

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

FERNANDA GALHARDO

Simulação e otimização de processo de obtenção de metanol a partir do gás de síntese

**Lorena
2019**

FERNANDA GALHARDO

Simulação e otimização de processo de obtenção de metanol a partir do gás de síntese

Projeto de monografia apresentado à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira Química.

Orientador: Prof. Dr. João Paulo Alves Silva

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)

Galhardo, Fernanda

Simulação de processo de obtenção de metanol a partir do gás de síntese / Fernanda Galhardo; orientador João Paulo Alves Silva - Versão Corrigida. - Lorena, 2019.
63 p.

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

1. Simulação de processos. 2. Gás de síntese.
3. Produção de metanol. I. Título. II. Silva, João Paulo, orient.

DEDICATÓRIA

Dedicado esse trabalho à minha família, que me apoiou em todas as minhas escolhas, e aos meus mestres que me ensinaram além do conhecimento técnico.

RESUMO

GALHARDO, F. **Simulação de processo de obtenção de metanol a partir do gás de síntese**. 2019. 63 p. Projeto de Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia Química) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

A demanda por novos processos de obtenção de combustíveis leva o desenvolvimento de várias tecnologias renováveis, buscando a diminuição da dependência dos derivados de petróleo. O gás de síntese pode ser obtido a partir de vários processos de gaseificação, ou seja, de combustão incompleta de materiais que vão desde o gás natural até o carvão. O objetivo deste trabalho foi simular a produção do metanol a partir do gás de síntese, bem como fazer uma análise preliminar sobre a viabilidade econômica desse processo. Para isso, foram levantados dados da literatura sobre as condições reacionais, incluindo a cinética das reações químicas envolvidas. Esses dados foram utilizados em um programa computacional de simulação de processo, o qual foi proposto um fluxograma. O simulador foi utilizado então para o desenvolvimento de estudos de otimização de parâmetros operacionais. Na simulação foi usado um reator de Gibbs configurado em determinadas especificações de temperatura, pressão, e considerando o *Reaction Package* das três reações principais do processo, sendo elas a hidrogenação de monóxido de carbono e gás carbônico, e a reação reversa de deslocamento. O reator de Gibbs preveu uma conversão de 30% em metanol, o que justifica a corrente de reciclo que foi inserida no fluxograma na saída superior do destilador flash. Como resultado da simulação, o metanol foi obtido com uma pureza de 99% de fração molar. A coluna de destilação final ainda apresentou uma quantidade significativa de metanol (60% em fração molar), e por esse motivo foram realizados estudos paramétricos, afim de diminuir essa quantidade. As variáveis base para o estudo foram a temperatura do destilador flash e a taxa de reciclo, das quais apresentaram influência significativa na produção final de metanol. O estudo paramétrico mostrou que para obter maior vazão de metanol na saída da torre de destilação deve-se fixar a temperatura do destilador flash em 250 K, e considerar a taxa de reciclo em 90%.

Palavras chave: Metanol, gás de síntese, simulação, reator de Gibbs, estudo paramétrico.

ABSTRACT

GALHARDO, F. **Simulation of the process to obtain methanol from the synthesis gas.** 2019. 63 p. Monography (TCC). – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

The demand for new processes to obtain energy leads to the development of renewable technologies, seeking the replacement of petroleum products. Synthesis gas can be obtained from various gasification processes, such as incomplete combustion of materials ranging from natural gas to coal. The objective of this work was to simulate the methanol production from the synthesis gas, as well as a preliminary analysis about the process viability. Some information was gathered, including the kinetics of the chemical reactions. Everything was simulated in a process computer program, which has proposed a flowchart. The simulator was used for parameter optimization studies as well. In the simulation, a Gibbs reator was used configured following temperature and pressure specifications, and also considering the reaction set in three main steps of the process. The main reactons were the hydrogenation of carbon monoxide and carbon, and a reverse displacement reaction. The conversion obtained by reator was 30%, which justifies the recycle stream that has been inserted into the flowchart at the upper output of the flash distiller. As a result of the simulation, methanol was obtained with a purity of 99% mole fraction. The final distillation column still had a significant methanol concentration (60% in molar fraction), and for that reason some parameters studies were done in order to reduce this fraction. The base variables for the study were the flash temperature and the recycle rate, which had significant impact in the final methanol production. Based on the parametric study, the highest methanol flow rate at the exit of the distillation tower would be reach at the flash distiller temperature at 250K, and also considering the recycling rates at 90%.

Keywords: Methanol, synthesis gas, simulation, Gibbs reactor, parametric study.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Preço do metanol nos últimos anos.....	15
Figura 2 - Obtenção de gás de síntese por oxidação parcial.....	18
Figura 3 - Obtenção de gás de síntese pela reforma do metano	19
Figura 4 - Obtenção de gás de síntese por reforma autotérmica (ATR).....	21
Figura 5 - Síntese do metanol. a) Reator; b) Trocador de calor; c) Cooler; d) Separador; e) Compressor de reciclo; f) Compressor	22
Figura 6: Curvas de conversão (linha sólida), curvas de equilíbrio (linha tracejada) e esquemas de reatores de metanol.....	24
Figura 7: Perfil de conversão (linha contínua), curva de equilíbrio (linha tracejada) e esquema para um reator isotérmico com resfriamento indireto.	25
Figura 8 - Aplicação do reator LPMEOH	26
Figura 9: Diagrama de blocos do fluxograma do processo.	33
Figura 10: Fluxograma obtido do processo de obtenção do metanol a partir do gás de síntese.	35
Figura 11: Etapa correspondente à preparação do gás de síntese.....	36
Figura 12: Configuração do reator de Gibbs.	38
Figura 13: Configuração de reação de consumo de gás de síntese para formação de metanol (R1).....	38
Figura 14: Configuração de reação de consumo de hidrogênio e dióxido de carbono para formação do metanol (R2).....	39
Figura 15: Configuração da reação RWGS (R3).....	39
Figura 16: Etapa correspondente à conversão do gás de síntese em metanol.	41
Figura 17: Sistema de separação do metanol da água e demais componentes.....	42
Figura 18: Configuração da coluna de destilação simples para separação do metanol e da água.....	43
Figura 19: Etapa correspondente ao reciclo.	45
Figura 20: Configuração do Splitter_16 responsável por fazer o reciclo.	46
Figura 21: Variação da vazão mássica de metanol na corrente de fundo do destilador em função da temperatura.	49

Figura 22: Variação da vazão mássica de metanol na corrente de topo do destilador em função da temperatura.	49
Figura 23: Variação da vazão mássica de metanol na saída do reator em função da taxa de reciclo.	52
Figura 25: Fluxograma proposto do processo após análise de demanda energética.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição típica do gás natural no Brasil	17
Tabela 2: Catalisadores contendo cobre típicos para síntese de metanol em baixa pressão	30
Tabela 3: Comparação de resultado obtido por simulação em Reator de Gibbs e simulação em reator convencional.....	34
Tabela 4: Dados da corrente de alimentação.	37
Tabela 5: Dados das reações envolvidas na conversão de gás de síntese em metanol.....	37
Tabela 6: Dados das correntes de entrada e saída do reator.	40
Tabela 7: Dados das correntes do destilador Flash F-101.	42
Tabela 8: Dados das correntes da coluna de destilação (T-101).	44
Tabela 9: Correntes associadas ao reciclo do processo.	46
Tabela 10: Vazões mássicas de entrada e saída do sistema.....	47
Tabela 11: Comparação de vazão mássica de metanol antes e depois da mudança de temperatura no destilador Flash.....	50
Tabela 12: Dados brutos obtidos no estudo paramétrico da vazão mássica de metanol na saída do reator em função da taxa de reciclo.	51
Tabela 13: Comparação de vazão mássica de metanol antes e depois da mudança na taxa de reciclo.	52
Tabela 14: Vazões mássicas de entrada e saída do sistema após estudo paramétrico.....	53
Tabela 15: Potência requerida para o destilador Flash F-101.	54
Tabela 16: Demanda energética do sistema.	55
Tabela 17: Dados gerais das correntes do processo.	55
Tabela 18: Demanda energética do sistema após rearranjo do compressor C-102.	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RWGS - Reverse Water-Gas Shift Reaction

POX - Partial Oxidation

SMR - Steam Methane Reforming

ATR - Autothermal Reforming

LPMEOH - Liquid Phase Methanol

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos gerais.....	16
1.2 Objetivos específicos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. Produção de gás de síntese.....	17
2.1.1 Obtenção de gás de síntese por oxidação parcial (POX)	18
2.1.2 Obtenção de gás de síntese por reforma do metano (SMR).....	19
2.1.3 Obtenção de gás de síntese por reforma autotérmica	20
2.2 Síntese do metanol	21
2.3 Reatores de baixa pressão para síntese de metanol.....	23
2.4 Reatores com resfriamento externo	23
2.5 Reatores Isotérmicos.....	24
2.6 Outros tipos de reatores	25
2.7 Catalisadores	29
2.8 Destilação do metanol bruto	31
3. MÉTODOS.....	32
3.1 Simulação do processo.....	32
3.2 Configurações do reator.....	32
3.3 Fluxograma do processo	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
4.1. Estrutura do fluxograma	34
4.1.1 Preparação do gás de síntese para entrar no reator.....	35
4.1.2 Conversão do gás de síntese em metanol	37
4.1.3 Separação da água com o metanol	41
4.1.4 Reciclo.....	45
4.2 Conversão final	47
4.3 Estudo paramétrico	48
4.3.1 Temperatura do destilador flash x vazão mássica de metanol	48
4.3.2 Taxa de reciclo x metanol bruto	50
4.4 Demanda energética.....	54

5. CONCLUSÕES.....	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1. INTRODUÇÃO

O metanol (CH_3OH), também denominado álcool metílico, é uma das matérias-primas químicas mais importantes do mundo. Cerca de 85% do metanol produzido é utilizado na indústria química como material de partida ou solvente para síntese. Atualmente, o metanol é uma das commodities mais consumidas em todo mundo, com uma demanda global de aproximadamente 61,4 milhões de toneladas (RIAZI; CHIARAMONTI, 2017).

Entre as principais aplicações do metanol, destacam-se: combustível, aditivo ou reagente na indústria fina; processo de transesterificação de glicerídeos para produzir biodiesel, rota muito utilizada pelos países europeus (AQUINO, 2008); fonte de energia alternativa por estocar e transportar energia do hidrogênio, que pode ser derivado de fontes energéticas não-fósseis, como energia solar, hidrelétrica, etc (SAITO, 1998); agente de limpeza em superfícies metálicas, chapas de resinas, em formulações especiais para lavagem a seco de couro, agente clarificante de vidro e como fluido de lavagem de sistema hidráulico de freios (AQUINO, 2008); anticongelante de sistemas combustíveis para motores de aviação, em gasodutos de gás natural como inibidor de hidratos, etc (AQUINO, 2008); produção de formaldeído, que é então usado para fabricação de outros produtos como plásticos, tintas, explosivos e adesivos à base de resinas.

O metanol foi obtido pela primeira vez em 1661 por Robert Boyle através da retificação do vinagre de madeira cru sobre o leite de cal. Por esse motivo, o metanol também é conhecido como álcool da madeira, pois por muito tempo a única forma de sua obtenção era por meio da destilação da madeira. Robert Boyle denominou tal processo de “espírito da madeira”, que é destilada a seco em retortas em ausência de ar, em temperaturas de aproximadamente 400 °C.

O primeiro processo industrial de produção de metanol necessitava de uma reação de gás de alta pressão (300 atm) e foi patenteado pela BASF em 1923 (DÍAZ, MARÍA, RODRÍGUEZ, 2013). Este processo dependia de altas temperaturas (350 a 400 °C), e o catalisador utilizado era baseado em óxido de zinco/cromo. Mais tarde, em 1966, a empresa ICI introduziu um catalisador baseado em cobre e zinco muito mais ativo para síntese de metanol a partir do gás de síntese proveniente da reforma a vapor do metano e da nafta (DAVIS; AMPHLETT; CREBER, 1996). Esse desenvolvimento permitiu o uso de condições mais brandas, diminuindo os custos e riscos do processo. Este é ainda o catalisador mais

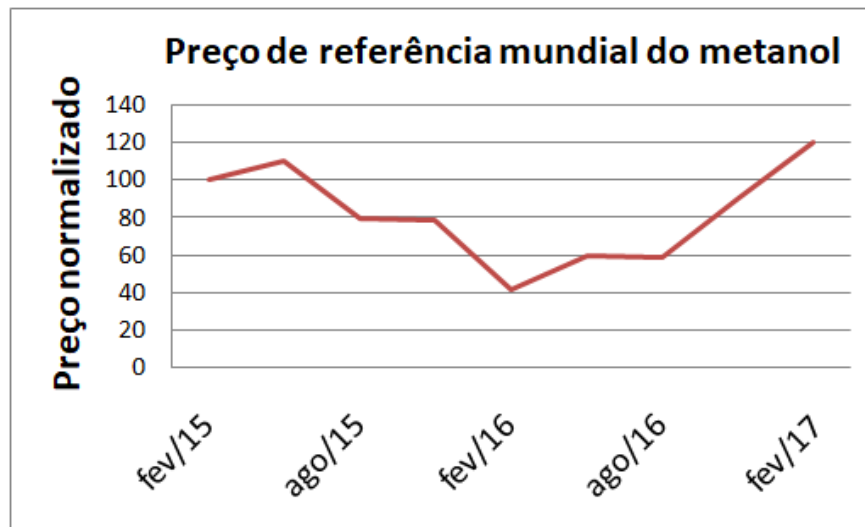
empregado nos dias de hoje (DÍAZ, MARÍA, RODRÍGUEZ, 2013). Recentes avanços também propuseram um novo catalisador composto de carbono, nitrogênio e platina.

