

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA

CAROLINE MIDORI AKAMATSU

Projeto e otimização de uma planta de metanol

Lorena

2019

CAROLINE MIDORI AKAMATSU

Projeto e otimização de uma planta de metanol

Trabalho de conclusão de curso da Escola de Engenharia Química de Lorena da Universidade de São Paulo como requisito parcial para conclusão de graduação do curso de Engenharia Química na área de simulação de processos.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Felipe Arce
Castillo

Versão Corrigida

Lorena

2019

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Akamatsu, Caroline Midori
PROJETO E OTIMIZAÇÃO DE UMA PLANTA DE METANOL /
Caroline Midori Akamatsu; orientador Pedro Felipe
Arce Castillo. - Lorena, 2019.
79 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Química - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2019

1. Metanol. 2. Syngas. 3. Aspen hysys. 4. Gás
natural. I. Título. II. Castillo, Pedro Felipe Arce,
orient.

AGRADECIMENTO

Primeiramente a minha família e amigos que sempre me apoiaram nas minhas escolhas, nas horas fáceis e difíceis que passamos durante essa fase incrível.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Pedro Felipe Arce Castillo, por todas as orientações, sugestões e paciência que teve durante todo o processo de redação.

Ao Prof. Dr. Leandro Gonçalves de Aguiar que foi essencial com seu conhecimento da sua especialidade em cinética das reações e como isso se aplicaria neste trabalho.

Aos funcionários e professores da Escola de Engenharia de Lorena.

RESUMO

AKAMATSU, C. M. **Projeto e otimização de uma planta de metanol**. 2019. 79 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São de Paulo, Lorena, 2019.

O metanol é uma *commodity* que pode ser usada diretamente como combustível ou pode ser transformada, futuramente, em uma gama de produtos para diversos setores. Desde o setor automobilístico ao setor farmacêutico, por exemplo. Dessa forma, vê-se a importância econômica desse composto químico mundialmente e como o estudo contínuo do processo de sua produção, é essencial. Com isso, o presente trabalho de conclusão de curso tem como finalidade o desenho, estudo, e a simulação computacional, através do *software* Aspen HYSYS®, de uma planta de metanol. Primeiramente foi feito o levantamento bibliográfico das principais matérias primas para escolha de qual seria utilizada no processo. O gás natural foi escolhido como base para produção de syngas, devido as suas inúmeras vantagens como baixo consumo de energia no processo e custos operacionais. Depois, realizou-se o levantamento bibliográfico dos principais processos e tecnologias da produção de syngas e, posteriormente, da produção de metanol. Assim, tem-se informações sobre as faixas operacionais dos parâmetros do processo como um todo, e com isso foram escolhidos o reator de reforma auto-térmico para produção de *syngas* e o reator de resfriamento em tubos para síntese do metanol. Além disso, foram realizadas simulações de cada etapa, da planta como um todo e encontrou-se as condições ótimas da planta projetada.

Palavras-chave: Metanol, syngas, Aspen HYSYS®, gás natural.

ABSTRACT

AKAMATSU, C. M. **Design and Simulation of a methanol plant.** 2019. 79 pages. Monograph – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Methanol is a commodity product which can be used directly as fuel or can be transformed to huge range of end products in many areas. For instance, it could be from the automotive to the pharmaceutical sector. Therefore, it is clear the economic importance of methanol globally and how a continuous study of its production still essential. Then, the goal of the present monograph is to design, study and simulate (through the Aspen HYSYS® software) a methanol plant. First, it was done a review about the main resources utilized globally and then choose the best option. The natural gas was chosen to produce syngas because its advantages as low energy consumption and low operational costs. Later, it was done a study in the main process and technologies used to produce syngas and, then, methanol. Thus, we have information about the operating ranges of the process parameters as a whole, and with this we chose the auto-thermal reforming reactor for syngas production and the pipe cooling reactor for methanol synthesis. In addition, simulations of each stage of the plant as a whole were performed and the optimal conditions of the projected plant were found.

Keywords: Methanol, syngas, Aspen HYSYS®, natural gas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Cadeia de valor do metanol	12
Figura 1.2 - Demanda de metanol por produto final	13
Figura 2.1 - Rotas de síntese do syngas	15
Figura 2.2 - Componentes básicos da síntese de metanol a partir do syngas	16
Figura 2.3 - Custos da produção de metanol por tipo de matéria prima na literatura	18
Figura 2.4 - Reforma do vapor e conversão de metano (O/C: razão de vapor para vapor no gás de alimentação)	20
Figura 2.5 - Esquema de uma típica planta de RVM	21
Figura 2.6 - Reator OPC	22
Figura 2.7 - OPC com alimentação de metano e oxigênio como oxidante	23
Figura 2.8 - Reator RAT	24
Figura 2.9 - Esquema de uma planta típica de RAT	25
Figura 2.10 - Equilíbrio termodinâmico da síntese do metanol a partir do syngas	26
Figura 2.11 - Esquema de um reator <i>quench</i>	28
Figura 2.12 - Esquema de um BWR	30
Figura 2.13 - Sistema combinado de Lurgi	32
Figura 4.1 - Fluxograma do reator auto-térmico	45
Figura 4.2 - Parâmetros imputados no estudo de caso na síntese de syngas	46
Figura 4.3 - Taxa de conversão do metano e vazão total de saída do RAT segundo variações na temperatura, pressão e vazão inicial dos componentes	47
Figura 4.4 - Fluxograma dos reatores de tubo de síntese do metanol	49
Figura 4.5 - Parâmetros estequiométricos da reação de hidrogenação do monóxido de carbono (eq. 10)	50
Figura 4.6 - Parâmetros das constantes da reação de hidrogenação do monóxido de carbono (eq. 10)	50
Figura 4.7 - Parâmetros imputados no estudo de caso na síntese de metanol	51
Figura 4.8 - Relação de temperatura de entrada do GCR e pressão na conversão global do hidrogênio	53
Figura 4.9 - Fluxograma da etapa de purificação do metanol	56

Figura 4.10 - Parâmetros do estudo de caso para melhores condições do processo de purificação	57
Figura 4.11 - Pureza e vazão do metanol segundo temperatura e pressão de entrada do separador.....	57
Figura 4.12 - Fluxograma completo do processo.....	61
Figura 4.13 - Limites do estudo de caso do fluxograma completo da planta	62
Figura 4.14 - Vazão final de metanol vs Pureza final de metanol	63
Figura 4.15 - Influência das vazões de entrada na vazão e pureza do metanol ..	64
Figura 4.16 - Influência das condições de entrada dos reatores de síntese de metanol, na vazão e pureza final do metanol	65
Figura 4.17 - Influência das condições de entrada do separador de metanol, na vazão e pureza final do metanol	66
Figura 4.18 - Vazões a 470 K e 50 bar	67
Figura 4.19 - Vazões a 470 K e 100 bar	68
Figura 4.20 - Vazões a 530 K e 50 bar	69
Figura 4.21 - Perfil de conversão e vazão de metanol segundo as condições obtidas no HYSYS®	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Parâmetros chave para produção de metanol.....	36
Tabela 4.2 - Comparação de tecnologias geradores de syngas a partir do gás natural.....	38
Tabela 4.3 - Tabela de decisão para escolha do reator de reforma	39
Tabela 4.4 - Comparação de tecnologias geradores de metanol a partir do syngas	41
Tabela 4.5 - Tabela de decisão para escolha do reator de síntese de metanol ...	43
Tabela 4.6 - Composição média do gás natural	44
Tabela 4.7 - Valores iniciais das condições com melhor performance	48
Tabela 4.8 - Vazão molar de metanol (kmol/h) segundo temperatura e pressão iniciais	52
Tabela 4.9 - Taxa de conversão (%) de acordo com a pressão de entrada e temperatura de entrada do GCR (limites mais amplos)	55
Tabela 4.10 - Condições das correntes para a síntese do metanol.....	56
Tabela 4.11 - Vazão molar de metanol (kmol/h) de acordo com a pressão e temperatura de entrada do separador.....	58
Tabela 4.12 - Pureza do metanol (%) de acordo com a pressão e temperatura de entrada do separador.....	59
Tabela 4.13 - Valores dos parâmetros de todas as etapas para que se obtesse a maior vazão com o mínimo de 95% de pureza	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BWR	Boiling Water Reator
GCR	Gas-cooled Reactor
OPC	Oxidação Parcial Catalítica
RAT	Reforma Auto-térmica
RVM	Reforma a Vapor do metano
WCR	Water-cooled Reactor

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	Contexto.....	11
1.2	Justificativa.....	13
1.3	Objetivo.....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	Processo geral atual	15
2.2	Matéria prima para produção do metanol.....	16
2.3	Produção de syngas	19
2.3.1	Reforma a Vapor do Metano (RVM).....	19
2.3.2	Oxidação Parcial Catalítica (OPC)	21
2.3.3	Reforma Autotérmica (RAT).....	23
2.4	Síntese do metanol	25
2.4.1	Reações de síntese do metanol.....	25
2.4.2	Projeto do Reator	27
2.5	Simulador de Processos	32
3	METODOLOGIA.....	34
3.1	Projeto da planta.....	34
3.2	Simulação do processo	35
4	Resultados e discussão	36
4.1	Escolha dos reatores.....	36
4.1.1	Reator do Syngas	36
4.1.2	Reator do Metanol.....	40
4.2	Fluxograma no HYSYS®	44
4.2.1	Etapa 1 - Produção do gás de síntese (syngas)	44

4.2.2	Etapa 2 - Conversão do syngas para metanol.....	48
4.2.3	Etapa 3 - Destilação do efluente do reator.....	56
4.2.4	Fluxograma final	60
4.3	Comparação dos resultados com <i>software</i> Scilab	67
5	Conclusão	71
	REFERÊNCIAS.....	72
	APÊNDICE.....	75
	ANEXOS	78

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto

Metanol, também conhecido como álcool metílico, hidroximetano ou álcool de madeira, é uma matéria prima muito utilizada há milhares de anos. Desde o Antigo Egito como parte da solução no processo de embalsamento até hoje, como um composto importante para a produção de resinas, fármacos, perfumes, entre outros. Além de ser um excelente combustível por conta própria e poder ser misturado com gasolina (OLAH, 2004).

Apesar do seu uso ter começado há milhares de anos no qual o processo para produção era a pirólise da madeira, foi apenas em 1830 que metanol passou a ser produzido comercialmente também pela destilação destrutiva da madeira (CHENG E KUNG, 1994). No entanto, processos dependentes da madeira eram muito limitados para se escalonar industrialmente.

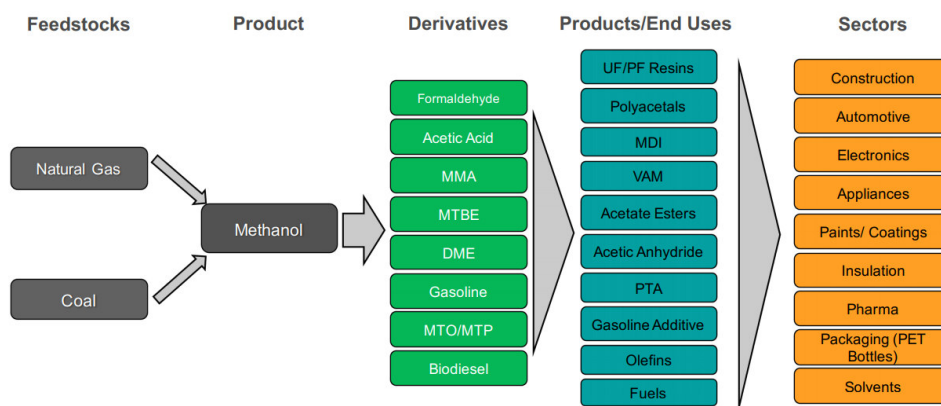
Foi somente em 1923, quase um século depois da produção do metanol por pirólise da madeira, que a empresa alemã, BASF, desenvolveu um processo catalítico que possibilitou uma produção em escala maior industrial. O processo da BASF produzia metanol a partir do gás de síntese (syngas, do termo em inglês synthesis gas) que na época era uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (SHELDON, 2017).

Apesar do processo da BASF ter possibilitado a produção em escala industrial, o processo tinha que ser operado em condições extremas. Tais como altas pressões (acima de 300 atm) e altas temperaturas (300 – 400 °C) utilizando um catalisador de cromato de zinco ($Cr_2O_3 - ZnO$). Segundo Sheldon (2017), com o passar dos anos, muitas pesquisas foram feitas para o desenvolvimento de novos catalisadores, o processo foi melhorado com adição da reciclagem de parte da corrente final, trocadores de calor foram utilizados para um melhor aproveitamento de energia, assim como o próprio desenvolvimento de novas tecnologias como foi discutido no decorrer deste trabalho.

Dessa forma, com o avanço das tecnologias, a otimização do próprio processo e descoberta de novos catalisadores, foi possível chegar numa vasta gama de aplicações em diversos setores, como mostrado na Figura 1.1, e,

consequentemente, consegue contribuir com a economia em \$55 bilhões todo ano, enquanto que cria mais de 90000 empregos ao redor do mundo (METHANOL INSTITUTE, 2018)

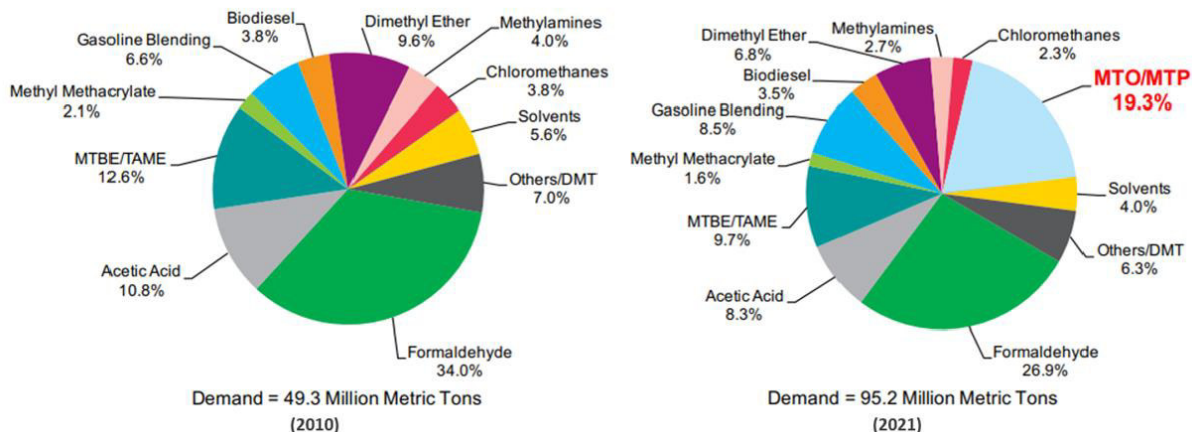
Figura 1.1 - Cadeia de valor do metanol
(MTO – Methanol-to-oleofins; MTP - metanol-to-propylene; MMA – Methyl Methacrylate; MTBE/TAME – Methyl tertiary-butyl ether/tertiary-amylnmethylether; DME – dimethyl ether; VAM – vinyl acetate monomer)



Fonte: Alvarado (2017)

Esse conjunto de produtos finais fez com que a demanda de metanol chegasse a 49,3 milhões de toneladas métricas em 2010 e tem prospecção de chegar a 95,2 milhões de toneladas métricas em 2021, segundo Alvarado (2017). Ainda, é importante destacar que processos de MTO/MTP é o setor que apresenta o maior crescimento como mostrado na Figura 1.2. Provavelmente devido à importância comercial na indústria petroquímica para produção de combustíveis ou como intermediários para obtenção de polímeros.

Figura 1.2 - Demanda de metanol por produto final



Fonte: Alvarado (2017)

1.2 Justificativa

Com esse cenário econômico apresentado, fica fácil entender por que é importante estudar o processo de síntese do metanol. Neste trabalho são apresentados os principais processos para produção de metanol, assim como suas principais matérias primas e, por fim, a simulação de um processo, segundo a escolha de uma das tecnologias da literatura revisada, utilizando o software Aspen HYSYS®. Este trabalho é o aprimoramento das ferramentas de otimização de uma das disciplinas que foram realizadas na Universidade de Saskatchewan (Canadá), através do programa Ciências Sem Fronteiras em 2015. Nessa disciplina, desenvolveu-se um projeto de uma planta de metanol, desde a escolha do local onde seria a planta instalada até uma análise econômica de sua viabilidade. Diferentemente da disciplina realizada no Canadá, o presente trabalho tem um enfoque e um aprofundamento maior na simulação de uma planta de metanol.

1.3 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi o projeto de uma planta de metanol desde a produção do syngas, obtenção do metanol e otimização do processo através do uso do *software* Aspen HYSYS®.

Espera-se atingir o objetivo geral, ao atender os seguintes objetivos específicos do presente trabalho:

- Projetar uma planta de metanol seguindo os critérios fornecidos na literatura científica.
- Simulação e Otimização do processo dessa planta para obtenção dos parâmetros adequados utilizando modelos termodinâmicos simples e eficientes.
- Aplicação dos critérios de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor) adequados a altas pressões e temperaturas utilizando a equação cúbica de estado de Peng-Robinson (abordagem phi-phi).

