

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
INSTITUTO DE RECURSOS NATURAIS**

**MARCOS VINÍCIUS MENDES DE JESUS**

**PROFº DR MAXIMILIAN JOACHIM HODAPP**

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE SIMULAÇÕES DE UM REATOR PFR EM UM  
PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> PELA SÍNTESE DO METANOL**

**Itajubá, MG  
Junho – 2024**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**

**ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE SIMULAÇÕES DE UM REATOR PFR EM UM  
PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> PELA SÍNTESE DO METANOL**

Trabalho de Apresentação ao Curso de  
Graduação em Engenharia Química para  
obtenção do título de Engenheiro Químico.

Marcos Vinícius Mendes de Jesus

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Maximilian Joachim  
Hodapp

ITAJUBÁ  
Junho - 2024

## RESUMO

Dadas as novas tecnologias dentro da indústria, surge cada vez mais a necessidade da implementação de técnicas para o reciclo do gás carbônico gerado dentro dos processos. O processo de Hidrogenação do Gás Carbônico para a produção do metanol visa a transformação desse gás em um combustível limpo. Este processo é um dos padrões dentro do software de simulação de processos químicos DWSim. Para este processo, tem-se a presença de um reator PFR que visa a transformação química do dióxido de carbono. O presente artigo visa a análise da viabilidade deste processo dadas outras condições presentes no artigo de Perez-Fortes, onde são alterados, uma por cada vez, o comprimento, o volume, a temperatura de saída, a quantidade de catalisador e as propriedades da corrente de entrada do reator. Após as alterações, é analisado o impacto de cada uma nas correntes de saída do reator, sendo levados em consideração o tempo de residência, a conversão, o balanço energético do processo e se o modelo do DWSim é capaz de trabalhar nas condições do artigo de Perez-Fortes. O software foi capaz de modelar quatro das cinco alterações propostas, sendo elas as mudanças no comprimento, no volume, na temperatura de saída e na quantidade de catalisador do reator, sendo possível analisar o impacto gerado por elas. Apenas não foi possível simular por completo a mudança na vazão mássica da corrente de entrada, necessitando de um estudo nas dimensões dos equipamentos utilizados, a fim de redimensiona-los às novas condições do processo.

**Palavras-chave:** DWSim, metanol, hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Evolução da capacidade instalada por tempo e por região do metanol. ....                                      | 13 |
| Figura 2: Consumo do metanol no meio industrial. ....                                                                   | 14 |
| Figura 3: Processos de transformação do CO <sub>2</sub> em metanol. ....                                                | 15 |
| Figura 4: Modelo da planta de Niederaussem. ....                                                                        | 17 |
| Figura 5: Representação de um reator PFR. ....                                                                          | 18 |
| Figura 6: Diagrama em blocos do processo simplificado. ....                                                             | 20 |
| Figura 7 - Tratamento inicial do CO <sub>2</sub> no processo. ....                                                      | 21 |
| Figura 8: Continuação do tratamento inicial do CO <sub>2</sub> no processo. ....                                        | 21 |
| Figura 9: Início do tratamento da corrente de H <sub>2</sub> para mistura com o CO <sub>2</sub> . ....                  | 22 |
| Figura 10: Mistura entre as correntes iniciais de H <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> , formando a corrente MSTR-033. .... | 23 |
| Figura 11: Disposição das correntes durante o processo de reação. ....                                                  | 24 |
| Figura 12: Resfriamento da corrente outlet_PFR, que transforma-se em MSTR-042. ....                                     | 26 |
| Figura 13 - Primeira etapa de separação gás-líquido dentro do processo. ....                                            | 26 |
| Figura 14 - Segunda etapa de separação gás-líquido dentro do processo. ....                                             | 27 |
| Figura 15 - Etapa de reciclo dentro do processo. ....                                                                   | 28 |
| Figura 16 - Etapa de destilação dentro do processo a fim de obter-se o metanol puro em sua fase líquida. ..             | 29 |
| Figura 17: Esquema do processo no artigo de Perez. ....                                                                 | 30 |
| Figura 18: Tela do DWSim onde é possível ajustar as condições do reator. ....                                           | 33 |
| Figura 19: Obtenção da propriedade de tempo de residência pelo DWSim. ....                                              | 36 |
| Figura 20: Perfil da reação na condição padrão do DWSim. ....                                                           | 38 |
| Figura 21: Perfil da reação para o caso 01. ....                                                                        | 41 |
| Figura 22: Perfil da reação para o caso 02. ....                                                                        | 43 |
| Figura 23: Perfil da reação para o caso 03. ....                                                                        | 45 |
| Figura 24: Perfil da reação para o caso 04. ....                                                                        | 46 |
| Figura 25: Captura de tela do DWSim com as alterações na corrente de entrada. ....                                      | 48 |
| Figura 26: Perfil da reação para o caso 05. ....                                                                        | 49 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1: Propriedades do CO <sub>2</sub> a 1 atm.....                                               | 12 |
| Tabela 2: Propriedades do Metanol.....                                                               | 13 |
| Tabela 3: Relação para os ks da equação de modelagem da reação do metanol.....                       | 16 |
| Tabela 4: Quantidade e consumo energético dos equipamentos no processo do DWSim.....                 | 20 |
| Tabela 5 - Propriedades das correntes de Entrada e MSTR-031.....                                     | 22 |
| Tabela 6: Propriedades das correntes de Hidrogênio e MSTR-006.....                                   | 23 |
| Tabela 7: Propriedades da corrente MSTR-033.....                                                     | 23 |
| Tabela 8 - Propriedades da corrente MSTR-044.....                                                    | 24 |
| Tabela 9: Propriedades da corrente MSTR-040.....                                                     | 24 |
| Tabela 10: Propriedades do reator PFR.....                                                           | 25 |
| Tabela 11 - Propriedades da corrente Outlet_PFR.....                                                 | 25 |
| Tabela 12 - Propriedades das correntes MSTR-046 e MSTR-053.....                                      | 26 |
| Tabela 13 - Propriedades das correntes MSTR-062 e MSTR-064.....                                      | 28 |
| Tabela 14: Fração de vapor das correntes de entrada e saída dos separadores.....                     | 28 |
| Tabela 15 - Propriedades das correntes MSTR-067 e MSTR-070.....                                      | 29 |
| Tabela 16 - Propriedades das correntes Methanol Product e MSTR-080.....                              | 30 |
| Tabela 17: Quantidade de equipamentos no artigo de Perez-Fortes.....                                 | 31 |
| Tabela 18: Propriedades do reator com a primeira alteração.....                                      | 34 |
| Tabela 19: Propriedades do reator com a segunda alteração.....                                       | 34 |
| Tabela 20: Propriedades do reator com a terceira alteração.....                                      | 34 |
| Tabela 21: Propriedades do reator com a quarta alteração.....                                        | 35 |
| Tabela 22: Compilado das propriedades com as alterações realizadas.....                              | 35 |
| Tabela 23: Comparação entre as correntes de entrada no Padrão DWSim e no artigo de Perez-Fortes..... | 35 |
| Tabela 24: Comparação entre as correntes de entrada dos reatores.....                                | 37 |
| Tabela 25: Análise das correntes de entrada e saída na simulação padrão do DWSim.....                | 37 |
| Tabela 26: Conversão de cada um dos reagentes no padrão DWSim.....                                   | 38 |
| Tabela 27: Propriedades do processo na condição padrão do DWSim.....                                 | 39 |
| Tabela 28: Propriedades das correntes no caso Perez-Fortes.....                                      | 39 |
| Tabela 29: Comparação entre a quantidade de equipamentos entre o padrão DWSim e Perez-Fortes.....    | 39 |
| Tabela 30: Comparação entre as conversões entre o padrão DWSim e Perez-Fortes.....                   | 40 |
| Tabela 31: Propriedades das correntes para o Caso 01.....                                            | 41 |
| Tabela 32: Conversões obtidas para o caso 01.....                                                    | 41 |
| Tabela 33: Propriedades do processo para o caso 01.....                                              | 42 |
| Tabela 34: Pressure Drop para o caso padrão do DWSim e para o Caso 01.....                           | 42 |
| Tabela 35: Propriedades das correntes para o Caso 02.....                                            | 43 |
| Tabela 36: Conversões obtidas para o caso 02.....                                                    | 43 |
| Tabela 37: Propriedades do processo para o caso 02.: .....                                           | 44 |
| Tabela 38: Propriedades das correntes para o Caso 03.....                                            | 44 |
| Tabela 39: Conversões obtidas para o caso 03.....                                                    | 45 |
| Tabela 40: Propriedades do processo para o caso 03.....                                              | 45 |
| Tabela 41: Propriedades das correntes para o Caso 04.....                                            | 46 |
| Tabela 42: Conversões obtidas para o caso 04.....                                                    | 47 |
| Tabela 43: Propriedades do processo para o caso 04.....                                              | 47 |
| Tabela 44: Comparação das conversões entre os casos 03 e 04.....                                     | 47 |
| Tabela 45: Propriedades das correntes para o caso 05.....                                            | 49 |
| Tabela 46: conversões obtidas para o Caso 05.....                                                    | 49 |
| Tabela 47: Propriedades do Processo para o Caso 05.....                                              | 50 |
| Tabela 48: Comparação dos casos como um todo.....                                                    | 50 |

## NOMENCLATURAS

H<sub>2</sub> – Gás Hidrogênio

CO – Monóxido de Carbono

CO<sub>2</sub> – Dióxido de Carbono

CH<sub>3</sub>OH – Metanol

H<sub>2</sub>O – Água

S – Enxofre

N – Nitrogênio

ΔH° - Entalpia (kJ/mol)

V – Volume (m<sup>3</sup>)

P – Pressão (bar)

C<sub>A</sub> – Concentração do componente A (mol/m<sup>3</sup>)

F<sub>A</sub> – Fluxo Molar do componente A (mol/h)

r<sub>A</sub> – Taxa de Reação do componente A (mol/m<sup>3</sup>.h)

x<sub>A</sub> – Conversão do componente A

KPI – Key Performance Indicator (Indicador Chave de Desempenho)

PFR – Pluged Flow Reactor

NRTL - Non-random two-liquid model

t – Tonelada

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                            |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1.       | INTRODUÇÃO .....                                                                                                           | 9  |
| 2.       | OBJETIVOS .....                                                                                                            | 10 |
| 2.1.     | OBJETIVO GERAL.....                                                                                                        | 10 |
| 2.2.     | OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....                                                                                                | 10 |
| 3.       | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....                                                                                                | 11 |
| 3.1.     | DWSIM .....                                                                                                                | 11 |
| 3.2.     | DIÓXIDO DE CARBONO .....                                                                                                   | 12 |
| 3.3.     | METANOL .....                                                                                                              | 13 |
| 3.4.     | A SÍNTESE DO METANOL PELA HIDROGENAÇÃO DO CO <sub>2</sub> .....                                                            | 14 |
| 3.4.1.   | Modelagem da Reação .....                                                                                                  | 16 |
| 3.5.     | O PROCESSO INDUSTRIAL .....                                                                                                | 17 |
| 3.6.     | REATOR PFR.....                                                                                                            | 18 |
| 4.       | CASO DE ESTUDO.....                                                                                                        | 20 |
| 4.1.     | O Processo Dentro do DWSim.....                                                                                            | 20 |
| 4.1.1.   | Primeira Etapa – Tratamento do CO <sub>2</sub> .....                                                                       | 20 |
| 4.1.2.   | Segunda Etapa – Tratamento da Corrente de H <sub>2</sub> para Junção com a Corrente de CO <sub>2</sub> no Reator PFR ..... | 22 |
| 4.1.3.   | Terceira Etapa – Junção das Correntes e Reação no Reator PFR .....                                                         | 23 |
| 4.1.4.   | Quarta Etapa – Separação Gás-Líquido e Reciclo .....                                                                       | 25 |
| 4.1.4.1. | Separação Gás-Líquido 1.....                                                                                               | 25 |
| 4.1.4.2. | Separação Gás-Líquido 2.....                                                                                               | 27 |
| 4.1.4.3. | Reciclo da corrente de saída do reator .....                                                                               | 28 |
| 4.1.5.   | Quinta Etapa – Obtenção do Metanol a partir de colunas de destilação .....                                                 | 29 |
| 4.2.     | CASO PÉREZ-FORTES .....                                                                                                    | 30 |
| 4.2.1.   | O Processo.....                                                                                                            | 30 |
| 4.2.2.   | Condições do Reator de Perez-Fortes .....                                                                                  | 31 |
| 5.       | MATERIAIS E MÉTODOS.....                                                                                                   | 33 |
| 5.1.     | ALTERAÇÕES .....                                                                                                           | 33 |
| 5.1.1.   | Primeira Alteração – Comprimento do Reator.....                                                                            | 33 |
| 5.1.2.   | Segunda Alteração – Volume do Reator .....                                                                                 | 34 |
| 5.1.3.   | Terceira Alteração – Temperatura de Saída do Reator .....                                                                  | 34 |
| 5.1.4.   | Quarta Alteração – Quantidade de Catalisador .....                                                                         | 35 |
| 5.1.5.   | Quinta Alteração – Mudança nas Correntes de Entrada .....                                                                  | 35 |
| 5.1.6.   | KPIs para Análise das Alterações .....                                                                                     | 36 |
| 6.       | RESULTADOS E DISCUSSÕES .....                                                                                              | 37 |
| 6.1.     | ANÁLISE COMPARATIVA DAS CORRENTES DE ENTRADA DO REATOR .....                                                               | 37 |

|        |                                                                  |    |
|--------|------------------------------------------------------------------|----|
| 6.2.   | SIMULAÇÃO PADRÃO DO DWSIM DO REATOR.....                         | 37 |
| 6.3.   | CASO PEREZ-FORTES .....                                          | 39 |
| 6.4.   | ALTERAÇÕES NAS CONDIÇÕES DO REATOR NO PROCESSO PADRÃO DWSIM..... | 40 |
| 6.4.1. | Caso 01 – Comprimento do Reator .....                            | 41 |
| 6.4.2. | Caso 02 – Volume do Reator .....                                 | 42 |
| 6.4.3. | Caso 03 – Temperatura de Saída.....                              | 44 |
| 6.4.4. | Caso 04 – Quantidade de Catalisador .....                        | 46 |
| 6.4.5. | Caso 05 – Mudança nas correntes de entrada .....                 | 48 |
| 6.4.6. | Análise dos Casos como um Todo .....                             | 50 |
| 7.     | CONCLUSÕES .....                                                 | 53 |

## 1. INTRODUÇÃO

No contexto global atual, onde o nível de gases de efeito estufa tem atingido recordes a cada ano, gerando efeitos como o aumento de temperatura, surge cada vez mais a necessidade de estratégias para a reutilização desses gases (ONU, 2024). Visto que dentro da indústria química, tem-se processos que, além de ter alta demanda energética, também são potenciais emissores de gases de efeito estufa, surge-se como uma alternativa ao desperdício do  $\text{CO}_2$ , o processo de hidrogenação deste gás, resultando na formação do Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ).