Independente do método de síntese, o metanol bruto produzido contém impurezas em menor ou maior grau. A maior impureza é geralmente a água, que pode chegar a 18%. Em uma coluna de destilação, remove-se primeiramente impurezas de baixo ponto de ebulição, chamadas também de “extremidades leves” (JACKSON, 2006). Posteriormente, uma coluna de retificação é usada para separar água e metanol sob ebulição pesada. O metanol se acumula no topo da coluna e é transferido para um tanque de armazenamento. A água se acumula no fundo e é levada para uma estação de tratamento antes do descarte.

Por fim, o metanol é vendido, sendo que os preços do metanol estão sofrendo aumentos drásticos no últimos anos. A Figura 1 mostra uma curva crescente do preço do metanol entre os anos 2015 e 2017, em que é possível observar que houve um aumento de 180% entre 2016 e 2017. O Quadro 1 mostra os preços de contrato regionais na Ásia, Estados Unidos e Europa. Em Junho de 2018, o preço do metanol estava em 380 euros por MT, sendo que 1 MT corresponde à aproximadamente 333 galões (METHANEX, 2018).

Os motivos do aumento do preço são: aumento nos custos de produção, pois o gás natural é a principal matéria-prima na produção do metanol e seus preços estão subindo constantemente, impactando os custos de produção do metanol; oferta mais restritiva, já que a produção de metanol em Trinidad, fornecedor de metanol para os EUA, está sendo restringida por interrupções no fornecimento de gás natural; maior demanda, uma vez a demanda global por metanol aumentou, já que a China continua a construir mais usinas para olefinas que usam metanol como matéria-prima (METHANEX, 2018).

Figura 1: Preço do metanol nos últimos anos.



Fonte: Adaptado de Methanex (2018)

Quadro 1 - Preço atual do metanol por região global

Preços de contrato regionais		
	Preço	Último ajuste
<u>Europa (Válido de 01 de Abril - 30 de Junho, 2018)</u>		
	Euro 380/MT	Jan. 1/18 (+50/MT)
<u>América do Norte (Válido de 01 de Maio - 31 de Maio, 2018)</u>		
USA	USD 1.49/Gal *	Mar 1/18 (-.03/Gal)
Preço de referência sem desconto	USD 496/MT	
<u>Ásia (Válido de 01 de Maio - 31 de Maio, 2018)</u>		
	USD 460/MT	Mar 1/18 (-20/MT)

* 332.6 Gal equivalem a 1 MT

Fonte: Methanex (2018)

1.1 Objetivos gerais

O presente trabalho tem como objetivo simular o processo de obtenção de metanol a partir do gás de síntese.

1.2 Objetivos específicos

Entre os objetivos específicos desse trabalho, temos:

- a) Desenvolver um levantamento de dados sobre o processo de produção de metanol a partir do gás de síntese, e as reações químicas envolvidas.
- b) Propor um fluxograma de processo para a produção de metanol.
- c) Realizar uma análise paramétrica incluindo taxa de reciclo e a temperatura dos trocadores de calor, e verificar sua influência na produção final do metanol, através de estudo paramétrico.
- d) Realizar uma análise da demanda energética do processo, e propor otimizações do processo a partir do rearranjo de equipamentos envolvidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A indústria de metanol é dividida em três principais etapas: produção de gás síntese, síntese do metanol e processamento do metanol bruto (DÍAZ, MARÍA, RODRÍGUEZ, 2013). As principais vantagens de processos que utilizam baixa pressão são o menor custo de investimento, condições operacionais mais confiáveis e flexibilidade na escolha do tamanho da planta.

Neste capítulo serão abordados temas importantes do ponto de vista teórico para a elaboração e execução do trabalho, dentre eles estão a revisão bibliográfica acerca dos conceitos de produção de gás de síntese, tipos de reatores utilizados na produção de metanol, catalisadores e tratamento final do metanol produzido.

2.1. Produção de gás de síntese

Vários materiais como carvão, coque, gás natural, asfalto e gasolina podem ser usados como matéria prima para produção de gás de síntese. A escolha do material depende de fatores econômicos e disponibilidade. Normalmente, o gás natural é o mais usado para produção de gás de síntese para metanol. Derivado de combustíveis fósseis, o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves como metano, etano e propano (AQUINO, 2008).

Tabela 1: Composição típica do gás natural no Brasil

Abreviação	Composição	Nome	Teor em volume (%)
C1	CH ₄	Metano	89,5
C2	C ₂ H ₆	Etano	5,9
C3	C ₃ H ₈	Propano	1,6
Nc4	n-C ₄ H ₁₀	n-Butano	0,3
Nc5	n-C ₅ H ₁₂	n-Pentano	0,1
C6+		Pesados	0,1
	CO ₂	Dióxido de carbono	1,3
	N ₂	Nitrogênio	1,7

Fonte: ANP (2018)

Os processos de transformação do gás natural em gás de síntese serão mais detalhados nos itens 2.1.1, 2.1.2 e 2.1.3 deste trabalho. Uma vez obtido o gás de síntese independente do processo, para que este síntese seja eficiente na produção de metanol, é necessário que o fator estequiométrico S descrito abaixo seja no mínimo 2.0 (DAVIS; AMPHLETT; CREBER, 1996).

$$S = \frac{[H_2] - [CO_2]}{[CO] + [CO_2]} \quad (1)$$

As concentrações para o cálculo são dadas em volume. Valores acima de 2.0 correspondem à um excesso de hidrogênio, enquanto valores abaixo de 2.0 correspondem à deficiência de hidrogênio.

2.1.1 Obtenção de gás de síntese por oxidação parcial (POX)

Na obtenção de gás de síntese por oxidação parcial, a matéria-prima é misturada com oxigênio puro (O_2) em uma mistura sub estequiométrica, ou seja, com menos oxigênio em relação à estequiometria. É produzido gás de síntese com alta concentração de hidrogênio (H_2). A reação é exotérmica, e como há falta de oxigênio, não se completa ao dióxido de carbono (CO_2), formando o monóxido de carbono (CO). A oxidação parcial dada pela Equação (2), e ocorre sem a presença de catalisador à uma temperatura entre 1900°F a 2300°F (MATHESON, 2018).

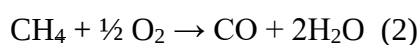
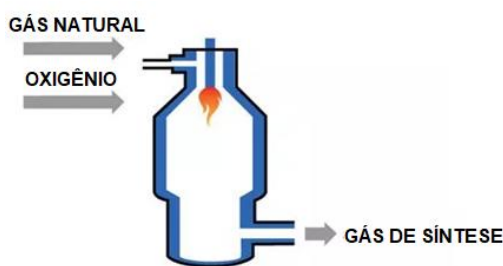


Figura 2 - Obtenção de gás de síntese por oxidação parcial



Fonte: Matheson (2018)

2.1.2 Obtenção de gás de síntese por reforma do metano (SMR)

Nesse caso, uma mistura aquecida de gás natural flui através de tubos contendo catalisadores à base de níquel. As reações de reforma ocorrem entre 1470 a 1740 °F e são endotérmicas, necessitando do fornecimento de calor externo. O processo ocorre em dois reatores associados em série, sendo que a reação dada pela equação (3) ocorre no primeiro e a reação dada pela equação (4) ocorre no segundo reator. Aproximadamente 90% do metano é convertido na primeira etapa.

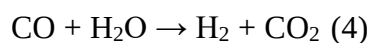
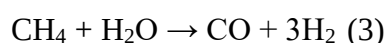
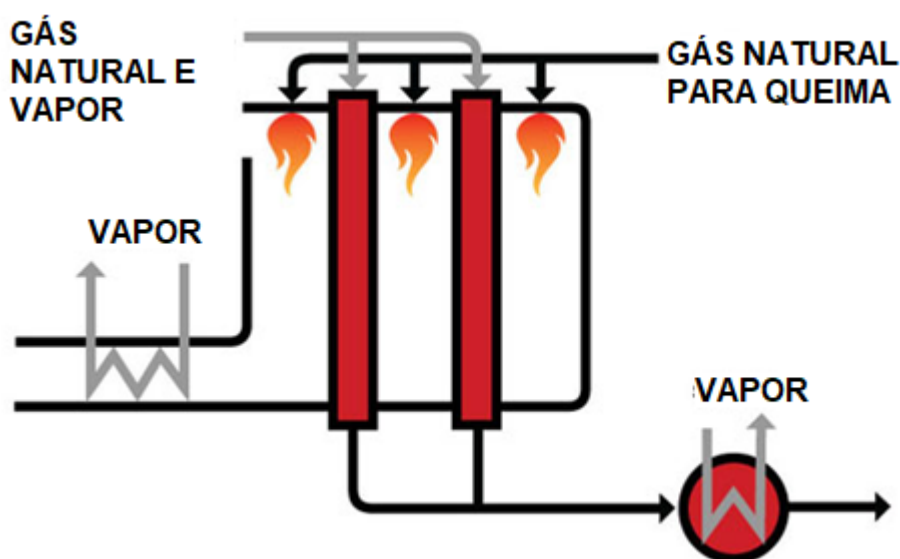


Figura 3 - Obtenção de gás de síntese pela reforma do metano



Fonte: Matheson (2018)

2.1.3 Obtenção de gás de síntese por reforma autotérmica

A reforma autotérmica (ATR) combina a oxidação parcial com a reforma a vapor do metano, processos descritos anteriormente. A denominação “autotérmica” é devido ao fato de que o processo envolve reações endotérmicas e exotérmicas, conforme descrito nas Equações 5, 6 e 7 abaixo (FRANCO, 2009).

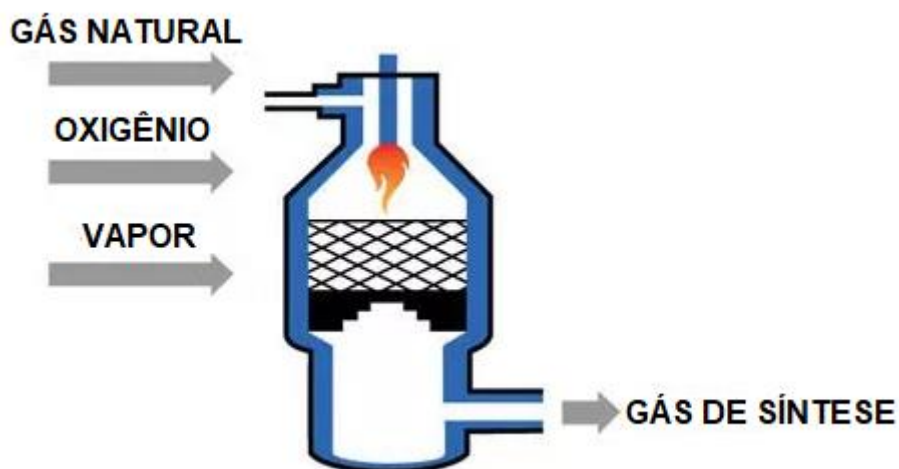


A reação (5) é exotérmica e libera energia para que as reações (6) e (7), que são endotérmicas, possam ocorrer. O conjunto de reações que compõe pode ter saldo global neutro, endotérmico ou exotérmico. A relação entre o metano que entra na reação e o oxigênio é determinante no comportamento destas reações.

A razão $\text{H}_2:\text{CO}$ no gás de síntese produzido pode ser facilmente ajustada através da reação $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ na alimentação, possibilitando um direcionamento para a síntese do produto desejado. Em aplicações GTL baseadas na síntese de Fischer-Tropsch, a reforma autotérmica produz um gás de síntese com razão H_2/CO próxima a dois a partir de uma baixa razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ (AYABE et al.,2003).

No entanto, assim como em outros processos de produção de gás de síntese, os catalisadores utilizados, geralmente à base de níquel, sofrem desativação pela formação de coque em sua superfície (PALM et al.,2002).

Figura 4 - Obtenção de gás de síntese por reforma autotérmica (ATR)



Fonte: Matheson (2018)

2.2 Síntese do metanol

A obtenção de metanol a partir do gás de síntese envolve a hidrogenação de monóxido de carbono (8) e gás carbônico (9), e a reação reversa de deslocamento (RWGS). As reações abaixo ocorrem paralelamente, sendo que a equação (9) é na verdade apenas a soma de (8) e (10):



Pelas entalpias acima, o processo global é exotérmico. De acordo com o princípio de Le Chatelier, a conversão pode ser aumentada diminuindo a temperatura e aumentando a pressão. Os equipamentos utilizados incluem um reator, separador e três colunas de destilação (WELLS, 1999). reações são normalmente processadas em reatores de leito fixo (ICI, Kellogg e Linde), em que o catalisador é fixado no interior dos tubos e o arrefecimento é através de uma camisa em volta do reator (DÍAZ, MARÍA, RODRÍGUEZ, 2013).

Todas as três equações são reversíveis, e portanto, as condições do processo em relação à temperatura, pressão e mistura de gases são importantes para o controle. A

estequiometria requerido, este pode ser recuperado do gás de purga por vários métodos (por exemplo, absorção por oscilação de pressão, separação por membrana) (OTT,2012).