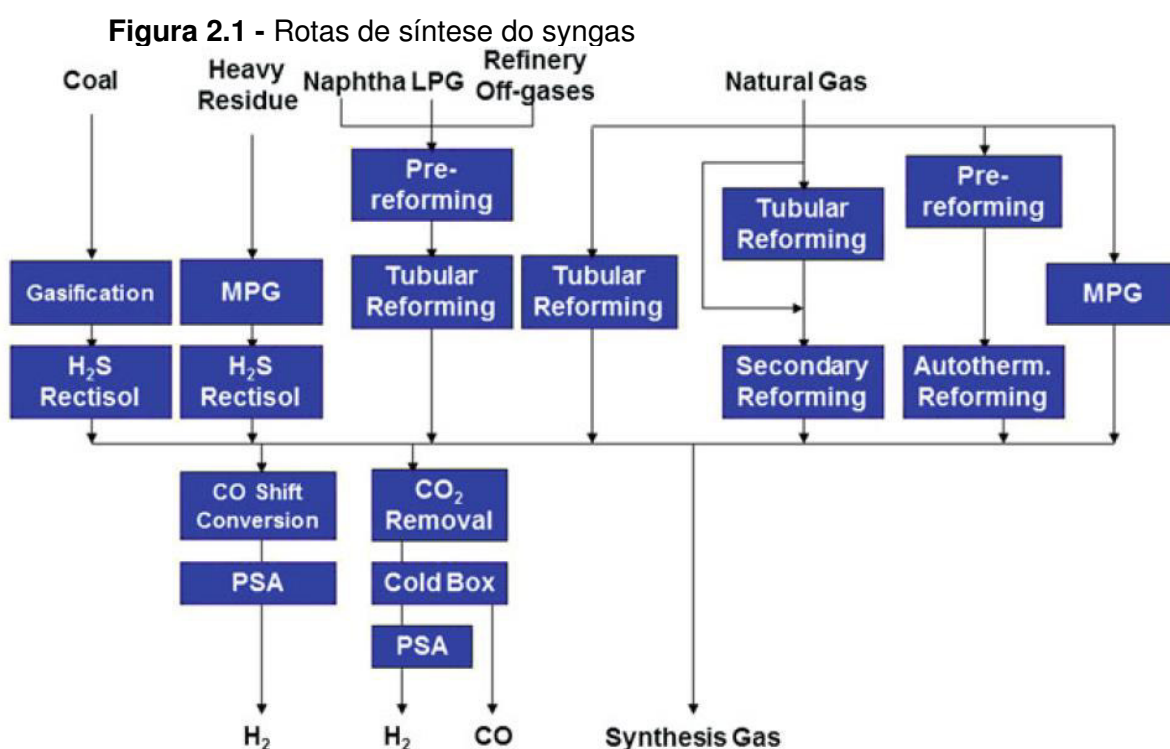
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo geral atual

Atualmente o processo de produção de metanol mais comum pode ser dividido em três etapas básicas:

- Produção do gás de síntese (syngas);
- Conversão do syngas para metanol;
- Destilação do efluente do reator.

A síntese do syngas pode ser obtida através de diferentes matérias primas usando diferentes tecnologias. A principal forma de produção de syngas é através da reforma do gás natural. No entanto, pode ser potencialmente sintetizada através da oxidação parcial ou reforma de diversas matérias-primas a base de carbono (i.e., carvão, petróleo, biogás, etc) (BOZZANO E MANENTI, 2016). As possíveis rotas de síntese do syngas podem ser resumidas na Figura 2.1.



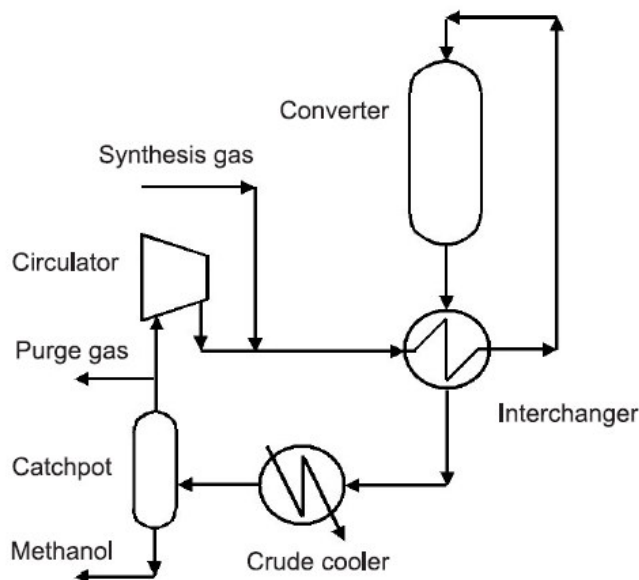
Após a obtenção do syngas, tem-se a síntese do metanol. Hoje em dia, as condições operacionais variam de pressões entre 50 – 100 bar e temperaturas

entre 200 – 300°C. (BOZZANO E MANENTI, 2016). Os reatores comerciais mais comuns operam segundo os seguintes princípios (BERTAU et al, 2014)

- Reator *Quench*
- Reatores adiabáticos em série
- *Boiling water reactors* – BWR (Reator Água em Ebulição)
- *Gas-cooled reactors* - GCR (Reator de Resfriamento Gasoso)

Todos esses reatores são baseados em design de ciclo (loop). A Figura 2.2 representa um esquema da síntese do metanol básico com loop.

Figura 2.2 - Componentes básicos da síntese de metanol a partir do syngas



Fonte: Sheldon, 2017

A última etapa é o processo de purificação do metanol

2.2 Matéria prima para produção do metanol

Segundo o Methanol Institute (2018), metanol pode ser produzido por uma variedade enorme de matérias primas. Usando tecnologias de gaseificação, syngas pode ser produzido de qualquer derivado que é ou já foi uma planta (METHANOL INSTITUTE, 2018). Dessa forma, o syngas, requerido para síntese de metanol,

pode ser produzido de várias fontes, as três fontes principais são: gás natural, carvão e biomassa.

A composição do syngas pode ser caracterizada pelo número estequiométrico S como descrito na Eq (1). Para produção de metanol e sob condições ideais, $S = 2$. No entanto, um valor um pouco maior que 2, mostra-se ótimo para maioria dos catalisadores comerciais. Os valores de S são diretamente influenciados pelo tipo de matéria prima (BOZZANO E MANENTI, 2016).

$$S = \frac{\text{mols de } H_2 - \text{mols de } CO_2}{\text{mols de } CO_2 - \text{mols de } CO} \quad \text{Eq (1)}$$

O gás natural apresenta um S entre 2.8 – 3, ou seja, atinge valores bons para o uso em conjunto com catalisadores comerciais. Além disso, o uso de metano é associado com baixo consumo de energia, capital investido e custos operacionais. Ainda, syngas sintetizado do metano apresenta baixos níveis de impurezas como enxofre, compostos halogenados ou metais. Isso minimiza as etapas de purificação e mitiga problemas com envenenamento de catalisadores (BOZZANO E MANENTI, 2016).

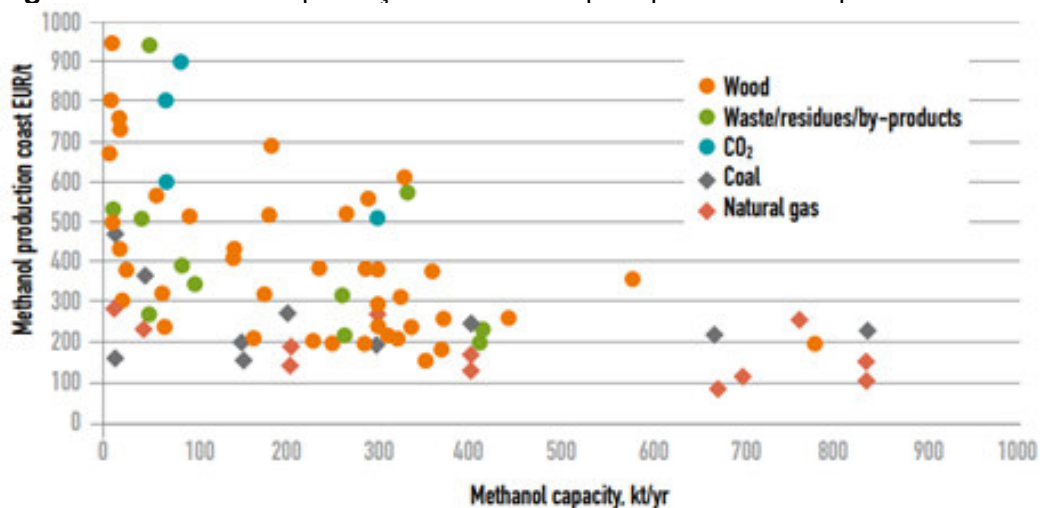
Nos últimos anos, o carvão vem ganhando grande espaço no cenário energético e como matéria prima em processos de conversão. Para ilustrar esse cenário, na China, em 2009, mais de 75%, de 40 milhões de toneladas produzidas de metanol foram baseados em carvão. No entanto, normalmente o carvão é escolhido ao invés do gás natural somente se o gás natural é escasso ou muito caro ou se carvão é muito barato e disponível em grandes quantidades. Isso provavelmente devido aos altos custos em transporte do carvão e impactos ambientais (BERTAU et al, 2014).

A biomassa pode ser usada para a produção do syngas através de um processo de gaseificação. A ideia do uso de biomassa surgiu com a ideia de usar recursos renováveis e sustentáveis incluindo biomassa, biogás, resíduos agrícolas e municipais. Portanto, percebe-se que o uso de biomassa tem algumas vantagens ambientais, mas o processo é ainda caro. Grande parte desse encarecimento deve-se aos subprodutos das reações como compostos aromáticos que encarecem o processo de purificação total. (BERTAU et al, 2014).

A escolha da matéria prima é de suma importância já que influencia diretamente na “qualidade” do syngas (que pode ser medida pelo número estequiométrico S), custo e produtividade. Considerações econômicas normalmente são os fatores com peso maior na escolha da matéria prima. No entanto, disponibilidade a longo termo, considerações políticas, consumo de energia e aspectos ambientais também são muito importantes para a decisão final.

Uma comparação entre as possíveis fontes e suas respectivas capacidades e custos pode ser vista na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Custos da produção de metanol por tipo de matéria prima na literatura



Fonte: Production of Bio-Methanol (2013)

Pensando nas principais fontes de syngas mencionadas anteriormente nesse trabalho, carvão e biomassa encontram grandes obstáculos para serem largamente integrados ao mercado de energia. Enquanto o processo de gaseificação do carvão oferece um método mais eficiente para produção de syngas, o uso de biomassa oferece um método mais ambientalmente amigável. Com isso, percebem-se as diferentes fontes que influenciam na capacidade e custo do metanol, destacando-se o gás natural que apresenta uma boa performance a um baixo custo. Assim, foi-se escolhido o uso de gás natural como matéria prima para esse trabalho devido a maior eficiência e menor custo para produção de metanol.

2.3 Produção de syngas

Com o gás natural escolhido como matéria prima, se abordou apenas os processos de síntese de syngas a partir do gás natural. Neste trabalho foram abordadas as seguintes tecnologias para produção de syngas: Reforma a Vapor (*Steam Reforming*), Reforma Autotérmica (*Autothermal Reforming*) e Oxidação Parcial Catalítica (*Catalytic Partial Oxidation*).

2.3.1 Reforma a Vapor do Metano (RVM)

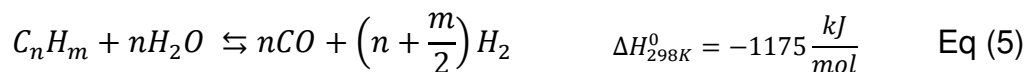
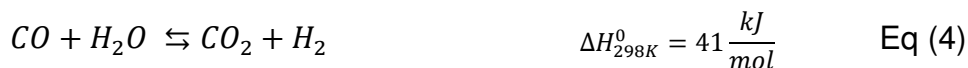
A reforma a vapor de hidrocarbonetos, com excesso de vapor, permite obter um produto que consiste em hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O processo é endotérmico, dessa forma os reatores de reforma a vapor precisam de energia para que as reações aconteçam. (BERTAU et al, 2014)

Apesar de precisar de energia externa, a reforma a vapor catalítica é uma das formas mais eficientes para produzir monóxido de carbono e hidrogênio. Como esse processo não necessita de ar na mistura da reação, maiores concentrações de hidrogênio no produto são obtidas. Além disso, a eliminação do oxigênio na corrente inicial de matéria prima, melhora a eficiência total do sistema pela minimização de perdas energéticas da combustão do catalisador. (WANG et al, 2002)

De acordo com Aasberg-Petersen et al. (2011), a reforma a vapor ainda permite o uso de diversos tipos de reatores, dependendo da aplicação específica desejada. Entre os principais tipos de reatores e as principais reações químicas tem-se os seguintes:

- Pré-reformadores adiabáticos
- Tubular ou reformadores de vapor primários
- Diversos tipos de trocadores de calor reformadores

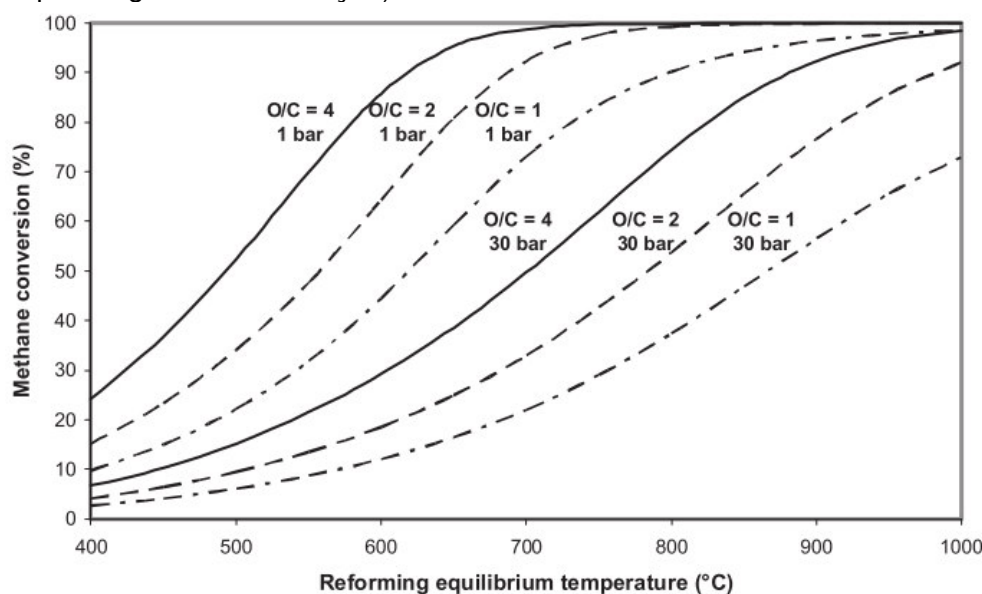




As reações das equações 2 e 3 são de reforma do vapor e do dióxido de carbono com metano, enquanto a reação da equação 4 é a reação de mudança água-gás (*water shift gas reaction*). Todas as reações acontecem simultaneamente. A reação apresentada na equação 5 é a reforma a vapor para hidrocarbonetos de cadeia longa. (AASBERG-PETERSEN et al., 2011)

Como dito anteriormente, essas reações são extremamente endotérmicas o que leva à expansão dos gases. E, portanto, a reação da equação 2 é favorecida a baixas pressões e a altas temperaturas, como pode ser visto na Figura 2.4, na qual a conversão de equilíbrio é mostrada em função da temperatura e pressão. O calor necessário para converter uma mistura de razão $CH_4 : 2H_2O$ é 214kJ/mol entre 600°C até 900°C (equilíbrio) a 30bar. (AASBERG-PETERSEN et al., 2011)

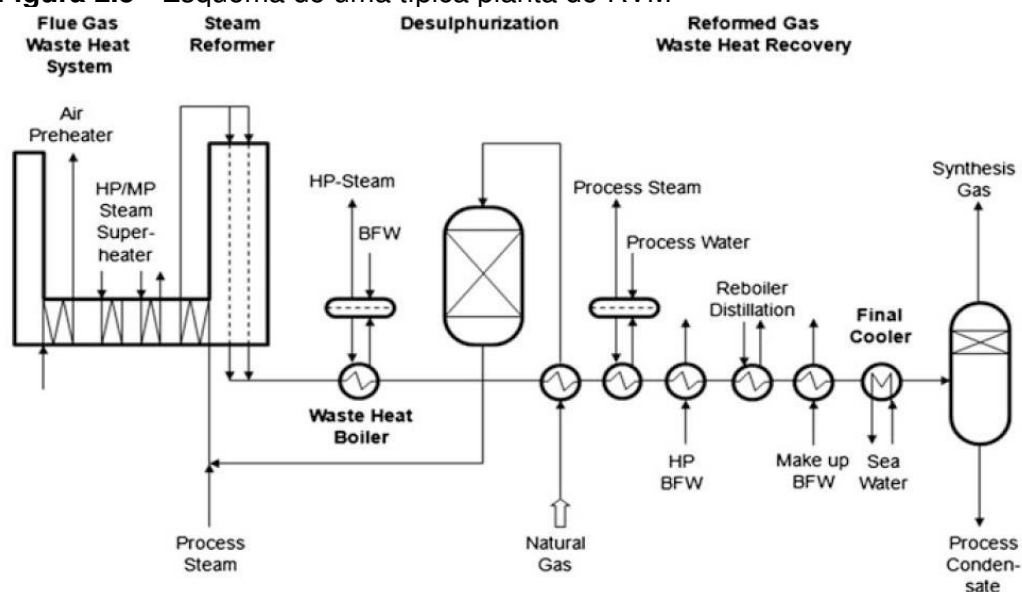
Figura 2.4 - Reforma do vapor e conversão de metano (O/C: razão de vapor para vapor no gás de alimentação)



Fonte: Aasberg-Petersen et al., 2004

Na Figura 2.5 apresenta-se o esquema de um típico processo de reforma a vapor do metano.

Figura 2.5 - Esquema de uma típica planta de RVM

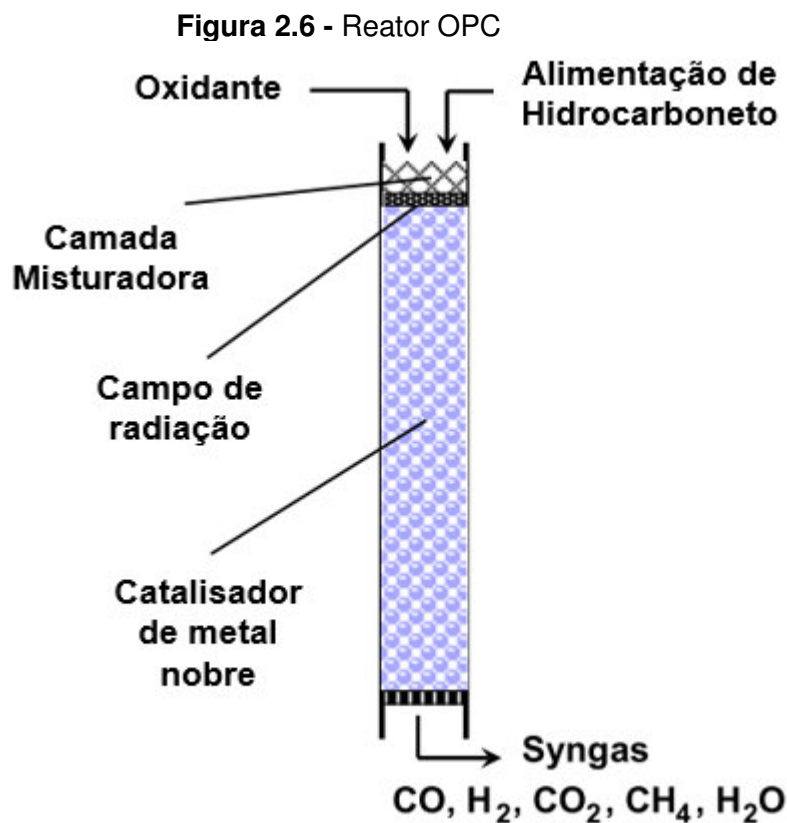


Fonte: Hielsebein (2016)

2.3.2 Oxidação Parcial Catalítica (OPC)

Wang et al. (2002) descreve esse processo começando pela alimentação de hidrocarbonetos misturado com oxigênio em quantidades suficientes apenas para que o carbono seja convertido em monóxido de carbono. A reação de combustão entre o ar e o gás natural no catalisador é limitada pelo controle da quantidade de oxigênio injetada e pelo tempo de residência.

