no geral é mais de 3 vezes maior que o valor do CAPEX, portanto terá maior influência no VPL.

Figura 17 - OPEX vs conversão de CO₂ a 100 bar e 200°C



Fonte: elaborado pela autora

Observa-se que para maiores seletividades o valor do CAPEX começa quase constante, tem um leve crescimento e depois tem um decaimento acentuado conforme a conversão aumenta. Esse decaimento ocorre porque como mais metanol está sendo formado há um menor reciclo de H₂, CO₂ e CO e uma menor vazão passando pela etapa de reação. Sendo assim, os custos operacionais serão menores pois os equipamentos demandam menos utilidades e são de proporções menores, sendo assim o OPEX será menor e irá diminuir conforme a conversão aumenta. Além disso, considerando que mais metanol está sendo formado os valores de venda de produto serão maiores, contribuindo para o aumento do VPL.

No caso de menores seletividades, os valores de OPEX tem uma variação muito menor em função da conversão. Isso pode estar associado ao impacto da vazão total do sistema que não terá alteração significativa uma vez que há muito mais reagente não convertido que retorna ao reciclo. Dessa forma, a demanda de utilidades e a dimensão dos equipamentos permanecem muito semelhantes. Com esses valores de OPEX praticamente constantes outros valores começam a ter mais influência no valor do VPL como, por exemplo, os valores de vendas de produto. Nos casos em que se observa maiores valores de conversão para metanol, mas com baixa seletividade, há um declínio no lucro das vendas. Isso ocorre porque, nesse cenário de alta seletividade a hidrogênio, uma maior quantidade de H₂ é convertida em subprodutos, ou seja, a matéria-prima de maior custo no processo é desperdiçada, reduzindo a quantidade disponível para a conversão em metanol. Considerando que, na etapa de análise preliminar de viabilidade, também foi avaliada a possibilidade de venda do hidrogênio separado da purga, conforme Valadares (2021), observa-se que, à medida que mais hidrogênio é convertido em subprodutos em cenários de maiores conversões, o total de vendas diminui, resultando no declínio observado nas curvas de VPL em condições de baixa seletividade.

Para avaliar a consistência dos valores de OPEX obtidos neste estudo, foram comparadas referências da literatura que abordam plantas de produção de metanol com diferentes capacidades e condições operacionais. No presente trabalho, a planta simulada operando a 100 bar resultou em um OPEX estimado entre 561,24 e 571,14 milhões de dólares por ano, lembrando que a produção é de aproximadamente 2640 toneladas de metanol por dia (963.600 toneladas por ano).

No estudo de Nguyen e Zondervan (2019), foi simulada uma planta operando a 50 bar, com produção de 3500 toneladas de metanol por dia, resultando em um OPEX de 674,46 euros por tonelada de metanol produzido, o que equivale a aproximadamente 786,87 milhões de euros por ano, considerando uma operação de 8000 horas por ano, conforme citado no artigo. Para uma produção menor, de 1500 toneladas por dia, a referência apresenta um OPEX de 675,39 euros por tonelada, resultando em um custo operacional anual de aproximadamente 337,70 milhões de euros. Comparando esses valores com os obtidos no presente estudo, verifica-se que o OPEX estimado entre 561,24 e 571,14 milhões de dólares por ano está dentro da faixa reportada por Nguyen e Zondervan (2019), que varia entre 337,70 e 786,87 milhões de euros por ano. As diferenças observadas podem ser atribuídas, em parte, às variações na pressão de operação entre as simulações e principalmente às respectivas capacidades produtivas.

Outras referências também foram analisadas para fins de comparação do OPEX. Emebu *et al.* (2023) reporta um OPEX de aproximadamente 674,26 milhões de dólares por ano para uma planta com capacidade produtiva de 1.029.237 toneladas por ano, operando a 72 bar e 200°C. O valor estimado é cerca de 18% superior ao obtido no presente estudo, o que pode ser justificado pela maior capacidade produtiva da planta de referência, tornando os resultados coerentes e consistentes. Já Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024) apresenta um OPEX de 292,40 milhões de euros por ano para uma planta com capacidade produtiva de 100.000 toneladas por ano, operando a 75 bar e 252°C. Ao comparar com o presente estudo, observa-se que os valores são compatíveis, pois a capacidade produtiva reportada é aproximadamente 10% da capacidade simulada neste trabalho, e, conseqüentemente, o custo operacional deverá ser consideravelmente menor.