2.3 Reatores de baixa pressão para síntese de metanol

Para a síntese de metanol, existem diferentes tipos de reatores que podem ser escolhidos. Entre estes estão os reatores adiabáticos, refrigerados a água ou a gás, radiais, axiais e axiais-radiais. Esses tipos de reatores permitem a adaptação da transferência de massa e calor dentro do leito do catalisador e, assim, permitem uma otimização da formação de metanol em termos de cinética, termodinâmica, seletividade e tempo de vida do catalisador. A temperatura dentro do reator influencia o perfil de conversão (taxa), a produção de subprodutos indesejados e a taxa de reciclagem. Existem três parâmetros que descrevem o desempenho do reator (equações 11 a 13) (SMITH, 2005).

$$\text{Conversão} = \frac{\dot{n}_{H_2,in} - \dot{n}_{H_2,out}}{\dot{n}_{H_2,in}} \quad (11)$$

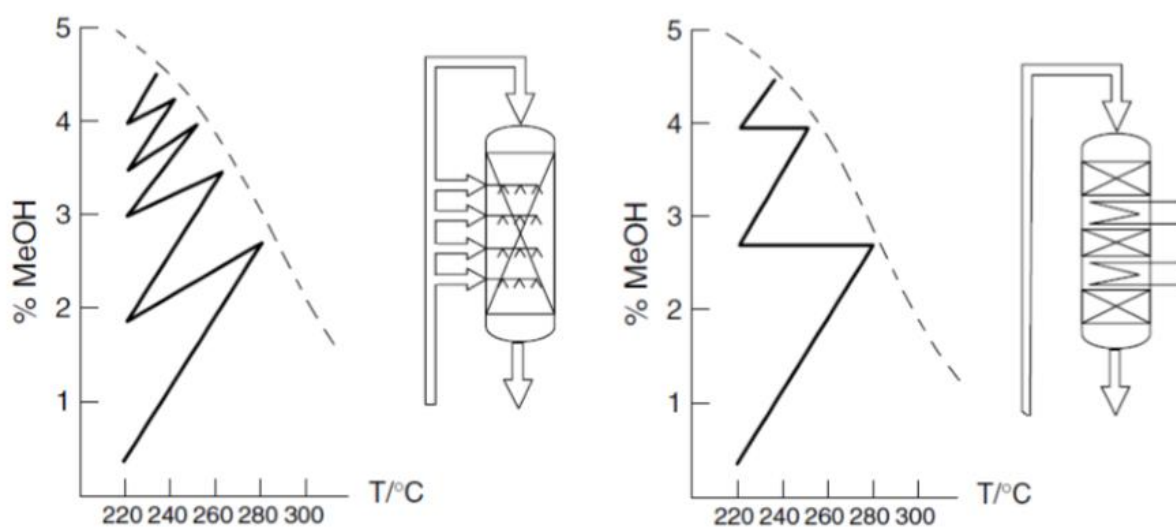
$$\text{Seletividade} = \frac{\dot{n}_{MeOH,out} - \dot{n}_{MeOH,in}}{(\dot{n}_{H_2,in} - \dot{n}_{H_2,out})} \times 3 \quad (12)$$

$$\text{Produção do reator} = \frac{\dot{n}_{MeOH,out} - \dot{n}_{MeOH,in}}{(\dot{n}_{H_2,in})} \times 3 \quad (13)$$

2.4 Reatores com resfriamento externo

Existem diferentes tipos de reatores nessa categoria, como reatores que resfriam o gás através de várias entradas ao longo do reator (Figura 7a). Outros reatores possuem uma série de pequenos leitos catalíticos com resfriamento intermediário (Figura 7 direita). O comportamento da conversão mostra que a temperatura no quench reactor diminui proporcionalmente à conversão de metanol (Figura 7a). Em comparação, o reator com resfriamento intermediário reduz a temperatura, porém mantém a fração do metanol constante (Figura 7b).

Figura 6: Curvas de conversão (linha sólida), curvas de equilíbrio (linha tracejada) e esquemas de reatores de metanol.



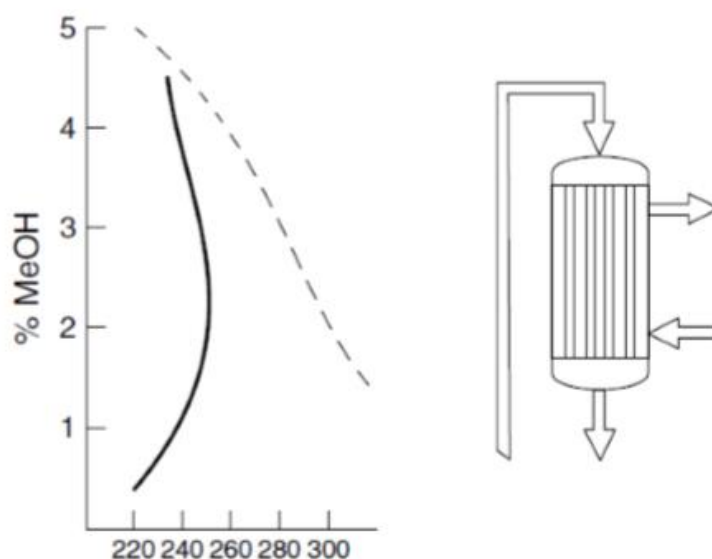
Fonte: OTT; GRONEMAN; PONTZEN (2012)

Em reatores onde o gás de síntese flui através de vários reatores dispostos axialmente em série, o calor da reação é removido por resfriadores intermediários. Nestes reatores, o gás de síntese flui axial, radial ou axial / radial através dos leitos catalíticos (LEBLANC; ROVNER; ROOS, 1989).

2.5 Reatores Isotérmicos

Os reatores isotérmicos mantêm a temperatura constante, resfriando o reator, o catalisador e o gás de reação. As vantagens dessas tecnologias são a maior vida útil do catalisador, o maior rendimento devido ao equilíbrio que favorece o metanol e a recuperação de energia no refrigerante (SPATH, 2003). A Figura 8 mostra um exemplo da produção de metanol dentro de um reator isotérmico. Em comparação com os outros dois reatores mostrados na Figura 7, o gás dentro do reator isotérmico nunca atinge altas temperaturas.

Figura 7: Perfil de conversão (linha contínua), curva de equilíbrio (linha tracejada) e esquema para um reator isotérmico com resfriamento indireto.



Fonte: OTT; GRONEMAN; PONTZEN (2012)

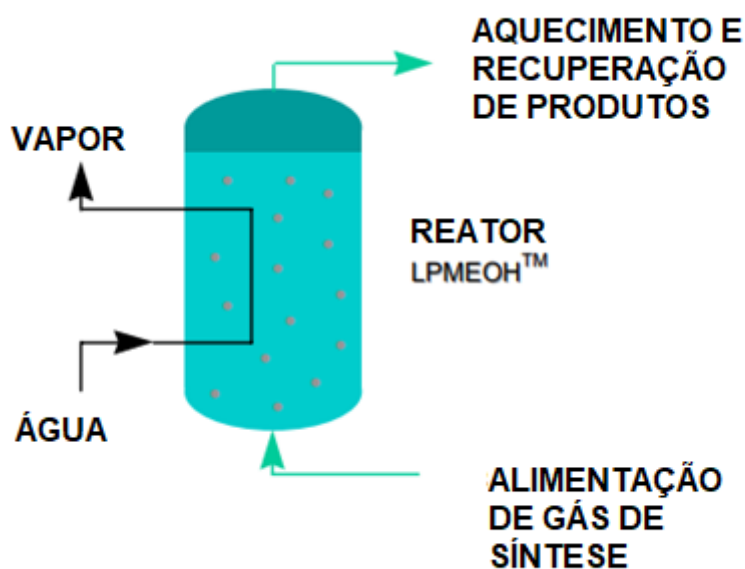
2.6 Outros tipos de reatores

Além dos reatores adiabáticos e isotérmicos, pesquisas estão sendo desenvolvidas para novas tecnologias. Entre elas, estão os reatores de fase líquida como o LPMEOH TM, (*Liquid-Phase methanol process*), desenvolvido pela *Air Products*. O reator tem partículas de catalisador suspensas em óleo mineral inerte. Um dos problemas mais difíceis do processo de síntese de metanol é remover o calor de reação, mantendo o controle de temperatura preciso para atingir a melhor vida útil do catalisador e taxa de reação. A vida útil do catalisador é seriamente reduzida por temperaturas excessivas (BOZZANO; MANENTI, 2015).

O processo LPMEOH TM (Figura 9) utiliza partículas finas de catalisador arrastadas em um líquido hidrocarboneto inerte, geralmente um óleo mineral. O gás de síntese é borbulhado e o H₂ e o CO se dissolvem no óleo, difundindo na superfície do catalisador, onde ocorre a reação do metanol. O óleo inerte atua como um dissipador de calor e permite a operação isotérmica, ou seja, atua como um moderador de temperatura e um meio de remoção de calor. Além disso, o processo LPMEOH TM é particularmente adequado para gás de síntese derivado de carvão, que é rico em CO. Essas capacidades tornam o processo LPMEOH TM

uma rota de conversão potencialmente mais barata para o metanol (HEYDORN; DIAMOND, 2003).

Figura 8 - Aplicação do reator LPMEOH



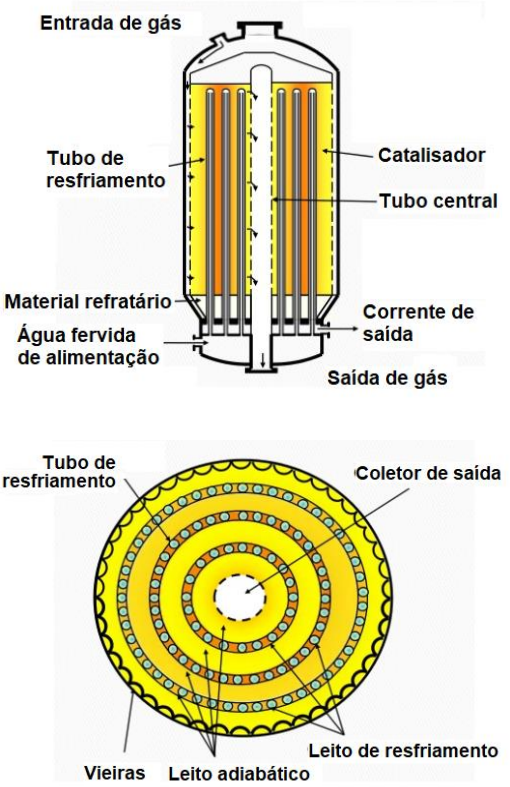
Fonte: (HEYDORN; DIAMOND, 2003).

Quadro 2: Fabricantes de reatores adiabáticos de baixa pressão para conversão de metanol e características dos reatores

Empresa	Especificações	Referências
Johnson Matthey / Davy Process Technology	- 50-100 bar e 270°C; - Fluxo axial: simples, porém grande; - Fluxo Radial: design interno complexo, porém compacto; - Aplicação em pequena escala.	(OTT; GRONEMAN ; PONTZEN, 2012)

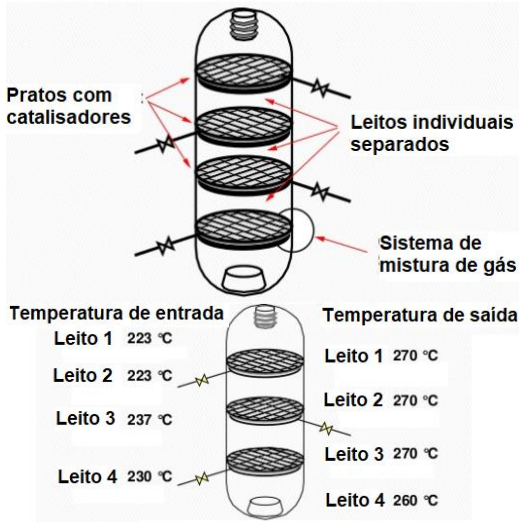
Fonte: Autor (2019)

Quadro 2 continuação: Fabricantes de reatores adiabáticos de baixa pressão para conversão de metanol e características dos reatores

Empresa	Especificações	Referências
TOYO MRF-Z 	- Baixa queda de pressão (0.5-0.75 bar); - 464–500°F (240–260°C); - Fluxo radial; - Resfriamento indireto em vários estágios; - Experiência em 13 projetos de metanol, tanto no Japão quanto no exterior; - A corrente de efluente do reator é parcialmente condensada; - Maior vida útil do catalisador; - Menor possibilidade de sinterização ou deterioração mecânica do catalisador.	(BOZZANO; MANENTI, 2015)
Topsoe's Collect-Mix-Distribute (CMD) 	- Vigas de suporte verticais separam os leitos de catalisador; - A entrada de gás no fundo do reator fornece gás de síntese que flui radialmente através do primeiro leito de catalisador; - Aumento na conversão do gás de síntese em metanol.	(TOPSOE, 2018)

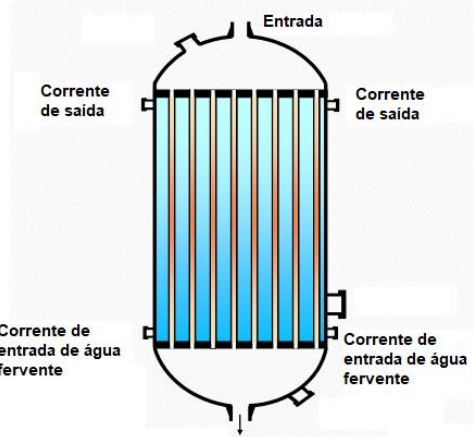
Fonte: Autor (2019)

Quadro 2 continuação: Fabricantes de reatores adiabáticos de baixa pressão para conversão de metanol e características dos reatores

Empresa	Especificações	Referências																				
ARC Converter / ICI  <table data-bbox="223 770 743 994"><thead><tr><th colspan="2">Temperatura de entrada</th><th colspan="2">Temperatura de saída</th></tr></thead><tbody><tr><td>Leito 1</td><td>223 °C</td><td>Leito 1</td><td>270 °C</td></tr><tr><td>Leito 2</td><td>223 °C</td><td>Leito 2</td><td>270 °C</td></tr><tr><td>Leito 3</td><td>237 °C</td><td>Leito 3</td><td>270 °C</td></tr><tr><td>Leito 4</td><td>230 °C</td><td>Leito 4</td><td>260 °C</td></tr></tbody></table>	Temperatura de entrada		Temperatura de saída		Leito 1	223 °C	Leito 1	270 °C	Leito 2	223 °C	Leito 2	270 °C	Leito 3	237 °C	Leito 3	270 °C	Leito 4	230 °C	Leito 4	260 °C	- Temperatura varia entre os quatro leitos; - Temperatura média de entrada nos leitos catalíticos: 223-237°C; - Temperatura média de saída nos leitos catalíticos: 260-270°C; - Melhor mistura de gás; - Melhor utilização do volume do conversor; - Baixa queda de pressão; - Baixo nível de formação de subprodutos;	(BOZZANO, 2016)
Temperatura de entrada		Temperatura de saída																				
Leito 1	223 °C	Leito 1	270 °C																			
Leito 2	223 °C	Leito 2	270 °C																			
Leito 3	237 °C	Leito 3	270 °C																			
Leito 4	230 °C	Leito 4	260 °C																			

Fonte: Autor (2019)

Quadro 3: Lista de fabricantes de reatores isotérmicos de baixa pressão para síntese de metanol e características dos reatores.