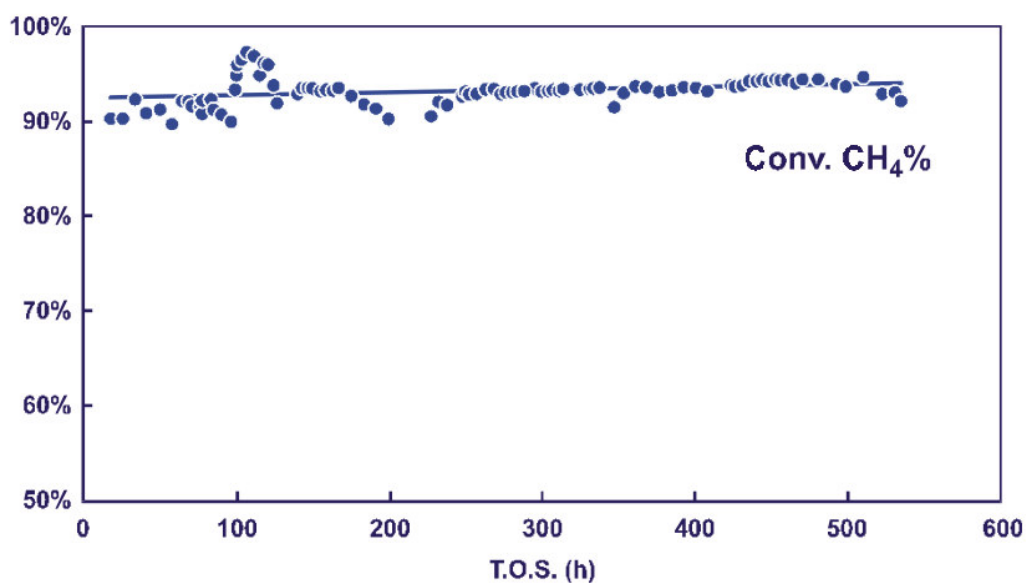
A Figura 2.6 representa o princípio de funcionamento do OPC. Todas as reações ocorrem no catalisador, diferente da Reforma Auto-térmica (RAT) que possui um queimador/chama. Essas reações ocorrem em altas velocidades devido ao uso de metais nobres como catalisador. (AASBERG-PETERSEN et al., 2011)



Fonte: Aasberg-Petersen et al., 2004

A reação principal, apresentada na equação 6, acontece no OPC. Estudos mostram que ela é somente favorecida cineticamente em temperaturas acima de 900°C. No reator OPC, as temperaturas ultrapassam 1100°C na superfície do catalisador, onde a reação acontece. Além disso, elevadas pressões resultam em conversões estáveis, como pode ser observado na Figura 2.7 em que oxigênio foi usado como oxidante em um reator OPC em escala laboratorial. (BASINI, et al, 2001)

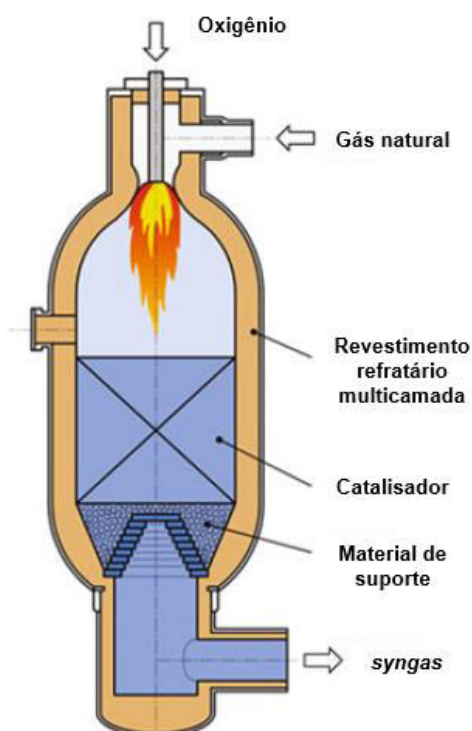


Figura 2.7 - OPC com alimentação de metano e oxigênio como oxidante

Fonte: Basini et al., 2001

2.3.3 Reforma Autotérmica (RAT)

Segundo Aasberg-Petersen et al. (2011), esse processo vem produzindo syngas rico em hidrogênio e monóxido de carbono por décadas, através da mistura na alimentação de ar e vapor com o gás natural. Essa tecnologia ocorre em um reator adiabático onde há a combinação do processo de combustão e do processo catalítico. A Figura 2.8 ilustra o esquema de um reator RAT.

Figura 2.8 - Reator RAT

Fonte: Bertau et al (2014)

As principais reações acontecem na câmara de combustão. Uma mistura de gás natural e vapor é parcialmente convertida por combustão pressurizada. As temperaturas podem variar de 1100° até 1300°C perto do leito catalítico e podem ultrapassar os 2500°C no núcleo da chama, dependendo das condições do processo. Enquanto a pressão média usada nos processos comerciais é de 40 bar. O syngas eflui do reator em equilíbrio químico entre 850° até 1100°C. (BERTAU et al, 2014)

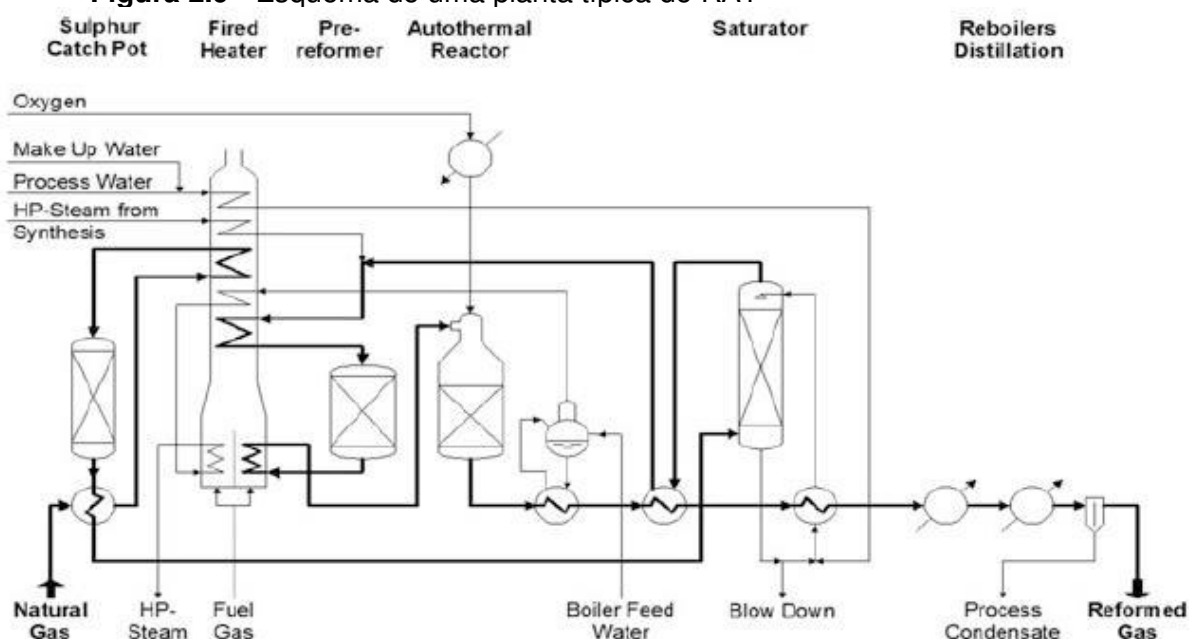
Apesar de ocorrerem inúmeras reações químicas envolvendo radicais e combustões na câmara de combustão, para simplificação do processo, são apresentadas as principais reações que ocorrem (equações 7 – 9). Como se pode observar nas reações, devido às altas temperaturas, reações de reforma a vapor (equação 7) e *water gas shift* (equação 8) acontecem de forma não catalítica. (AASBERG-PETERSEN et al., 2011)





A Figura 2.9 apresenta um esquema típico de um processo com RAT.

Figura 2.9 - Esquema de uma planta típica de RAT



Fonte: Hielsebein (2016)

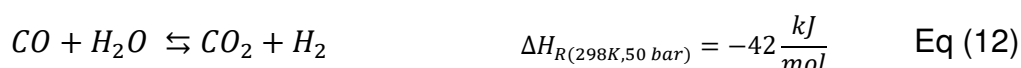
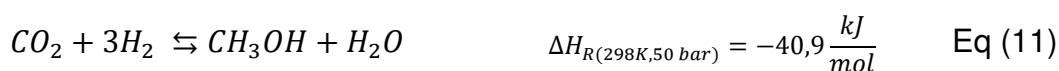
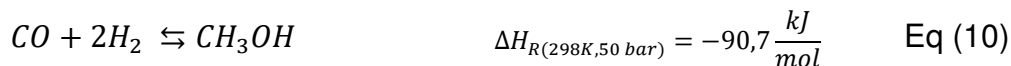
2.4 Síntese do metanol

Diferente da produção de syngas na qual em cada tecnologia ocorre reações diferentes de síntese, a produção do metanol a partir do syngas, independente do reator utilizado, ocorre através de três principais reações. Dessa forma, este tópico foi dividido entre as reações da síntese do metanol e como a temperatura e a pressão influenciam essas reações e as tecnologias comerciais mais utilizadas.

2.4.1 Reações de síntese do metanol

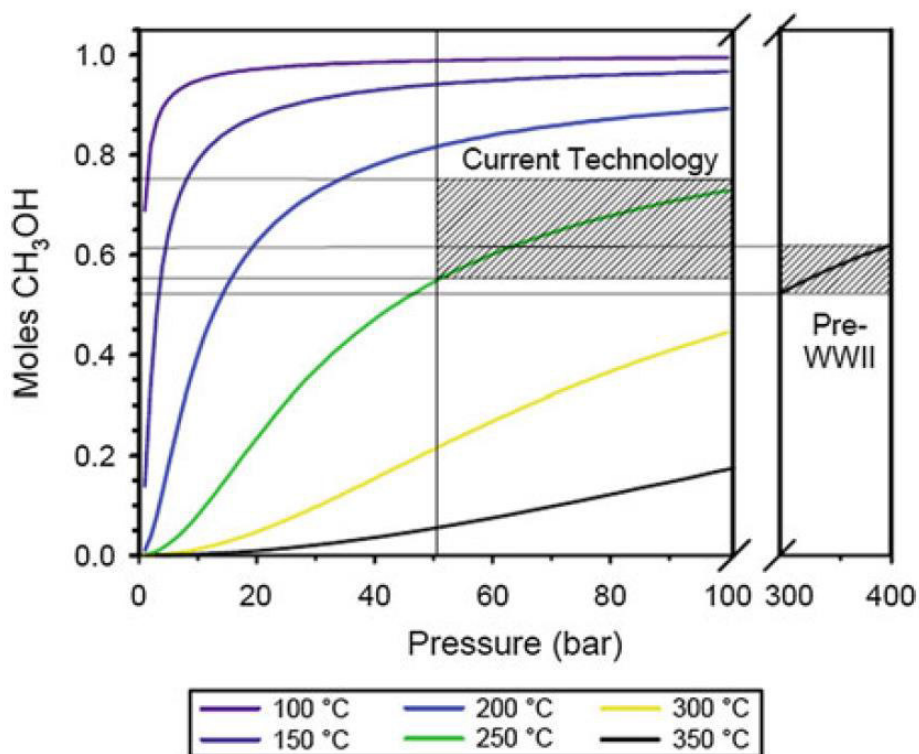
As equações 10 – 12 são as principais reações envolvidas na produção de metanol a partir do syngas. As reações das equações 10 e 11 são exotérmicas e acompanhadas por uma diminuição do volume. Enquanto a reação direta da

equação 12 é levemente exotérmica. Portanto, a priori, a formação do metanol é favorecida pelo aumento da pressão e a diminuição da temperatura (BERTAU et al., 2014).



A Figura 2.10 ilustra o comportamento da reação da equação 10 em relação aos parâmetros de pressão e temperatura que influenciam no rendimento.

Figura 2.10 - Equilíbrio termodinâmico da síntese do metanol a partir do syngas



Fonte: Bertau et al., 2014.

Apesar de baixas pressões favorecerem a conversão, atualmente o processo de síntese acontece em altas pressões (num intervalo de 50 – 100 bar), preferencialmente com valores perto da pressão requerida para produção de syngas por reforma a vapor. Isso faz com que haja uma redução nos custos no gás de compressão. Contudo, como mencionado antes, baixas pressões não favorecem a conversão para metanol o que leva os processos a usarem reciclo para que se alcance um rendimento suficiente (BOZZANO E MANENTI, 2016).

No que se tange as temperaturas utilizadas, o processo de síntese de metanol acontece entre 200 – 300°C, contradizendo as considerações termodinâmicas que sugere que temperaturas baixas de operação favoreceriam a formação de metanol. O processo ocorre nessa faixa de temperatura devido a limitações termodinâmicas de equilíbrio e porque o catalisador utilizado é ativo apenas nessa faixa de temperatura. Portanto, é o parâmetro a ser seguido obrigatoriamente já que as últimas três reações citadas anteriormente são promovidas pelo catalisador. (BOZZANO E MANENTI, 2016).

2.4.2 Projeto do Reator

Sabendo-se que as reações da síntese de metanol são exotérmicas, os modelos de reatores disponíveis têm que providenciar um eficiente controle de temperatura. Ou seja, tem que remover a energia de forma eficiente e, se possível, reutilizar essa energia para otimização do processo pelo âmbito econômico e energético. Além de que altas conversões por ciclo para que haja minimização de custos *dowstream* (TIJM, 2001).

Este trabalho explorou apenas as opções para tecnologias de fase gasosa.

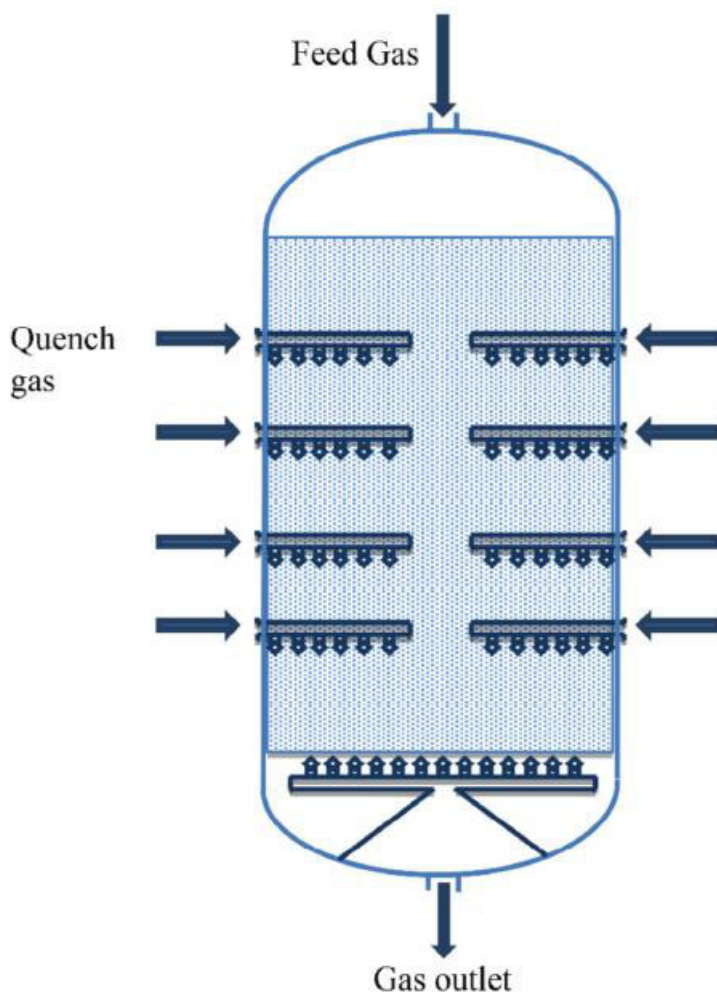
2.4.2.1. Reator *Quench*

A estrutura de reatores *quench* pode acomodar até cinco leitos adiabáticos de catalisadores em série dentro de um vaso pressurizado. (BERTAU et al., 2014) sendo as condições de operação de 50 – 100 bar e 270°C. O principal catalisador utilizado é o Cu/ZnO/Al₂O₃ carregado em um único leito. (BOZZANO E MANENTI, 2016). O sistema de resfriamento se dá pelo uso de um gás de resfriamento que é

distribuído no leito através de pastilhas. Além disso, a alimentação de syngas e do reciclo ajudam a mitigar a temperatura da reação, contribuindo para sua otimização (BERTAU et al., 2014).

Apesar da otimização energética, são encontradas algumas desvantagens em relação a outros tipos de reatores. Algumas das desvantagens desse tipo de reator são os grandes volumes de catalisadores necessários, o que gera um perfil de temperatura irregular. Portanto, zonas frias (baixa taxa de reação) e quentes (desativação do catalisador e formação de subprodutos) podem ser encontradas dentro do leito (BOZZANO E MANENTI, 2016). A Figura 2.11 mostra a estrutura de um reator *quench*.

Figura 2.11 - Esquema de um reator *quench*



2.4.2.2. Reatores Adiabáticos em Série

Normalmente é constituído por 2 – 4 reatores de leito fixo separados em série. Assim, a diferença entre reatores adiabáticos e *quench* é que o primeiro consiste em vários vasos pressurizados separados com sistema de resfriamento entre os reatores. Portanto, requer um volume menor de catalisador. No entanto, reatores adiabáticos requerem um grande número de tubulações e vasos. (ANÔNIMO, 1993).