Este álcool pode ser utilizado como fonte energética de forma pura ou também misturado com a gasolina, gerando um reaproveitamento energético do  $\text{CO}_2$  utilizado para a sua produção. (Pereira, 2001). No processo de hidrogenação, tem-se, resumidamente, o dióxido de carbono e o hidrogênio em uma reação dentro de um reator PFR, no qual ocorre uma conversão parcial para o metanol, dependendo das condições nas quais a reação se encontra.

Como software utilizado, foi escolhido o DWSim, um software gratuito de simulação utilizado em disciplinas na sala de aula dentro do curso de Engenharia Química. Por este software, que é amplamente usado para a avaliação do design e síntese de plantas industriais tendo como foco os processos químicos, é possível simular o processo de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  para a produção do metanol, assim como alterar as suas variáveis para estudos de casos.

O presente trabalho irá realizar uma comparação, dentro desse processo, entre as variáveis de entrada e saída do reator PFR para diferentes configurações e operações, baseando-se em modelos da literatura e na biblioteca da base de dados do software DWSim.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Realizar a comparação dos resultados em um Reator PFR obtidos a partir do software DWSIM com a literatura e avaliar as diferenças, tendo como foco a viabilidade e a conversão do processo.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Verificar se o fluxograma do DWSim é consistente com a literatura e, também, se as dimensões são compatíveis com as reais. Realizar alterações de acordo com outra referência na literatura (Perez-Fortes, 2016), analisando a consistência das mudanças no simulador e as diferenças obtidas.

Por fim, avaliar os KPIs, que são os indicadores-chave de desempenho do processo, envolvendo fatores como a conversão dos compostos e o consumo energético da planta. Após isto, é feita a análise dos resultados obtidos de acordo com as alterações realizadas. Sendo possível, também, verificar se a ferramenta de simulação de processos é adequada a esta finalidade.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção tem por objetivo uma contextualização teórica do processo de síntese do metanol a partir da hidrogenação do  $\text{CO}_2$ . Somando-se a isso, tem-se uma explicação detalhada do funcionamento de um reator PFR, que é o principal objeto de estudo do presente artigo, o embasamento teórico da reação de hidrogenação do gás carbônico para a produção do metanol, assim como uma fundamentação teórica do software DWSim.

#### 3.1. DWSIM

O DWSIM é um software de código aberto, disponível para Windows, Linux e Android, que tem como objetivo a simulação de processos químicos, possuindo vasta aplicabilidade, seja em meio industrial ou em meio acadêmico. (DWSim, 2023)

A leitura do processo é dada via fluxograma e figuras, por onde é possível implementar e prever as propriedades físicas das correntes de entrada e saída e, também, as especificações dos equipamentos utilizados na simulação.

Ele possui uma vasta quantidade de equipamentos utilizados na indústria química, como, por exemplo, reatores, compressores e trocadores de calor. Além disso, possui diversos pacotes de propriedades termodinâmicas, como Peng-Robinson e NRTL, possibilitando-se assim a realização de balanços de massa e energia em plantas industriais, prevendo propriedades como composição, fase e condições de operação das correntes que compõem o processo.

Por fim didáticos, este software possui projetos amostrais para estudo de casos, como é o caso do utilizado no presente artigo. Estes casos visam não apenas a simulação de projetos reais, mas também uma maior imersão do usuário com o programa, visto que ele já tem por padrão processos já conhecidos.

Outra vantagem de softwares de simulação como o DWSim é poder ter uma previsão do processo a partir do *input* de suas condições, de forma que não necessita de custos de montagem e manuseio do equipamento, podendo servir tanto para fins de estudos quanto para aplicações industriais.

Tem-se exemplos de utilização do DWSim a fim de prever o comportamento de modelos de plantas. Esse software, juntamente a outros softwares de simulação, é capaz de proporcionar uma boa previsão das condições de operação de plantas, assim como a modelagem de equipamentos e reações, servindo, também, como uma ferramenta de otimização.

Para o caso de otimização, tem-se um exemplo no artigo de da Cruz et al (2021), onde ele visa a otimização do processo de produção de biodiesel a partir do óleo de palma e do óleo de soja. É desenvolvida a modelagem do processo a partir do fluxograma do DWSim e simuladas com as condições definidas por ele. Em seguida, é obtido o rendimento para cada um dos óleos, possibilitando uma gama de análises usada por ele no artigo (da Cruz et al, 2021).

Para a simulação de processos e equipamentos, tem-se o artigo de Silva et al (2019), no qual são simuladas, junto ao Excel, condições para o dimensionamento de trocadores de calor do tipo casca e tubo. Este trabalho teve, por fins didáticos, como objetivo demonstrar a eficácia deste software de simulação para este caso em específico, onde foram inseridas as condições calculadas no DWSim para obter-se a área de troca térmica para o trocador de calor (Silva et al, 2019).

3.2. DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás inodoro e incolor, presente na atmosfera através da decomposição da matéria orgânica. (Dias-Filho, 2006). É o principal causador do agravamento do efeito estufa, absorvendo o espectro infravermelho proveniente da radiação solar, sendo um dos principais contribuintes do aquecimento global (Ferreira et al, 2013). Dado este potencial, tem-se estudado cada vez mais processos a fim de reaproveitar o CO<sub>2</sub>, seja por meio de armazenamento ou pela reutilização deste gás dentro de outros processos. O processo do presente artigo é uma das formas de reaproveitamento do gás carbônico, visto que ele visa a transformação deste gás no metanol.

Tem-se para as principais propriedades do CO<sub>2</sub> na Tabela 1:

| Tabela 1: Propriedades do CO <sub>2</sub> a 1 atm |         |         |
|---------------------------------------------------|---------|---------|
| Propriedade                                       | Valor   | Unidade |
| Ponto de Ebulição                                 | -273,15 | °C      |
| Temperatura de Fusão<br>(23°C)                    | -56,57  | °C      |
| Peso Molecular                                    | 44,01   | kg/kmol |
| Entalpia de formação                              | -393    | kJ/mol  |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Um dos maiores desafios atuais para o gás carbônico é a sua utilização como matéria-prima para a obtenção de outros produtos. Sua captura e armazenamento podem se tornar viáveis economicamente e gerar menos impactos ambientais do que a emissão direta, podendo até mesmo gerar-se combustíveis não-fósseis a partir deste gás, como o caso do metanol (Van Dal, 2013). Tem sido cada vez mais desenvolvidas tecnologias a fim de melhorar métodos de armazenagem do gás

carbônico, assim como sua captura e separação, utilizando-se de materiais porosos, membranas e materiais à base de amida (Lee et al, 2023).

### 3.3. METANOL

O metanol, dado pela fórmula  $\text{CH}_3\text{OH}$ , é um líquido incolor com massa molar igual a 32,04 g/mol. É uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química, sendo utilizado principalmente na produção de formaldeído e de aditivos para a gasolina. (Pereira et.al, 1998).

Para suas principais propriedades, tem-se, conforme Tabela 2:

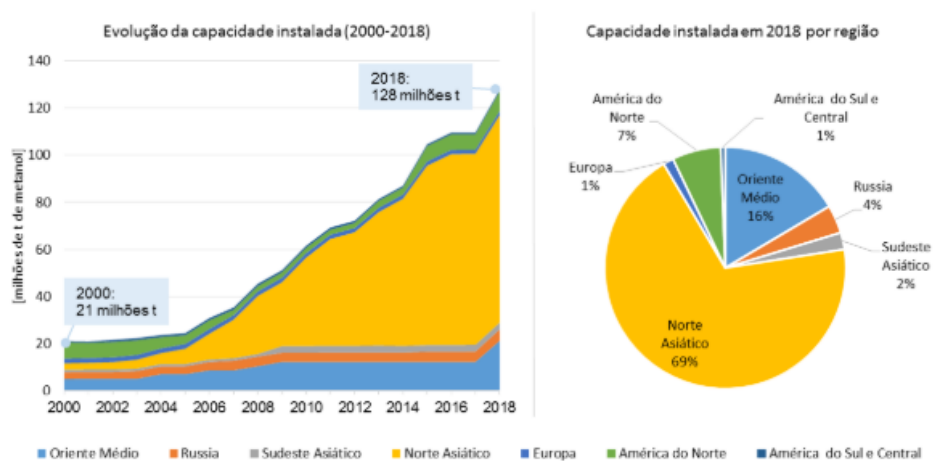
Tabela 2: Propriedades do Metanol

| Propriedade              | Valor  | Unidade           |
|--------------------------|--------|-------------------|
| Ponto de Congelamento    | -97,68 | °C                |
| Ponto de Ebulição        | 64,70  | °C                |
| Calor de Fusão           | 103    | J/g               |
| Calor específico a 25 °C | 2,533  | J/g.K             |
| Densidade a 25 °C        | 0,787  | g/cm <sup>3</sup> |
| Viscosidade a 25 °C      | 0,541  | cP                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Em 2018, a produção de metanol por ano foi de aproximadamente 80 milhões de tonelada, tendo-se uma capacidade instalada total de 128 milhões de toneladas, sendo a China a principal armazenadora deste gás. A figura 1 mostra a evolução da capacidade instalada ao longo do tempo e por região. (EPE, 2018)

Figura 1: Evolução da capacidade instalado por tempo e por região do metanol.



Fonte: Empresa de Pesquisa Energética (2018).

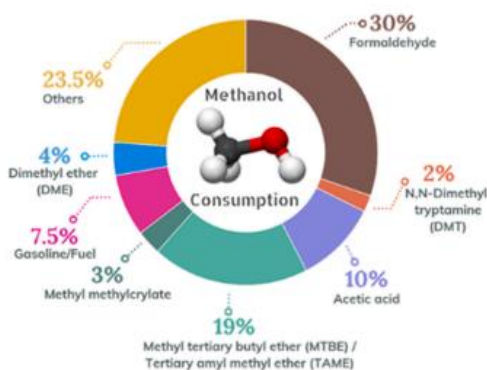
Para o cenário brasileiro, não há produção de metanol desde 2016, sendo os principais países dos quais o Brasil importa: Trinidad e Tobago, Chile e Venezuela, atingindo em 2019 a marca de 1,5 milhões de m<sup>3</sup> importados. Este gás é comercializado principalmente visando o setor químico e as indústrias produtoras de biodiesel. Para o biodiesel, tem-se um aumento expressivo na demanda de metanol, tendo-se em 2008, 19% da demanda destinada e em 2018, 35%. (EPE, 2018).

O metanol tem sido produzido cataliticamente desde 1920 quando a BASF utilizou principalmente de um catalisador que misturava CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- e ZnO. Depois, utilizou de um catalisador a base de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que permitiu operações a valores menores de temperatura e pressão, sendo a primeira planta com essa tecnologia operada em 1966. A base deste catalisador é utilizada até hoje, com a diferença de novas tecnologias, como aditivos. (Bowker, 2019).

Dadas as suas aplicações práticas, destaca-se o processo “Methanol to Gasoline (MTG)”, no qual é possível converter o metanol em hidrocarbonetos aromáticos, utilizando-se de catalisadores ácidos sólidos, podendo-se chegar aos alcanos presentes na gasolina. Visto que é possível obter o metanol do CO<sub>2</sub> e do H<sub>2</sub>, presentes de forma abundante em reservas de gases e materiais com biomassa, este processo torna-se uma alternativa para a produção de combustível limpo à base de hidrogênio (Galadima et. al, 2015).

O consumo do metanol em indústrias pode ser visto conforme Figura 2:

Figura 2: Consumo do metanol no meio industrial.



Fonte: Azhari et al, 2012

Nota-se que uma pequena parte que é convertida em combustíveis apenas, enquanto a produção de formaldeído tem a maior utilização, o que implica que o metanol ainda não é visto como uma fonte energética e mais como uma matéria-prima para outros produtos.

### 3.4. A SÍNTESE DO METANOL PELA HIDROGENAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

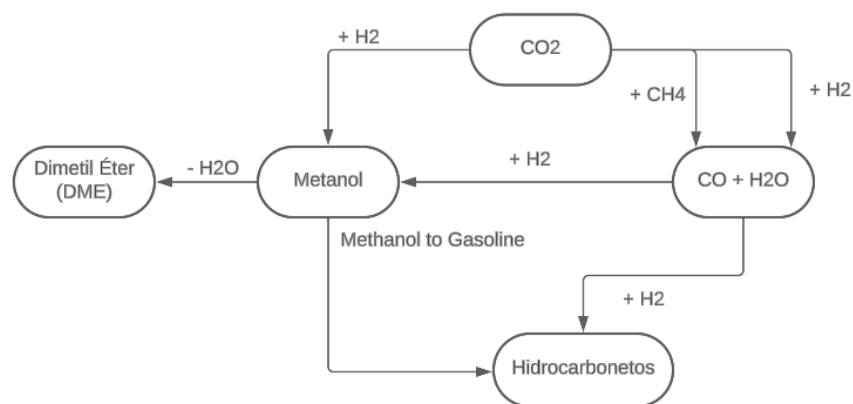
O metanol pode ser produzido a partir do CO<sub>2</sub> de duas maneiras diferentes. A primeira consiste na hidrogenação do CO<sub>2</sub> gerando o metanol, o que é o caso do presente artigo. Já segunda maneira

consiste na conversão do dióxido de carbono para o monóxido de carbono e então ocorre o processo de hidrogenação (Van-Dal, 2013).

Analisando-se do ponto de vista termodinâmico, o gás carbônico é mais estável que o monóxido de carbono. A entalpia de formação do gás carbônico é igual a  $-393 \text{ kJ/mol}$ , enquanto a do monóxido é igual a  $-110 \text{ kJ/mol}$ . A ligação dupla entre o carbono e o oxigênio também é uma ligação com muita energia ( $750 \text{ kJ/mol}$ ), o que implica também em uma alta demanda energética para a reação, assim como a utilização de catalisadores (Azhari et al, 2022).

De forma resumida, estes dois processos podem ser vistos na Figura 03, na qual o  $\text{CO}_2$  tem por fim a transformação no metanol. Nota-se que o processo utilizado no presente artigo consiste no caminho mais curto para a obtenção do metanol, com a hidrogenação do dióxido de carbono.

Figura 3: Processos de transformação do  $\text{CO}_2$  em metanol.