Por fim, Alsayegh *et al.* (2019) apresenta um OPEX de 76,44 milhões de dólares por ano para uma planta com produção de 73.056 toneladas por ano, um valor significativamente inferior ao deste estudo. Essa diferença pode ser atribuída à menor capacidade produtiva da planta de referência, que representa cerca de 8% da capacidade total do presente projeto. Além disso, o processo considerado na referência utiliza hidrogênio produzido por um reator fotocatalítico alimentado por água renovável, o reator converte a energia solar em energia química, utilizando catalisadores semicondutores para dividir a água e gerar hidrogênio, que pode ser

posteriormente utilizado no processo. Essa produção de H₂ reduz substancialmente os custos com matéria-prima, especialmente quando se leva em conta o elevado custo do hidrogênio, impactando diretamente no OPEX reduzido. A tabela a seguir sintetiza os resultados da literatura analisada e os compara com os dados obtidos neste estudo.

Tabela 4 - Comparação dos dados de OPEX

Estudo	Pressão (bar)	Capacidade (kton/ano)	OPEX (US\$ milhões)
Caso Simulado	100	963,6	561,24 a 571,14
Nguyen e Zondervan (2019)	50	~1.200,0	692,4
Emebu et al. (2023)	72	1029,0	674,26
Nguyen e Zondervan (2019)	50	500,0	297,1
Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024)	75	100,0	257,3
Alsayegh et al. (2019)	75	73,0	76,44

Fonte: elaborado pela autora

Dessa forma, ao comparar os valores obtidos neste estudo com os reportados na literatura, verifica-se consistência entre os resultados, com as variações observadas sendo justificáveis pelas diferenças nas condições operacionais, capacidade produtiva e rotas tecnológicas adotadas.

4.3 AVALIAÇÃO TÉCNICO-ECONÔMICA

Como citado em metodologias e métodos, as simulações finais realizadas são pontos nas pressões de 50 e 100 bar dentro de uma possível faixa de viabilidade. A pressão a 30 bar foi descartada por apresentar uma ampla faixa de inviabilidade econômica segundo o estudo prévio. Com o objetivo de reduzir a exigência de desenvolvimento de catalisador em relação às propriedades de seletividade a metanol e conversão de CO₂, além de garantir uma folga de viabilidade devido à integração da etapa de separação que proporcionará um maior CAPEX e OPEX, selecionou-se pontos intermediários para a análise completa com a etapa de separação desenvolvida. Em relação ao processo, a simulação final para o caso de 100 bar incluindo a etapa de separação pode ser observada a seguir. Os principais parâmetros dos equipamentos e o balanço material podem ser observados no Apêndice.

Tabela 5 - Análise de diferentes cenários para pressão de 50 bar

Taxa de Juros	Tempo de vida (anos)	VPL (USD)
8% a.a.	20	244.606.050,51
	30	639.959.255,00
	40	1.273.017.581,81
12,1% a.a.	20	23.816.209,84
	30	136.207.675,00
	40	369.206.635,30

Fonte: elaborado pela Autora

O mesmo procedimento de integração da etapa de separação foi realizado para o caso de 100 bar e 200°C, com seletividade a metanol de 90% e conversão de CO₂ de 45%, resultando em uma planta de capacidade de aproximadamente 2640 ton/dia. O VPL indicado para esse cenário na análise econômica prévia realizada era de aproximadamente 223 milhões de dólares. Ao final, para o processo completo a uma taxa de juros a 12,1% a.a. e 20 anos obteve-se um VPL negativo de aproximadamente -43 milhões de dólares, o comportamento é coerente com o esperado uma vez que com a integração da etapa de separação o CAPEX e OPEX será maior e que não está sendo considerada a venda de hidrogênio separado da purga pois se trata de um processo complexo e caro.