Durante o processo nesse sistema, o vapor pode chegar a 30 bar podendo ser reutilizado apenas para o aquecimento do gás de alimentação. O custo inicial investido também pode ser baixo, já que os equipamentos podem ser todos do mesmo tamanho. No entanto, devido ao volume de tubulações interconectando o sistema e o reciclo em todos os reatores, uma área muito grande é requerida (ANÔNIMO, 1993).

2.4.2.3. Reator de Água em Ebulição (*Boiling Water Reactor – BWR*)

O princípio de funcionamento desse reator é o mesmo que um trocador de calor do tipo casco e tubo, na qual o catalisador fica na parte do tubo. O resfriamento do processo acontece pela circulação de água em ebulição na parte do casco. Através do controle de pressão da água em ebulição, é possível controlar a temperatura da reação e otimizar o sistema (BERTAU et al., 2014). Além disso, o vapor de alta pressão (40 -50 bar) pode ser utilizado como vapor do processo (BOZZANO E MANENTI, 2016). A Figura 2.12 mostra a estrutura desse reator.

Figura 2.12 - Esquema de um BWR

Fonte: GHONEIM (2016)

Diferente dos outros dois reatores citados anteriormente, o BWR tem natureza isotérmica e permite altas conversões comparado com a quantidade de catalisador instalada. No entanto, para garantir uma velocidade de reação apropriada, o reator tem que operar em temperaturas intermediárias (230 – 265°C) e em uma faixa de pressão de 50 – 100 bar (BOZZANO E MARENTI, 2016). Portanto, a razão de reciclo ainda pode ser significativa. Além disso, esse tipo de reator requer um alto investimento inicial e seu tamanho máximo é limitado. (BERTAU et al., 2014).

2.4.2.4. Reator de Resfriamento em Tubos

Reatores de resfriamento em tubos podem usar o próprio gás de alimentação ou água como fluido para tornar o sistema isotérmico. No caso de uso do próprio

gás de alimentação, este é usado para controlar a temperatura do leito catalítico. O gás de alimentação “fresco” entra pelo fundo do reator e é pré-aquecido conforme flui para o topo do reator enquanto resfria o leito catalítico. No topo do reator, o gás de alimentação aquecido entra pelos tubos, onde se encontra o leito catalítico, flui para o fundo do reator novamente e enquanto percorre os tubos, a matéria prima em contato com o catalisador, a reação acontece. (BERTAU et al., 2014).

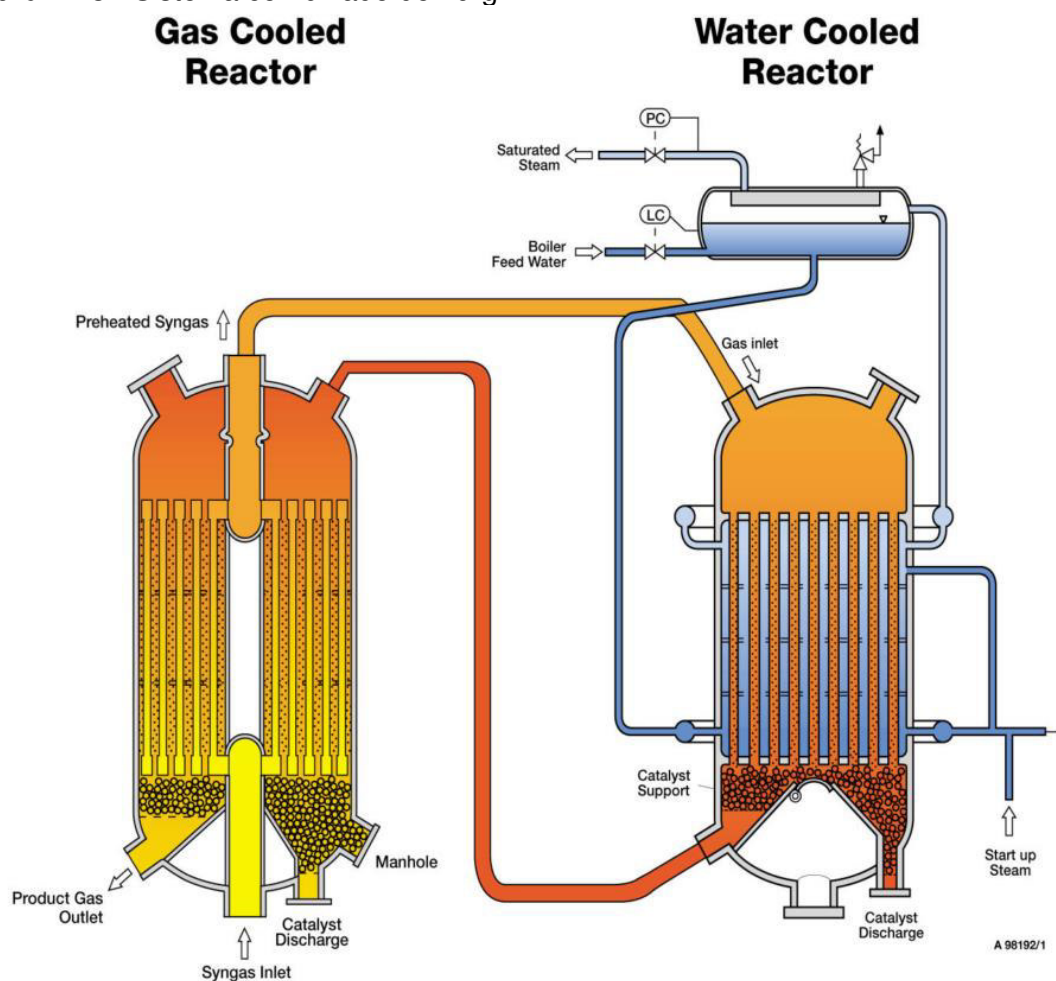
Este reator precisa de um grande número de vasos e tubos, o que aumenta o custo de material e manutenção. No entanto, essa desvantagem pode ser superada pelas suas vantagens. Esse reator tem uma vida de catalisador longa, baixo custo de investimento devido a combinação da troca de calor eficiente e baixo volume de catalisador necessário, conseqüentemente, precisa apenas de alguns equipamentos em sua estrutura. Ainda, por apresentar condições isotérmicas, assim como o BWR, o controle da temperatura é de fácil aplicação (ANÔNIMO, 1993).

2.4.2.5. Plantas Comerciais Existentes

Os reatores apresentados anteriormente são tecnologias fundamentadas em diferentes teorias separadamente. No entanto, na maioria dos casos, é a combinação desses processos para aprimorar a eficiência. A maior parte das plantas são licenciadas pelas empresas Lurgi (27%), Johnson Matthey (JM)/Davy (25%), Topsoe (16%), entre outros, cada qual com uma tecnologia e/ou combinação de processos diferentes, desde a produção do syngas. (BERTAU et al., 2014).

Por exemplo, o processo de Lurgi utiliza a combinação de tipos de reatores de resfriamento e tubos: um reator de resfriamento por gás (*gas-cooled reactor - GCR*) e um reator de resfriamento por água (*water-cooled reactor – WCR*) como pode ser observado na Figura 2.13.

Figura 2.13 - Sistema combinado de Lurgi



Fonte: Wurzel (2007)

2.5 Simulador de Processos

A simulação de processos é a representação de um processo químico que, através do uso de modelos matemáticos, consegue retornar informações sobre a performance do processo químico. Dados como balanços de energia e massa, dimensionamento e cálculo dos custos dos equipamentos, podem ser obtidos de uma forma bem mais dinâmica e rápida do que era feito a algumas décadas atrás (YEE FOO et al., 2017)

Atualmente há diversos simuladores de processos químicos disponíveis no mercado. Até mesmo simuladores gratuitos com um bom desempenho, como é o caso do COCO (CAPE-OPEN to CAPEN-OPEN), já podem ser encontrados. Neste trabalho foi utilizado o *software* Aspen-HYSYS®®, da AspenTech, por essa

ferramenta ser bem-conceituada e estabelecida em indústrias de óleo e gás, refinarias e empresas de otimização de processos (ASPENTECH, 2018).

Além disso, esse *software* tem uma forte fundamentação termodinâmica com uma vasta opção de métodos para o cálculo de propriedades e de modelos termodinâmicos, um banco de dados com mais de 1500 componentes e diversos modelos de equipamentos. Isso faz com que haja uma grande flexibilidade na sua aplicação com um grau de confiabilidade razoável. (ASPEN TECHNOLOGY, 2005)

3 METODOLOGIA

O foco desse projeto é o desenho de uma planta de metanol e a otimização das condições do processo, dentro do intervalo de temperaturas e pressões, segundo o levantamento bibliográfico. Para isso, fez-se necessário o estudo da importância do metanol na economia atual, das principais matérias-primas utilizadas e, principalmente, do processo e suas principais tecnologias utilizadas segundo a literatura científica. As análises do processo proposto foram feitas através da utilização do *software Aspen-HYSYS*[®].

Dessa forma, a primeira etapa dessa monografia é o levantamento bibliográfico do processo geral da produção de metanol. Com isso, o entendimento das principais etapas e os fatores foi necessário para determinar sua influência na síntese de metanol. Assim, o primeiro ponto importante é a escolha da matéria-prima, já que esta ditou o principal fator na escolha da tecnologia utilizada e, portanto, no processo de produção. Com esse critério, o gás natural foi escolhido como matéria-prima para produção de syngas. Portanto, a partir disso, enfoca-se apenas na descrição de processos que utilizam o gás natural como matéria-prima.

3.1 Projeto da planta

É de conhecimento geral que o reator em um processo químico é o “coração” do processo. Portanto, este trabalho focou na escolha dos reatores das etapas de síntese do syngas e síntese do metanol por serem as principais etapas do processo. A escolha dos reatores foi realizada com o auxílio de uma tabela de decisão.

A partir disso, foi criado um fluxograma (*process flow diagram – PFD*) incluindo os equipamentos necessários para que as condições mínimas e máximas sejam alcançadas. Procurando sempre respeitar as boas práticas de escolha de equipamentos, como por exemplo, para se obter temperaturas acima de 250°C deve-se utilizar aquecedor de chama/fornos ou fluidos térmicos, ou em casos em que é preciso comprimir uma corrente gasosa em uma taxa maior que 3 (ou seja pressão de saída/pressão de entrada é maior que 3) é recomendado o uso de múltiplos estágios e resfriamento. (SILVA, 2017)

3.2 Simulação do processo

Com o fluxograma montado, a próxima etapa foi a escolha de um modelo termodinâmico que atendesse às necessidades dessa planta. O uso apropriado dos parâmetros do pacote de propriedade termodinâmico é essencial para simulação de qualquer processo químico. Efeitos da pressão e da temperatura podem afetar drasticamente a precisão dos resultados dada a falta de parâmetros ou parâmetros usados em diferentes condições. (AEA TECHNOLOGY, 2000)

A seleção de um pacote de propriedade disponível no HYSYS®, permite prever as propriedades das misturas. A equação cúbica de estado de Peng-Robinson (PENG E ROBINSON, 1976) é geralmente o modelo termodinâmico recomendado para óleo, gás e aplicações petroquímicas. A equação de Peng-Robinson, além de ser simples de resolver matematicamente, precisa apenas de propriedades críticas e suporta intervalos amplos das condições do processo (pressão e temperatura). Esse modelo está implementado em todos os simuladores comerciais e pode ser utilizado para uma grande variedade de sistemas multicomponentes (AEA TECHNOLOGY, 2000). Por esses motivos, o modelo de Peng-Robinson foi escolhido para ser usado nesse trabalho.

Por fim, com o fluxograma pronto, o pacote termodinâmico (equação de estado e regras de mistura) selecionado e os devidos parâmetros configurados, foi realizado um estudo de otimização desse processo. Foram analisadas as variações nas pressões e temperaturas nos reatores segundo os intervalos teóricos encontrados na literatura. Assim como vazão, reciclo e, se necessário, pequenas variações no fluxograma para que se obtenha os ótimos valores energéticos e pureza do metanol.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Escolha dos reatores

Para a escolha dos reatores tanto referente a produção do syngas quanto a produção do metanol, utilizaram-se tabelas de decisões com aspectos considerados importantes pela literatura, visando sempre a redução de custos e melhor qualidade do produto final.

4.1.1 Reator do Syngas

Para escolha do reator do syngas, consultou-se primeiramente os parâmetros chaves para produção de metanol a partir do syngas. Esses parâmetros podem ser encontrados na Tabela 4.1

Tabela 4.1 - Parâmetros chave para produção de metanol

Parâmetro	Teor/Nível/Valor
H ₂ /CO	~2
CO ₂	Baixo ^(a)
Hidrocarbonetos	Baixo ^(b)
N ₂	Baixo
H ₂ O	Baixo
Contaminantes	<1ppm de enxofre, baixo de partículas
Valor de aquecimento	Não importante ^(c)
Pressão (bar)	~140 (fase vapor)
Temperatura (°C)	100 - 200

Fonte: Adaptado de Bertau (2014)

^(a) Um pouco de CO₂ pode ser tolerado caso a razão H₂/CO seja maior que 2; se H₂ estiver em excesso, CO₂ pode ser convertido para metanol

^(b) Metano e hidrocarbonetos mais pesados precisam ser reciclados para conversão do syngas e representam ineficiência no sistema

^(c) Contando que os valores de H₂/CO e níveis de impurezas sejam alcançados, valor do aquecimento não são críticos

Segundo Bertau (2014), um dos parâmetros mais importantes para se analisar é a razão H₂/CO, já que para cada produto tem valores de H₂/CO ótimos para uma melhor performance. No caso do metanol essa razão é igual a aproximadamente 2, com algumas ressalvas segundo aos níveis CO₂ e outras impurezas, na qual a razão H₂/CO pode ser um pouco maior na presença de um pouco de CO₂ já que reações em paralelo (equação 11) podem ocorrer, produzindo também metanol.

Com isso em mente, tem-se a Tabela 4.2 com o resumo das principais características dos reformadores, assim como as vantagens e desvantagens.

Tabela 4.2 - Comparação de tecnologias geradores de syngas a partir do gás natural

Tecnologia	H₂/CO^(a)	Pressão (bar)^(a)	Temperatura (°C)^(a)	Vantagens^(b)	Desvantagens^(b)
RVM	3 - 6	20 - 30	800 - 900	<ul style="list-style-type: none"> - Processo mais conhecido pela indústria; - Oxigênio não necessário, com menores temperaturas de operação; - Melhor razão H₂/CO para produção de combustíveis líquidos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Mais caro que reformadores OPC e RAT; - Reciclo de CO e remoção do excesso de hidrogênio por membranas.
OPC	1,6 - 2	15 - 40	800 - 1000	<ul style="list-style-type: none"> - Dessulfurização da matéria-prima não é necessária 	<ul style="list-style-type: none"> - Operação a altas temperaturas; - Geralmente requer planta de oxigênio.
RAT	1,6 - 2,5	20 - 70	850 - 1300	<ul style="list-style-type: none"> - Projetado para economizar energia; - A razão H₂/CO pode ser controlada ajustando a temperatura de saída do reator. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pouca experiência comercial; - Geralmente requer planta de oxigênio.

Fonte: ^(a) Korobutsyn et al, 2000

^(b) Ghoneim, 2016

Assim, a partir dessas informações foi criada a tabela de decisão (Tabela 4.3) para escolha do reformador de metano foram considerados três critérios, na qual cada critério tem um peso diferente, depois foi-se atribuído “notas” de um a três para cada reator, sendo três o melhor e um o pior. Em seguida, é calculado o total de cada reator, multiplicando o peso do critério pela nota e somando os resultados na coluna total, na qual o maior valor foi o reator escolhido. Vale ressaltar que outros fatores importantes não foram considerados para escolha do reator, tais como capacidade de síntese da planta, custo do investimento inicial, localização da planta, utilidades disponíveis etc., que são aspectos muito importantes no quesito de custo e viabilidade da planta de acordo com Bertau (2014). Na tabela de decisão, foi considerado apenas critério para a escolha do reator isoladamente.

Tabela 4.3 - Tabela de decisão para escolha do reator de reforma

		Critérios			
		H₂/CO	Eficiência Energética	Condições de processo	Total
Reator de reforma	Peso				
			3	2	1
RVM		1	1	3	8
OPC		3	2	1	14
RAT		2	3	2	14

Fonte: Própria

O reator RVM teve o pior resultado tendo em vista que o propósito do syngas é a produção de metanol neste projeto, o que condiz a literatura. Segundo Ghoneim (2016), OPC e RAT são boas escolhas para produzir syngas quando não se precisa de um H₂/CO tão alto, que é a característica mais forte do reator RVM, e ainda, tem bons resultados no quesito de redução do consumo de energia termal, que é uma das desvantagens do RVM.

Considerando agora um “empate” entre os reatores OPC e RAT, é necessário analisar as características dos reatores com mais profundidade. Dessa forma, o reator OPC possui a razão H₂/CO mais próxima do ideal para a produção do metanol. Em contrapartida, o reator RAT possui a melhor performance em energia. Portanto, num primeiro instante, segundo a razão H₂/CO, o reator OPC seria o mais ideal, mas segundo Ghoneim (2016), pode-se conseguir essa razão no RAT através do controle da temperatura de saída do reator. Dessa forma, o fator

em performance energética se torna o mais importante e, portanto, o reator RAT é o mais vantajoso e, assim, o escolhido para ser usado na planta.

4.1.2 Reator do Metanol

Na Tabela 4.4 encontra-se um resumo comparativo das tecnologias disponíveis para a síntese de metanol a partir do syngas, conforme foi descrito na seção 3.4.2.