Fonte: Adaptado de Van-Dal (2013).

A síntese do metanol pela hidrogenação do dióxido de carbono é pautada por três reações principais, que ocorrem sobre um catalisador de  $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ , geralmente em temperaturas na faixa de 200 a 270 °C e pressão de 50 a 100 bar (HAMIDREZA et. al, 2019).



O maior desafio para essa reação é a alta temperatura na qual ela ocorre, para isso são utilizados catalisadores, a fim de facilitar a formação do metanol, sendo, atualmente, os catalisadores contendo Cobre os mais utilizados (HAMIDREZA et. al, 2019).

Este processo também tem por vantagem a redução do consumo de combustíveis fósseis e a reciclagem do dióxido de carbono, o que gera interesses tanto na parte do meio-ambiente quanto na econômica (Van-Dal, 2013).

### 3.4.1. Modelagem da Reação

Para a modelagem da reação, tanto pelo DWSim quanto por Van Dal (2013), é utilizado o seguinte conjunto de equações:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} \left( 1 - \frac{1}{K_{eq1}} \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \right)}{\left( 1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0,5} + k_4 P_{H_2O} \right)^3} \left[ \frac{mol}{kg_{cat}s} \right] \quad (04)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k_5 P_{CO_2} \left( 1 - K_{eq2} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \right)}{\left( 1 + k_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_3 P_{H_2}^{0,5} + k_4 P_{H_2O} \right)} \left[ \frac{mol}{kg_{cat}s} \right] \quad (05)$$

As constantes cinéticas são expressas como função da temperatura pela correlação geral de Arrhenius, conforme Eq. 06:

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{B_i}{RT}\right) \quad (06)$$

Onde tem-se para os valores dos parâmetros para determinação dos k, de acordo van Dal (2013), apresentados na Tabela 3:

Tabela 3: Relação para os ks da equação de modelagem da reação do metanol.

|                      |                |                        |
|----------------------|----------------|------------------------|
| <b>k<sub>1</sub></b> | A <sub>1</sub> | 1,07                   |
|                      | B <sub>1</sub> | 40.000                 |
| <b>k<sub>2</sub></b> | A <sub>1</sub> | 3453,88                |
|                      | B <sub>1</sub> | -                      |
| <b>k<sub>3</sub></b> | A <sub>1</sub> | 0,499                  |
|                      | B <sub>1</sub> | 17,197                 |
| <b>k<sub>4</sub></b> | A <sub>1</sub> | 6,62.10 <sup>-11</sup> |
|                      | B <sub>1</sub> | 124.119                |
| <b>k<sub>5</sub></b> | A <sub>1</sub> | 1,22.10 <sup>10</sup>  |
|                      | B <sub>1</sub> | -98.084                |

Fonte: Adaptado de Van-Dal (2013).

Para as constantes de equilíbrio tem-se as relações com as funções de temperatura:

$$K_{eq1} = 10^{\frac{3066}{T} - 10,592} \quad (07)$$

$$K_{eq2} = 10^{-\frac{2073}{T} + 2,029} \quad (08)$$

Para as variáveis da equação, tem-se a temperatura e a pressão dos compostos, que alteram a taxa de conversão à medida em que são modificados.

### 3.5. O PROCESSO INDUSTRIAL

O processo de hidrogenação do CO<sub>2</sub> pela síntese do metanol visa a obtenção deste álcool a partir do dióxido de carbono e do gás hidrogênio.

Para isso, são realizadas etapas envolvendo o tratamento da corrente inicial do CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>, a fim de deixá-las nas melhores condições para a reação no reator PFR. Após a reação, a corrente passa por um separador de fases, em seguida ocorre a destilação, na qual obtém-se o metanol em seu nível mais alto de pureza dentro do processo. (DWSIM, 2024).

Um exemplo de planta real que utiliza deste processo é a planta de Niederaussem, capaz de produzir 500 toneladas por ano de metanol. Como já é uma planta que visa a produção de energia, os próprios gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> já são gerados dentro dela. O CO<sub>2</sub> passa por um tratamento para remover-se as impurezas da corrente, como compostos contendo nitrogênio e enxofre. Há o tratamento nos gases, adequando-se à pressão do reator. O metanol é obtido após a separação dos componentes, enquanto a corrente com os reagentes não utilizados é reciclada no reator (Bowker, 2019). Na Figura 4, é possível ver um exemplo de uma planta que realiza a produção do metanol a partir destes dois gases.

Figura 4: Modelo da planta de Niederaussem.



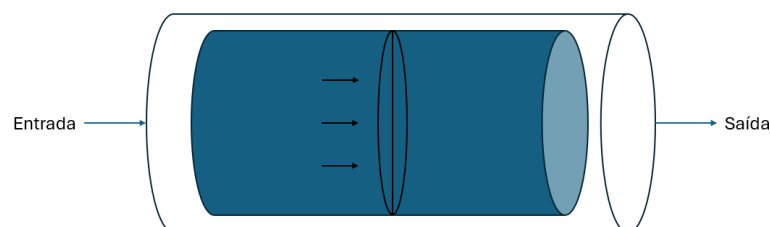
Fonte: Adaptado de Bowker (2019).

Estima-se que uma planta que utiliza do gás natural como um reagente consome aproximadamente entre 29 e 33 GJ de gás natural por tonelada métrica de metanol produzido (Vandal, 2013).

### 3.6. REATOR PFR

O reator PFR (Plug-Flow Reactor), também conhecido como reator de fluxo de pistão tem por sua principal característica a operação com fluidos gasosos, tendo sua conversão facilitada em altas temperaturas (Deluca et al, 2017). Neste tipo de reator, o fluido que vai reagir se move através da tubulação como um pistão paralelo ao eixo do tubo, sendo consumido à medida em que avança por seu comprimento, conforme Figura 05:

Figura 5: Representação de um reator PFR.



Fonte: Adaptado de Panaro et al, 2022.

No DWSim e na simulação de Perez-Fortes, utiliza-se de um reator PFR ideal como exemplo. Para um PFR real, há gradientes de temperatura, concentração, velocidade, entre outros parâmetros, visto que há curvas, válvulas e calor de reação. Como é trabalhado um reator ideal no DWSim, não

há gradientes de concentração, temperatura e velocidade da reação, de forma que a equação de sua conversão é dada por:

$$\frac{-dF_A}{dV} = -r_A, \quad (09)$$

A taxa  $r_A$  é modelada conforme a equação cinética da reação, presente nas Equações 04, 05 e 06.

De forma que, tendo-se  $F_A$  em termos da vazão molar de entrada  $F_{A0}$  e da conversão  $X$ :

$$F_A = F_{A0} - F_{A0}X, \quad (10)$$

Que diferenciando:

$$dF_A = -F_{A0}dX, \quad (11)$$

E substituindo a Eq. 11 na Eq. 09:

$$\frac{F_{A0}dX}{dV} = -r_A. \quad (12)$$

Após a obtenção dos valores de  $F_A$  e das concentrações de entrada e saída do reator, é possível relacioná-las com a conversão dos reagentes, conforme as Equações 13 e 14:

$$x_A = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right), \quad (13)$$

Que é dada também por

$$x_A = \left(\frac{C_A - C_{A0}}{C_{A0}}\right). \quad (14)$$

Tendo-se as informações dos compostos, do processo, assim como a modelagem das equações, é possível definir-se as condições teóricas para o estudo presente no artigo.

4. CASO DE ESTUDO

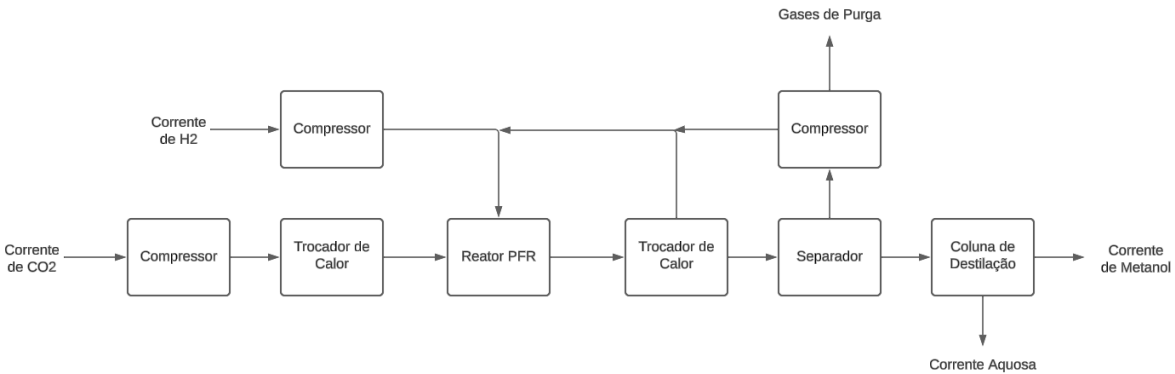
4.1. O Processo Dentro do DWSim

No software DWSim, há diversos processos já pré-definidos, sendo este da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, um deles.

Para a configuração atual do processo, tem-se um fluxo de massa inicial de 300 kg/h do CO<sub>2</sub>, para um produto de 142 kg/h de metanol.

O diagrama em blocos na Figura 06 representa o processo completo simplificado, onde tem-se as correntes de entrada de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e o metanol como produto final.

Figura 6: Diagrama em blocos do processo simplificado.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Analisando-se o processo como um todo, tem-se os seguintes equipamentos, junto com o fluxo de energia somado para cada um, conforme Tabela 4:

Tabela 4: Quantidade e consumo energético dos equipamentos no processo do DWSim.

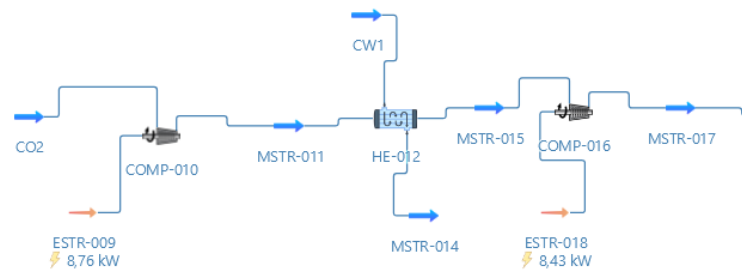
| Equipamento         | Quantidade | Consumo Energético (kW) |
|---------------------|------------|-------------------------|
| Compressor          | 6          | 163                     |
| Trocador de Calor   | 5          | Considerado como ideal  |
| Reator PFR          | 1          | -96,28                  |
| Bomba               | 1          | 0,01                    |
| Torre de Destilação | 2          | 238,07                  |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

4.1.1. Primeira Etapa – Tratamento do CO<sub>2</sub>

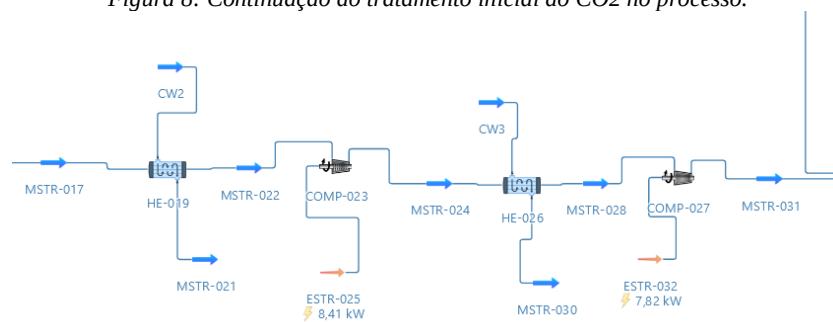
Para a primeira etapa do processo, tem-se compressores e trocadores de calor ligados em série a fim de tratar-se o dióxido de carbono para que ele chegue nas condições de reação no PFR. Inicialmente (corrente CO<sub>2</sub>), temos uma corrente em 41,6 °C e 1,01 bar. Após o tratamento (MSTR-031), ela chega a 152,4 °C e 78 bar, conforme visualizado nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 - Tratamento inicial do CO<sub>2</sub> no processo.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Figura 8: Continuação do tratamento inicial do CO<sub>2</sub> no processo.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

No apêndice presente neste artigo, é possível ver o símbolo referente a cada um dos equipamentos.

Para o software DWSIM, tem-se dois tipos de corrente que serão utilizadas no processo. As correntes em azul representam o fluxo mássico da corrente física, que passa pelos equipamentos até o destino final. Estes são resultados dos balanços de massa e relações termodinâmicas para misturas multicomponentes, de acordo com o equilíbrio de fases. As correntes com a seta laranja representam o fluxo energético, ou seja, aplicando-se o Comp-010 da figura 5 como modelo, tem-se uma demanda energética de 8,76 kW. Já estas são resultantes do balanço de energia de cada equipamento.

Para os trocadores de calor utilizados no fluxograma, há diversas opções para solucionar o cálculo de troca térmica entre as correntes que entram e saem do equipamento. De todas as variáveis envolvidas nos cálculos, o usuário pode optar por selecionar quais possuem valores conhecidos e são definidas e quais serão resolvidas pelo software. Dependendo das informações ou objetivos da simulação, diferentes combinações podem ser inseridas. Neste fluxograma, o cálculo dos trocadores ocorre pela definição de um Coeficiente Global de Transferência de Calor ( $U$ ) igual a  $1000 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$  e para uma área de troca de calor igual a  $1 \text{ m}^2$ , utilizando-se de água como fluido de utilidade. Desta maneira as correntes de saída são calculadas como resultado destes critérios fixados.

Para as propriedades em porcentagem (%), é considerada a fração molar da corrente como base. Tem-se como diferenças entre a corrente inicial de CO<sub>2</sub> e a corrente MSTR-031 na Tabela 05.

Tabela 5 - Propriedades das correntes de Entrada e MSTR-031.

| Propriedades      | Corrente CO <sub>2</sub> | Corrente MSTR-031 | Unidade           |
|-------------------|--------------------------|-------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 80,0                     | 80,0              | %                 |
| %CO               | 4,0                      | 4,0               | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 5,0                      | 5,0               | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 0,1                      | 0,1               | %                 |
| %Metanol          | 0,0                      | 0,0               | %                 |
| Temperatura       | 41,6                     | 152,4             | °C                |
| Pressão           | 1,0                      | 78                | bar abs           |
| Fluxo Volumétrico | 183,2                    | 3,0               | m <sup>3</sup> /h |

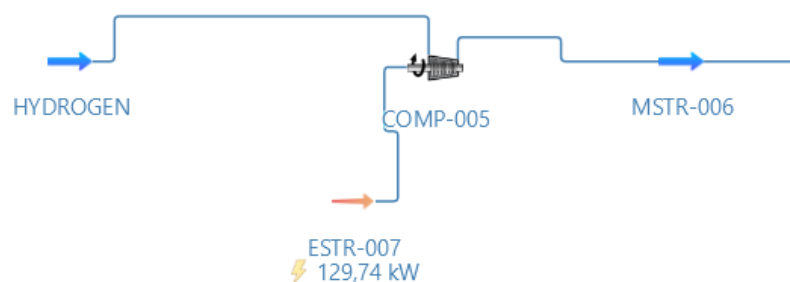
Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que os compressores e trocadores de calor têm um papel importante. Enquanto os compressores aumentam a energia do fluido, gerando aumento na pressão e na temperatura, os trocadores têm por função o esfriamento do fluido. Ocorre também a diminuição do fluxo volumétrico do fluido, que passa a ocupar um espaço muito menor.