Tabela 6 - Análise de diferentes cenários para pressão de 100 bar

Taxa de Juros	Tempo de vida (anos)	VPL (USD)
8% a.a.	20	-43.676.775,08
	30	559.910.534,00
	40	884.871.440,03
12,1% a.a.	20	- 190.937.758,52
	30	93.685.422,00
	40	134.373.471,75

Fonte: elaborado pela autora

A partir dos resultados, é possível observar que a uma taxa de 12,1% a.a. a partir de um tempo de vida de 30 anos tanto a 50 bar quanto a 100 bar espera-se um

processo viável economicamente. Além disso, em um cenário mais otimista com taxa de juros de 8% a.a. o processo é viável economicamente a partir de 20 anos de tempo de vida da planta, o tempo de retorno esperado para esse cenário é de 21 anos.

Comparando ambos os casos (50 e 100 bar) em um mesmo cenário, é possível observar que a 50 bar espera-se um maior VPL mesmo com menor conversão, tal comportamento é justificado pelo fato de que no processo a 100 bar há uma menor seletividade a metanol, portanto, parte da matéria-prima forma subprodutos indesejados como o monóxido de carbono havendo um menor aproveitamento do hidrogênio para a produção de metanol. Portanto, para uma mesma quantidade de matéria prima uma menor quantidade de metanol será produzida no caso de 100 bar e 200°C.

Tabela 7 - Comparação de custos dos cenários analisados

	50 bar e 200°C (USD/ano)	100 bar e 200°C (USD/ano)
CAPEX	161.743.000	142.088.000
OPEX	604.478.000	599.838.000
Matéria-prima	424.029.000	424.029.000
Utilidades	129.953.000	126.183.000
Vendas	578.634.000	566.804.000

Fonte: elaborado pela autora

Apesar do impacto da seletividade, observa-se que a 100 bar menores valores de CAPEX e OPEX são apresentados. Isso é sustentado pelo fato de que, apesar do maior custo com os compressores, ao realizar a compressão da mistura de gases a densidade da corrente é maior, isto é, utiliza-se equipamentos menores para o processamento de uma mesma massa devido ao menor volume apresentado.

Além disso, devido à maior conversão de CO₂ no caso de 100 bar, há um menor fluxo de reciclo, portanto, isso também favorece os menores valores de CAPEX e OPEX devido à possibilidade de operação a uma menor capacidade. Entretanto, mesmo com condições favoráveis a 100 bar em relação a CAPEX e OPEX, o custo com matéria-prima aliado à menor seletividade é um gargalo do processo que faz com que o caso apresente menor lucro do que o caso a 50 bar para as condições analisadas. Também é importante destacar que, nesta análise, não foram

considerados custos para o dióxido de carbono (CO₂), assumindo-se que a matéria-prima seria capturada como um resíduo de outro processo industrial. Caso essa premissa não seja válida e haja a necessidade de aquisição do CO₂, isso resultaria em alterações significativas nos custos operacionais, impactando diretamente o VPL. Dessa forma, um estudo que inicialmente indica viabilidade econômica pode se tornar inviável, dependendo do custo atribuído ao CO₂.

Em suma, é possível concluir que se espera uma faixa de viabilidade para ambos os casos, sendo que o caso a 50 bar com 95% de seletividade a metanol e 35% de conversão de CO₂ apresenta maior VPL dentre os cenários avaliados. Nos estudos realizados com catalisadores sob pressão de 50 bar e temperaturas entre 200 e 230°C, observa-se que os catalisadores atualmente disponíveis apresentam, de maneira geral, baixa conversão. Quando se busca aumentar a conversão, frequentemente ocorre uma redução significativa na seletividade. Um exemplo é o catalisador Zr-Cu/ZnO apresentado em Yang *et al.* (2006), que alcança 17,31% de conversão e 55,29% de seletividade para metanol. Por outro lado, casos com seletividade de 100% geralmente apresentam conversões muito baixas, próximas de 1%, como em Rui *et al.* (2020), onde foi utilizada uma proporção estequiométrica de 4:1. No entanto, há registros de catalisadores que apresentam melhor equilíbrio entre conversão e seletividade, como o ZnO-ZrO₂, que alcançou 100% de seletividade e aproximadamente 15% de conversão em Wang *et al.* (2017), utilizando uma proporção de 3:1. Esses resultados evidenciam que ainda há desafios significativos para atingir os parâmetros necessários para a viabilidade econômica do processo. De acordo com este estudo, é essencial intensificar as pesquisas em catalisadores para alcançar a meta de 95% de seletividade e 35% de conversão, considerados os valores mínimos para a viabilidade de um processo produtivo eficiente e economicamente sustentável.