Tabela 4.4 - Comparação de tecnologias geradores de metanol a partir do syngas

Tecnologia	Pressão (bar)^(a)	Temperatura (°C)^(a)	Vantagens	Desvantagens
Reator Quench	50 - 100	270	- Parte da energia pode ser recuperada quando efluente está a altas temperaturas (150 - 270) ^(b)	- Grandes volumes de catalisador; ^(b) - Perfil de temperatura irregular
Reatores adiabáticos em série	50 - 100	270	-Energia do efluente é usada para aquecer a alimentação; -Requer um volume menor de catalisador que o reator quench	- Requer um grande número de tubulações; -Eficiência por área reduzida
BWR	50 - 100	230 - 265	-Controle de temperatura eficiente ^(c) , ^(a) ; -Vapor de alta pressão (40-50 bar) pode ser utilizado no processo ^(c)	- Alto investimento inicial ^(a) ; - Tamanho máximo limitado; - Razão de reciclo pode ser significativa
Reator de resfriamento em tubos	50 - 100	230 - 265	-Baixo volume de catalisador ^(b) ; -Controle de temperatura eficiente; -Número de equipamentos reduzidos	- Requer grande número de vasos e tubos ^(b) ; - Alto custo de material e manutenção

Fonte: ^(a) Bertau, 2014

^(b) Anônimo, 1993

^(c) Bozzano e Manenti, 2016

Com as características dos reatores resumidas na tabela, facilita-se a montagem da tabela de decisão (Tabela 4.5). Esta tabela funciona da mesma forma que a Tabela 4.3. Assim, o reator que tiver a maior pontuação total, é o melhor reator segundo os critérios descritos na tabela. Dessa vez, como nos reatores ocorrem as mesmas reações, a eficiência energética foi considerada como fator mais importante; depois a complexidade dos equipamentos, isto é, quantidades de tubos, vasos e equipamentos adjacentes necessários que acarreta consequências no investimento inicial e manutenção; em seguida o volume do catalisador que encarece o investimento inicial e manutenção do catalisador; e, por fim, as condições do processo, que são bem similares nos reatores estudados.

Tabela 4.5 - Tabela de decisão para escolha do reator de síntese de metanol

		Crerios				
		Eficiência energtica	Complexidade dos equipamentos	Volume do catalisador	Condições de processo	Total
Reator	Peso	4	3	2	1	
Quench		1	2	1	1	13
Adiabáticos em srie		2	1	2	1	16
BWR		4	3	3	2	33
Reator de resfriamento em tubos		3	4	4	2	34

Fonte: Própria

A tabela de decisão (Tabela 4.5) indica o reator de resfriamento em tubos como a escolha do reator de síntese de metanol. No entanto, o reator BWR tem uma característica muito interessante que é a produção de alta pressão que pode ser usado em outras etapas do processo. Assim, para que a planta usufrísse desse benefício, optou-se por utilizar o conceito semelhante a planta de Lurgi, em que utiliza dois reatores de resfriamento em tubos, na qual um é resfriado por gás (GCR) e o outro por água (WCR). Este último pode gerar vapor a 50 – 60 bar que pode ser utilizado em outras partes da planta, além de ter alta eficiência em conversão do syngas e baixo investimento inicial (BERTAU, 2014)

4.2 Fluxograma no HYSYS®

A montagem do fluxograma final foi baseada nas 3 etapas principais e, obviamente, a partir das escolhas dos reatores selecionados na seção 4.1. Foi executado e testado separadamente cada etapa e somente depois, construído o fluxograma final.

4.2.1 Etapa 1 - Produção do gás de síntese (syngas)

Assumindo que o gás natural tem características de um gás ideal, tem-se a Tabela 4.6 com a composição média molar (DEMIRBAS, 2010).

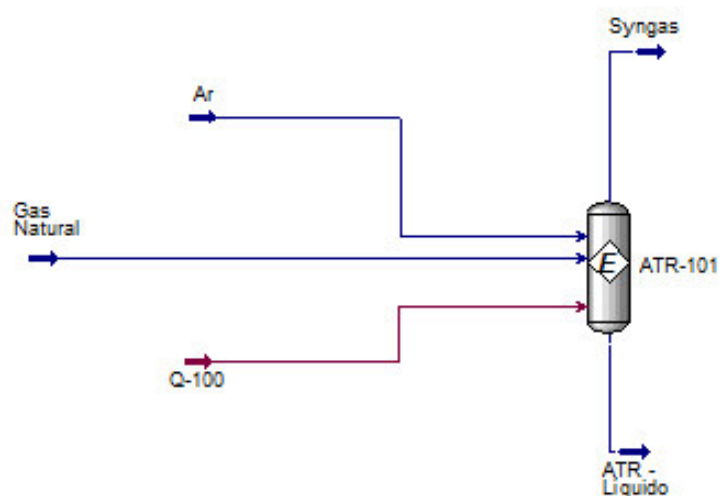
Tabela 4.6 - Composição média do gás natural

Hidrocarboneto	Composição (mol%)
Metano	94,9
Etano	2,5
Pronano	0,2
Isobutano	0,03
n-butano	0,03
Isopentano	0,01
Hexanos	0,01
Nitrogênio	1,6
Dióxido de Carbono	0,7
Oxigênio	0,02

Fonte: FARAMAWY et al, 2016

Foi utilizado um reator de equilíbrio, já que o programa não possui um reator compatível com o de reforma auto-térmica. Além disso, foi utilizada a energia livre de Gibbs como parâmetro das reações que é uma configuração disponível no *software* para quando não há informações das constantes de equilíbrio. A Figura 4.1 representa o fluxograma da etapa 1:

Figura 4.1 - Fluxograma do reator auto-térmico



Fonte: Própria

Executando um estudo de caso com as variáveis da corrente de ar (vazão), corrente de gás natural (vazão), corrente do vapor (vazão) e da pressão e temperatura no RAT como pode ser observado na Figura 4.2. Na Figura 4.2, considerou-se *Gas Natural – Pressure* como a pressão do reator e *Syngas – Temperature* como temperatura do reator por restrições de como controlar esses parâmetros no *software*.

Figura 4.2 - Parâmetros imputados no estudo de caso na síntese de syngas

The screenshot displays a software interface with the following components:

- Top Navigation:** 'Set up', 'Results', 'Plots', 'Failed States' tabs.
- Table 1 (Independent Variables):**

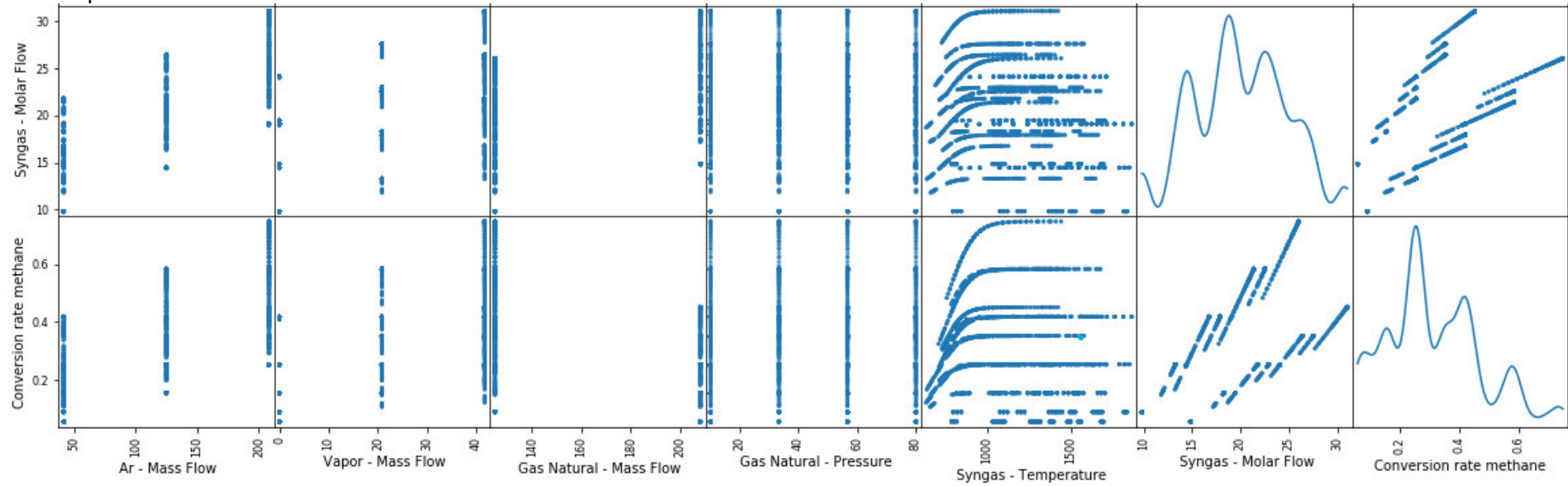
Object	Variable	Independent	Include
Ar	Mass Flow	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Vapor	Mass Flow	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Gas Natural	Mass Flow	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Gas Natural	Pressure	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Gas Natural	Temperature	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Ar	Temperature	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
- Buttons:** 'Add', 'Remove', 'Edit'.
- State Input Type:** 'Nested' (dropdown menu).
- Reset after Run:** (checkbox).
- Number of States:** '3711' (input field).
- Step Downward:** (checkbox).
- Table 2 (Independent Variable Bounds and Step Size):**

Independent Variable	Low Bound	High Bound	Step Size
Ar - Mass Flow	41,67	208,3	83,33
Gas Natural - Pressure	10,00	80,00	2333
Gas Natural - Temperature	800,0	1400	300,0
Ar - Temperature	800,0	1400	300,0
Vapor - Temperature	800,0	1400	300,0
Q-100 - Heat Flow	0,0000	5,000e+005	2,500e+005

Fonte: Própria

Com isso, obteve-se os seguintes resultados representados na Figura 4.3.

Figura 4.3 - Taxa de conversão do metano e vazão total de saída do RAT segundo variações na temperatura, pressão e vazão inicial dos componentes



Fonte: Própria

A partir da Figura 4.3, nota-se que quanto maior a temperatura, maior a taxa de conversão. No entanto, a partir 1000°C, a taxa de conversão se torna praticamente constante, indicando assim que o gasto de energia para chegar em temperaturas maiores não vale a pena. Para pressão, conseguiu-se boas taxas de conversão independente de seu valor. Portanto, foi trabalhado com baixas pressões. E por fim, percebe-se que uma vazão mássica maior do ar, uma vazão intermediária do vapor e uma vazão menor do gás natural, obtém-se uma maior taxa de conversão.

Com isso, a Tabela 4.7 resume os parâmetros iniciais que resultam no melhor rendimento (~74%) segundo este estudo desta etapa

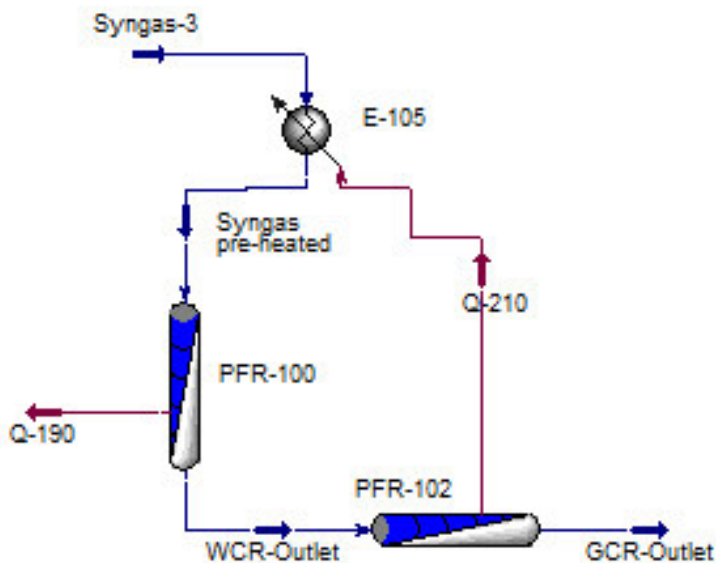
Tabela 4.7 - Valores iniciais das condições com melhor performance

Variável	Unidade	Valor
Ar - Mass Flow	kg/h	208,3
Vapor - Mass Flow	kg/h	41,67
Gas Natural - Mass Flow	kg/h	125
Gas Natural - Temperature	°C	1400
Ar - Temperature	°C	1100
Vapor - Temperature	°C	800
Gas Natural - Pressure	bar	10,01
Q-100 - Heat Flow	kJ/h	250000
Syngas - Temperature	°C	1064

Fonte: Própria

4.2.2 Etapa 2 - Conversão do syngas para metanol

A partir das concentrações e vazões obtidas na etapa 1, foi construído a fluxograma da etapa 2, como mostra a Figura 4.4

Figura 4.4 - Fluxograma dos reatores de tubo de síntese do metanol

Fonte: Própria

Para essa etapa, adaptou-se o modelo cinético das reações de síntese do metanol (equações 10 – 12) segundo Graaf et al. (1990) para que fosse possível configurar no *software*. Além disso, nos anexos A-D encontram-se as constantes cinéticas de reação, de adsorção de equilíbrio e das reações de equilíbrio de acordo com Graaf et al. (1990) e Graaf et al. (1986). Para melhor ilustração, as Figuras 4.5 e 4.6 mostram os parâmetros configurados no programa da equação 10.

Figura 4.5 - Parâmetros estequiométricos da reação de hidrogenação do monóxido de carbono (eq. 10)

Heterogeneous Catalytic Reaction: CO hydronization-1

Stoichiometry Reaction Rate

Stoichiometry

Component	Mole Wt.	Stoich Coeff
CO	28,011	-1,000
Hydrogen	2,016	-2,000
Methanol	32,042	1,000
CO2	44,010	0,000
H2O	18,015	0,000
Add Comp		

Basis

Basis	Partial Pres
Base Component	CO
Rxn Phase	VapourPhase
Min. Temperature	-273,1 C
Max Temperature	3000 C

Basis Units: bar

Rate Units: kgmole/m3-s

Balance

Balance Error	0,00000
Reaction Heat (25 C)	-9,1e+04 kJ/kgmole

Ready Kinetics Help

Fonte: Própria

Figura 4.6 - Parâmetros das constantes da reação de hidrogenação do monóxido de carbono (eq. 10)

Heterogeneous Catalytic Reaction: CO hydronization-1

Stoichiometry Reaction Rate

Numerator

Forward Reaction

A	1,0562e+03
E	66200
B	<empty>

Reverse Reaction

A'	4,4133e+015
E'	1,6458e+005
B'	<empty>

Components	Forward Order	Reverse Order
CO	1,000	0,0000
Hydrogen	1,500	-0,5000
Methanol	0,0000	1,000
CO2	0,0000	0,0000
H2O	0,0000	0,0000
<empty>		

Denominator

Component Exponents				Denominator Exponent
A	E [kJ/kgmole]	CO	H2c	
2,1600e-005	-46800	1,0000		1
7,0500e-007	-61700	0,00000		
6,3700e-009	-84000	0,00000		
1,3800e-013	-1,3080e+005	1,0000		
4,4900e-015	-1,4570e+005	0,00000		

Delete Row

Ready Kinetics Help

Fonte: Própria

Novamente, executando um estudo de caso levando em consideração as condições da Tabela 4.7, foram imputados os limites mostrados na Figura 4.7, variando dessa vez pressão e temperatura da corrente de entrada (Syngas pre-

heated) do primeiro reator e a temperatura de entrada do segundo reator (corrente WCR – Outlet).

Figura 4.7 - Parâmetros imputados no estudo de caso na síntese de metanol

The screenshot displays the 'Case Studies Setup - Case Study 2' window. It features a 'Set up' tab with a table of variables, control buttons, and a table of independent variables with their bounds and step sizes. A 'Run' button and a green 'Success' status bar are visible at the bottom.

Object	Variable	Independent	Include
GCR-Outlet	Pressure	No	<input type="checkbox"/>
GCR-Outlet	Temperature	No	<input checked="" type="checkbox"/>
WCR-Outlet	Pressure	No	<input type="checkbox"/>
WCR-Outlet	Master Comp Molar Flow (Hydrogen)	No	<input checked="" type="checkbox"/>
WCR-Outlet	Master Comp Molar Flow (CO)	No	<input checked="" type="checkbox"/>
WCR-Outlet	Master Comp Molar Flow (CO2)	No	<input checked="" type="checkbox"/>

Buttons: Add, Remove, Edit

State Input Type: **Nested** Reset after Run

Number of States: 605 Step Downward

Independent Variable	Low Bound	High Bound	Step Size
Syngas-3 - Pressure	100,0	150,0	1250
Syngas pre-heated - Temperature	200,0	300,0	10,00
WCR-Outlet - Temperature	200,0	300,0	10,00

Buttons: Run, Success

Fonte: Própria

Através desse estudo de caso, observou-se que um pouco abaixo da faixa de temperatura encontrada na literatura, a taxa de conversão é melhor. A Tabela 4.8 mostra vazão molar do metanol na saída do segundo reator (GCR) segundo a temperatura e a pressão (que foi considerada constante durante toda a reação para simplificação da obtenção dos resultados) de entrada no primeiro reator (WCR).