Empresa	Especificações	Referências
Linde Isothermal Reactor 	- Presente em 19 usinas, sendo 8 usinas de metanol; - Tubos em espiral são no leito do catalisador; - Permite reações gás / gás, gás / líquido e líquido / líquido; - Resfriamento indireto.	(LINDE, 2017)
Lurgi Methanol Reactor 	- BWR (boiling water reactor); - Muito parecido com um trocador de calor, possui um trocador de calor de casco e tubo vertical interno; - O catalisador nos tubos repousa sobre um leito de material inerte; - Permite altos rendimentos em baixas reciclagens.	(WURZEL, 2006)

Fonte: Autor (2019)

2.7 Catalisadores

A primeira produção industrial de metanol a partir do gás de síntese empregou um sistema catalítico constituído por ZnO e Cr₂O₃. Sob pressão de 25-35 MPa a 300-450 °C, esse catalisador foi altamente estável para os compostos de enxofre e cloro presentes no gás de síntese (ERTL, 1997). Devido à inviabilidade econômica, esse catalisador não é mais utilizado. A última planta de metanol baseada nesse processo encerrou as atividades em 1980. Os catalisadores de Cu-ZnO demonstravam mais seletividade e estabilidade em relação aos catalisadores ZnO- Cr₂O₃, e sua aplicação industrial foi patenteada pela BASF no início da década de 1920 (MCKETTA, J. et al., 1998).

A vida útil dos sistemas catalíticos de cobre é entre dois a cinco anos. Existem alguns fatores que levam à desativação do catalisador. São eles:

- a) Contaminação devido à susceptibilidade do cobre. O catalisador é extremamente suscetível à compostos de enxofre e cloro. Uma concentração superior a 0,8% em peso de enxofre na amostra o desativa completamente (SPATH, 2003);
- b) A água líquida acelera o crescimento dos cristais de cobre e destrói a matriz do catalisador. Essa água pode vir de alto conteúdo no gás de alimentação ou resultante da reação RWGS (SMITH, 2005).

Tabela 2: Catalisadores contendo cobre típicos para síntese de metanol em baixa pressão

Fabricante	Componente	Teor (%)	Referência
Shell	Cu	25-80	(BERTAU, 2014)
	Zn	10-50	
	Al	4-25	
BASF	Cu	65-75	(BERTAU, 2014)
	Zn	20-30	
	Al	5-10	
Dupont	Cu	50	(WELLS, 1999)
	Zn	19	
	Al	31	
HaldorTopsoe	Cu	37	(SMITH, 2005)
	Zn	15	
	Al	48	
SudChemie	Cu	65-75	(SMITH, 2005)
	Zn	18-23	
	Al	8-12	

Fonte: Autor (2019)

2.8 Destilação do metanol bruto

A purificação de gás de síntese é uma parte crucial do processo geral de produção de metanol. Geralmente, representa mais da metade do investimento total quando a matéria-prima é gás natural e até 70-80% quando a matéria-prima é carvão. A destilação do metanol bruto que sai do reator também é uma parte crucial, sendo versátil em relação à associação de colunas de destilação e fabricantes. Existem associações de duas colunas de destilação, que oferecem menores investimentos iniciais, e associações de três colunas de destilação, que oferecem menores consumos de energia apesar do maior investimento inicial.

O metanol bruto que sai do reator contém 25 a 35% de água e outras impurezas, dependendo das condições de reação, do gás de alimentação e da vida útil do catalisador. O metanol bruto é ligeiramente alcalino devido à adição de pequenas quantidades de soda cáustica para neutralizar ácidos carboxílicos e hidrolisar ésteres. As extremidades leves possuem baixo ponto de ebulição e incluem gases dissolvidos, éter dimetílico e acetona. As extremidades pesadas incluem hidrocarbonetos de cadeia longa, ácido fórmico e compostos C8. As extremidades pesadas possuem baixa volatilidade e, portanto, permanecem no fundo da coluna de destilação, podendo ser facilmente removidos devido à baixa solubilidade em água.

3. MÉTODOS

3.1 Simulação do processo

CAPE é uma abreviação para *Computer Aided Process Engineering*, ou seja, engenharia de processo aliada à computação (ELISIARIO, 2013). Trata-se de uma solução para elaboração de interfaces de softwares que permite a comunicação padronizada entre os simuladores de processo. O simulador utilizado foi o COCO, que é um ambiente de simulação gratuito baseado no protocolo CAPE-OPEN.

O COCO é constituído por alguns componentes, como o COFE que é a interface gráfica onde é possível construir fluxogramas de processo. O COFE possui ferramentas para adição de operações unitárias e pacotes termodinâmicos que estão envolvidos com o processo a ser estudado. Além disso, o COFE traz uma interface gráfica intuitiva para a visualização de fluxos químicos, de propriedades de fluxos, conversão de unidades, bem como avisos e erros.

3.2 Configurações do reator

No presente trabalho foi utilizado um Reator de Gibbs para simular a produção do metanol a partir do gás de síntese, no qual aplica-se um modelo de energia livre disponível no software COCO3, e que dispensa as constantes cinéticas. Além disso, o reator de Gibbs é capaz de operar isotermicamente de acordo com a temperatura informada.

As especificações do reator foram as mesmas definidas no trabalho de (DÍAZ, MARÍA, RODRÍGUEZ, 2013), em que o autor simulou a produção de metanol a partir do gás de síntese através de um reator convencional, onde foi inserido as três equações de velocidade abaixo para as reações do processo. Com o objetivo de validar o modelo do Reator de Gibbs, as mesmas condições operacionais foram definidas.

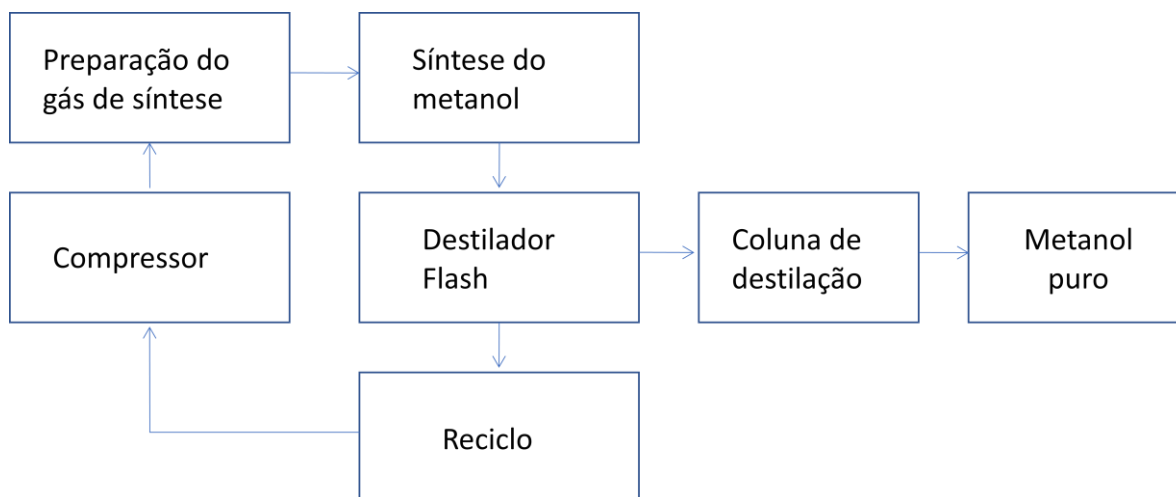


3.3 Fluxograma do processo

O fluxograma construído teve como ponto de partida o gás de síntese, que trata-se de uma mistura do gás de síntese da alimentação com a corrente de reciclo. O diagrama de blocos do processo está apresentado na Figura 9. A mistura inicial foi levada ao Reator de Gibbs, e o metanol foi produzido com uma quantidade significativa de água. A mistura metanol, água e reagentes remanescentes passou por uma série de operações unitárias afim de obter o metanol puro.

Como primeira operação unitária da etapa de separação, foi inserido um destilador Flash responsável por remover o gás carbônico (CO_2), o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H_2) da mistura metanol e água. Uma corrente de reciclo foi aclopada na saída superior do destilador flash, sendo responsável por fazer os reagentes remanescentes voltarem ao processo. A outra corrente que sai do destilador Flash possui composição predominante de metanol e água, e por esse motivo foi inserida uma coluna de destilação para obtenção de metanol puro.

Figura 9: Diagrama de blocos do fluxograma do processo.



Fonte: Autor (2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estrutura do fluxograma

O ponto de partida para construção do fluxograma foi a escolha do reator. O simulador permite a inserção de reatores como CSTR e PFR, mas para esses casos é preciso informar também as constantes cinéticas das reações envolvidas. Os métodos descritos por Nomura, Tawaga e Goto (1998) para produção de metanol a partir do gás de síntese foi simulado no HYSYS. Os autores utilizaram catalisador a base de $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{TiO}_2$ e condições operacionais de 0,5-10 bar e 513K. A conversão média final obtida foi em torno de 15,4%. As mesmas condições foram reproduzidas em um Reator de Gibbs por Medeiros (2008), e os resultados confrontados com aqueles obtidos por Nomura, Tawaga e Goto (1998). A comparação dos resultados dos dois trabalhos está detalhada na Tabela 3.

Tabela 3: Comparação de resultado obtido por simulação em Reator de Gibbs e simulação em reator convencional

Parâmetros	Medeiros (2008)	Nomura, Tawaga e Goto (1998).
Temperatura do reator	240 °C	240 °C
Pressão	1 Mpa	0,05-1Mpa
Razão CO_2/H_2	0,25	0,25
Conversão CO_2	16,55%	15,40%
Produção de MeOH	4,64%	3,40%

Fonte: Medeiros (2008)

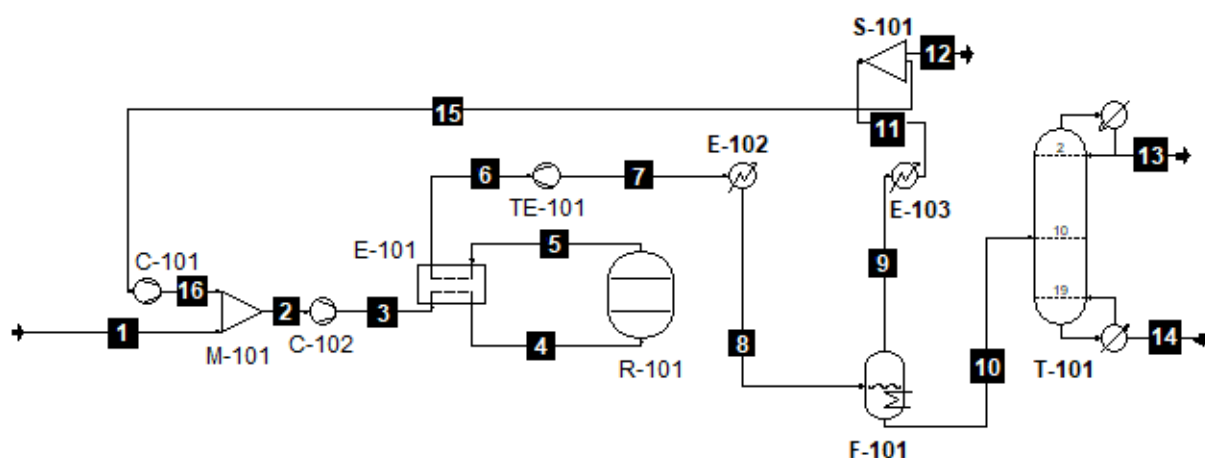
O fluxograma do processo foi construído conforme a Figura 10. A princípio, o fluxograma proposto contém dois compressores (C-101 e C-102), sendo que compressor C-101 foi inserido na corrente de reciclo e o compressor C-102 inserido logo antes da passagem pelo trocador de calor E-101. Além do trocador E-101 que foi conectado com o reator de Gibbs R-101, dois outros trocadores (E-102 e E-103) foram necessários.

Na etapa de separação para obtenção do metanol puro, foi inserido um destiladores flash (F-101), um splitter (S-101) para obtenção da corrente de reciclo e uma coluna de destilação

(T-101). A estrutura do fluxograma pode ser dividida em algumas etapas principais, melhores detalhadas nos itens a seguir, tais como:

1. Preparação do gás de síntese para o reator;
2. Conversão do gás de síntese em metanol no reator;
3. Separação do metanol com a água;
4. Reciclo.

Figura 10: Fluxograma obtido do processo de obtenção do metanol a partir do gás de síntese.



Fonte: Autor (2019).