Nos estudos realizados a 200°C e 100 bar, observa-se que os catalisadores apresentam, de maneira geral, baixa conversão e seletividade. Em Bansode *et al.* (2013), utilizando o catalisador Cu-Ba/Al₂O₃ com uma proporção estequiométrica de 3,8:1, foram alcançados 2,8% de conversão e 62,2% de seletividade, valores significativamente inferiores aos parâmetros considerados viáveis neste trabalho. Por outro lado, em Gothe *et al.* (2020), com uma proporção estequiométrica de 4:1, o catalisador ReO_x/TiO₂ apresentou resultados mais promissores, atingindo 18% de

conversão e 98% de seletividade. Apesar disso, esses valores ainda estão distantes da meta de viabilidade estabelecida, que requer pelo menos 90% de seletividade e 45% de conversão.

No presente estudo, a consistência dos valores de CAPEX foi analisada em relação à literatura, complementando a validação das faixas de VPL e OPEX realizada na etapa anterior do projeto. Os valores obtidos para o CAPEX no atual projeto foram de aproximadamente 161,74 milhões de dólares por ano para uma planta operando a 50 bar e 142,09 milhões de dólares por ano para uma planta operando a 100 bar.

No estudo de Nguyen e Zondervan (2019), o CAPEX anualizado é reportado como 9,92 euros por tonelada de metanol para uma produção de 3500 toneladas por dia e 10,87 euros por tonelada para 1500 toneladas por dia. O CAPEX anualizado deste projeto, considerando a mesma taxa de juros (8%) e o mesmo tempo operacional aplicado na referência (30 anos), apresenta os valores de 15,14 dólares por tonelada para 50 bar e 13,10 dólares por tonelada para 100 bar. Esses resultados estão próximos e na mesma ordem de grandeza dos valores reportados por Nguyen e Zondervan (2019), evidenciando a consistência entre os estudos. No estudo de Emebu *et al.* (2023), o Bare Module Cost (custo básico do módulo) para a planta projetada foi estimado em aproximadamente 121,03 milhões de dólares, para uma operação a 72 bar. Observa-se que, mais uma vez, os valores obtidos no presente projeto encontram-se na mesma ordem de grandeza, reforçando a coerência dos resultados. A seguir, a Tabela 8 apresenta uma síntese da comparação dos dados de CAPEX obtidos neste estudo com os reportados na literatura.

Tabela 8 - Comparação dos dados de CAPEX

Estudo	Pressão (bar)	Capacidade (kton/ano)	CAPEX (US\$ milhões)
Caso Simulado	50	949	161,7
Caso Simulado	100	963,6	142,1
Emebu et al. (2023)	72	1029,0	121
Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024)	75	100,0	288,4
Alsayegh et al. (2019)	75	73,0	148

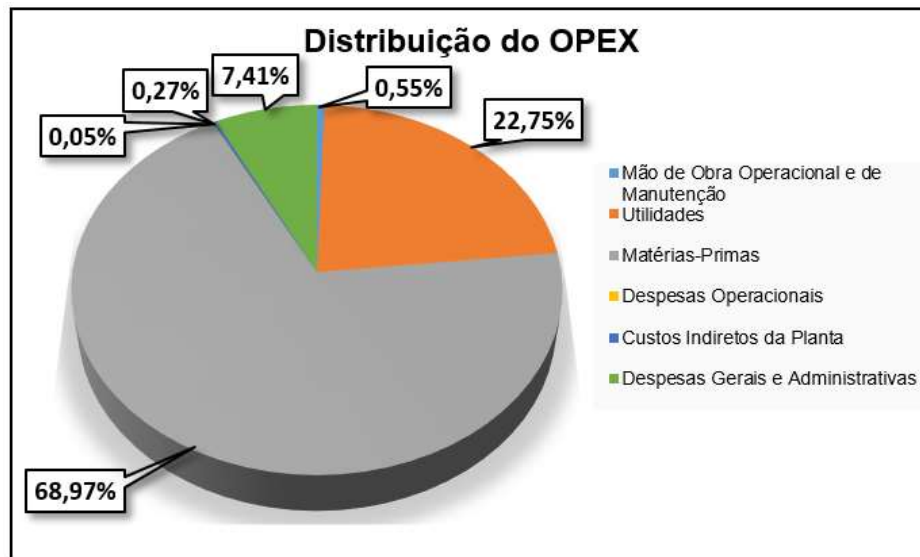
Fonte: elaborado pela autora

Por outro lado, Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024) apresenta um CAPEX de 288,37 milhões de euros para uma planta de hidrogenação de CO₂ combinando