#### 4.1.2. Segunda Etapa – Tratamento da Corrente de H<sub>2</sub> para Junção com a Corrente de CO<sub>2</sub> no Reator PFR

Nesta etapa, tem-se o tratamento da corrente de hidrogênio da mesma forma que ocorreu com a corrente de CO<sub>2</sub>. A corrente de hidrogênio, inicialmente encontra-se em valores de temperatura e pressão bem abaixo dos valores da corrente de dióxido de carbono, com a qual ocorrerá a mistura. Este compressor é o de maior consumo energético do processo, visto que ele aumenta significativamente a pressão e a temperatura da corrente de hidrogênio, conforme a tabela 06.

Figura 9: Início do tratamento da corrente de H<sub>2</sub> para mistura com o CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Para a corrente inicial de hidrogênio e a corrente que sofre a compressão (MSTR-006), tem-se as propriedades:

Tabela 6: Propriedades das correntes de Hidrogênio e MSTR-006.

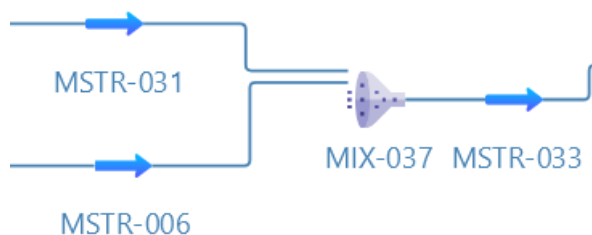
| Propriedade       | Corrente de Hidrogênio | Corrente MSTR-006 | Unidade           |
|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 3,2                    | 3,2               | %                 |
| %CO               | 3,2                    | 3,2               | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 89,0                   | 89,0              | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 3,7                    | 3,7               | %                 |
| %Metanol          | 0,0                    | 0,0               | %                 |
| Temperatura       | 25                     | 240               | °C                |
| Pressão           | 10,75                  | 78                | bar               |
| Fluxo Volumétrico | 131,1                  | 32,7              | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Dado o compressor, ocorre um aumento energético na corrente inicial de hidrogênio, resultando em um aumento de 215 °C na temperatura e de 67,25 bar na pressão, adequando às condições do processo, visto que, conforme a tabela 5, a corrente de CO<sub>2</sub> também possui altos valores de temperatura e pressão.

#### 4.1.3. Terceira Etapa – Junção das Correntes e Reação no Reator PFR

Após a compressão a corrente de MSTR-006 junta-se à MSTR-031, de CO<sub>2</sub>, formando a MSTR-033, com as propriedades na Tabela 7:

Figura 10: Mistura entre as correntes iniciais de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, formando a corrente MSTR-033.

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Tabela 7: Propriedades da corrente MSTR-033.

| Propriedade       | Corrente MSTR-033 | Unidade           |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 11,8              | %                 |
| %CO               | 79,6              | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 79,6              | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 3,4               | %%                |
| %Metanol          | 0,0               |                   |
| Temperatura       | 225               | °C                |
| Pressão           | 78                | bar               |
| Fluxo Volumétrico | 35,6              | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Antes da reação no PFR, há a adição da corrente MSTR-033, com a corrente de reciclo de saída do próprio PFR, que passa por um tratamento detalhado na terceira etapa, MSTR-044, com as seguintes especificações, conforme Tabela 08:

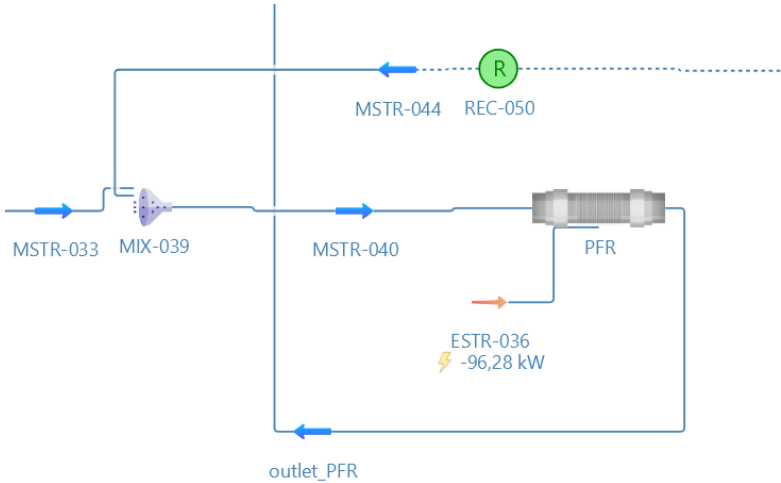
Tabela 8 - Propriedades da corrente MSTR-044.

| Propriedade       | Corrente MSTR-044 | Unidade           |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 8,4               | %                 |
| %CO               | 1,0               | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 84,7              | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 0,7               | %                 |
| % Metanol         | 2,3               | %                 |
| Temperatura       | 205,1             | °C                |
| Pressão           | 73,0              | bar               |
| Fluxo Volumétrico | 30,8              | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Após a junção é formada a corrente MSTR-040, que é a corrente de entrada do reator, com as propriedades na Tabela 09:

Figura 11: Disposição das correntes durante o processo de reação.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Tabela 9: Propriedades da corrente MSTR-040.

| Propriedades      | Corrente de Entrada do Reator (MSTR-040) | Unidade           |
|-------------------|------------------------------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,3                                     | %                 |
| %CO               | 2,3                                      | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 82,0                                     | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 2,1                                      | %                 |
| %Metanol          | 1,0                                      | %                 |
| Temperatura       | 216                                      | °C                |
| Pressão           | 73                                       | bar abs           |
| Fluxo Volumétrico | 68,7                                     | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Chegando-se ao reator PFR padrão com as condições de reação padrão para o DWSim, tem-se as seguintes especificações na Tabela 10:

Tabela 10: Propriedades do reator PFR.

| Propriedade               | Valor  | Unidade           |
|---------------------------|--------|-------------------|
| Volume do Reator          | 20     | m <sup>3</sup>    |
| Comprimento do Reator     | 0,0015 | m                 |
| Diâmetro                  | 100    | mm                |
| Quantidade de Catalisador | 1153,9 | kg/m <sup>3</sup> |
| Temperatura de Saída      | 237    | °C                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Para a corrente de saída do reator, Outlet\_PFR, conforme a Figura 11 tem-se as seguintes especificações, conforme Tabela 11:

Tabela 11 - Propriedades da corrente Outlet\_PFR.

| Propriedade       | Corrente Outlet_PFR | Unidade           |
|-------------------|---------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 7,6                 | %                 |
| %CO               | 0,9                 | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 76,4                | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 6,1                 | %                 |
| % Metanol         | 6,5                 | %                 |
| Temperatura       | 237,0               | °C                |
| Pressão           | 73,0                | bar               |
| Fluxo Volumétrico | 64,09               | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Para o cálculo das propriedades do reator, utilizou-se da opção Define Outlet Temperature no DWSim. Esta função permite definir qual será a temperatura na saída, com o simulador definindo a quantidade de energia que será fornecida ou retirada. Logo, o reator não se configura nem como um adiabático, nem como isotérmico.

Visto que a modelagem da equação do reator é dada pelas Equações 04, 05 e 06, tem-se a influência de fatores como a temperatura da reação e a pressão de cada um dos compostos da corrente.

**4.1.4. Quarta Etapa – Separação Gás-Líquido e Reciclo**

**4.1.4.1. Separação Gás-Líquido 1**

Para esta etapa, utiliza-se da corrente de saída do reator para realizar a troca de calor com a corrente de reciclo (MSTR-044), chegando-se à corrente MSTR-042. Nota-se que para a corrente MSTR-046, ocorre o resfriamento, antes dela passar pelo separador, conforme Figuras 12 e 13.



|                   |      |      |      |
|-------------------|------|------|------|
| Temperatura       | 87,1 | 87,1 | °C   |
| Pressão           | 73,0 | 73   | bar  |
| Fluxo Volumétrico | 41,2 | 0,3  | m³/h |

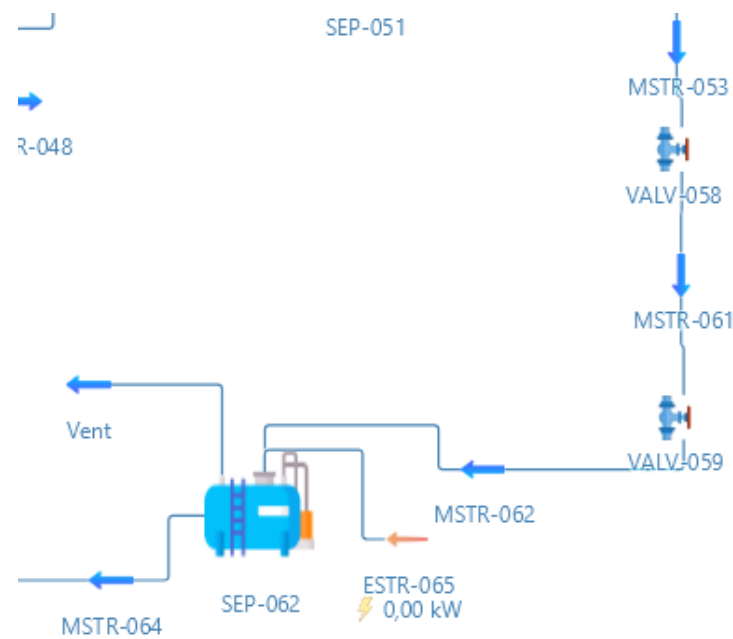
Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que ocorre a divisão do fluxo volumétrico entre as corrente MSTR-046 e MSTR-053, sendo que a maior parte do fluxo segue pela MSTR-052, que é a corrente de vapor, que volta para o processo para o reciclo.

4.1.4.2. Separação Gás-Líquido 2

No processo padrão do DWSim, ocorre outra separação da corrente, que antes passa por válvulas que visam estabilizar a pressão e a temperatura do fluido, como detalhado na Figura 14.

Figura 14 - Segunda etapa de separação gás-líquido dentro do processo.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Durante essa estabilização, tem-se também a mudança de fases da corrente, que adquire novamente uma fração líquida, sendo necessário novamente a separação gás-líquido por meio de um separador. Após a separação, tem-se a corrente líquida MSTR-064 e a corrente de vapor (VENT), que não é reutilizada no processo. Essa corrente VENT é composta majoritariamente por metanol (59%) e água (19%). Porém comparando-se os fluxos de massa, essa corrente gasosa possui 21,4 kg/h, enquanto a corrente líquida que segue para o processo possui 248,0 kg/h, sendo, assim, grande parte ainda aproveitada.

Na Tabela 13, é possível ver as principais propriedades para estas correntes:

Tabela 13 - Propriedades das correntes MSTR-062 e MSTR-064.

| Propriedade       | Corrente MSTR-062 | Corrente MSTR-064 | Unidade           |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>  | 1,1               | 0,0               | %                 |
| %CO               | 0,0               | 0,0               | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 54,0              | 56,4              | %                 |
| %H <sub>2</sub>   | 0,3               | 0,0               | %                 |
| %Metanol          | 44,6              | 43,5              | %                 |
| Temperatura       | 68,9              | 68,9              | °C                |
| Pressão           | 1,0               | 1,0               | bar               |
| Fluxo Volumétrico | 20,11             | 0,3               | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que para as frações de vapor para as correntes de entrada e saída para os separadores, tem-se:

Tabela 14: Fração de vapor das correntes de entrada e saída dos separadores.

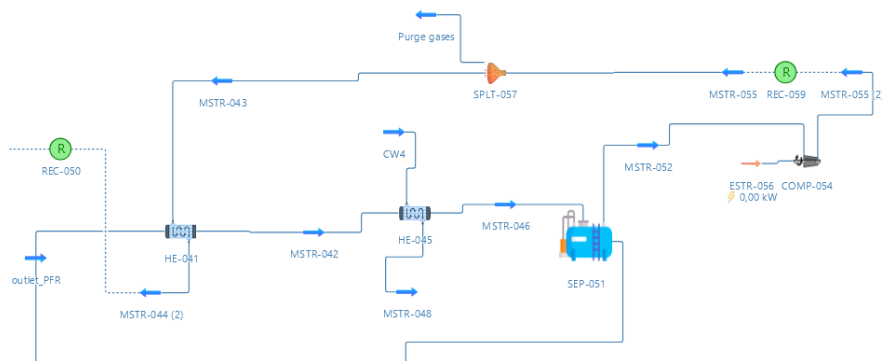
| Propriedade         | Corrente MSTR-046 | Corrente MSTR-053 | Corrente MSTR-062 | Corrente MSTR-064 |
|---------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Fração de Vapor (%) | 90,0              | 0,0               | 6,5               | 0,0               |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

#### 4.1.4.3. Reciclo da corrente de saída do reator

Para a corrente gasosa proveniente do separador SEP-061, ocorre o reciclo para maior conversão do processo. Ela passa por um compressor e em seguida por um divisor, onde são gerados, também, gases de purga, com composição molar principal de gás hidrogênio (84,7 %), CO<sub>2</sub> (8,4 %) e uma pequena fração de metanol em gás (2,3 %) A outra parte do fluido é aquecida e retorna ao reator PFR, na forma da corrente MSTR-044, cujas especificações já foram detalhadas. Todo o fluxograma é possível ser analisado na Figura 15.

Figura 15 - Etapa de reciclo dentro do processo.