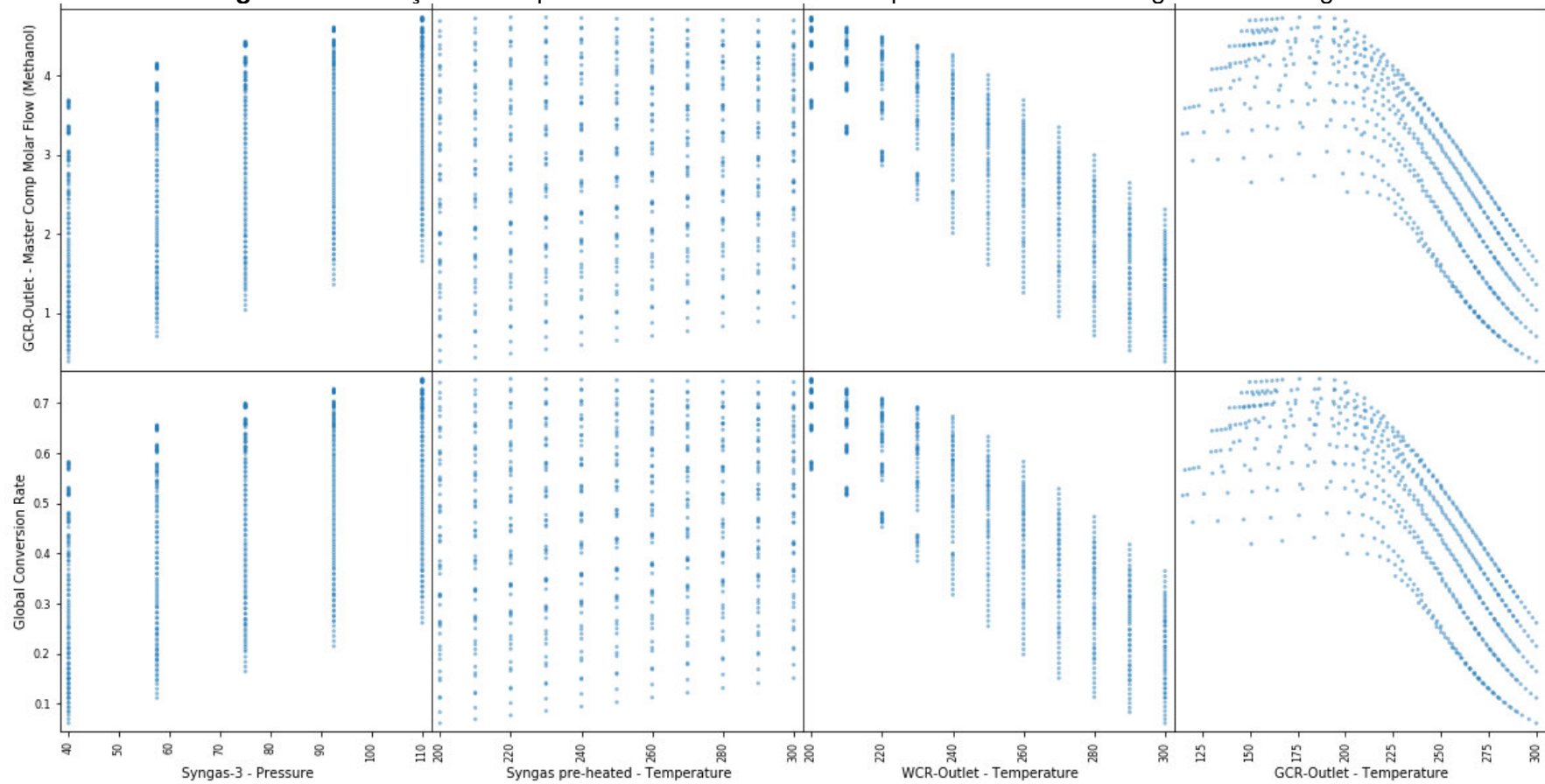
Tabela 4.8 - Vazão molar de metanol (kmol/h) segundo temperatura e pressão iniciais

Pressão (bar)	Temperatura (°C)				
	40	57,5	75	92,5	110
200	3,666	4,120	4,391	4,569	4,695
210	3,690	4,151	4,423	4,602	4,728
220	3,693	4,160	4,436	4,617	4,744
230	3,681	4,151	4,429	4,613	4,742
240	3,664	4,138	4,418	4,602	4,733
250	3,649	4,126	4,407	4,593	4,725
260	3,635	4,116	4,399	4,586	4,719
270	3,623	4,108	4,392	4,580	4,715
280	3,612	4,100	4,386	4,576	4,710
290	3,601	4,093	4,381	4,571	4,706
300	3,590	4,086	4,376	4,567	4,703

Fonte: Própria

No entanto, através da Figura 4.8, observa-se que quanto maior a pressão, maior é a taxa de conversão do hidrogênio e de metanol obtida. Além disso, também pode-se observar que temperaturas menores na entrada do segundo reator, também geram uma melhor taxa de conversão.

Figura 4.8 - Relação de temperatura de entrada do GCR e pressão na conversão global do hidrogênio



Fonte: Própria

Dessa forma, foi realizado outro estudo de caso com limites mais amplos de temperatura de entrada do GCR e de pressão inicial para ver se teria melhores resultados.

Após a análise dos dados, observou-se que quanto maior a pressão, melhores os resultados. No entanto, o incremento na taxa de conversão se torna cada vez menor com o aumento da pressão a partir de 100 bar. Além disso, também observou-se que temperaturas entre 100 e 175°C na corrente de entrada do GCR é onde encontram-se as melhores taxas de conversões. Pode-se observar esses resultados de acordo com a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Taxa de conversão (%) de acordo com a pressão de entrada e temperatura de entrada do GCR (limites mais amplos)

Temperatura (°C)	Pressão (bar)									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
100	79,8	83,0	83,0	83,0	83,0	83,1	83,0	83,1	83,0	83,0
125	81,1	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0	83,0
150	81,5	82,9	83,0	83,0	83,0	83,0	82,9	82,9	83,0	83,0
175	78,7	82,2	82,7	82,8	82,8	82,9	82,9	82,9	82,9	82,9
200	73,8	79,8	81,7	82,3	82,6	82,8	82,8	82,9	82,9	82,9
225	68,2	77,8	80,7	81,9	82,4	82,6	82,8	82,8	82,9	82,9
250	61,1	74,1	78,7	80,7	81,8	82,3	82,6	82,7	82,8	82,9
275	47,4	65,0	72,3	76,2	78,6	80,0	81,0	81,6	81,8	82,3
300	33,9	53,3	63,2	69,0	72,6	75,2	77,0	78,4	79,4	80,2

Fonte: Própria

Com isso, a Tabela 4.10 representa os parâmetros para que o processo obtenha as melhores taxas de conversão de metanol.

Tabela 4.10 - Condições das correntes para a síntese do metanol

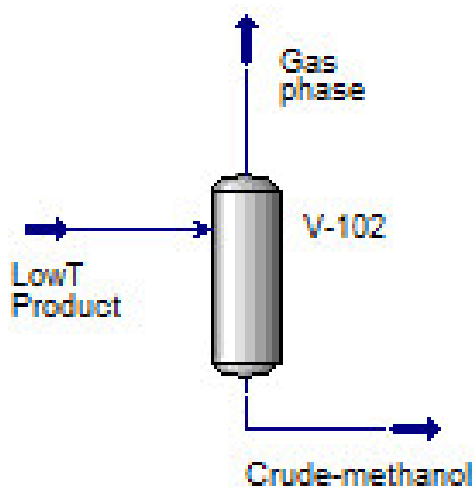
Variável	Unidade	Valor
Syngas-3 - Pressure	bar	100
Syngas pre - heated - temperature	°C	220
WCR - outlet	°C	150

Fonte: Própria

4.2.3 Etapa 3 - Destilação do efluente do reator

Na última etapa, realizou-se o mesmo procedimento que as duas anteriores, resultando no fluxograma representado na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Fluxograma da etapa de purificação do metanol

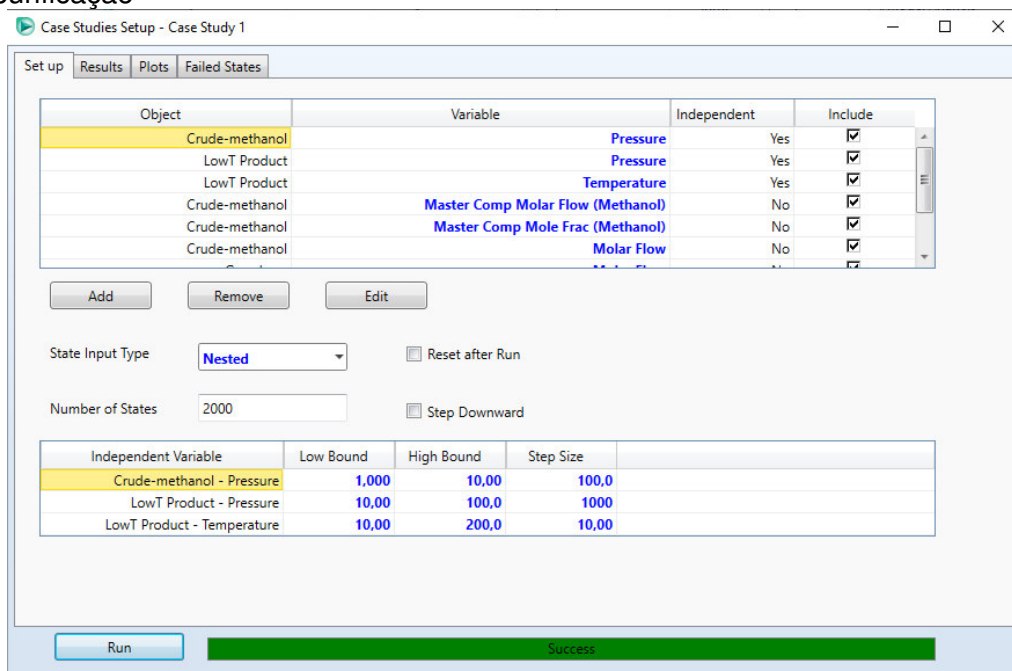


Fonte: Própria

Além disso, também realizou-se um estudo de caso variando a pressão e temperatura da corrente de entrada (WCR – Outlet) (parâmetros dos limites na Figura 4.10), na qual observou-se que quanto menor a temperatura e quanto maior a pressão de entrada, maior a pureza e vazão de metanol na corrente líquida do

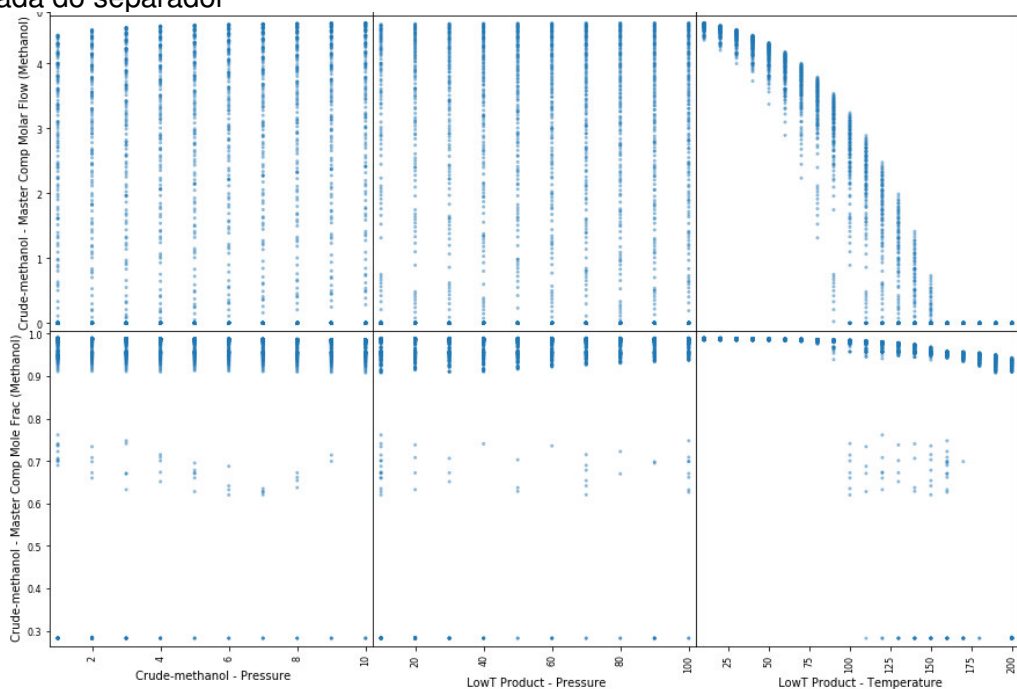
separador. Esse comportamento pode ser observado na Figura 4.11 e nas tabelas 4.11 e 4.12.

Figura 4.10 - Parâmetros do estudo de caso para melhores condições do processo de purificação



Fonte: Própria

Figura 4.11 - Pureza e vazão do metanol segundo temperatura e pressão de entrada do separador



Fonte: Própria

Tabela 4.11 - Vazão molar de metanol (kmol/h) de acordo com a pressão e temperatura de entrada do separador

Pressão (bar) \ Temperatura (°C)	Pressão (bar)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	4,60	4,61	4,61	4,61	4,62	4,62	4,62	4,62	4,62	4,62
20	4,53	4,55	4,56	4,57	4,57	4,57	4,58	4,58	4,58	4,58
30	4,43	4,47	4,49	4,50	4,50	4,51	4,51	4,51	4,52	4,52
40	4,26	4,35	4,38	4,40	4,41	4,42	4,42	4,43	4,43	4,43
50	4,00	4,18	4,24	4,27	4,28	4,29	4,30	4,31	4,31	4,32
60	3,61	3,94	4,04	4,09	4,12	4,14	4,15	4,16	4,17	4,18
70	3,01	3,62	3,79	3,86	3,91	3,94	3,96	3,98	3,99	4,00
80	2,11	3,16	3,45	3,58	3,65	3,70	3,73	3,76	3,77	3,79
90	0,75	2,54	3,00	3,21	3,32	3,40	3,45	3,49	3,51	3,54
100	0,00	1,68	2,42	2,74	2,92	3,03	3,11	3,16	3,21	3,24
110	0,00	0,48	1,65	2,14	2,41	2,58	2,70	2,78	2,84	2,89
120	0,00	0,00	0,62	1,37	1,78	2,03	2,20	2,32	2,40	2,47
130	0,00	0,00	0,00	0,38	0,98	1,34	1,59	1,76	1,89	1,99
140	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,50	0,84	1,09	1,27	1,41
150	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,28	0,54	0,73
160	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
170	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
180	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
190	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Própria

Tabela 4.12 - Pureza do metanol (%) de acordo com a pressão e temperatura de entrada do separador

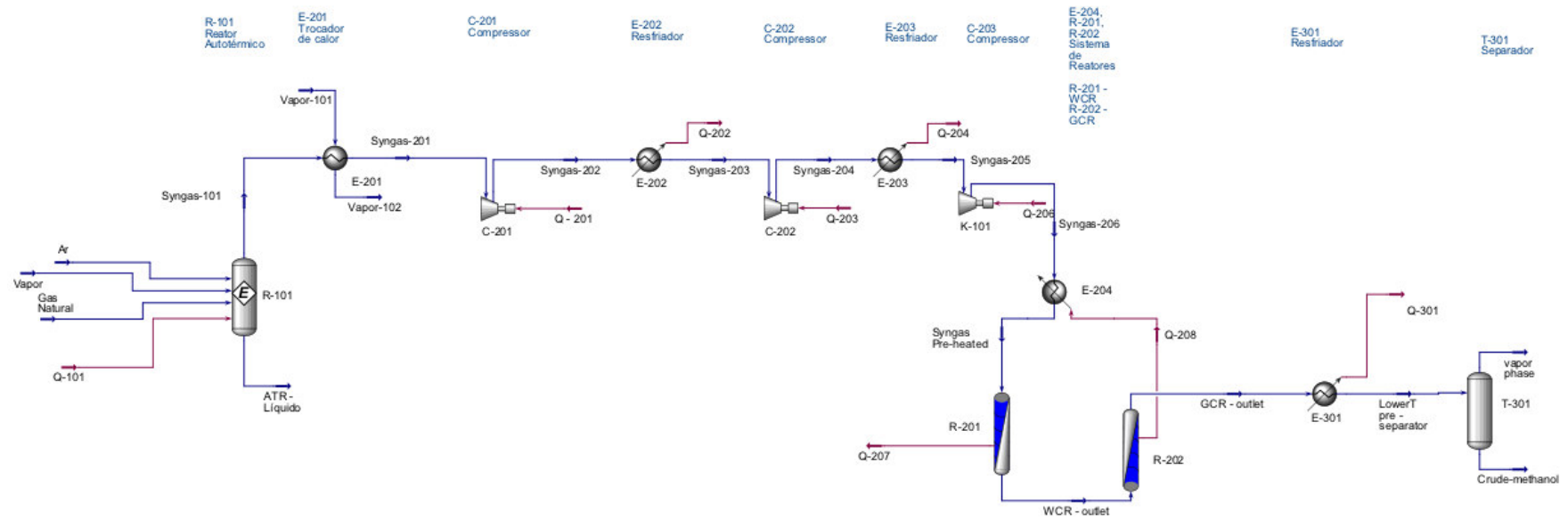
Pressão (bar) \ Temperatura (°C)	Pressão (bar)									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
10	98,94	98,94	98,95	98,95	98,95	98,95	98,95	98,95	98,95	98,95
20	98,91	98,92	98,92	98,92	98,93	98,93	98,93	98,93	98,93	98,93
30	98,86	98,88	98,89	98,89	98,89	98,90	98,90	98,90	98,90	98,90
40	98,80	98,83	98,84	98,85	98,85	98,86	98,86	98,86	98,86	98,86
50	98,71	98,77	98,79	98,80	98,81	98,81	98,81	98,82	98,82	98,82
60	98,57	98,69	98,72	98,74	98,75	98,75	98,76	98,76	98,76	98,76
70	98,34	98,57	98,63	98,66	98,68	98,69	98,70	98,70	98,70	98,71
80	97,91	98,41	98,51	98,56	98,59	98,60	98,62	98,62	98,63	98,64
90	96,87	98,13	98,34	98,42	98,47	98,49	98,51	98,53	98,54	98,54
100	95,75	97,65	98,07	98,23	98,30	98,35	98,38	98,40	98,42	98,43
110	95,90	96,53	97,62	97,93	98,07	98,15	98,20	98,24	98,27	98,29
120	95,75	95,93	96,72	97,43	97,71	97,86	97,95	98,02	98,07	98,10
130	95,73	95,76	95,95	96,38	97,11	97,41	97,58	97,70	97,78	97,84
140	95,58	95,66	95,74	95,76	95,91	96,55	96,98	97,21	97,36	97,46
150	95,29	95,43	95,58	95,65	95,74	95,76	95,87	96,22	96,61	96,85
160	94,78	95,05	95,28	95,41	95,55	95,66	95,71	95,74	95,94	95,76
170	94,04	94,41	94,73	94,99	95,21	95,34	95,49	95,61	95,66	95,73
180	93,00	93,49	93,92	94,28	94,59	94,86	95,08	95,27	95,37	95,50
190	91,53	92,18	92,76	93,25	93,68	94,05	94,37	94,64	94,88	95,08
200	28,48	28,49	91,12	91,79	92,36	92,87	93,31	93,69	94,03	94,32

Fonte: Própria

4.2.4 Fluxograma final

Após os testes “individuais” dos equipamentos, uniu-se todas as etapas como pode ser visto na Figura 4.12. Além disso, foram incluídos trocadores de calor, compressores e qualquer outro equipamento que auxiliaria para que as correntes chegassem nas condições desejadas.

Figura 4.12 - Fluxograma completo do processo



Fonte: Própria

Agora com todas as etapas, realizou-se o estudo de caso com todas as principais variáveis (com valores bem próximos aos encontrados nos estudos de caso realizados para cada etapa de forma separada). Por conta de restrições de *software*, o tamanho do passo foi configurado para que houvessem 3 iterações por variável como pode ser observado na Figura 4.13.