hidrogênio gerado por eletrólise da água. Embora o valor esteja na mesma ordem de grandeza, ele é significativamente mais alto do que o estimado neste trabalho. Essa discrepância pode ser explicada pelo sistema de captura direta de CO₂ do ar, que, segundo o próprio estudo, eleva consideravelmente o CAPEX. Já no estudo de Alsayegh *et al.* (2019), o custo total de capital é reportado como 148 milhões de dólares para uma planta com capacidade produtiva significativamente menor do que a do presente projeto. Ainda assim, o valor é próximo ao obtido neste estudo. Esse elevado custo apesar da baixa capacidade produtiva pode ser atribuído ao sistema de produção de hidrogênio via divisão fotocatalítica da água, onde o reator/concentrador solar representa mais de 90% do investimento de capital, conforme descrito na referência.

A análise da distribuição dos principais custos operacionais envolvidos no projeto para o caso de 100 bar foi realizada com o objetivo de compreender os fatores que compõem o Valor Presente Líquido (VPL). Entre os custos avaliados, verificou-se que o maior impacto financeiro está relacionado aos custos operacionais com matéria-prima, seguido pelos gastos com utilidades. O gasto maior com matéria-prima é justificado pelo elevado preço do hidrogênio. A análise foi conduzida considerando um cenário com 40 anos de vida operacional e uma taxa de juros de 12,1% ao ano. O custo operacional é composto por todas as despesas recorrentes necessárias para a manutenção e operação da planta. Inclui itens como mão de obra, manutenção, suprimentos operacionais, custos de laboratório, logística, armazenamento e despesas administrativas.

Figura 19 - Distribuição dos Custos de OPEX



Fonte: elaborado pela autora

Em relação à composição do OPEX, a comparação com a literatura revela algumas tendências marcantes. No estudo de Nguyen e Zondervan (2019), o custo do hidrogênio representa aproximadamente 70% do OPEX total, tornando-se o maior componente do custo operacional. Em seguida, aparecem os custos com utilidades e despesas gerais e administrativas, que possuem valores próximos. Esse perfil sugere uma otimização nos custos com utilidades, porém, a tendência geral é semelhante à do presente trabalho, especialmente no que se refere ao elevado impacto das matérias-primas no OPEX, com uma distribuição percentual bastante próxima.

Já em Emebu *et al.* (2023), os custos com matéria-prima representam 90,2% do OPEX, dos quais 87,6% são atribuídos exclusivamente ao hidrogênio. O segundo maior custo operacional é com eletricidade (utilidades), que corresponde a mais de 9% do OPEX total. Dentro desse custo com eletricidade, 98% são destinados à etapa de compressão, evidenciando a relevância da compressão no consumo energético da planta. No presente trabalho, 99% da eletricidade é destinada à compressão, se assemelhando ao dado apresentado pela referência. Por outro lado, no estudo de Scomazzon, Barbera e Bezzo (2024), os custos com utilidades representam cerca de 60% do OPEX, seguidos pelas despesas gerais e administrativas, que equivalem a aproximadamente 15%. Essa discrepância ocorre porque o processo analisado considera a produção de hidrogênio por eletrólise, eliminando, portanto, os custos com

matéria-prima. No geral, observa-se consistência entre os valores obtidos, com variações justificadas pelas diferentes abordagens tecnológicas e fontes de hidrogênio utilizadas em cada estudo.

Os resultados evidenciam que a gestão eficiente dos custos operacionais é crucial para a viabilidade econômica do projeto, principalmente no que diz respeito ao custo com matérias-primas e utilidades. Estratégias voltadas para a otimização desses custos, como automação de processos e negociação de insumos, podem contribuir para aumentar a competitividade do empreendimento ao longo dos 40 anos de vida operacional considerados na análise.