4.1.1 Preparação do gás de síntese para entrar no reator

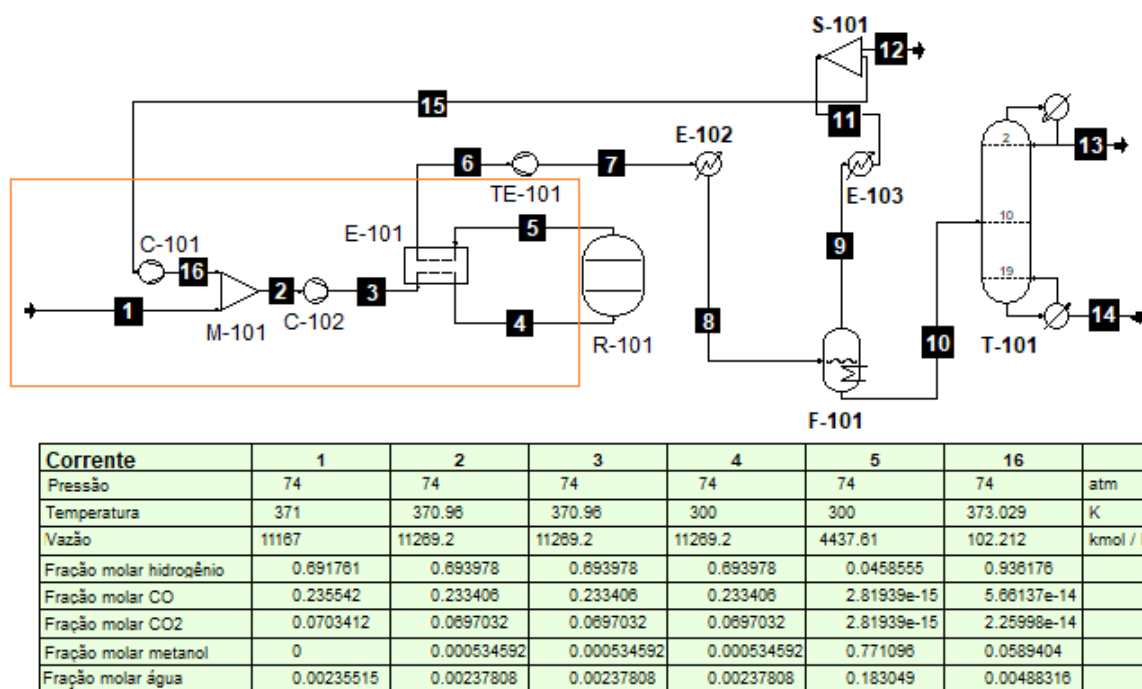
As operações unitárias e equipamentos associados à preparação do gás de síntese estão destacados na Figura 11, bem como informações de temperatura, pressão, vazão e fração molar dos componentes envolvidos. Analisando esses dados, é possível observar que as correntes não apresentam grandes diferenças nos parâmetros analisados, com exceção das correntes 4 e 5 que apresentam valores de fração molar de metanol maior do que em relação às outras correntes, pois nesse caso a reação já havia sido processada pelo reator de Gibbs.

A mistura inicial do gás de síntese possui 74 atm, 371 K e fluxo de 11167 kmol/h, mesmas condições definidas no trabalho de Medeiros (2008), e os detalhes da corrente de entrada estão apresentados na Tabela 4. Como a corrente de reciclo 15 está à 25 atm e 306 K e a corrente de alimentação 1 está a 74 atm e 371 K, foi necessário que a corrente de reciclo passasse pelo compressor C-101 para equalizar a pressão das duas correntes.

Posteriormente, as duas correntes (reciclo e alimentação) foram levadas ao misturador M-101, ao compressor C-102 e em seguida ao trocador de energia térmica E-101. A corrente 6 que sai do reator à 300 K também passa pelo trocador, para otimizar o resfriamento da corrente 3 que chega no trocador de calor E-101 à 370 K. Por esse motivo a corrente 3 sai do E-101 mais quente, à 353 K.

O trocador de calor E-101 se difere dos demais trocadores do processo, pois este utiliza as próprias correntes do processo para trocar calor. Nesse caso, as correntes utilizadas são as de entrada e saída do reator. Outros trocadores, como por exemplo o E-102 e E-103, utilizam utilidades industriais para trocar calor. Na prática tratam-se de equipamentos que realizam a mesma função, porém de formas distintas.

Figura 11: Etapa correspondente à preparação do gás de síntese.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 4: Dados da corrente de alimentação.

Propriedade	Valor
Pressão	74 atm
Temperatura	371 K
Fração molar (hidrogênio)	0,6917
Fração molar (monóxido de carbono)	0,2355
Fração molar (dióxido de carbono)	0,0703
Fração molar (metanol)	0
Fração molar (água)	0.0023
Vazão molar total	11.167 kmol/h

Fonte: Autor (2019).

4.1.2 Conversão do gás de síntese em metanol

O reator de Gibbs foi configurado para operar à 300K sem queda de pressão, conforme apresentado na Figura 12. Além das configurações do reator, foi necessário definir também o pacote reacional das três reações, que estão detalhadas na Tabela 5. A tabela indica também as figuras que correspondem às configurações no simulador de cada reação no pacote reacional.

Pela Figura 13, é possível observar os dados da reação de formação do metanol a partir do gás de síntese. Essa reação foi configurada de acordo com a estequiometria, em fase vapor e de forma não heterogênea, ou seja, sem a presença de catalisador. Da mesma forma, nas Figuras 14 e 15, a reação de consumo de hidrogênio e dióxido de carbono para formação do metanol e a reação de mudança do vapor de água foram configuradas da mesma forma, respectivamente. As três reações foram incluídas no mesmo pacote reacional.

Tabela 5: Dados das reações envolvidas na conversão de gás de síntese em metanol.

Número da reação	Reação	Entalpia (ΔH_{298})	Figura
R1	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	- 90,55 KJ/mol	Figura 15
R2	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	- 49,43 KJ/mol	Figura 16
R3	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,12 KJ/mol	Figura 17

Fonte: Autor (2019).

Figura 12: Configuração do reator de Gibbs.

Parameter	Value	Unit
Thermo Version	1.0	
Pressure drop	0	Pa
Heat duty type	Isothermal	
Temperature	300	K
Heat duty	-123520288.486	W
Tolerance	0.0001	
Maximum iterations	100	
Phase	Vapor	
Reaction type	Specify Compounds	

Fonte: Autor(2019).

Figura 13: Configuração de reação de consumo de gás de síntese para formação de metanol (R1).

Reaction properties:

Stoichiometry	Compound
-2	Hydrogen
-1	Carbon monoxide
1	Methanol
0	Carbon dioxide
0	Water

☒ Equilibrium Reaction ☐ Heterogeneous

Rate: mol/s/m³
 Equilibrium constant: m⁶/mol⁶
 Equilibrium basis: Molarity
 Heat of reaction: J / mol
 Phase: Vapor

Fonte: Autor(2019).

Figura 14: Configuração de reação de consumo de hidrogênio e dióxido de carbono para formação do metanol (R2).

Edit:

General | Compounds | Reactions

Reaction: R1, R2, R3

Reaction properties: R2

Stoichiometry	Compound
-3	Hydrogen
0	Carbon monoxide
1	Methanol
-1	Carbon dioxide
1	Water

☒ Equilibrium Reaction ☐ Heterogeneous

Rate: mol/s/m³

Equilibrium constant: m⁶/mol⁶

Equilibrium basis: Molarity

Heat of reaction: J / mol

Phase: Vapor

Create Rename Delete

Help Load Store OK Cancel

Fonte: Autor(2019).

Figura 15: Configuração da reação RWGS (R3).

Edit:

General | Compounds | Reactions

Reaction: R1, R2, R3

Reaction properties: R3

Stoichiometry	Compound
-1	Hydrogen
1	Carbon monoxide
0	Methanol
-1	Carbon dioxide
1	Water

☒ Equilibrium Reaction ☐ Heterogeneous

Rate: mol/s/m³

Equilibrium constant:

Equilibrium basis: Molarity

Heat of reaction: J / mol

Phase: Vapor

Create Rename Delete

Help Load Store OK Cancel

Fonte: Autor(2019).

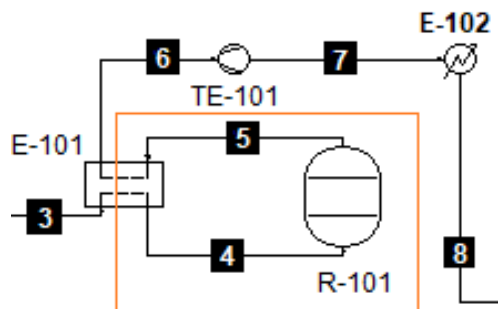
Na Figura 16 é apresentada parte do fluxograma do processo na qual está em destaque o reator químico. Neste reator, a corrente de entrada da alimentação é denominada corrente 4, e a de saída como corrente 5. A conversão do gás de síntese em metanol pode ser determinada pela comparação das correntes 4 e 5. Conforme os dados das correntes de entrada e saída apresentados na Tabela 6, a mistura entra no reator com uma composição de 69% em mol de hidrogênio, 23% em mol de monóxido de carbono, 7% em mol de dióxido de carbono, e sai do reator com aproximadamente 78% em mol de metanol e 18% em mol de água.

Tabela 6: Dados das correntes de entrada e saída do reator.

	Corrente 4 (entrada)	Corrente 5 (saída)
Vazão molar total (kmol/h)	11269,21	4437,61
Temperatura (K)	300	300
Pressão (atm)	74	74
Fração molar (H₂)	0,69	0,045
Fração molar (CO)	0,23	0
Fração molar (CO₂)	0,07	0
Fração molar (CH₃OH)	0	0,78
Fração molar (H₂O)	0	0,18
Vazão molar (H₂) (kmol h⁻¹)	7820,59	203,49
Vazão molar (CO) (kmol h⁻¹)	2630,30	0
Vazão molar (CO₂) (kmol h⁻¹)	785,50	0
Vazão molar (CH₃OH) (kmol h⁻¹)	6,02	3421,83
Vazão molar (H₂O) (kmol h⁻¹)	26,80	812,30

Fonte: Autor (2019).

Figura 16: Etapa correspondente à conversão do gás de síntese em metanol.



Fonte: Autor (2019).

Sob essas condições e sabendo que a corrente 5 correspondente à corrente de saída do reator possui 3421,82 kmol/h de vazão de metanol, o reator prevê uma conversão de aproximadamente 30% em metanol, considerando uma vazão total de 11269,21 kmol/h na entrada.

$$\frac{3421,82 \text{ kmol/h}}{11269,21 \text{ kmol/h}} = 30\% \text{ de conversão em metanol}$$

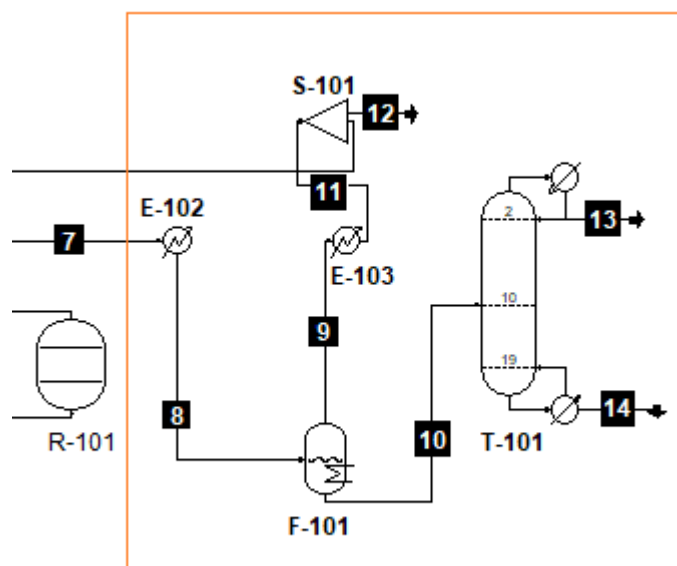
4.1.3 Separação da água com o metanol

Em muitas operações químicas industriais importantes existe a necessidade de remover água e metanol de uma mistura com outros componentes químicos. Métodos tradicionais de remoção de água ou metanol de outros componentes incluem destilação fracional, evaporação térmica, desidratação criogênica e adsorção química para mencionar alguns. Tais métodos têm inconvenientes de requerer equipamento e sistemas geralmente complexos (por exemplo, colunas de destilação com bombas associadas, trocadores de calor e similar).

Na Figura 17 é apresentado o sistema de separação que inicia no destilador flash F-101 pela corrente 4 à 25 atm e 480 K. O destilador flash opera em 350 K e é responsável por separar o hidrogênio, gás carbônico e monóxido de carbono remanescente do metanol com a água. Duas correntes saem do Flash (correntes 9 e 10). Conforme dados apresentados na Tabela 7, a corrente 9 que sai do topo do destilador Flash apresentou 93% de hidrogênio em fração mássica, e por esse motivo essa corrente foi conectada com o splitter para que retorne ao processo como uma corrente de reciclo. Já a corrente 10

apresentou 80% de metanol e 19% de água em fração molar, e foi levada à coluna de destilação T-101 para a etapa final de separação.

Figura 17: Sistema de separação do metanol da água e demais componentes.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 7: Dados das correntes do destilador Flash F-101.