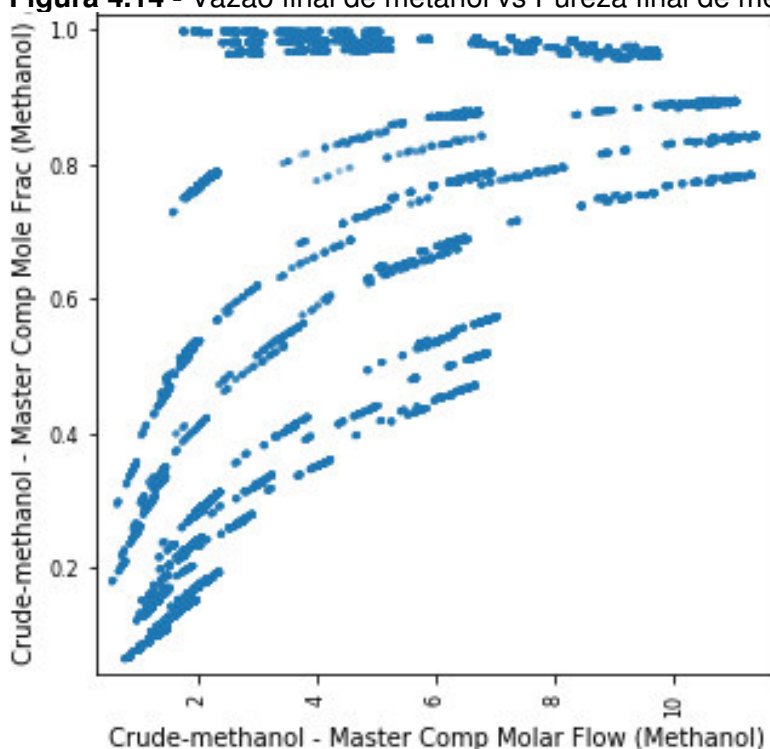
Figura 4.13 - Limites do estudo de caso do fluxograma completo da planta

Object	Variable	Independent	Include
Ar	Mass Flow	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Vapor	Mass Flow	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Gas Natural	Mass Flow	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Syngas-202	Pressure	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
Syngas Pre-heated	Temperature	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>
WCR - outlet	Temperature	Yes	<input checked="" type="checkbox"/>

Independent Variable	Low Bound	High Bound	Step Size
Syngas-202 - Pressure	90,00	110,0	1000
Syngas Pre-heated - Temperature	210,0	230,0	10,00
WCR - outlet - Temperature	100,0	200,0	50,00
LowerT pre - separator - Pressure	50,00	150,0	5000
LowerT pre - separator - Temperature	10,00	90,00	30,00
Crude-methanol - Pressure	1,000	50,00	1666

Fonte: Própria

Como resultado, obteve-se um perfil na qual há um limite para que haja uma pureza e uma vazão alta de metanol, como pode ser visto na Figura 4.14, onde não é possível obter uma vazão acima de 10 kmol/h com uma pureza acima de 95% de metanol.

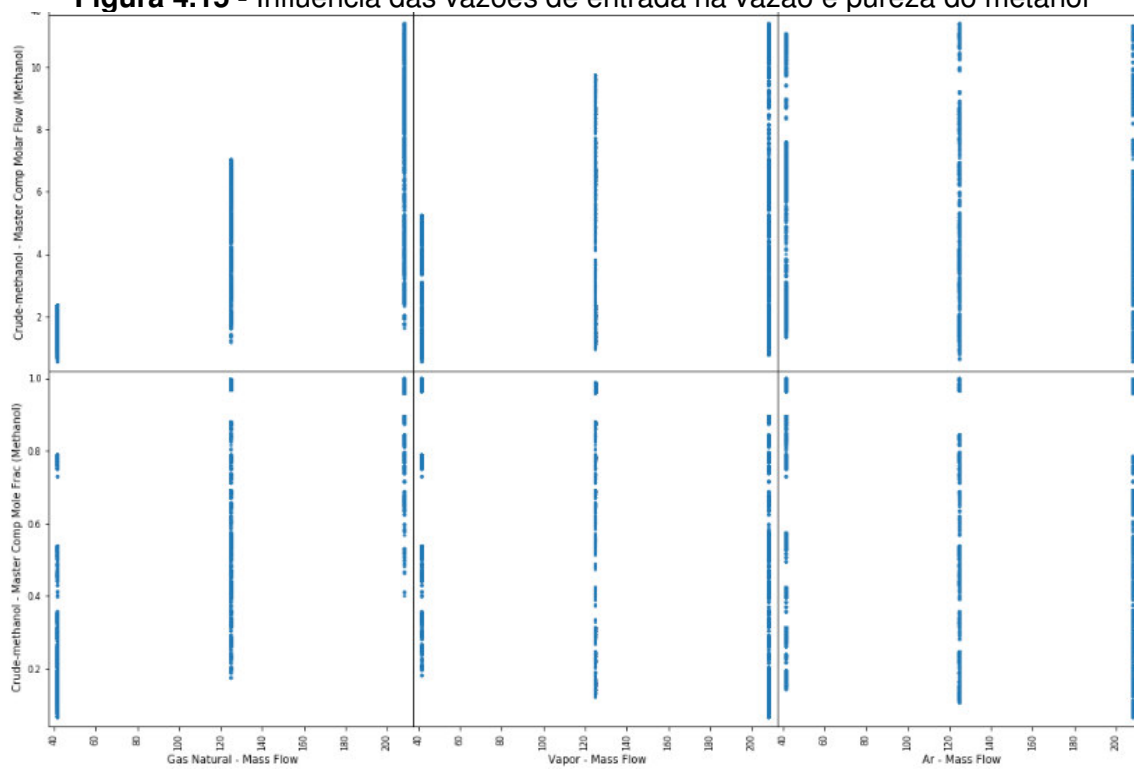
Figura 4.14 - Vazão final de metanol vs Pureza final de metanol

Fonte: Própria

Para saber quais as condições ideais do fluxograma final, analisou-se cada etapa de forma separada.

Conforme a Figura 4.15, percebe-se que, diferente do que foi encontrado no estudo individual da etapa 1, uma maior quantidade de gás natural, leva uma maior pureza e vazão do metanol. Enquanto uma maior vazão de vapor leva uma menor pureza do metanol. E por fim, uma vazão mediana de ar resulta em uma melhor vazão com pureza satisfatória do metanol.

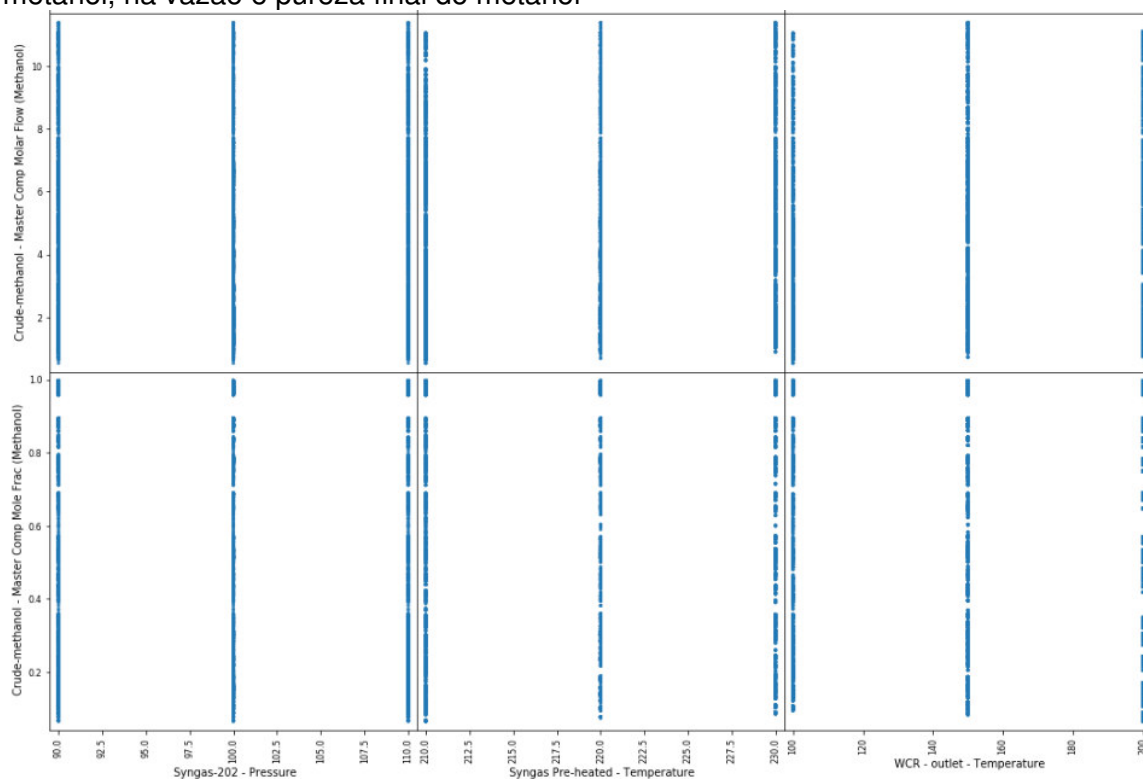
Figura 4.15 - Influência das vazões de entrada na vazão e pureza do metanol



Fonte: Própria

Analisando os parâmetros da etapa 2, nota-se um comportamento similar ao já encontrado no estudo de caso feito de forma individual por etapa do processo. Ou seja, quanto maior a pressão de entrada, melhor os resultados em relação a pureza e vazão do metanol.

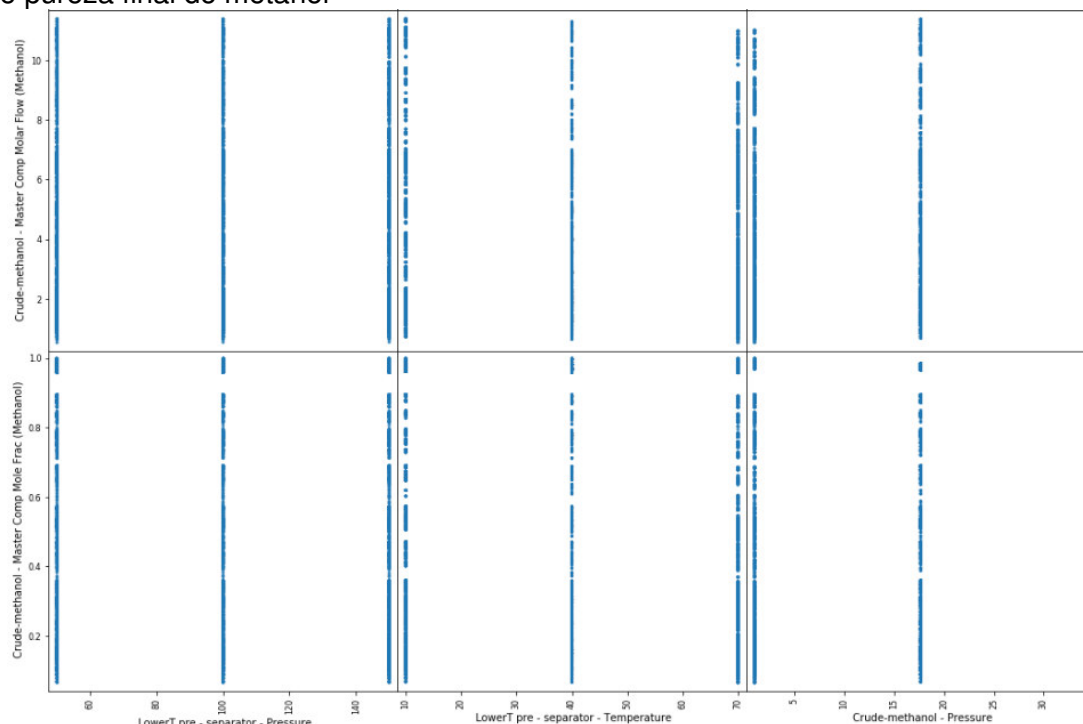
Figura 4.16 - Influência das condições de entrada dos reatores de síntese de metanol, na vazão e pureza final do metanol



Fonte: Própria

Da mesma forma que a etapa 2, a etapa 3 teve um comportamento parecido, na qual uma maior pressão e uma menor temperatura de entrada no separador normalmente resultada em melhores resultados na pureza e vazão final do metanol, como pode ser visto na Figura 4.17.

Figura 4.17 - Influência das condições de entrada do separador de metanol, na vazão e pureza final do metanol



Fonte: Própria

Como resultado, encontra-se a Tabela 4.13 com todos as variáveis para que se conseguisse pelo menos uma pureza de 95% de metanol e a maior vazão molar possível.

Tabela 4.13 - Valores dos parâmetros de todas as etapas para que se obtesse a maior vazão com o mínimo de 95% de pureza

Variável	Unidade	Valor
Gas Natural - Mass Flow	kg/h	208,3
Vapor - Mass Flow	kg/h	125
Ar - Mass Flow	kg/h	125
Syngas-202 - Pressure	bar	90
Syngas Pre-heated - Temperature	°C	220
WCR - outlet - Temperature	°C	150
LowerT pre - separator - Pressure	bar	100
LowerT pre - separator - Temperature	°C	10
Crude-methanol - Pressure	bar	34,32
Crude-methanol - Master Comp Molar Flow (Methanol)	kmol/h	8,677
Crude-methanol - Master Comp Mole Frac (Methanol)	%mol	96,8%

Fonte: Própria

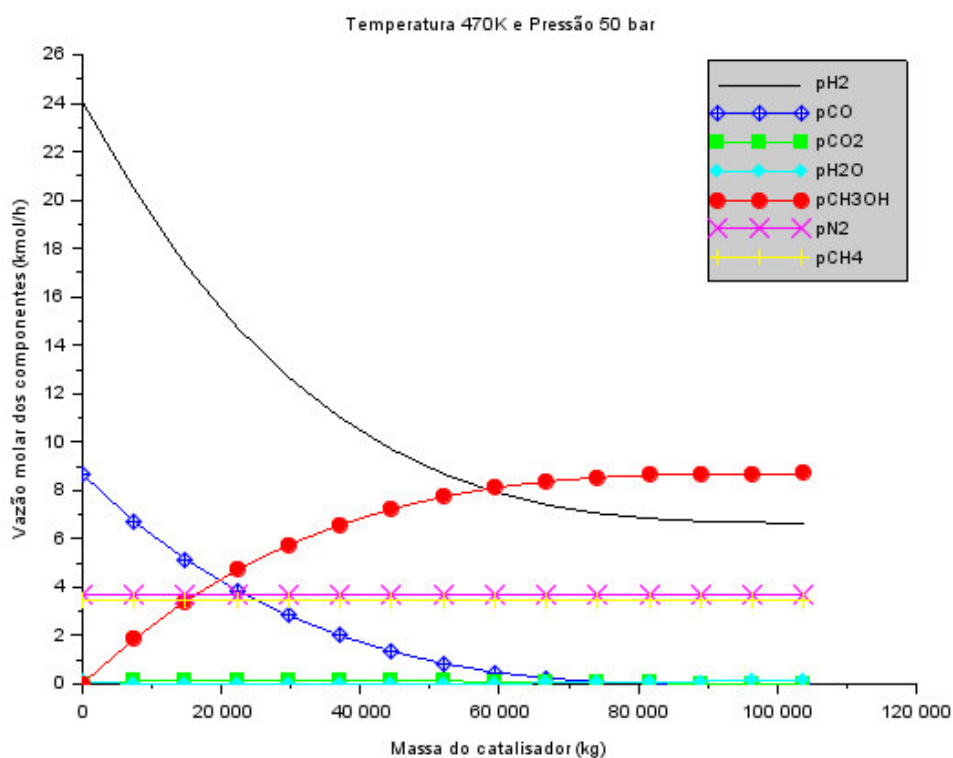
4.3 Comparação dos resultados com *software* Scilab

Para ter uma base de comparação e verificar se os parâmetros de cinética das reações são condizentes com a literatura, utilizou-se o Scilab para solucionar as mesmas reações (equações 10 - 12) através do uso de EDOs (equações diferenciais ordinárias).

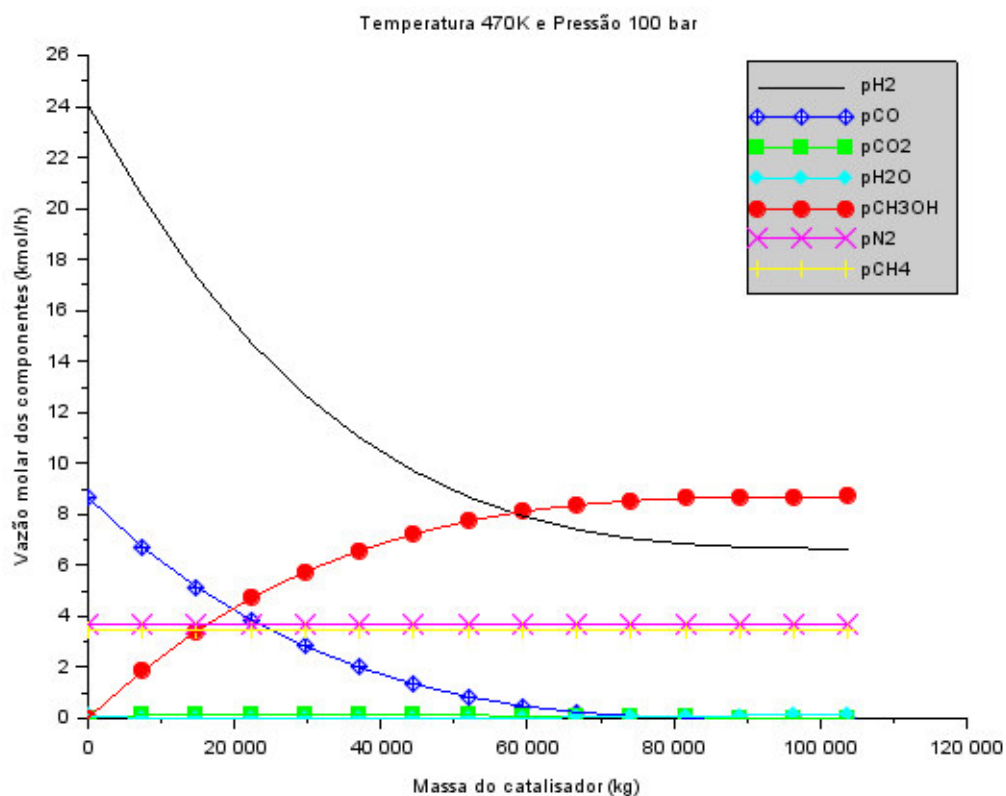
Scilab é um programa *open-source* voltado para computação numérica, fornecendo um ambiente com centenas de funções matemáticas, gráficos, otimização, estatística etc, (Scilab, 2019).