5. CONCLUSÃO

A partir das análises realizadas neste estudo, foi possível identificar que a viabilidade técnica e econômica do processo de produção de metanol a partir de CO_2 é altamente influenciada pela seletividade e conversão dos catalisadores, bem como pela pressão de operação do sistema. Os cenários simulados demonstraram que, a 50 bar, com 95% de seletividade a metanol e 35% de conversão de CO_2 , o processo apresenta maior Valor Presente Líquido (VPL), corroborando sua viabilidade econômica frente às condições operacionais avaliadas. Apesar dos custos elevados relacionados ao OPEX e à etapa de compressão, a maior densidade dos gases a altas pressões reduz o CAPEX devido ao menor volume exigido pelos equipamentos. No entanto, a menor seletividade no cenário de 100 bar, associada à formação de subprodutos, impacta diretamente no aproveitamento da matéria-prima e, conseqüentemente, na lucratividade do processo fazendo com que o processo a 50 bar seja mais vantajoso.

No que tange aos catalisadores, os resultados indicaram que os disponíveis atualmente ainda não atingem os parâmetros necessários para a plena viabilidade econômica do processo. Os parâmetros apresentados pelos catalisadores ainda estão significativamente abaixo das metas de 95% de seletividade e 35% de conversão para 50 bar, ou 90% de seletividade e 45% de conversão para 100 bar. No cenário de 100 bar, um dos catalisadores apresenta desempenho promissor, com seletividade de 98% e conversão de 18%, mas, mesmo assim, ficou aquém do desejado para viabilizar economicamente o processo.

Diante dessas conclusões, sugere-se a realização de estudos complementares para aprofundar a pesquisa sobre a produção sustentável de metanol. Em particular, investigações mais detalhadas sobre catalisadores que possam contribuir para o aumento da conversão com alta seletividade, possibilitando sua viabilidade em escala industrial no futuro. Além disso, análises de sensibilidade, considerando a variação dos preços das matérias-primas – especialmente do CO_2 –, bem como a possibilidade de o insumo chegar ao processo já comprimido, podem fornecer uma visão mais abrangente sobre a viabilidade econômica do projeto em diferentes cenários. Essas avaliações são fundamentais para identificar oportunidades de otimização e garantir a competitividade da tecnologia no mercado.

REFERÊNCIAS

- AACE. *Prática Recomendada nº 17R-97: Sistema de classificação para estimativa de custos*. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://brasil-aacei.org/wp-content/uploads/2016/09/17R-97-Sistema-de-Classificacao-para-Estimativa-de-Custos.pdf>>. , 2011
- AASBERG-PETERSEN, K. *et al.* Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 3, n. 2, p. 423–459, maio 2011.
- ALSAYEGH, Sari *et al.* Methanol production via direct carbon dioxide hydrogenation using hydrogen from photocatalytic water splitting: Process development and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 208, p. 1446–1458, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.132>>.
- ALVARADO, Marc. The changing face of the global methanol industry. *IHS Chemical Bulletin*, n. 3, p. 10–11, 2016.
- ARGUS. *Methanol Production Pathways*. Disponível em: <<https://view.argusmedia.com/rs/584-BUW-606/images/CHE-Infographic-Methanol-Production-Pathways.pdf?version=0>>. Acesso em: 28 nov. 2024.
- BALL, Michael; BASILE, Angelo; VEZIROGLU, T. Nejat. *Compendium of Hydrogen Energy*. 1. ed. [S.l.: s.n.], 2015.
- BANSODE, Atul *et al.* Impact of K and Ba promoters on CO₂ hydrogenation over Cu/Al₂O₃ catalysts at high pressure. *Catalysis Science and Technology*, v. 3, n. 3, p. 767–778, 2013.
- BLOCH, HEINZ P. *A practical guide to compressor technology*. 2. ed. Canada: Wiley-Interscience, 1933.
- CALVIN, Katherine *et al.* *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.* (Paola Arias *et al.*, Org.). [S.l.: s.n.], 25 jul. 2023. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>>.
- CARBON RECYCLING INTERNACIONAL. *Global Projects*. Disponível em: <<https://carbonrecycling.com/projects/>>. Acesso em: 1 dez. 2024.
- CHIOU, Hsuan Han *et al.* Evaluation of alternative processes of methanol production from CO₂: Design, optimization, control, techno-economic, and environmental analysis. *Fuel*, v. 343, n. February, p. 127856, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.127856>>.
- EMEBU, Samuel *et al.* Design, techno-economic evaluation, and optimisation of renewable methanol plant model: Finland case study. *Chemical Engineering Science*, v. 278, n. April, 2023.
- GENA SOLUTIONS. *The rise of low-carbon methanol*. Disponível em: <https://www.genasolutions.com/analysis_and_insights/1>. Acesso em: 30 nov. 2024.
- GOTHE, Maitê L. *et al.* Selective CO₂ hydrogenation into methanol in a supercritical flow process. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 40, n. June, p. 101195, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101195>>.