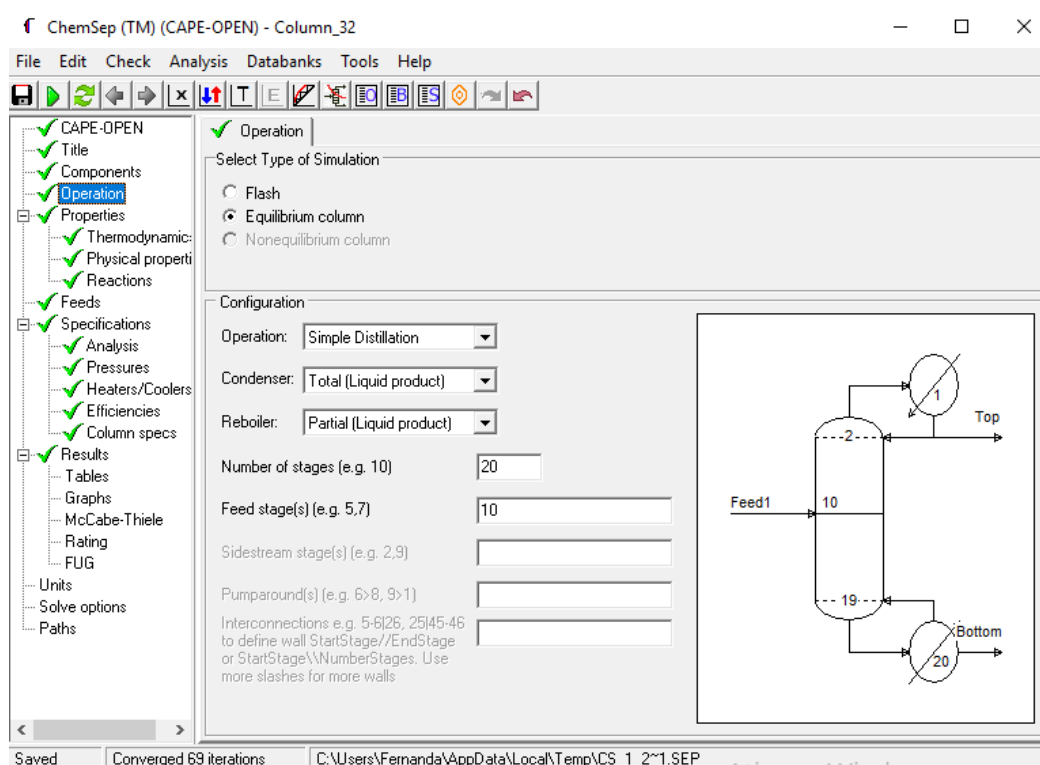
	Corrente 8 (entrada)	Corrente 9 (topo)	Corrente 10 (fundo)
Vazão molar (kmol h⁻¹)	4337,61	191,38	4233,19
Temperatura (K)	480	350	350
Pressão (atm)	25	25	25
Fração molar (H₂)	0,045	0,93	0,003
Fração molar (CO)	0	0	0
Fração molar (CO₂)	0	0	0
Fração molar (CH₃OH)	0,78	0,06	0,80
Fração molar (H₂O)	0,18	0,004	0,19

Fonte: Autor (2019).

A corrente 9 sai do Flash à 350 K e 25 atm, passa pelo trocador de calor E-103 e posteriormente é encaminhada ao splitter S-101, que é responsável por configurar a taxa de reciclo do processo. O equipamento foi configurado inicialmente com Split Factor de 0.5, ou seja, metade da corrente 11 é retornada ao processo. Os detalhes das configurações das correntes de reciclo serão melhor discutidos no item 4.1.4 deste trabalho.

A corrente 10 é levada à uma coluna de destilação (T-101) em que a alimentação ocorre no 10º prato (estágio) dos 20 estágios presentes na coluna. Conforme informações apresentadas na Figura 18, nessa coluna é possível configurar o tipo de destilação, a qual foi definida como sendo uma coluna de equilíbrio.

Figura 18: Configuração da coluna de destilação simples para separação do metanol e da água.



Fonte: Autor (2019).

Como resultado da simulação da destilação, o software ChemSep(TM) (CAPE-OPEN) também trouxe dados referentes às quantidades de metanol e água no topo e no fundo da coluna. A Tabela 8 apresenta informações da corrente de topo da coluna de destilação, e é possível verificar que o metanol é obtido praticamente puro a 99% em fração molar, sendo 2116,59 kmol/h a vazão molar final obtida. Ainda na Tabela 8, estão apresentadas informações da corrente de fundo da coluna, sendo importante ressaltar também que ainda há 1305,30 kmol/h de metanol. Ainda que misturado com água, essa quantidade não deve ser descartada e pode ser levada à uma outra estação de tratamento para que sejam realizadas mais etapas de separação.

Tabela 8: Dados das correntes da coluna de destilação (T-101).

	Corrente 13 (topo)	Corrente 14 (fundo)
Vazão mássica total (kg h⁻¹)	67625,56	56430,957
Vazão molar total (kmol h⁻¹)	2116,59	2116,59
Vazão molar (CH₃OH) (kmol h⁻¹)	2104,48	1305,30
Temperatura (K)	205,45	345
Pressão (atm)	1	1
Fração molar (H₂)	0,003	0
Fração molar (CO)	0,003	0
Fração molar (CO₂)	0	0
Fração molar (CH₃OH)	0,99	0,62
Fração molar (H₂O)	0,003	0,38

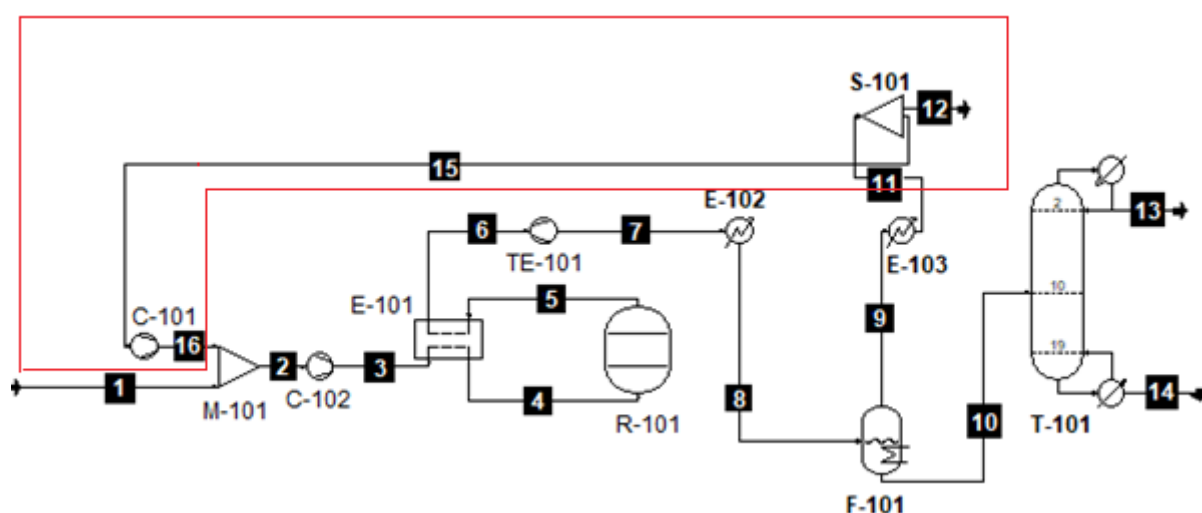
Fonte: Autor (2019).

4.1.4 Reciclo

A corrente final que sai do reator e do destilador Flash, ainda possui alguns reagentes remanescentes. Além disso, conforme apresentado no item 4.1.2 do presente trabalho, a conversão final do reator foi 30%, tornando interessante um reciclo. Na Figura 19 são apresentados os principais equipamentos associados ao reciclo, que começa a partir a corrente 9, sendo essa a corrente que sai do topo do destilador F-101. Conforme mostrado na Figura 20, o S-101 foi configurado com o fator 0.5, ou seja, metade da corrente que chega é enviada de volta à alimentação. A corrente 15 de reciclo chega à alimentação à 25 atm e 306 K e é necessário um compressor (C-101) para equalizar a pressão de 25 atm com a pressão de 74 atm da alimentação.

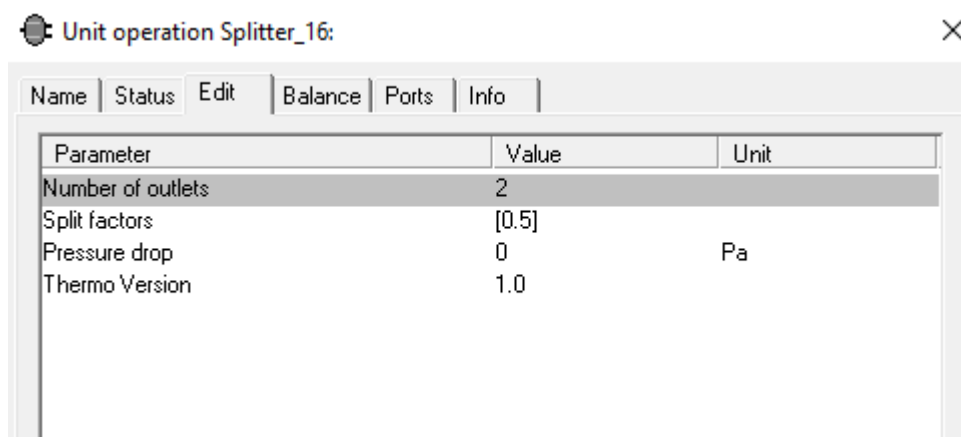
Os detalhes de pressão, temperatura, vazão molar e frações parciais dos componentes nas correntes envolvidas na etapa de reciclo estão apresentados na Tabela 9. Com base nesses dados, verifica-se uma divisão em 50% da corrente 11 nas correntes 15 e 12, sendo essas correntes de reciclo e de purga, respectivamente. Além disso, as correntes que compõem o reciclo possuem 93% em fração molar de hidrogênio, que é um dos reagentes da reação para produção do metanol.

Figura 19: Etapa correspondente ao reciclo.



Fonte: Autor (2019).

Figura 20: Configuração do Splitter_16 responsável por fazer o reciclo.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 9: Correntes associadas ao reciclo do processo.

	Corrente 9 (topo do destilador Flash)	Corrente 11	Corrente 15	Corrente 12 (purga)
Vazão molar (kmol h ⁻¹)	204,424	204,424	102,212	102,212
Temperatura (K)	350	306	306	306
Pressão (atm)	25	25	25	25
Fração molar (H ₂)	0,93	0,93	0,93	0,93
Fração molar (CO)	0	0	0	0
Fração molar (CO ₂)	0	0	0	0
Fração molar (CH ₃ OH)	0,061	0,061	0,061	0,061
Fração molar (H ₂ O)	0,004	0,004	0,004	0,004

Fonte: Autor (2019).

4.2 Rendimento final

Em termos de vazão mássica, podemos estimar o rendimento final do processo com base nas correntes 1 (alimentação), e correntes 13 e 14 (coluna de destilação). As informações referentes à vazão mássica encontram-se abaixo na Tabela 10. Os detalhes dos dados de vazão da corrente 1 de alimentação foram obtidos pelas propriedades das correntes no simulador e estão apresentados no Apêndice A do presente trabalho, enquanto os dados de vazão da coluna de destilação estão apresentados nos Apêndices B e C.

Tabela 10: Vazões mássicas de entrada e saída do sistema.

Corrente	Vazão mássica total (kg/h)	Vazão mássica metanol (kg/h)	Característica
1	124.290,43	-	Corrente de alimentação
13	67.456,20	67.431,74	Topo da coluna de destilação
14	56.439,82	41.824,29	Fundo da coluna de destilação

Fonte: Autor (2019).

Assim, o rendimento total do sistema foi estimada conforme cálculos abaixo. Foi possível obter 88% de conversão da matéria prima em metanol, considerando o metanol diluído em água, e 54% de conversão da matéria prima em metanol puro.

$$\frac{67431.74 + 41824.29}{124290.43} = 88\% \text{ de rendimento (metanol diluído)}$$

$$\frac{67431.74}{124290.43} = 54\% \text{ de rendimento (metanol puro)}$$

4.3 Estudo paramétrico

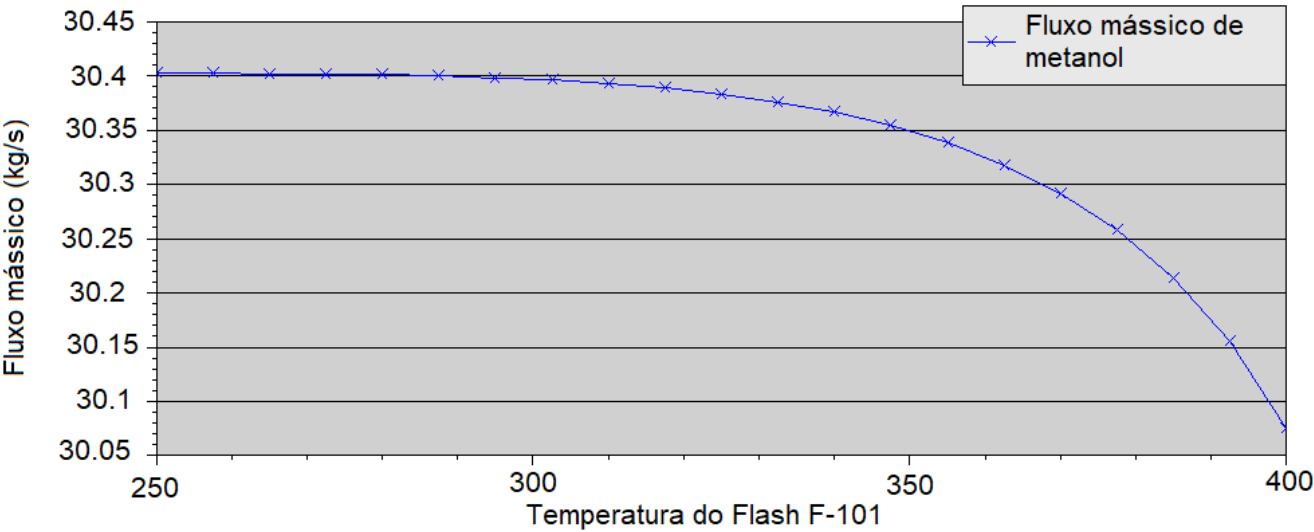
Um estudo paramétrico de um processo consiste em analisar o comportamento de variáveis dependentes em função da variação de uma ou mais variáveis independentes, isoladas ou em conjunto, e com isso chegar à conclusões importantes referentes à tomada de decisão em um planta industrial. No presente trabalho, os estudos paramétricos avaliaram como resposta principalmente o comportamento das correntes associadas às operações unitárias de separação do metanol.

4.3.1 Temperatura do destilador flash x vazão mássica de metanol

O destilador flash F-101 usado na primeira etapa de separação foi configurado para operar à 350 K. Um estudo paramétrico foi estabelecido no sentido de variar a temperatura do destilador de 250 K à 400 K, tendo como variáveis respostas a vazão mássica de metanol nas correntes 13 e 14, que correspondem respectivamente às correntes de topo e de fundo do destilador. Sabendo que a corrente 15 é a corrente de reciclo e a corrente 10 é a corrente que é encaminhada à coluna de destilação, pode-se afirmar que o cenário ideal é obter menor vazão mássica possível de metanol na corrente 15 e maior vazão mássica de metanol na corrente 10.