Dessa forma, usando a linguagem do Scilab (código no apêndice) foram testadas 3 diferentes temperaturas e 3 diferentes pressões dentro da faixa encontrada na literatura. A Figura 4.18 representa os resultados a 470 K a 50 bar, enquanto a 5,19 representa os resultados a 470 K e 100 bar. Nota-se que quase não há diferença nos perfis da quantidade de metanol produzido.

Figura 4.18 - Vazões a 470 K e 50 bar



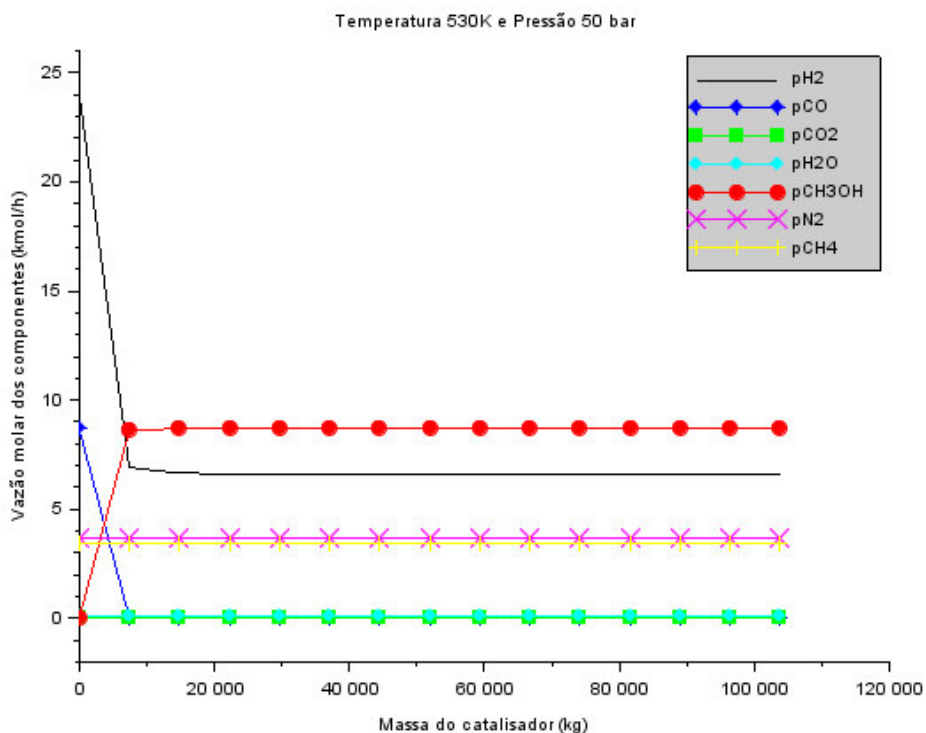
Fonte: Própria

Figura 4.19 - Vazões a 470 K e 100 bar

Fonte: Própria

No entanto, quando se variou a temperatura, há uma diferença relevante como pode ser observado comparando as Figuras 4.18 e 4.20.

Figura 4.20 - Vazões a 530 K e 50 bar

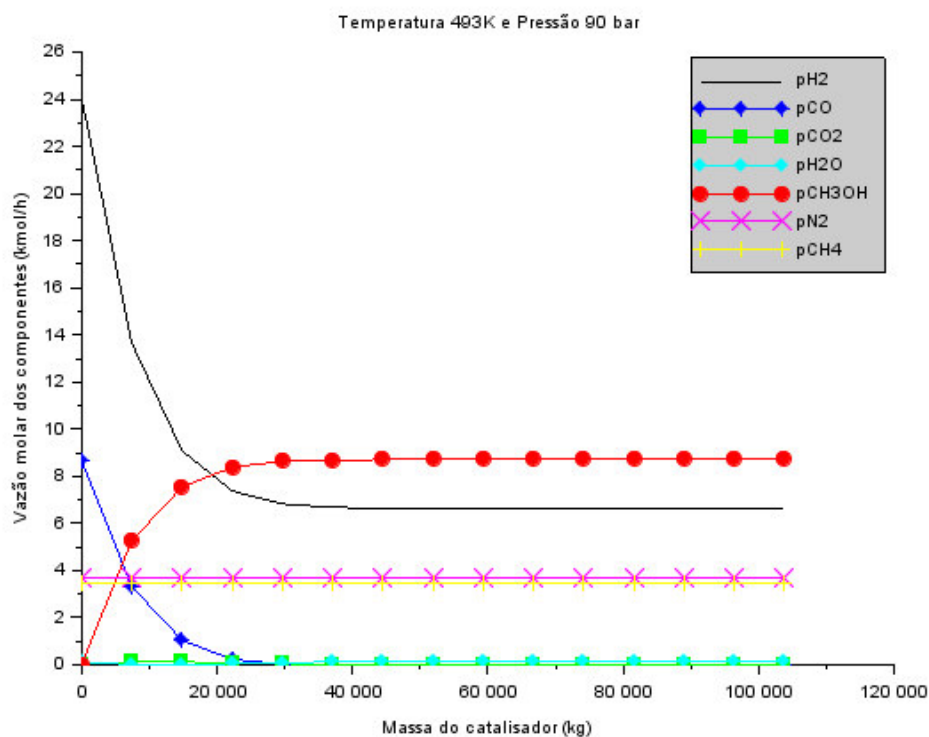


Fonte: Própria

Dessa forma, nota-se que os resultados obtidos no Scilab são mais sensíveis a temperatura diferentemente dos resultados obtidos no HYSYS[®] que são mais sensíveis a pressão. Isso provavelmente ocorre pois no Scilab simulou-se apenas um reator enquanto no HYSYS[®] simulou-se um sistema que leva em consideração outros parâmetros além da cinética das reações.

No entanto, quando simulou-se no Scilab as mesmas condições descritas na Tabela 4.13, observou-se o perfil de reação e vazão no Scilab conforme a Figura 4.21.

Figura 4.21 - Perfil de conversão e vazão de metanol segundo as condições obtidas no HYSYS®



Fonte: Própria

Nota-se que quando o valor da vazão de metanol após um certo ponto do catalisador se estabiliza chegando um valor bem próximo ao encontrado no HYSYS® (8,677 kmol/h) nestas mesmas condições. Ou seja, esses resultados fomentam os valores encontrados no HYSYS® quando relacionado a cinética das reações da síntese do metanol.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no Scilab de cinética das reações da síntese do metanol foram muito parecidos com os resultados obtidos no HYSYS®. Assim, com as dificuldades de falta de literatura sobre como configurar os parâmetros das constantes cinéticas no HYSYS®, os resultados das simulações foram satisfatórios. Além disso, ter realizado e estudado o processo em etapas facilitou a análise das variáveis e como cada uma afetava o processo e, assim, conseguir otimizá-lo encontrando as condições ideais através do estudo de casos. Ressaltando apenas que os principais pontos considerados foram apenas pureza e vazão final do metanol. Para um melhor estudo de viabilidade da planta seria importante levar em consideração o gasto energético, como vapor poderia ser reutilizado (que é uma das vantagens do processo), gasto com matéria prima de aquecedores e resfriadores, assim como a utilização de torres de destilação ao invés de um separador simples.

REFERÊNCIAS

AASBERG-PETERSEN, K. et al. Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, p. 423–459, 2011.

ALVARADO, M. Methanol Industry Overview. v. 1, n. 281, 2017.

ANÔNIMO. Methanol plant design choices affect operations, costs, other equipment. **Oil & Gas Journal**, v. 91, n. 13, p. 53, 1993.

ASPEN TECHNOLOGY. HYSYS® 2004.2 Simulation Basis. p. 1–527, 2005.

ASPENTECH. Aspen HYSYS®. Disponível em: <www.aspentech.com>. Acesso em: 10 de maio 2018.

BASINI, L. et al. Catalytic partial oxidation of natural gas at elevated pressure and low residence time. **Catalysis Today**, v. 64, n. 1–2, p. 9–20, 2001.

BERTAU, M. et al. **Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

BOZZANO, G.; MANENTI, F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 56, p. 71–105, 2016.

CHENG, W.H. e KUNG, E H. H., **Methanol Production and Use**, New York, NY – USA: Marcel Dekker Inc, 1994, p.2

DEMIRBAS, A. Natural Gas 2.1. v. 2003, n. 10, 2010.

FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, A. A. Journal of Natural Gas Science and Engineering Natural gas origin , composition , and processing : A review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 34–54, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030>>.

GHONEIM, S. A.; EL-SALAMONY, R. A.; EL-TEMAMY, S. A. Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas. **World Journal Of Engineering and Technology**, v. 4, n. February, p. 116–139, 2016.

GRAAF, G. H. et al. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 773–783, 1990.

GRAAF, G. H.; SIJTSEMA, P. J. J. M.; JOOSTES, G. E. H. s s. v. 41, n. 1, p. 2883–2890, 1986.

HANKEN, L. (1995). Optimization of methanol reactor, master's thesis, The Norwegian University of Science and Technology.

HIELSEBEIN, W. **Gas to Methanol**, Lurgi Presentation (2016)

IRENA. **Production of Bio-methanol Technology Brief**. IEA-ETSAP and IRENA, n. January, p. 1–28, 2013.

KOROBUTSYN, M., A., VAN BERKEL F., P., F. and CHRISTIE G., M. Review of Synthesis Gas Processes. December, 2000.

METHANOL INSTITUTE, *About methanol – 2018 – Disponível em: <www.methanol.org>. Acesso em: 07 de maio de 2018*

METHANOL INSTITUTE, *The methanol industry – 2018 – Disponível em: <www.methanol.org>. Acesso em: 02 de maio de 2018*

OLAH, G. A. After oil and gas: methanol economy. *Catalysis Letters*, v. 93, n. 1–2, p. 1–2, 2004.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B., A new two-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v. 15, p. 59-65, 1976.

SHELDON, D. Methanol Production – A Technical History Johnson Matthey Technology **Review**, 2017. Disponível em: <<http://www.technology.matthey.com/article/61/3/172-182/#references>>

SILVA, J. P. A., **Estabelecendo Condições De Processo**. Curso: Engenharia de Processos Químicos II. 1 de agosto – 10 de dezembro 2017. Notas de aula. Escola de Engenharia de Lorena

TECHONOLGY, A E. A. Thermodynamics and HYSYS®. p. 1–26, 2000.

TIJM, P. J. .; WALLER, F. .; BROWN, D. . Methanol technology developments for the new millennium. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1, p. 275–282, 2001.

WANG, R.; ROHR, D.; PLAINES, D. Natural Gas Processing Technologies for Large Scale Solid Oxide Fuel Cells. *Fuel*, v. 47, n. 2, p. 506–507, 2002.

What is Scilab? – 2019 – Disponível em: <www.scilab.org>. Acesso em: 07 de outubro de 2019

WURZEL, T. Lurgi MegaMethanol technology - Delivering the building blocks for the future fuel and monomer demand. **Oil Gas European Magazine**, v. 33, n. 2, p. 92–96, 2007.

YEE FOO, D. C. et al. **Chemical Engineering Process Simulation**. (2017), 1 ed. Amsterdã - Holanda.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Código criado no software Scilab para comparação dos resultados da cinética da reação

```

clear;clc;

//Reactor specs
ro = 1770; // kg/m^3
tubes = 2962;
tubelength = [0:0.5:7]'; //m
diameter = 0.06; //m
A = %pi*(diameter/2)^2;

m0 = 0;

//General conditions
t0 = 0;
T = 470; // K //*****
p = 50; //total pressure bar
ftube = 9/3702500; //initial molar flow rate per tube mol/(s*tube)
//f = ftube*tubes; //total molar flow rate mol/s
f = 40.01*1000/3600;
R=8.314; // J/mol K *****
Rbar = 8.314*10^-5; //bar m^3 / mol K
V = f*Rbar*T/p ; //m^3/s Vazao inicial

// Condições iniciais %mol //*****
xH2O = 0.6018;
xCO0 = 0.2172;
xCO20 = 0.0005;
xH2O0 = 0.0029;
xCH3OH0 = 0.000;
xN20 = 0.0917;
xCH40 = 0.0859;

// Condições iniciais (bar) //*****
pH20 = xH20*p ;
pCO0 = xCO0*p;
pCO20 = xCO20*p;
pH2O0 = xH2O0*p;
pCH3OH0 = xCH3OH0*p;
pN20 = xN20*p;
pCH40 = xCH40*p;

//Initial parameters and conditions
deltam = tubes*ro*A*tubelength;
deltaT = [500:5:550]'; //*****
deltat = [0:50:10000]'; //*****
p0 = [pH20; pCO0; pCO20; pH2O0; pCH3OH0; pN20; pCH40]; // Vetor das pressões parciais iniciais
//*****
f0 = (V/(Rbar*T))*p0; // Vetor das concentrações iniciais //*****

// Reaction rate constants //*****
k1= (4.89*10^7)*exp(-113000/(R*T));

```

```
k2= (1.09*10^5)*exp(-87500/(R*T));
k3= (9.64*10^11)*exp(-152900/(R*T));
```

```
// Adsorption equilibrium constants //*****
```

```
KCO= (2.16*10^-5)*exp(46800/(R*T));
KCO2= (7.05*10^-7)*exp(61700/(R*T));
KHH= (6.37*10^-9)*exp(84000/(R*T));
```

```
// Reaction equilibrium constants //*****
```

```
Kp1= 10^((5139/(T))-12.621);
Kp2= 10^((3066/(T))-10.592);
Kp3= 10^((-2073/(T))+2.029);
```

```
// New denon Constants //*****
```

```
KCO2HH = (7.05*10^-7)*(6.37*10^-9)*exp((61700+84000)/(R*T));
KCOHH = (2.16*10^-5)*(6.37*10^-9)*exp((46800+84000)/(R*T));
```

```
// Função do sistema de EDOs //*****
```

```
function dFdW=edomult(m, p)
```

```
//Concentrações //*****
```

```
pH2= p(1);
pCO= p(2);
pCO2= p(3);
pH2O= p(4);
pCH3OH= p(5);
pN2 = p(6);
pCH4 = p(7);
```

```
// Equações diferenciais //*****
```

```
numR1 = k1*KCO*pCO*pH2^1.5 - k1*KCO*pCH3OH0/(Kp1*pH2^0.5);
numR2 = k2*KCO2*pCO2*pH2^1.5 - k2*KCO2*pCH3OH0*pH2O/(Kp2*pH2^1.5);
numR3 = k3*KCO2*pCO2*pH2 - k3*KCO2*pH2O*pCO/(Kp3);
```

```
denominator = pH2^0.5 + KCO*pCO*pH2^0.5 + KCO2*pCO2*pH2^0.5 + KHH*pH2O +
KCOHH*pCO*pH2O + KCO2HH*pCO*pH2O;
```

```
R1 = numR1/denominator;
R2 = numR2/denominator;
R3 = numR3/denominator;
```

```
dFH2dW = - 2*R1 - 3*R2 - R3;
dFCOdW = - R1 + R3;
dFCO2dW = - R2 - R3;
dFH2OdW = R2 + R3;
dFCH3OHdW = R1 + R2
dFN2dW = 0;
dFCH4dW = 0;
```

```

dFdW = [dFH2dW;dFCOdW;dFCO2dW;dFH2OdW;dFCH3OHdW;dFN2dW;dFCH4dW];

endfunction

p=ode("stiff",f0,m0,deltam,edomult);

// Resultados

pH2= p(:,1);
pCO= p(:,2);
pCO2= p(:,3);
pH2O= p(:,4);
pCH3OH= p(:,5);
pN2 = p(:,6);
pCH4 = p(:,7);

//Gráficos

//figure (1)
//plot(deltam,pH2,'g-',deltam,pCO,'r--',deltam,pCO2,'y--',
'deltam,pH2O,'.>',deltam,pCH3OH,'o',deltam,pN2,'.>',deltam,pCH4,'.>')
figure (2)
plot2d(deltam,[pH2,pCO,pCO2,pH2O,pCH3OH,pN2,pCH4]*3600/1000)
xlabel("Massa do catalisador (kg)")
ylabel("Vazão molar dos componentes (kmol/h)")
legend(['pH2';'pCO';'pCO2';'pH2O';'pCH3OH';'pN2';'pCH4'])
title("Temperatura 470K e Pressão 50 bar")

```

ANEXOS

ANEXO A: Modelo cinético das reações de síntese de metanol (Graaf et al., 1990)

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} [p_{CO} p_{H_2}^{3/2} - p_{CH_3OH} / (p_{H_2}^{1/2} K_{P1})]}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) [p_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) p_{H_2O}]}$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} [p_{CO_2} p_{H_2}^{3/2} - p_{CH_3OH} p_{H_2O} / (p_{H_2}^{3/2} K_{P2})]}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) [p_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) p_{H_2O}]}$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} [p_{CO_2} p_{H_2} - p_{H_2O} p_{CO} / K_{P3}]}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) [p_{H_2}^{1/2} + (K_{H_2O} / K_{H_2}^{1/2}) p_{H_2O}]}$$

ANEXO B: Constantes da velocidade das reações (Hanken, 1995)

$k = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$	A	B
k_1	$(4.89 \pm 0.29) \times 10^7$	-113000 ± 300
k_2	$(1.09 \pm 0.07) \times 10^5$	-87500 ± 300
k_3	$(9.64 \times 7.30) \times 10^{11}$	-152900 ± 11800

ANEXO C: Constantes de adsorção de equilíbrio (Graaf et al., 1990)

$K_P = 10^{((A/T)-B)}$	A	B
K_{P1}	5139	12.621
K_{P2}	3066	10.592
K_{P3}	-2073	-2.029

ANEXO D: Constantes de equilíbrio das reações (Graaf et al., 1986)

$K = A \exp\left(\frac{B}{RT}\right)$	A	B
K_{CO}	$(2.16 \pm 0.44) \times 10^{-5}$	46800 ± 800
K_{CO_2}	$(7.05 \pm 1.39) \times 10^{-7}$	61700 ± 800
$(K_{H_2O}/K_{H_2}^{1/2})$	$(6.37 \pm 2.88) \times 10^{-9}$	84000 ± 1400