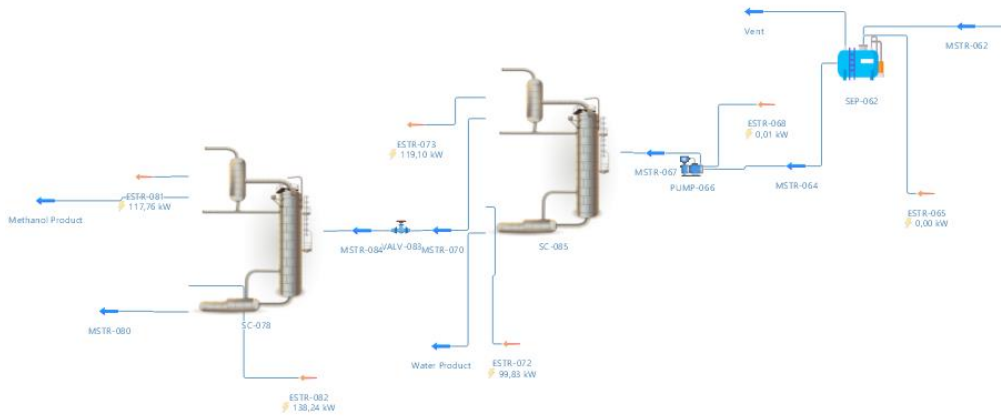
Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

#### 4.1.5. Quinta Etapa – Obtenção do Metanol a partir de colunas de destilação

Após a segunda separação, o fluido passa por uma bomba e em seguida por duas colunas de destilação, a fim de obter-se o metanol líquido em seu maior grau de pureza. Antes das colunas de destilação, ainda tem-se uma corrente com a maior parte composta por água, tendo-se como composição principal, 56,4% de água e 43,5% de metanol.

Para as colunas de destilação, o DWSim utiliza-se do modelo de coluna tipo short-cut, que realiza cálculos simplificados de destilação por estágios. Desta forma, reduz-se a complexidade dos cálculos, que reduz possibilidades de divergência nos cálculos, e menor quantidade de informações sobre a coluna a ser simulada. Os resultados desta coluna simplificada podem então ser usados como parâmetros de entrada para a simulação de uma coluna completa, também disponível no software. Para este fluxograma, foi definida uma relação de refluxo igual a 1,5 e de tipo de condensador total para as duas colunas. A coluna sugerida teria um número mínimo de estágios de 4,55 e número real de estágios em 5,95 com alimentação no quarto estágio. As cargas térmicas também são estimadas para refeedor e condensador. A Figura 16 mostra como a etapa de destilação é disposta na simulação.

Figura 16 - Etapa de destilação dentro do processo a fim de obter-se o metanol puro em sua fase líquida.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Analisando-se a primeira torre de destilação, para as principais correntes desta etapa, tem-se as correntes MSTR-067 e MSTR-070. A MSTR-067 é a corrente que entra na torre, enquanto a MSTR-070 é a corrente rica em metanol que sai da destilação. A corrente aquosa que sai da torre não retorna ao processo. As propriedades das principais correntes desta etapa estão dispostas na Tabela 15:

Tabela 15 - Propriedades das correntes MSTR-067 e MSTR-070.

| Propriedade      | Corrente MSTR-067 | Corrente MSTR-070 | Unidade |
|------------------|-------------------|-------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub> | 0,0               | 0,0               | %       |
| %CO              | 0,0               | 0,0               | %       |

|                   |      |       |                   |
|-------------------|------|-------|-------------------|
| %H <sub>2</sub>   | 0,0  | 0,0   | %                 |
| %H <sub>2</sub> O | 56,4 | 1,0   | %                 |
| %Metanol          | 43,5 | 98,9  | %                 |
| Temperatura       | 68,9 | -88,5 | °C                |
| Pressão           | 2,0  | 1,0   | bar abs           |
| Fluxo Volumétrico | 0,3  | 0,2   | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que este processo de destilação realiza a separação da água da corrente de metanol, gerando um metanol mais puro.

O fluido da corrente MSTR-070 enfim é destilado pela segunda vez para a obtenção das correntes finais, que têm como características conforme Tabela 16:

*Tabela 16 - Propriedades das correntes Methanol Product e MSTR-080.*

| <b>Propriedade</b> | <b>Corrente Methanol Product</b> | <b>Corrente MSTR-080</b> | <b>Unidade</b>    |
|--------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------|
| %CO <sub>2</sub>   | 0,0                              | 0,0                      | %                 |
| %CO                | 0,0                              | 0,0                      | %                 |
| %H <sub>2</sub>    | 0,0                              | 0,0                      | %                 |
| %H <sub>2</sub> O  | 0,1                              | 89,6                     | %                 |
| %Metanol           | 99,8                             | 10,0                     | %                 |
| Temperatura        | 59,7                             | 87,2                     | °C                |
| Pressão            | 1,0                              | 1,0                      | bar               |
| Fluxo Volumétrico  | 0,2                              | 0,0                      | m <sup>3</sup> /h |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

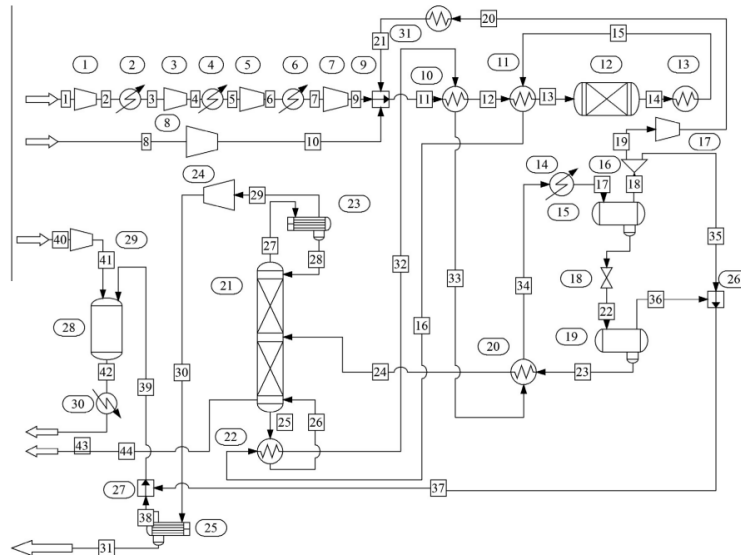
Nota-se que é obtido um metanol a 99,8% de pureza na corrente final, a 1,0 bar, finalizando-se assim o processo. Para a outra corrente de saída da torre de destilação, é obtida uma corrente com 89,6% de água e uma fração de 10,0% de metanol.

## 4.2. CASO PEREZ-FORTES

### 4.2.1. O Processo

Para o processo de Perez-Fortes et al. 2016, nota-se um projeto muito semelhante ao utilizado no DWSim, sendo a principal diferença a não utilização da corrente de reciclo para realimentar o reator, conforme Figura 17:

Figura 17: Esquema do processo no artigo de Perez.



Fonte: Adaptado de Perez-Fortes (2016).

Para o artigo de Perez-Fortes, tem-se os seguintes equipamentos, presentes na Tabela 17:

Tabela 17: Quantidade de equipamentos no artigo de Perez-Fortes.

| Equipamento         | Quantidade |
|---------------------|------------|
| Compressor          | 8          |
| Trocador de Calor   | 11         |
| Reator PFR          | 1          |
| Bomba               | 1          |
| Torre de Destilação | 1          |

Fonte: Adaptado de Perez-Fortes (2016).

#### 4.2.2. Condições do Artigo de Perez-Fortes

Neste experimento, Perez-Fortes tem por objetivo a avaliação ambiental e tecno-econômica da produção do CO<sub>2</sub> a partir da hidrogenação do gás carbônico, analisando a redução da emissão do dióxido de carbono e também o custo da produção comparada a um sistema convencional de produção de metanol. O fluxograma do processo é implementado no software CHEMCAD, obtendo-se os balanços de massa e energia para os cálculos dos KPIs do processo, sendo a redução da emissão do gás carbônico o principal indicador para as análises ambientais. Para a análise econômica, nota-se que o preço das matérias-primas de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> não permitem a viabilidade do projeto, necessitando de quase dobrar o preço do metanol. Para a análise ambiental, foi calculado que foram emitidos 8% de CO<sub>2</sub> a menos do que uma planta convencional de carvão pulverizado.

Em sua metodologia, é simulado o processo no software CHEMCAD, por onde também é feita a análise dos custos, escalonando a planta conforme um processo convencional, com produção de aproximadamente 440 kt de metanol por ano. Realiza-se os balanços de massa e energia para os gases de entrada ( $H_2$  e  $CO_2$ ), para chegar-se à quantidade de  $CO_2$  que é consumido dentro do processo. Para a análise econômica, ele calcula o custo-benefício do processo, que é dado pela razão

entre a venda do produto e o custo para fazê-lo, chegando-se à razão de 0,6. O artigo também visa validar a metodologia do processo, com a utilização de softwares para a simulação, visando uma previsão detalhada destes KPIs dentro do processo.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

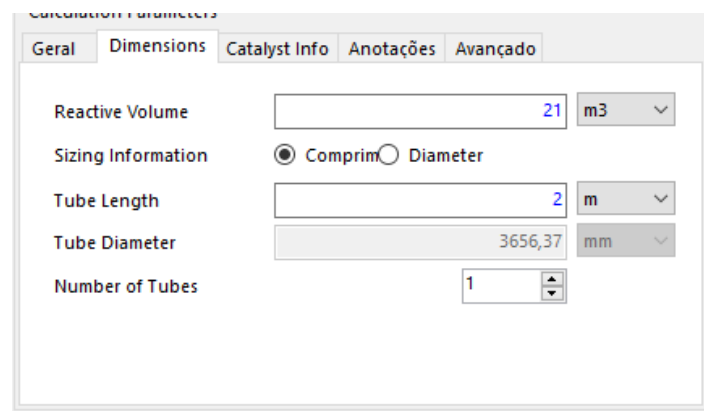
### 5.1. ANÁLISE COMPARATIVA DETALHADA

Primeiramente, será realizada uma análise comparativa entre as condições do arquivo padrão da biblioteca do DWSim e das condições de operação obtidas no artigo de Perez-Fortes, tendo-se como foco a reação que ocorre neste processo. Serão analisadas tanto as propriedades do reator, que são diferentes entre os objetos de estudo, quanto as correntes de entrada, que também se diferem.

### 5.2. ESTUDO DE ALTERAÇÕES PARAMÉTRICAS

Tendo-se as informações do artigo de Perez-Fortes, é possível manipular algumas variáveis do reator e, assim, checar o comportamento da corrente de saída. Pelo DWSim, é possível alterar as propriedades de comprimento do reator, volume, temperatura de saída e quantidade de catalisador, conforme a tela apresentada na Figura 18:

Figura 18: Tela do DWSim onde é possível ajustar as condições do reator.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

+

Para realizar-se tais alterações, serão alteradas as propriedades do reator uma de cada vez a fim de aproximar as condições do DWSim às utilizadas por Perez-Fortes. Primeiramente, será alterado o comprimento do reator, em seguida, o volume, a temperatura de saída e a quantidade de catalisador. Estas quatro alterações serão realizadas visando assimilar o reator do DWSim ao de Perez-Fortes. Em seguida, será realizada a alteração nas correntes de entrada, a fim de também deixar em condições semelhantes à utilizada no artigo do autor.

#### 5.2.1. Primeira Alteração – Comprimento do Reator

Para a primeira alteração a fins comparativos, será alterado o comprimento do reator. O comprimento, que era de 0,0015 m na simulação padrão, agora vai ser alterado para 2,0 m, mantendo-

se o volume do reator. Desta forma, o diâmetro do reator é alterado, de 130294 mm para 3656 mm, mantendo-se o volume de 20 m<sup>3</sup>, conforme Tabela 18.

Tabela 18: Propriedades do reator com a primeira alteração.

| <b>Propriedade</b>        | <b>Padrão DWSim</b> | <b>Primeira Alteração</b> | <b>Unidade</b>    |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------|
| Diâmetro                  | 130294              | 3656                      | mm                |
| Comprimento               | 0,0015              | 2,0                       | m                 |
| Volume                    | 20                  | 20                        | m <sup>3</sup>    |
| Quantidade de Catalisador | 1153,8              | 1153,8                    | kg/m <sup>3</sup> |
| Temperatura de Saída      | 232                 | 232                       | °C                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

### 5.2.2. Segunda Alteração – Volume do Reator

Agora, é possível manipular o volume do reator a fim de que se chegue ao volume do reator do artigo do Perez-Fortes, de forma que as propriedades fiquem conforme a Tabela 19:

Tabela 19: Propriedades do reator com a segunda alteração.

| <b>Propriedade</b>        | <b>Padrão DWSim</b> | <b>Segunda Alteração</b> | <b>Unidade</b>    |
|---------------------------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| Diâmetro                  | 130294              | 5171                     | mm                |
| Comprimento               | 0,0015              | 2,0                      | m                 |
| Volume                    | 20                  | 42                       | m <sup>3</sup>    |
| Quantidade de Catalisador | 1153,8              | 1153,8                   | kg/m <sup>3</sup> |
| Temperatura de Saída      | 232                 | 232                      | °C                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que houve uma alteração no diâmetro, visto a alteração do volume.

### 5.2.3. Terceira Alteração – Temperatura de Saída do Reator

Agora, é possível manipular a temperatura de saída do reator a fim de que se chegue ao valor do artigo do Perez-Fortes, de forma que as propriedades fiquem conforme a Tabela 20:

Tabela 20: Propriedades do reator com a terceira alteração.

| <b>Propriedade</b>        | <b>Padrão DWSim</b> | <b>Terceira Alteração</b> | <b>Unidade</b>    |
|---------------------------|---------------------|---------------------------|-------------------|
| Diâmetro                  | 130294              | 5171                      | mm                |
| Comprimento               | 0,0015              | 2,0                       | m                 |
| Volume                    | 20                  | 42                        | m <sup>3</sup>    |
| Quantidade de Catalisador | 1153,8              | 1153,8                    | kg/m <sup>3</sup> |
| Temperatura de Saída      | 232                 | 260                       | °C                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

#### 5.2.4. Quarta Alteração – Quantidade de Catalisador

É também possível manipular a quantidade de catalisador do reator a fim de que se chegue ao valor do artigo do Perez-Fortes, de forma que suas propriedades fiquem conforme a Tabela 21:

Tabela 21: Propriedades do reator com a quarta alteração.

| Propriedade               | Padrão DWSim | Quarta Alteração | Unidade           |
|---------------------------|--------------|------------------|-------------------|
| Diâmetro                  | 130294       | 5171             | mm                |
| Comprimento               | 0,0015       | 2,0              | m                 |
| Volume                    | 20           | 42               | m <sup>3</sup>    |
| Quantidade de Catalisador | 1153,8       | 1060,0           | kg/m <sup>3</sup> |
| Temperatura de Saída      | 232          | 260              | °C                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Realizando-se um compilado das alterações, conforme as propriedades, tem-se, conforme Tabela 22:

Tabela 22: Compilado das propriedades com as alterações realizadas.

| Propriedade               | Padrão DWSim | Primeira Alteração | Segunda Alteração | Terceira Alteração | Quarta Alteração | Unidade           |
|---------------------------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Diâmetro                  | 130294       | 3656               | 5171              | 5171               | 5171             | mm                |
| Comprimento               | 0,0015       | 2,0                | 2,0               | 2,0                | 2,0              | m                 |
| Volume                    | 20           | 20                 | 42                | 42                 | 42               | m <sup>3</sup>    |
| Quantidade de Catalisador | 1153,8       | 1153,8             | 1153,8            | 1153,8             | 1060,0           | kg/m <sup>3</sup> |
| Temperatura de Saída      | 232          | 232                | 232               | 260                | 260              | °C                |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

#### 5.2.5. Quinta Alteração – Mudança nas Correntes de Entrada

Para a quinta e última alteração, será analisada se, aplicando-se as condições de operação das correntes de entrada presentes no processo de Perez-Fortes, como serão os resultados dentro do DWSim.