GRADASSI, Michael J.; GREEN, N. Wayne. Economics of Natural Gas Conversion Process. *Fuel Processing Technology*, v. 42, p. 65–83, 1994.

INVESTING. *EUR/USD - Euro Dólar Americano*. Disponível em: <<https://br.investing.com/currencies/eur-usd-historical-data>>. Acesso em: 28 jan. 2025.

IRENA. Innovation outlook: Renewable Ammonia. *International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi*, 2021. , p. 1–129.

JADHAV, Suhas G. *et al.* Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 92, n. 11, p. 2557–2567, nov. 2014.

KISS, Anton A. *et al.* Novel efficient process for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 260–269, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.101>>.

KUNG, Harold H.; CHENG, Wu-Hsun. *Methanol Production and Use (Chemical Industries, Volume 57)*. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc, 1994. v. 57. Disponível em: <<http://choicereviews.org/review/10.5860/CHOICE.32-3898>>.

MACHADO, Camila F. R.; MEDEIROS, José Luiz De; ARAÚJO, Ofélia F. Q. A comparative analysis of methanol production routes: synthesis gas versus CO₂ hydrogenation. *Proceedings of the 2014 International Conference on Industrial Engineering and Operations Management*, p. 2981–2990, 2014.

METHANEX. *About Methanol - Pricing*. Disponível em: <<https://www.methanex.com/about-methanol/pricing/>>. Acesso em: 23 dez. 2024.

METHANOL INSTITUTE. *About Methanol*. Disponível em: <<https://www.methanol.org/about-methanol/>>. Acesso em: 1 dez. 2024a.

METHANOL INSTITUTE. *Carbon Footprint of Methanol*. Disponível em: <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2022/01/CARBON-FOOTPRINT-OF-METHANOL-PAPER_1-31-22.pdf>. Acesso em: 28 nov. 2024.

METHANOL INSTITUTE. *Renewable Methanol*. Disponível em: <<https://www.methanol.org/renewable/>>. Acesso em: 28 nov. 2024b.

METHANOL INSTITUTE. *The Methanol Industry*. Disponível em: <<https://www.methanol.org/the-methanol-industry/>>. Acesso em: 1 dez. 2024c.

MMSA. *Methanol Price and Supply/Demand*. Disponível em: <<https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>>. Acesso em: 1 dez. 2024.

NASA (NATIONAL AERONAUTICS AND SPACE ADMINISTRATION). *Carbon Dioxide Concentration*. Disponível em: <<https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/?intent=121>>. Acesso em: 28 nov. 2024.

NG SOLAR. *Preço da energia elétrica CPFL 2024*. Disponível em: <[https://www.ngsolar.com.br/single-post/preco-kwh-cpfl#:~:text=Com o reajuste de 2024,- 21hrs\) e fora ponta.>](https://www.ngsolar.com.br/single-post/preco-kwh-cpfl#:~:text=Com o reajuste de 2024,- 21hrs) e fora ponta.>)>. Acesso em: 23 dez. 2024.

NGUYEN, Tuan B.H.; ZONDERVAN, Edwin. Methanol production from captured CO₂ using hydrogenation and reforming technologies_ environmental and economic evaluation. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 34, p. 1–11, dez. 2019.

NOAA (NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION). *Trends in Atmospheric Carbon Dioxide (CO₂)*. Disponível em: <<https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/>>. Acesso em: 25 out. 2024.