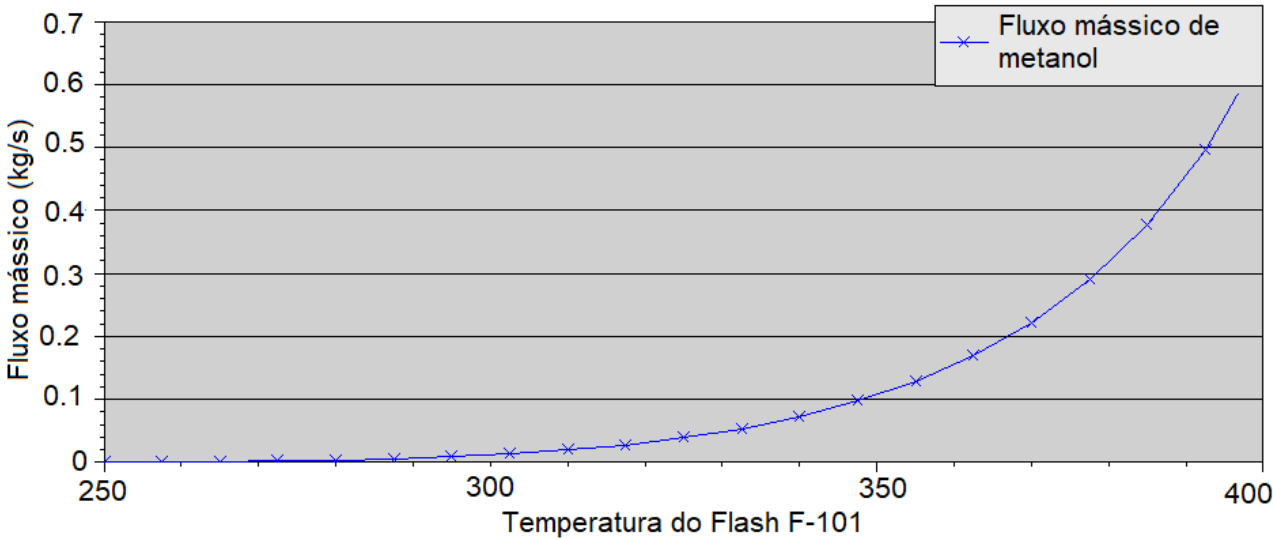
A Figura 21 mostra a variação do fluxo mássico de metanol na corrente 10, que descrece conforme o aumento da temperatura no destilador Flash. Paralelamente, a Figura 22 apresenta a variação do fluxo mássico de metanol na corrente 15, que aumenta com o aumento da temperatura no destilador. Assim, pode-se concluir que a temperatura adequada de operação é em torno de 250 K, e a separação do metanol com a água fica comprometida quando o destilador opera em temperaturas acima de 310 K.

Figura 21: Variação da vazão mássica de metanol na corrente de fundo do destilador em função da temperatura.



Fonte: Autor (2019).

Figura 22: Variação da vazão mássica de metanol na corrente de topo do destilador em função da temperatura.



Fonte: Autor (2019).

Considerando a temperatura fixa em 250 K e mantendo as mesmas configurações dos equipamentos, o mesmo processo foi executado para essa nova temperatura do destilador Flash. Os resultados estão apresentados na Tabela 11, onde é possível verificar uma diminuição da vazão mássica de metanol na corrente 14 que é a corrente de fundo da coluna. Quanto menor a vazão mássica de metanol na corrente 14, mais efetiva é a separação, pois simultaneamente a vazão mássica de metanol na corrente 13 no topo é maior.

Tabela 11: Comparação de vazão mássica de metanol antes e depois da mudança de temperatura no destilador Flash.

Corrente	Vazão mássica total metanol à 350K (kg/h)	Vazão mássica metanol à 250K (kg/h)
13	67.431,74	67.697,93
14	41.824,29	41.750,33

Fonte: Autor (2019).

4.3.2 Taxa de reciclo x metanol bruto

O Splitter S-101 foi configurado para retornar 50% da corrente da saída do topo do destilador para o processo. A taxa de reciclo foi variada de 0 a 1, sendo que o fator 1 significa que 100% da corrente que chega no Splitter é retornada ao processo. Nesse estudo, a variável resposta vazão mássica de metanol na saída do reator R-101, correspondente à corrente 5. Os dados brutos estão apresentados na Figura 23, em que é possível observar as 10 interações realizadas para obtenção das respostas do estudo paramétrico.

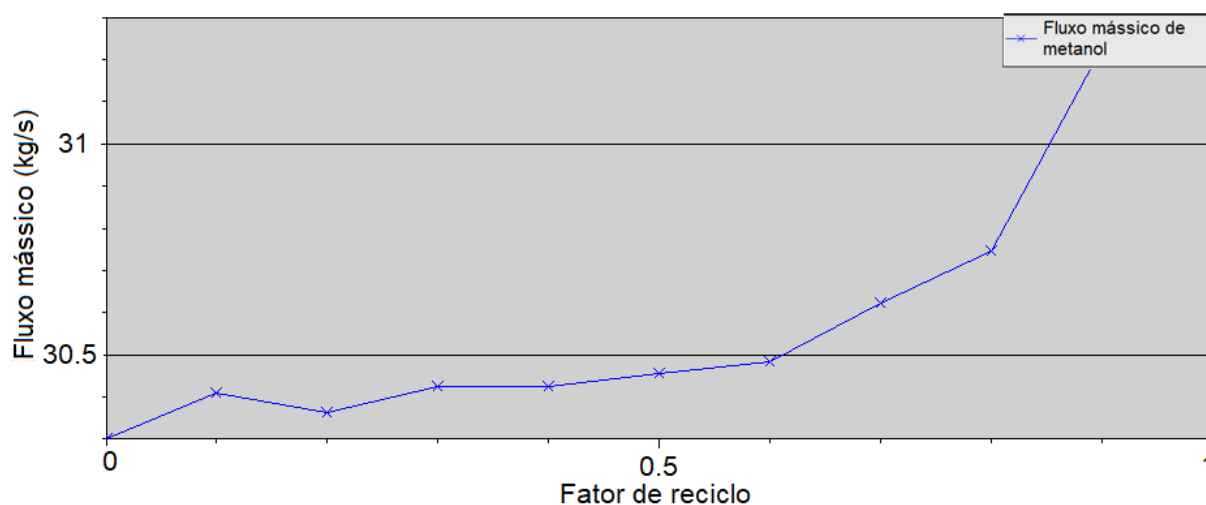
Tabela 12: Dados brutos obtidos no estudo paramétrico da vazão mássica de metanol na saída do reator em função da taxa de reciclo.

Fator de reciclo	Vazão mássica metanol (kg/s)
0	30,402517
0,1	30,408476
0,2	30,383791
0,3	30,425498
0,4	30,456138
0,5	30,482949
0,6	30,527633
0,7	30,617001
0,8	31,22786
0,9	31,22940
1	31,22951

Fonte: Autor (2019).

Pelo gráfico da Figura 24, é possível concluir que quanto maior a taxa de reciclo, maior será a vazão mássica de metanol na saída do reator. Isso ocorreu pois a corrente de reciclo é composta predominantemente de hidrogênio, que participa da reação de produção de metanol. Considerando o fator de reciclo 1 e a temperatura do destilador flash em 250K, o mesmo processo foi executado para essa nova taxa. Os resultados estão apresentados na Tabela 12, onde é possível verificar que a corrente de entrada no reator (corrente 4) praticamente não possui composição de metanol quando a taxa de reciclo é de 50%. Também observa-se que a corrente de saída do reator (corrente 5) aumentou em 6,34 kg/h após o incremento na taxa de reciclo.

Figura 23: Variação da vazão mássica de metanol na saída do reator em função da taxa de reciclo.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 13: Comparação de vazão mássica de metanol antes e depois da mudança na taxa de reciclo.

Corrente	Vazão mássica metanol à 50% de reciclo (kg/h)	Vazão mássica metanol à 90% de reciclo (kg/h)
4	0	7,13
5	109449,86	109456,20

Fonte: Autor (2019).

Alterando a temperatura de operação do destilador Flash para 250K e fixando em 90% a taxa de reciclo, é possível avaliar o impacto na produção de metanol com base nas correntes 13 e 14, correspondentes às correntes de topo e de fundo da coluna de destilação, respectivamente. A Tabela 13 mostra os dados de vazão mássica total na alimentação e nas correntes de saída da coluna de destilação. Esses dados serviram como base de cálculo para a nova conversão do sistema.

Tabela 14: Vazões mássicas de entrada e saída do sistema após estudo paramétrico.

Corrente	Vazão mássica total (kg/h)	Vazão mássica metanol (kg/h)	Característica
1	124290,43	-	Corrente de alimentação
13	67701,954	67697,3	Topo da coluna de destilação
14	56374,826	41750,97	Fundo da coluna de destilação

Fonte: Autor (2019).

Assim, o novo rendimento total do sistema foi estimado conforme cálculos abaixo. Foi possível obter 88% de conversão da matéria prima em metanol, considerando o metanol diluído em água, e 55% de conversão da matéria prima em metanol puro.

$$\frac{67997,3 + 41750,97}{124290,43} = 88\% \text{ de rendimento (metanol diluído)}$$

$$\frac{67997,3}{124290,43} = 55\% \text{ de rendimento (metanol puro)}$$

Com base nos cálculos, foi possível obter um ganho de 1% na conversão total do sistema, alterando a temperatura de trabalho do destilador Flash para 250K e aumetando a taxa de reciclo para 90%. Em termos de demanda energética, a alteração da temperatura para 250K impactou significativamente na potência do destilador necessária. A Tabela 14 apresenta a potência necessária para o destilador Flash em 250K e 350K. A corrente 8 de entrada no destilador está em 480K, e por esse motivo um aumento de 20% na potência é necessário para resfriar a corrente até 250K.

Assim, a mudança de temperatura do destilador Flash para 250K não se justifica, pois o gasto energético seria maior que o ganho em termos de conversão do processo. Em contrapartida, a mudança da taxa de reciclo para 90% é justificável, pois o Splitter não altera significativamente o consumo energético, e conforme verificado no estudo paramétrico, a conversão do metanol é maior no reator conforme o aumento da taxa de reciclo.

Tabela 15: Potência requerida para o destilador Flash F-101.

Temperatura (K)	Potência requerida (W)
350	-51.045.948,5336
250	-64.734.866,4794

Fonte: Autor (2019).

4.4 Demanda energética

A eficiência energética é um caminho viável para a contenção de despesas, pois economias podem ser obtidas por meio de uma boa gestão energética focada na eficiência dos equipamentos de uma planta industrial. Além da potência requerida para cada equipamento, é importante conhecer também as características das correntes do processo, pois dessa forma é possível remanejar e/ou incluir equipamentos para amenizar a sobrecarga energética de uma determinada operação unitária.

Tabela 15 traz as informações referentes à potência requerida de cada equipamento do processo. Nota-se que a maior demanda energética ocorre na etapa de separação do metanol dos demais reagentes do processo, o que justifica um investimento maior nas operações unitárias de separação. Analisando a Tabela 15 e a Figura 25, é possível observar que o compressor C-101 está transformando 25 atm provenientes da corrente 15 de reciclo, em 74 atm provenientes da corrente 1 de alimentação.

Além disso, pela Tabela 15 verifica-se que o compressor C-102 não está exercendo um papel significativo, pois as correntes 2 e 3 referentes à entrada e saída do compressor possuem ambas 74 atm, o que justifica uma pequena demanda energética para esse equipamento. Ainda observando a Figura 25, pode-se pensar em aliviar a sobrecarga do equipamento C-101 responsável por comprimir 25 atm em 74 atm, conectando o compressor C-102 com o compressor C-101. Dessa forma, a compressão ocorre por partes: 25 atm da corrente 15 são comprimidos em 50 atm da corrente 16 através do compressor C-101, e 50 atm da corrente 16 são comprimidos em 74 atm da corrente 2 através do compressor C-102.

Tabela 16: Demanda energética do sistema.

Equipamento	Potência requerida (W)	Característica
C-101	997.731,58	Compressor conectado à corrente de reciclo
C-102	0,50	Compressor conectado à saída do mixer M-101
E-101	7.896.119,21	Trocador de calor conectado ao reator R-101
TE-101	854.762,43	Expansor pré etapa de separação
R-101	-21.119.190,77	Reator de Gibbs
E-102	51.389.920,03	Trocador de calor que antecede o destilador F-101
F-101	-51.045.948,53	Destilador flash
E-103	-984.814,34	Trocador de calor na corrente de topo do destilador F-101

Fonte: Autor (2019).

Tabela 17: Dados gerais das correntes do processo.

Corrente	Pressão (atm)	Temperatura (K)	Vazão (kg h⁻¹)	Fração molar H₂	Fração molar CO	Fração molar metanol	Fração molar H₂O
1	74	371	124290	0,691761	0,235542	0	0,002355
2	75	374,525	3554,31	0,936176	0	0,0589405	0,004831
3	74	370,946	127845	0,710363	0,217616	0,00448584	0,002548
4	74	300	127845	0,710363	0,217616	0,00448584	0,002548
5	74	300	127845	0,184385	3,11512e-15	0,660288	0,155327
6	74	354,657	127845	0,184385	3,11512e-15	0,660288	0,155327
7	25	348,117	127845	0,184385	3,11512e-15	0,660288	0,155327
8	25	480	127845	0,184385	3,11512e-15	0,660288	0,155327
9	25	350	3949,24	0,936176	0	0,0589405	0,004883
10	25	350	123896	0,0028610	3,86728e-16	0,805486	0,191652
11	25	306	3949,24	0,936176	0	0,0589405	0,004883
12	25	306	394,924	0,936176	0	0,0589405	0,004883
13	1	102,76	67456,2	0,0057220	7,73455e-16	0,994277	1,388e-06
14	1	346,481	56439,8	3,0798e-25	5,67476e-24	0,616696	0,383304
15	25	306	3554,31	0,936176	0	0,0589405	0,004883
16	50	2349,487	3554,31	0,936176	0	0,0589405	0,004883

A Tabela 18 traz as informações de demanda energética após a modificação da posição do compressor C-102 no processo. Essa nova configuração pode ser verificada na Figura 26.