Para isto, serão alteradas as correntes de entrada de hidrogênio e de gás carbônico no DWSim para os valores utilizados no artigo de Perez-Fortes, conforme Tabela 23:

Tabela 23: Comparação entre as correntes de entrada no Padrão DWSim e no artigo de Perez-Fortes.

| Propriedade                | Padrão DWSim | Perez-Fortes | Unidade |
|----------------------------|--------------|--------------|---------|
| Entrada de CO <sub>2</sub> | 300          | 80500        | kg/h    |
| Entrada de H <sub>2</sub>  | 300          | 11000        | kg/h    |

Fonte: Adaptado de Perez-Fortes (2016) e DWSim (2023).

Será analisado, também, o comportamento da corrente de reciclo, visto que tem-se um alto fluxo mássico para a de Perez-Fortes, igual a 376200 kg/h, enquanto que no padrão do DWSim, tem-se um valor igual a 420,37 kg/h.

### 5.2.6. KPIs para Análise das Alterações

Para cada um dos casos de alteração, será realizada a análise acerca da conversão de cada um dos reagentes da equação, assim como do consumo energético do reator e, também, do seu tempo de residência.

Para a conversão, utilizará-se da equação 08, enquanto, para as outras duas propriedades, é possível obter essa informação do próprio DWSim, na aba Resultados, conforme Figura 19:

Figura 19: Obtenção da propriedade de tempo de residência pelo DWSim.

| Resultados                        |             |             |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Export Profile to New Spreadsheet |             |             |
| Geral                             | Reações     | Conversions |
| Concentration Profile             |             |             |
| Propriedade                       | Valor       | Unidades    |
| Diferença de Temperatura          | 16,68       | C.          |
| Heat Load                         | -106,268    | kW          |
| Residence Time                    | 0,617085    | h           |
| Queda de pressão                  | 0,000305413 | bar         |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Será analisada também a soma do consumo de energia para cada um dos componentes da planta para cada um dos casos, a fim de analisar-se se essas mudanças das condições do reator também geram estes impactos.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. ANÁLISE COMPARATIVA DAS CORRENTES DE ENTRADA DO REATOR

Para as correntes de entrada do reator, comparando-se o padrão do DWSim e o artigo de Pérez-Fortes, temos as seguintes propriedades, conforme Tabela 24:

Tabela 24: Comparação entre as correntes de entrada dos reatores.

| Propriedades      | Corrente Padrão DWSim | Corrente de Pérez-Fortes | Diferença | Unidade |
|-------------------|-----------------------|--------------------------|-----------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,3                  | 75,0                     | 64,7      | %       |
| %CO               | 2,3                   | 12,0                     | 9,7       | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 82,0                  | 13,0                     | 69,0      | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 2,1                   | 0,0                      | -2,1      | %       |
| %Metanol          | 1,0                   | 0,0                      | -1,0      | %       |
| Temperatura       | 216                   | 210                      | -5        | °C      |
| Pressão           | 73                    | 76,39                    | 3,39      | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 1020                  | 467600                   | 466600    | kg/h    |

Fonte: Autoria Própria (2024)

Nota-se que há uma diferença considerável nas propriedades e também no fluxo de massa entre os dois experimentos, o que será também um dos objetos de análise deste artigo.

Para o caso de Pérez-Fortes, tem-se uma corrente maior em 458%, sendo o processo dele de maior dimensão do que o processo utilizado na simulação. Para a composição das correntes, para Perez-Fortes tem-se uma corrente menos rica em H<sub>2</sub>, com apenas 13,0% deste gás na composição, enquanto para a simulação padrão, o gás hidrogênio está presente em maior parte, com 82,0% da composição.

A conversão para cada um destes compostos na corrente de entrada é dada nos tópicos 5.2 e 5.3.

### 6.2. SIMULAÇÃO PADRÃO DO DWSIM DO REATOR

Analisando-se o processo nas condições padrões do DWSim, tem-se as seguintes propriedades para as correntes de entrada e saída do reator, conforme Tabela 25:

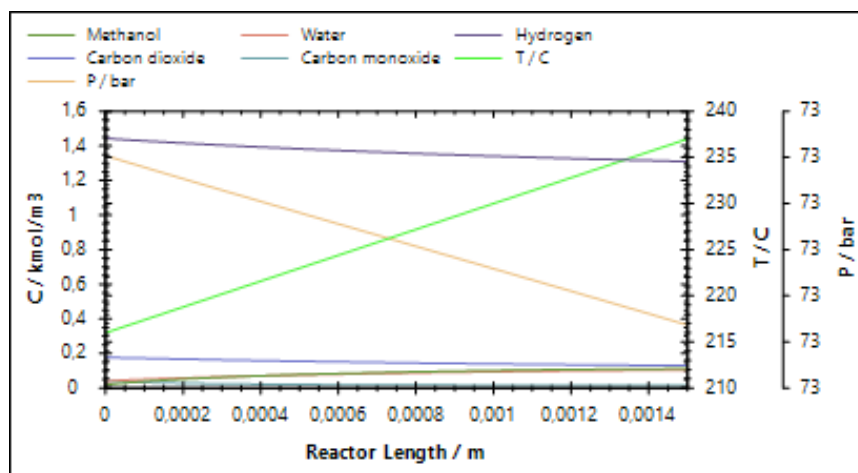
Tabela 25: Análise das correntes de entrada e saída na simulação padrão do DWSim.

| Propriedades      | Corrente de Entrada do Reator MSTR-040 | Corrente de Saída do Reator outlet_PFR | Diferença (saída – entrada) | Unidade |
|-------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,3                                   | 7,6                                    | -2,7                        | %       |
| %CO               | 2,3                                    | 0,9                                    | -2,3                        | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 82,0                                   | 76,4                                   | -7,6                        | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 2,1                                    | 6,0                                    | 3,9                         | %       |
| %Metanol          | 1,0                                    | 6,5                                    | 5,5                         | %       |
| Temperatura       | 216                                    | 237                                    | 21                          | °C      |
| Pressão           | 73                                     | 73                                     | 0                           | bar abs |

Primeiramente, nota-se que o valor de comprimento igual a 0,0015 m utilizado no padrão do DWSim não condiz com a realidade, visto que é um comprimento muito pequeno, exigindo um diâmetro igual a 130294 mm para que o reator atinja os 20 m<sup>3</sup> de volume.

Para o perfil da reação, extraído do próprio DWSim, tem-se, conforme Figura 20:

Figura 20: Perfil da reação na condição padrão do DWSim.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que o gráfico representa as variáveis ao longo do comprimento do reator. Para os componentes da mistura, nota-se que na esquerda, há a escala representando a molaridade. Para o metanol, nota-se um aumento, enquanto para os gases CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>, há uma diminuição, representando que ocorreu a reação. Nota-se também que há um aumento na temperatura durante a reação, enquanto a pressão se mantém próxima a 73 bar. Suas representações encontram-se no eixo vertical à direita do gráfico.

Foi possível também obter a conversão de cada um dos reagentes, conforme a Tabela 26:

Tabela 26: Conversão de cada um dos reagentes no padrão DWSim.

| Composto        | Conversão (%) |
|-----------------|---------------|
| CO <sub>2</sub> | 26,2          |
| Hidrogênio      | 6,6           |
| CO              | 60,9          |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Analisando-se além da conversão, tem-se um consumo energético no reator igual a -96,52 kW e, pelo próprio simulador, é possível obter o tempo de residência igual a 0,29 h. Como a reação é

exotérmica, conforme Eqs. 01, 02 e 03 e foi fixada uma temperatura de saída, o excesso de calor precisa ser retirado do reator, por isso o valor do consumo energético é negativo. A Tabela 27 visa resumir as condições do PFR e o consumo energético dos outros componentes do processo.

Tabela 27: Propriedades do processo na condição padrão do DWSim.

| Propriedades                                | Processo Padrão DWSim | Unidade |
|---------------------------------------------|-----------------------|---------|
| Consumo Energético                          | -96,52                | kW      |
| Tempo de Residência                         | 0,29                  | H       |
| Consumo Energético dos Compressores         | 163,15                | kW      |
| Consumo Energético da Bomba                 | 0,01                  | kW      |
| Consumo Energético das Torres de Destilação | 473,10                | kW      |

Fonte: Autoria Própria (2024)

### 6.3. CASO PEREZ-FORTES

Analisando as condições de Perez-Fortez, é possível, também, obter-se as diferenças entre as correntes de entrada e saída do reator PFR, conforme Tabela 28:

Tabela 28: Propriedades das correntes no caso Perez-Fortes

| Propriedades      | Corrente de Entrada Reator Perez-Fortes | Corrente de Saída Reator Perez-Fortes | Diferença (saída – entrada) | Unidade |
|-------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 75,0                                    | 58,0                                  | -17,0                       | %       |
| %CO               | 12,0                                    | 12,0                                  | 0,0                         | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 13,0                                    | 11,0                                  | -2,0                        | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 0,0                                     | 7,0                                   | 7,0                         | %       |
| %Metanol          | 0,0                                     | 12,0                                  | 12,0                        | %       |
| Temperatura       | 210                                     | 288                                   | 78                          | °C      |
| Pressão           | 76,39                                   | 75,39                                 | 0                           | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 467600                                  | 467600                                | 0                           | kg/h    |

Fonte: Autoria Própria (2024)

Nota-se que as propriedades de correntes diferem das propriedades do padrão do DWSim, isso se deve principalmente à não utilização da corrente de reciclo na entrada do reator, resultando em nenhuma porcentagem de metanol e água na corrente de entrada.

Comparando-se as quantidades de equipamentos entre o processo do DWSim e o artigo do Perez-Fortes, nota-se que há algumas diferenças, conforme Tabela 29:

Tabela 29: Comparação entre a quantidade de equipamentos entre o padrão DWSim e Perez-Fortes.

| Equipamento       | Padrão DWSim | Perez-Fortes |
|-------------------|--------------|--------------|
| Compressor        | 6            | 8            |
| Trocador de Calor | 5            | 11           |
| Reator PFR        | 1            | 1            |

|                     |   |   |
|---------------------|---|---|
| Bomba               | 1 | 1 |
| Torre de Destilação | 2 | 1 |

Fonte: Autoria Própria (2024)

A alta diferença no número de trocadores de calor e compressores é dada pelas correntes de saída. Enquanto o fluxograma do Perez visa um tratamento maior sobre os produtos, no DWSim a corrente apenas sai da torre de destilação e não passa por tratamentos posteriores. Vale ressaltar, também, que no DWSim há a utilização de 2 torres de destilação, sendo a segunda com o propósito de deixar a corrente de metanol com um nível de pureza ainda maior.

É possível calcular as conversões dos compostos que reagem, conforme equação 08, resultando em:

Nota-se que para as condições do reator do DWSim, obtém-se uma conversão maior dos reagentes CO<sub>2</sub> e do CO do que para as condições simulados no artigo de Perez-Fortes, conforme Tabela 30.

Tabela 30: Comparação entre as conversões entre o padrão DWSim e Perez-Fortes.

| Composto        | Conversão DWSim (%) | Conversão Perez-Fortes (%) |
|-----------------|---------------------|----------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 26,2                | 22,7                       |
| Hidrogênio      | 7,3                 | 15,4                       |
| CO              | 60,9                | 0,0                        |

Fonte: Autoria Própria (2024)

Evidencia-se que, para o H<sub>2</sub>, ocorre uma maior conversão nas condições de Perez-Fortes, visto que o gás hidrogênio encontra-se em proporções inicialmente menores do que no padrão do DWSim.

No artigo de Perez-Fortes, por se tratar de uma análise macro do processo, focada na parte econômica, não é detalhado o consumo energético do reator, nem o tempo de residência.

Outro ponto importante é que não há a conversão do CO no artigo de Pérez-Fortes, o que deduz-se que ele utiliza apenas da equação 01 para as reações dentro do reator.

6.4. ALTERAÇÕES NAS CONDIÇÕES DO REATOR NO PROCESSO PADRÃO DWSIM

Aplicando-se as condições do reator PFR de Perez-Fortes no processo padrão do DWSim, opta-se por fazer de forma gradual, alterando-se uma propriedade por vez para realizar-se a análise de cada um dos impactos.

6.4.1. Caso 01 – Comprimento do Reator

Aplicando-se a primeira alteração, mudando o comprimento do reator de 0,015 m para 2,0 m, obtém-se as seguintes propriedades para as correntes de entrada e saída conforme Tabela 31:

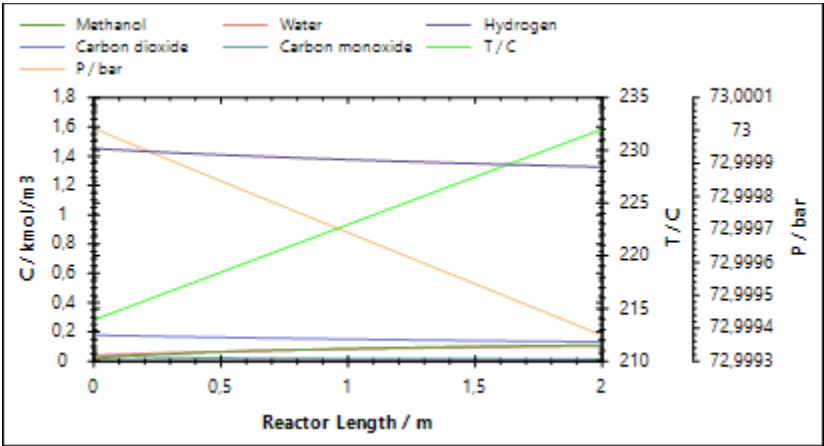
Tabela 31: Propriedades das correntes para o Caso 01.

| Propriedades      | Corrente de<br>Entrada Reator<br>Caso 01 | Corrente de<br>Saída Reator<br>Caso 01 | Diferença<br>(saída –<br>entrada) | Unidade |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,3                                     | 7,7                                    | -2,6                              | %       |
| %CO               | 2,3                                      | 0,8                                    | -1,5                              | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 82,2                                     | 76,7                                   | -5,5                              | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 2,1                                      | 5,9                                    | 3,8                               | %       |
| %Metanol          | 1,0                                      | 6,3                                    | 5,3                               | %       |
| Temperatura       | 210                                      | 232                                    | 22                                | °C      |
| Pressão           | 73                                       | 73                                     | 0                                 | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 1020                                     | 1020                                   | 0                                 | kg/h    |

Fonte: Autoria Própria (2024)

Obtém-se, também, o seguinte perfil para as concentrações, conforme Figura 21:

Figura 21: Perfil da reação para o caso 01.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que agora a reação ocorre em um comprimento maior, mas como não há alteração no volume do reator, obtém-se as seguintes conversões, conforme Tabela 32:

Tabela 32: Conversões obtidas para o caso 01.

| Composto        | Conversão DWSim (%) – Caso 01 |
|-----------------|-------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 25,2                          |
| Hidrogênio      | 7,3                           |
| CO              | 65,2                          |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Analizando-se além da conversão, tem-se um fluxo consumo energético no reator mantendo-se igual a -96,52 kW e tempo de residência igual a 0,29 h. As propriedades do reator e do processo estão detalhadas na Tabela 33.