OTHMER, Kirk. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 4. ed. [S.l.]: Wiley-Interscience, 2001. v. 16.

RUI, Ning *et al.* Hydrogenation of CO₂ to Methanol on a Au^{δ+}-In₂O₃- xCatalyst. *ACS Catalysis*, v. 10, n. 19, p. 11307–11317, 2020.

S&P GLOBAL. *Methanol - Chemical Economics Handbook*. Disponível em: <<https://www.spglobal.com/commodityinsights/en/ci/products/methanol-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 1 dez. 2024.

SCOMAZZON, Marco; BARBERA, Elena; BEZZO, Fabrizio. Alternative sustainable routes to methanol production: Techno-economic and environmental assessment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 3, p. 112674, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112674>>.

STANGELAND, Kristian; LI, Hailong; YU, Zhixin. Thermodynamic Analysis of Chemical and Phase Equilibria in CO₂ Hydrogenation to Methanol, Dimethyl Ether, and Higher Alcohols. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 11, p. 4081–4094, 2018.

VALADARES, Arthur Coutinho. Avaliação da viabilidade técnico-econômica de CO₂ a metanol. 2021.

VAN BENNEKOM, Joost G. *et al.* Modeling and experimental studies on phase and chemical equilibria in high-pressure methanol synthesis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 51, n. 38, p. 12233–12243, 2012.

WANG, Jijie *et al.* A highly selective and stable ZnO-ZrO₂ solid solution catalyst for CO₂ hydrogenation to methanol. *Science Advances*, v. 3, n. 10, p. 1–11, 2017.

YANG, Cheng *et al.* Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. *Catalysis Today*, v. 115, n. 1–4, p. 222–227, 2006.

APÊNDICE A – Balanço Material – Processo a 100 bar

Número das correntes referentes à Figura 11.

N° Corrente	1	2	3	4	5	6
Vazão (kmol/h)	12000,0	4000,0	57720,4	57720,4	51032,2	2195,8
Temperatura (°C)	30,0	30,0	117,8	200,0	70,0	40,0
Pressão (bar)	2,0	2,0	100,0	99,8	99,9	80,0
Fração molar (kmol/h)						
H ₂	1,00	0,00	0,75	0,73	0,62	0,73
CO ₂	0,00	1,00	0,25	0,15	0,09	0,10
CO	0,00	0,00	0,00	0,12	0,15	0,17
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00
CH ₃ OH	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00

N° Corrente	7	8	9	10	11
Vazão (kmol/h)	41720,4	7116,0	64,8	3666,6	3384,6
Temperatura (°C)	111,0	41,8	41,3	122,5	82,6
Pressão (bar)	100,0	12,0	12,0	2,0	2,0
Fração molar (kmol/h)					
H ₂	0,73	0,00	0,05	0,00	0,00
CO ₂	0,10	0,01	0,93	0,00	0,00
CO	0,17	0,00	0,02	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,52	0,00	1,00	0,01
CH ₃ OH	0,00	0,47	0,00	0,00	0,99

APÊNDICE B – Parâmetros dos equipamentos na simulação – Processo a 100 bar

Processo	Equipamento	"Block Type" no Aspen	Parâmetro	
			Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Compressão	CP-001	Compr	30 - 169	2 - 6
	CP-002	Compr	30 - 155	6 - 16
	CP-003	Compr	30 - 154	16 - 43
	CP-004	Compr	30 - 134	43 - 100
	TC-001	Heater	169 - 30	6 - 5.94
	TC-002	Heater	155 - 30	16 - 15.9
Reação	TC-003	Heater	154 - 30	43 - 42.9
	CP-005	Compr	80 - 111	80 - 100
	TC-004	Heater	118 - 200	100 - 99.8
	TC-005	Heater	200 - 70	100 - 99.9
	TC-006	Heater	40 - 80	80 - 79.9
	FL-001	Flash2	70 - 40	100 - 80
Separação	RT-001	RStoic	200	100 - 99.8
	DT-001	DSTWU	Topo: 42 - 41	Topo: 12
			Fundo: 42 - 156	Fundo: 12
DT-002	RadFrac	Topo: 95 - 83	Topo: 2	
			Fundo: 95 - 122	Fundo: 2