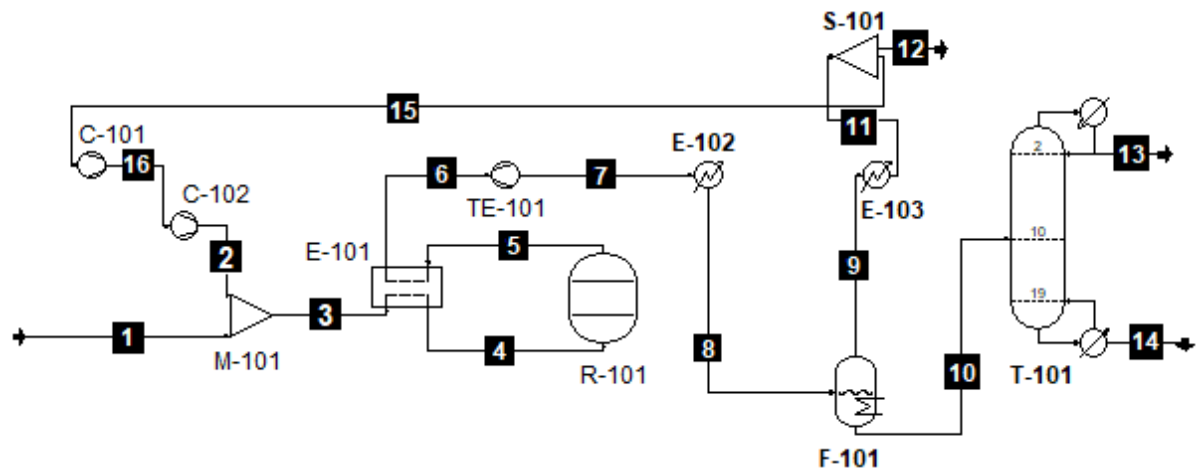
Houve um ganho de 40% em demanda energética para o compressor C-101, e o compressor C-102 passou a desempenhar um papel mais estratégico na planta industrial.

Tabela 18: Demanda energética do sistema após rearranjo do compressor C-102.

Equipamento	Potência requerida (W)	Característica
C-101	613.313,68	Compressor conectado à corrente de reciclo
C-102	413.763,76	Compressor conectado à saída do mixer M-101
E-101	7.896.119,21	Trocador de calor conectado ao reator R-101
TE-101	854.762,43	Expansor pré etapa de separação
R-101	-21.119.190,77	Reator de Gibbs
E-102	51.389.920,03	Trocador de calor que antecede o destilador F-101
F-101	-51.045.948,53	Destilador flash
E-103	-984.814,34	Trocador de calor na corrente de topo do destilador F-101

Fonte: Autor (2019).

Figura 24: Fluxograma proposto do processo após análise de demanda energética.



5. CONCLUSÕES

Na simulação do presente trabalho, o metanol foi obtido a partir do gás de síntese à uma conversão do processo de 54%. O metanol foi obtido praticamente puro (99% em fração molar) na coluna de destilação. Para isso, foi necessário investir em equipamentos responsáveis por fazer a separação do metanol e água.

Na etapa de separação, as principais operações unitárias foram o destilador Flash responsável por separar o hidrogênio da mistura líquida de metanol e água, e a coluna de destilação para obtenção do metanol puro. Mesmo obtendo o metanol puro na corrente de topo da coluna, a corrente de fundo apresentou 61% em fração molar de metanol diluído.

Baseando-se no estudo paramétrico da vazão de metanol na saída do destilador flash em função da temperatura do destilador, o processo teve uma melhor performance em baixas temperaturas do equipamento, sendo a temperatura ótima estabelecida em 250K. Alterando a temperatura do destilador Flash para 250K, o processo global teve um aumento de 1%, considerando a vazão mássica de metanol na saída da torre de destilação e a alimentação do sistema. Em termos de demanda energética, a alteração na temperatura do destilador resultou em um aumento de 20% em potência, pois a corrente de entrada do destilador estava em 480K, o que necessitou uma maior energia de resfriamento. Assim, a alteração da temperatura do destilador Flash não se justifica.

Um ponto de otimização de performance foi o aumento da taxa de reciclo para 90%, cuja corrente é composta basicamente de hidrogênio, e por essa razão resultou em um aumento de 6,34 kg/h de metanol na saída do reator. Ainda que seja um valor pequeno, a corrente de reciclo se justifica pois não exige altas demandas energéticas, e além disso essa quantidade em metanol torna-se significativa se convertida em uma produção anual.

Analisando a potência dos equipamentos envolvidos, foi possível remanejar o compressor C-102 em uma posição mais estratégica, de forma a reduzir a sobrecarga energética do compressor C-101. Assim, um novo fluxograma foi proposto. O simulador possibilitou verificar o comportamento de um processo constituído por um conjunto mínimo de equipamentos necessários para a produção de metanol. As condições de operação dos equipamentos de separação, aliadas ao reciclo, apresentaram um importante papel na produção do metanol. Como sugestões futuras, propõe-se a substituição do reator de Gibbs por um reator real que considere também às constantes cinéticas das reações envolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARADO, M. **Feedstock/Supply**. Disponível em: <<http://www.methanol.org/about-methanol/>>. Acesso em: 26 maio 2018.

ANP (Org.). **Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/gas-natural>>. Acesso em: 27 maio 2018.

AQUINO, A. **Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Ácido Acético**. 2008. 75 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

AYABE, S. et al. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**. Kyoto, p. 261-269. 20 fev. 2003.

BERTAUE, Martin et al. **Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future**. Kronberg: Springer, 2014. 661 p.

BOZZANO, G; MANENTI, F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, Technologies and optimization strategies. **Progress In Energy And Combustion Science**. Milão, p. 71-105. 26 out. 2015.

C, Palm et al. Small-scale testing of a precious metal catalyst in the autothermal reforming of various hydrocarbon feeds. **Journal Of Power Sources**. Jülich, p. 231-237. jan. 2002.

DAVIS, J. M.; AMPHLETT, J. C.; CREBER, K. a. m.. Hydrogen production by steam reforming of methanol for polymer electrolyte fuel cells. **International Journal Of Hydrogen Energy**. Ontario, Canada, p. 131-137. 30 mar. 1993.

DÍAZ, I; MARÍA, R; RODRÍGUEZ, Ml. Industrial Methanol from Syngas: Kinetic Study and Process Simulation. **International Journal Of Chemical Reactor Engineering**. Madrid, p. 01-10. jan. 2013.

ELISIARIO, Alessandra Caldas. **Simulação computacional e análise paramétrica de uma unidade industrial de descarga e estocagem de amônia líquida pressurizada**. 2013. 59 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.

ERTL, G. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Illinois: Urbana, 1997.

FRANCO, Tatiana Vilarinho. **Análise termodinâmica das reações de reforma do metano e do GLP para a produção de hidrogênio**. 2009. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharias) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.

HEYDORN, E. C.; DIAMOND, B. W.. **Commercial-scale demonstration of the liquid phase methanol (LPMEOH) process**: Final Report. Allentown: Air Products And Chemicals, Inc, 2003. 2 v.

JACKSON, J (Suíça). Ampco Metal (Org.). **The methanol process, a basic introduction**. Marly: Ampco, 2006. 8 p.

L. R. LeBlanc, J. M. Rovner, H. Roos. **Advanced Methanol Plant Design**. World Methanol Conference, Houston, Crocco& Associates, 1989.

LINDE ENGINEERING (Germany) (Org.). **Hydrogen and synthesis gas plants**. Disponível em: https://www.linde-engineering.com/en/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/index.html>. Acesso em: 27 maio 2018.

MATHESON GAS. **Technologies for Hydrogen, Carbon Monoxide, and Syngas: SMR (Steam Methane Reformer), ATR (AutoThermalReactor), POX (PartialOxidation)**. Disponível em: <https://www.mathesongas.com/engineering/onsite-gas-production/syngas-hydrogen-production>>. Acesso em: 26 maio 2018.

MCKETTA, John J. et al. **Encyclopedia of Chemical Processing and Design**. New York: Marcel Dekker, 1998.

METHANEX. **Methanex posts regional contract methanol prices for North America, Europe and Asia**. Disponível em: <https://www.methanex.com/our-business/pricing>>. Acesso em: 27 maio 2018.

OTT, J; GRONEMANN, V; PONTZEN, F. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Frankfurt: Wiley-vch, 2012.

PEREIRA, P. A; ANDRADE, J. B.. **Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera**. 1998. 11 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 1997.

RIAZI R, M; CHIARAMONTI, D. **Biofuels Production and Processing Technology**. Florida: Crc Press, 2017.

SAITO, M. R&D activities in Japan on methanol synthesis from CO₂ and H₂. **Catalysis Surveys From Japan 2**. Tsukuba, p. 175-184. jan. 1998.

SMITH, R. **Chemical Process Design and Integration**: Centre for Process Integration, School of Chemical Engineering and Analytical Science, University of Manchester. Manchester: John Wiley& Sons, 2005. 687 p.

SPATH, P.I.; DAYTON, D.C. **Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2003. 141 p.

TOPSOE, Haldor (Org.). **Methanol: Co-producing methanol, ammonia and urea**. Disponível em: <https://www.topsoe.com/processes/methanol>>. Acesso em: 27 maio 2018.

WELLS, G. M. **Handbook of Petrochemicals and Processes**. 2. ed. Brookfield: AshgatePublishing Co, 1999. 494 p.

WURZEL, T. **Lurgi Mega Methanol Technology – Delivering the building blocks for future fuel and monomer demand**. Frankfurt: DgmkConference, 2006. 45 slides, color.

APÊNDICE A – Configurações da corrente de alimentação

name	1	unit
▶ Stream		
▶ Connections		
▼ Overall		
pressure	74	atm
temperature	371	K
mole fraction [Hydrogen]	0.69176144	
mole fraction [Carbon monoxide]	0.23554222	
mole fraction [Carbon dioxide]	0.070341184	
mole fraction [Methanol]	0	
mole fraction [Water]	0.0023551536	
flow	124290.43	kg / h
MW	0.011130154	kg / mol
▼ Compound flows		
Hydrogen	15572.472	kg / h
Carbon monoxide	73674.704	kg / h
Carbon dioxide	34569.461	kg / h
Methanol	0	kg / h
Water	473.79448	kg / h
▼ Phase Fractions		
molar phaseFraction [Vapor]	1	
▼ Vapor composition		
mole fraction [Hydrogen]	0.69176144	
mole fraction [Carbon monoxide]	0.23554222	
mole fraction [Carbon dioxide]	0.070341184	
mole fraction [Methanol]	0	
mole fraction [Water]	0.0023551536	
▼ Overall properties		

APÊNDICE B – Dados da corrente de fundo da coluna de destilação

name	14	unit
▶ Stream		
▶ Connections		
▼ Overall		
pressure	1	atm
temperature	346.48722	K
mole fraction [Hydrogen]	1.2698872e-25	
mole fraction [Carbon monoxide]	0	
mole fraction [Carbon dioxide]	1.2554597e-25	
mole fraction [Methanol]	0.61647556	
mole fraction [Water]	0.38352444	
flow	56430.957	kg / h
MW	0.026662302	kg / mol
▼ Compound flows		
Hydrogen	5.4181323e-22	kg / h
Carbon monoxide	0	kg / h
Carbon dioxide	1.1694158e-20	kg / h
Methanol	41807.601	kg / h
Water	14623.356	kg / h
▼ Phase Fractions		
molar phaseFraction [Vapor]	0.34752868	
molar phaseFraction [Liquid]	0.65247132	
▼ Vapor composition		
mole fraction [Hydrogen]	0	
mole fraction [Carbon monoxide]	0	
mole fraction [Carbon dioxide]	0	
mole fraction [Methanol]	0.7960761	
mole fraction [Water]	0.2039239	
▼ Liquid composition		
mole fraction [Hydrogen]	0	
mole fraction [Carbon monoxide]	0	
mole fraction [Carbon dioxide]	0	
mole fraction [Methanol]	0.52081413	
mole fraction [Water]	0.47918587	
▼ Overall properties		

APÊNDICE C – Dados da corrente de topo da coluna de destilação

name	13	unit
▶ Stream		
▶ Connections		
▼ Overall		
pressure	1	atm
temperature	205.45096	K
mole fraction [Hydrogen]	0.0030123364	
mole fraction [Carbon monoxide]	2.6936303e-16	
mole fraction [Carbon dioxide]	4.2145823e-15	
mole fraction [Methanol]	0.99698326	
mole fraction [Water]	4.4010114e-06	
flow	67625.56	kg / h
MW	0.031951489	kg / mol
▼ Compound flows		
Hydrogen	12.85251	kg / h
Carbon monoxide	1.5968748e-11	kg / h
Carbon dioxide	3.9257327e-10	kg / h
Methanol	67612.539	kg / h
Water	0.16780562	kg / h
▼ Phase Fractions		
molar phaseFraction [Vapor]	0.003001166	
molar phaseFraction [Liquid]	0.99699883	
▼ Vapor composition		
mole fraction [Hydrogen]	0.99995029	
mole fraction [Carbon monoxide]	0	
mole fraction [Carbon dioxide]	5.0768766e-14	
mole fraction [Methanol]	4.971078e-05	
mole fraction [Water]	3.59168e-11	
▼ Liquid composition		
mole fraction [Hydrogen]	1.1353619e-05	
mole fraction [Carbon monoxide]	0	
mole fraction [Carbon dioxide]	4.0744449e-15	
mole fraction [Methanol]	0.99998423	
mole fraction [Water]	4.4142592e-06	
▼ Overall properties		