Tabela 33: Propriedades do processo para o caso 01.

| Propriedades                                | Caso 01 | Unidade |
|---------------------------------------------|---------|---------|
| Consumo Energético                          | -96,52  | kW      |
| Tempo de Residência                         | 0,29    | h       |
| Consumo Energético dos Compressores         | 163,15  | kW      |
| Consumo Energético da Bomba                 | 0,01    | kW      |
| Consumo Energético das Torres de Destilação | 483,97  | kW      |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se poucas mudanças nessa primeira alteração, visto que o volume do reator não foi alterado. Vale ressaltar que para as condições padrões do DWSim, o comprimento escolhido foi muito pequeno (0,015 m), não adequando-se a um reator real. A transformação deste comprimento é importante para que o objeto tenha dimensões próximas às de um reator real e não fique apenas no campo da simulação.

Apesar de não haver alterações no tempo de residência da reação, ainda assim há a influência do comprimento do reator nas conversões, dada pela perda de carga que aumenta à medida em que aumento o comprimento do reator. Analisando-se a propriedade Pressure Drop (Queda de Pressão) no DWSim para ambos os casos, tem-se, conforme Tabela 34:

Tabela 34: Pressure Drop para o caso padrão do DWSim e para o Caso 01.

| Propriedades  | Padrão DWSim | Caso 01 | Unidade |
|---------------|--------------|---------|---------|
| Pressure Drop | 3,67E-10     | 6,3E-4  | bar     |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Essa diferença na queda de pressão, em que o Caso 01 apresenta um valor maior do que o caso padrão, é um dos fatores que geram essa mudança na conversão.

### 6.4.2. Caso 02 – Volume do Reator

Aplicando-se a segunda alteração, mudando o volume do reator de 20 m<sup>3</sup> para 42 m<sup>3</sup>, obtém-se as seguintes propriedades para as correntes de entrada e saída, conforme Tabela 35:

Tabela 35: Propriedades das correntes para o Caso 02.

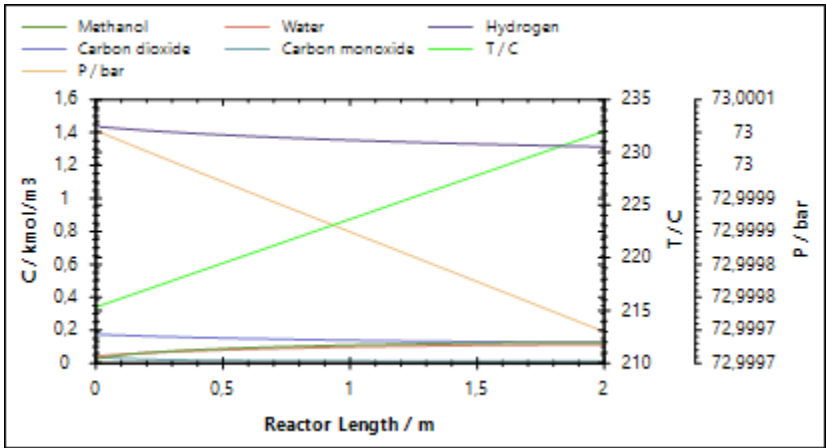
| Propriedades      | Corrente de Entrada Reator Caso 02 | Corrente de Saída Reator Caso 02 | Diferença (saída – entrada) | Unidade |
|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,0                               | 7,2                              | -2,8                        | %       |
| %CO               | 2,2                                | 0,7                              | -1,5                        | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 81,7                               | 76,7                             | -5,0                        | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 2,3                                | 5,9                              | 3,6                         | %       |
| %Metanol          | 1,4                                | 6,3                              | 4,9                         | %       |
| Temperatura       | 215                                | 232                              | 17                          | °C      |
| Pressão           | 73                                 | 73                               | 0                           | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 1025                               | 1025                             | 0                           | kg/h    |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

É possível notar uma mudança pequena nas propriedades da corrente de entrada, visto que há atuação das mudanças provocadas reação na corrente de reciclo, o que acaba refletindo na corrente que retorna ao reator.

Obtém-se, também, o seguinte perfil para as concentrações, conforme Figura 22:

Figura 22: Perfil da reação para o caso 02.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que agora a reação ocorre em um volume maior, analisando-se as conversões, tendo-se a diferença de volume do reator, tem-se, conforme Tabela 36:

Tabela 36: Conversões obtidas para o caso 02.

| Composto        | Conversão DWSim (%) – Caso 02 |
|-----------------|-------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 28,0                          |
| Hidrogênio      | 6,1                           |
| CO              | 65,2                          |

Fonte: Autoria Própria (2024).

Analisando-se, agora, o consumo energético e o tempo de residência, tem-se, conforme Tabela

37:

Tabela 37: Propriedades do processo para o caso 02.:

| Propriedades                                | Caso 02 | Unidade |
|---------------------------------------------|---------|---------|
| Consumo Energético                          | -106,27 | kW      |
| Tempo de Residência                         | 0,62    | h       |
| Consumo Energético dos Compressores         | 163,15  | kW      |
| Consumo Energético da Bomba                 | 0,01    | kW      |
| Consumo Energético das Torres de Destilação | 437,52  | kW      |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Para esta alteração de volume, houve maiores diferenças em relação ao processo padrão. Os componentes derivados do carbono têm uma taxa de conversão maior, enquanto o hidrogênio tem uma menor. Analisando-se o metanol, nota-se uma geração menor do que o processo padrão.

Vale ressaltar, também, que é a primeira alteração no tempo de residência do reator, o que implica que o DWSim se utiliza do volume para este cálculo e não do comprimento do reator.

Visto que estão sendo trabalhadas reações conversíveis, o aumento do volume, que gera o aumento no tempo de residência, não reflete em um aumento da conversão na mesma ordem, o que seria o caso se estas reações fossem simples.

6.4.3. Caso 03 – Temperatura de Saída

Aplicando-se a terceira alteração, mudando-se a temperatura de saída do reator de 232 °C para 260 °C, obtém-se as seguintes propriedades para as correntes de entrada e saída, conforme Tabela 38:

Tabela 38: Propriedades das correntes para o Caso 03.

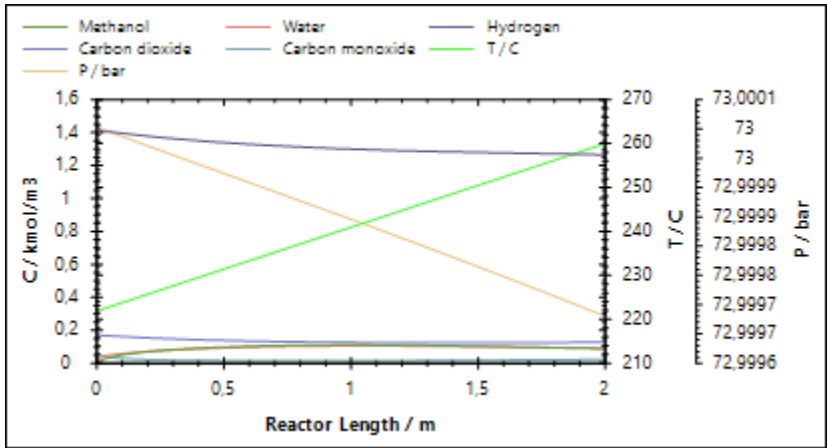
| Propriedades      | Corrente de Entrada Reator Caso 03 | Corrente de Saída Reator Caso 03 | Diferença (saída – entrada) | Unidade |
|-------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,0                               | 7,7                              | -2,3                        | %       |
| %CO               | 2,6                                | 1,4                              | -1,2                        | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 82,5                               | 76,7                             | -5,8                        | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 1,9                                | 5,6                              | 3,7                         | %       |
| %Metanol          | 0,4                                | 5,4                              | 5,0                         | %       |
| Temperatura       | 222                                | 260                              | 38                          | °C      |
| Pressão           | 73                                 | 73                               | 0                           | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 1017                               | 1017                             | 0                           | kg/h    |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

É possível notar uma mudança pequena nas propriedades da corrente de entrada, visto que há a atuação das mudanças provocadas reação na corrente de reciclo, o que acaba refletindo na corrente que retorna ao reator.

Obtém-se, também, o seguinte perfil para as concentrações, conforme Figura 23:

Figura 23: Perfil da reação para o caso 03.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Nota-se que agora a reação ocorre em uma variação de temperatura maior, obtendo-se as seguintes conversões, conforme Tabela 39:

Tabela 39: Conversões obtidas para o caso 03.

| Composto        | Conversão DWSim (%) – Caso 03 |
|-----------------|-------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 23,0                          |
| Hidrogênio      | 7,0                           |
| CO              | 46,2                          |

Fonte: Autoria Própria (2024).

Analisando-se, agora, o consumo energético e o tempo de residência e o consumo energético dos equipamentos, tem-se, conforme Tabela 40:

Tabela 40: Propriedades do processo para o caso 03.

| Propriedades                                | Caso 03 | Unidade |
|---------------------------------------------|---------|---------|
| Consumo Energético                          | -68,43  | kW      |
| Tempo de Residência                         | 0,60    | h       |
| Consumo Energético dos Compressores         | 163,15  | kW      |
| Consumo Energético da Bomba                 | 0,01    | kW      |
| Consumo Energético das Torres de Destilação | 530,35  | kW      |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

A influência da temperatura na conversão é dada pelas equações 4, 5 e 6, que têm o valor da temperatura como fator importante da taxa de reação. Nota-se também que, como a temperatura de saída foi aumentada, menos calor precisa ser retirado do reator, implicando em um consumo energético maior.

Nota-se que para esta alteração, tem-se uma maior conversão para o gás hidrogênio e uma menor conversão para os gases que contêm carbono, implicando que para os padrões para esta reação no DWSim tem-se uma tendência maior à conversão do gás hidrogênio com o aumento da temperatura.

#### 6.4.4. Caso 04 – Quantidade de Catalisador

Aplicando-se a quarta alteração, mudando-se a quantidade de catalisador de 1153,9 kg/m<sup>3</sup> para 1062 kg/m<sup>3</sup>, obtém-se as seguintes propriedades para as correntes de entrada e saída, conforme Tabela 41:

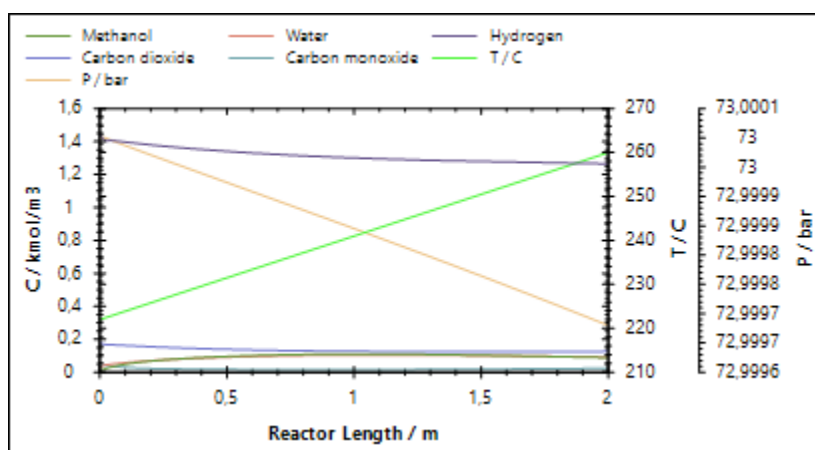
Tabela 41: Propriedades das correntes para o Caso 04.

| Propriedades      | Corrente de<br>Entrada Reator<br>Caso 04 | Corrente de<br>Saída Reator<br>Caso 04 | Diferença<br>(saída –<br>entrada) | Unidade |
|-------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 10,2                                     | 7,7                                    | -2,3                              | %       |
| %CO               | 2,6                                      | 1,4                                    | -1,2                              | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 82,5                                     | 77,3                                   | -5,2                              | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 1,9                                      | 5,6                                    | 3,7                               | %       |
| %Metanol          | 0,5                                      | 5,4                                    | 5,0                               | %       |
| Temperatura       | 222                                      | 260                                    | 38                                | °C      |
| Pressão           | 73                                       | 73                                     | 0                                 | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 1016                                     | 1016                                   | 0                                 | kg/h    |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Obtém-se, também, o seguinte perfil para as concentrações, conforme Figura 24:

Figura 24: Perfil da reação para o caso 04.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Para as conversões obtidas para cada um dos compostos que reagem, tem-se, conforme Tabela 42:

Tabela 42: Conversões obtidas para o caso 04.

| Composto        | Conversão DWSim (%) – Caso 04 |
|-----------------|-------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 23,0                          |
| Hidrogênio      | 6,3                           |
| CO              | 46,2                          |

Fonte: Autoria Própria (2024).

Analisando-se, agora, o consumo energético e o tempo de residência, tem-se, conforme Tabela 43:

Tabela 43: Propriedades do processo para o caso 04.

| Propriedades                                | Caso 04 | Unidade |
|---------------------------------------------|---------|---------|
| Consumo Energético                          | -68,43  | kW      |
| Tempo de Residência                         | 0,60    | h       |
| Consumo Energético dos Compressores         | 163,15  | kW      |
| Consumo Energético da Bomba                 | 0,01    | kW      |
| Consumo Energético das Torres de Destilação | 528,19  | kW      |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Como houve uma diminuição na quantidade de catalisador, houve uma menor conversão para o gás hidrogênio, de forma que, assim como abordado na teoria, o catalisador visa uma maior conversão dos reagentes. Analisando-se por proporção, visando buscar uma relação entre a conversão, tem-se, conforme Tabela 44:

Tabela 44: Comparação das conversões entre os casos 03 e 04.

| Composto        | Conversão DWSim (%) – Caso 03 | Conversão DWSim (%) – Caso 04 |
|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 23,0                          | 23,0                          |
| Hidrogênio      | 7,0                           | 6,3                           |
| CO              | 46,2                          | 46,2                          |

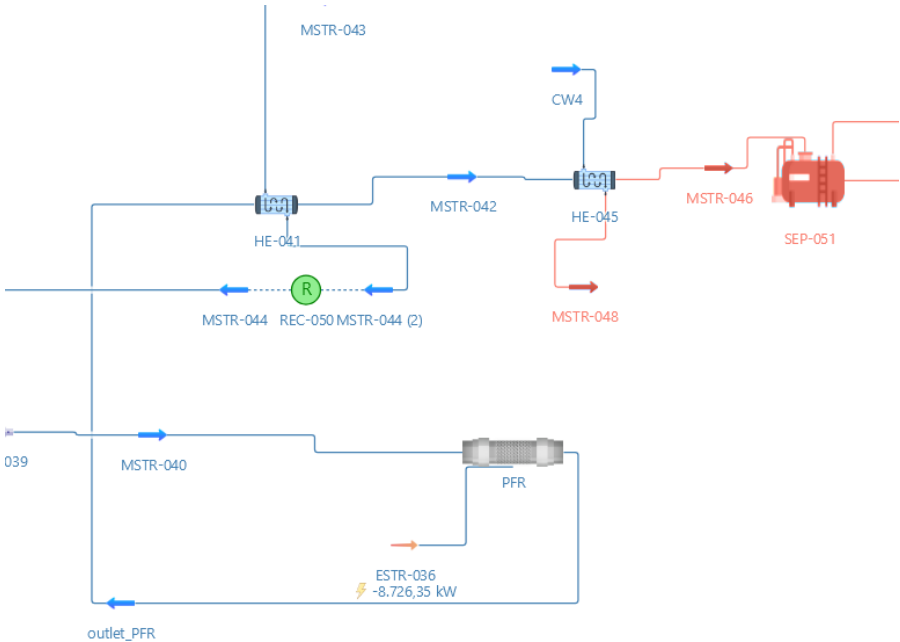
Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Visto que a alteração de catalisador foi de 1153,9 kg/m<sup>3</sup> para 1062,0 kg/m<sup>3</sup>, tem-se uma diminuição de 8%, enquanto para a conversão do H<sub>2</sub>, tem-se uma diminuição de 10%. Não é possível estabelecer uma correlação direta apenas com essa alteração, no entanto nota-se uma diminuição na conversão à medida em que se diminui a quantidade de catalisador, estando de acordo com a teoria, na qual o catalisador auxilia no processo de conversão da reação.

#### 6.4.5. Caso 05 – Mudança nas correntes de entrada

Ao aplicar-se as alterações na corrente de entrada, aumentando consideravelmente a vazão mássica tanto do gás carbônico quanto do gás hidrogênio, não foi possível, com as condições atuais do processo a conclusão da simulação, conforme Figura 25.

Figura 25: Captura de tela do DWSim com as alterações na corrente de entrada.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Ao trocar calor com o HE-045, a simulação já se encontrou em condições não aplicáveis. Devido ao aumento significativo das vazões nas correntes do processo, o dimensionamento destes equipamentos, e logo a manutenção da correta fase e composição das correntes não pode ser garantida sem cuidadosas avaliações nos demais equipamentos. Conforme indicado na Figura 26, as seções em

vermelho indicam erro do software nos resultados a partir daquele ponto do processo. Ainda assim é possível analisar-se alguns fatores como a conversão no reator e o balanço energético dentro dele, mesmo que de forma provisória.

Analisando-se primeiramente as correntes de entrada e saída do reator, tem-se, conforme Tabela 45:

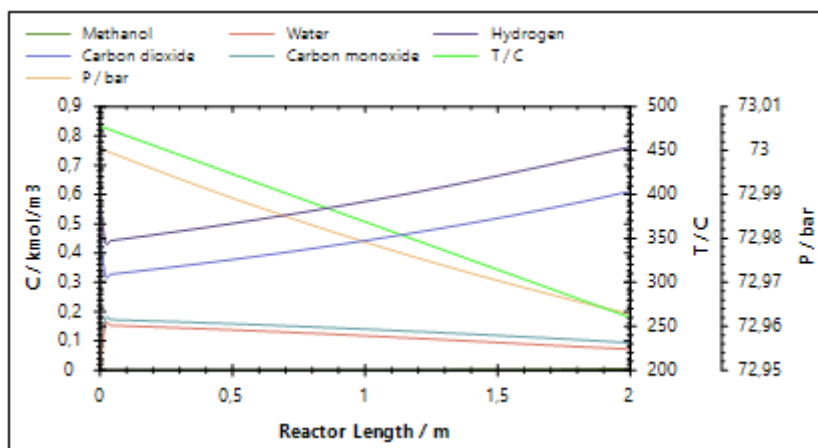
Tabela 45: Propriedades das correntes para o caso 05.

| Propriedades      | Corrente de Entrada Reator<br>Caso 05 | Corrente de Saída Reator<br>Caso 05 | Diferença (saída – entrada) | Unidade |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|---------|
| %CO <sub>2</sub>  | 39,5                                  | 37,3                                | -2,2                        | %       |
| %CO               | 3,6                                   | 5,7                                 | 2,1                         | %       |
| %H <sub>2</sub>   | 49,4                                  | 46,5                                | -2,9                        | %       |
| %H <sub>2</sub> O | 1,9                                   | 4,4                                 | 2,5                         | %       |
| %Metanol          | 0,0                                   | 0,4                                 | 0,4                         | %       |
| Temperatura       | 477,67                                | 262                                 | 215,67                      | °C      |
| Pressão           | 73                                    | 73                                  | 0                           | bar abs |
| Fluxo de Massa    | 91915                                 | 91915                               | 0                           | kg/h    |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Para o perfil de concentração, obtém-se o seguinte gráfico, conforme Figura 26:

Figura 26: Perfil da reação para o caso 05.



Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

E agora extraindo as conversões do DWSim, tem-se, conforme Tabela 46:

Tabela 46: conversões obtidas para o Caso 05.

| Composto        | Conversão DWSim (%) – Caso 05 |
|-----------------|-------------------------------|
| CO <sub>2</sub> | 58,12                         |
| Hidrogênio      | 6,42                          |
| CO              | 6,20                          |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Enquanto para as propriedades do reator e do restante dos equipamentos do processo, foi possível simular apenas as variáveis que envolvem o reator PFR, conforme Tabela 47:

Tabela 47: Propriedades do Processo para o Caso 05.

| Propriedades                                | Caso 05                  | Unidade |
|---------------------------------------------|--------------------------|---------|
| Consumo Energético                          | -8.726,35                | kW      |
| Tempo de Residência                         | 0,012                    | h       |
| Consumo Energético dos Compressores         | Não foi possível simular | kW      |
| Consumo Energético da Bomba                 | Não foi possível simular | kW      |
| Consumo Energético das Torres de Destilação | Não foi possível simular | kW      |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Primeiramente, nota-se que a corrente sai em um fluxo mássico muito maior do que nos casos anteriores. Ao trocar calor com o trocador HE-045, conforme a Figura 25, o resfriamento é quase nulo devido à alta quantidade da corrente quente, inviabilizando as condições do processo. Em uma análise comparativa, no caso padrão a corrente MSTR-042 está a 181 °C, enquanto, com esta alteração, ela encontra-se a 260 °C.

As propriedades dos equipamentos neste modelo do DWSim inviabilizam que tal alteração seja concluída no processo, necessitando-se de ajustes além das condições iniciais da corrente de entrada. Desta forma, percebe-se que não é possível aumentar diretamente a vazão do processo, ou seja, aumentar a escala para a capacidade de produção buscada, mesmo com o fluxograma já implementado no DWSim, com essas propriedades dos equipamentos.

### 6.4.6. Análise dos Casos como um Todo

Compilando-se todas as alterações em uma tabela, é possível analisar o impacto de cada umas das mudanças sobre os processos padrão e Perez-Fortes, conforme Tabela 48:

Tabela 48: Comparação dos casos como um todo.

| Propriedades                     | Padrão DWSim | Caso Perez-Fortes | 1º Caso - Comprimento | 2º Caso - Volume | 3º Caso - Temperatura | 4º Caso – Qtde. de Catalisador |
|----------------------------------|--------------|-------------------|-----------------------|------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Conversão de CO <sub>2</sub> (%) | 26,2         | 22,7              | 25,2                  | 28,0             | 23,0                  | 23,0                           |
| Conversão de CO (%)              | 60,9         | 0,0               | 65,2                  | 65,2             | 46,2                  | 46,2                           |
| Conversão de H <sub>2</sub> (%)  | 6,6          | 15,4              | 7,3                   | 6,1              | 7,0                   | 6,3                            |

|                                                  |        |               |        |         |        |        |
|--------------------------------------------------|--------|---------------|--------|---------|--------|--------|
| Consumo Energético (kW)                          | -96,52 | Não Detalhado | -96,52 | -106,27 | -68,43 | -68,43 |
| Tempo de Residência (h)                          | 0,29   | Não Detalhado | 0,29   | 0,62    | 0,60   | 0,60   |
| Consumo Energético dos Compressores (kW)         | 163,15 | Não Detalhado | 163,15 | 163,15  | 163,15 | 163,15 |
| Consumo Energético da Bomba (kW)                 | 0,01   | Não Detalhado | 0,01   | 0,01    | 0,01   | 0,01   |
| Consumo Energético das Torres de Destilação (kW) | 473,10 | Não Detalhado | 483,97 | 437,52  | 530,35 | 528,19 |

Fonte: Adaptado de DWSim (2024).

Ao analisar-se os resultados do simulador com os do artigo de Perez-Fortes, nota-se um impacto muito grande da corrente de reciclo, presente no simulador e não no artigo. No padrão do DWSim, tem-se a conversão do CO e a presença de metanol nas correntes de entrada, dados pelo reciclo, enquanto no artigo, não há essas condições.

Ao analisar-se os resultados das alterações, primeiramente, nota-se que o ajuste de comprimento do reator faz-se necessário a fim de adequar o reator PFR do DWSim a um modelo real de reator, visto que 0,015 m de comprimento é muito pouco.

Ao aplicar-se alterações sobre o volume, obtém-se a maior conversão de CO<sub>2</sub>, com um tempo de residência maior. É, também, nesta alteração em que há o maior consumo energético no reator, o que leva à possibilidade de, dependendo da finalidade do processo, optar-se por reatores com volumes maiores.

No caso do aumento da temperatura de saída do reator, houve uma tendência maior à conversão do hidrogênio, visto que a conversão dos gases derivados do carbono diminui.

Para a mudança na quantidade de catalisador, onde houve a diminuição da quantidade em kg/m<sup>3</sup>, notou-se poucas mudanças, visto, também, que a alteração não foi tão significativa, de 1153,9 kg/m<sup>3</sup> para 1062 kg/m<sup>3</sup>. Por se tratar de uma diminuição, refletiu em uma diminuição na conversão do gás hidrogênio.

Para a bomba presente na simulação, tem-se um consumo energético muito baixo. Isto ocorre devido à baixa vazão da corrente, que contém metanol, que passa por ela. Ainda assim este

equipamento é importante para que o fluido chegue às torres de destilação com condições adequadas de pressão.

Analisando-se o consumo energético da planta, nota-se que, visto que não houve variações na corrente de entrada, não houve alteração nas correntes de energia do compressor. No entanto, ao analisar-se o consumo energético das torres de destilação, encontra-se um maior no Caso 03, onde houve um aumento na temperatura de saída do reator.

## 7. CONCLUSÕES

Dadas as informações e análises, é possível notar o impacto de cada uma das variáveis alteradas dentro do processo. Foi possível, também, entendê-lo como um todo e compreender a função do reator PFR dentro dele.

Alterando-se o comprimento (Caso 01), houve singelas mudanças na conversão da reação, dada pela diferença entre a queda de pressão gerada pelo aumento do comprimento. Como não houve mudança no volume neste caso inicial, não houve um impacto significativo na corrente de saída.

Analizando-se no ponto de vista da conversão, o maior impacto foi gerado na alteração do volume (Caso 02), que, pela configuração do DWSim, tem-se a maior mudança no tempo de residência do reator, resultando em uma maior conversão da reação.

Para a alteração da temperatura (Caso 03), a reação encaixa-se na modelagem proposta na teoria e no DWSim, que tem a temperatura como uma das variáveis. Ao aplicar-se alterações, altera-se a conversão dos compostos que reagem para formar o metanol.

Para a alteração da quantidade do catalisador (Caso 04), à medida em que se diminuiu a quantidade, diminui-se, também, a conversão do  $H_2$ , estando esses dois fatores interligados dentro do processo.

O modelo padrão do DWSim mostrou-se capaz de operar com tais variações, não sendo possível a manipulação apenas com as alterações da corrente de entrada para as condições de Perez-Fortes (Caso 05). No modelo dele, tem-se um aumento considerável na vazão mássica do  $CO_2$  e de  $H_2$ . Para adaptar o software a essas condições, seria necessário o estudo das dimensões dos equipamentos do projeto, que não faz parte do escopo deste trabalho.

Quanto à aplicação do software, ele mostrou-se capaz de adaptar-se às condições de outro processo, podendo realizar-se as alterações para a obtenção dos KPIs. Isto abrange as aplicações para outros processos no geral. É necessário estudar as condições nas quais o DWSim opera para as reações e equipamentos. Após isso, é possível realizar-se a simulação e ter-se uma previsão do que será trabalhado dentro do processo.

Como sugestões de trabalho futuro, tem-se o Caso 05, onde não foi possível simular devido ao dimensionamento dos equipamentos, o que não foi o foco do presente trabalho. Tendo-se os dados desse artigo, é possível, então, estudar-se estratégias para que a simulação deste último caso tenha êxito, focando-se no dimensionamento dos equipamentos além do reator deste modelo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

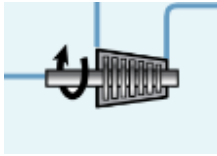
- PÉREZ-FORTES et al. **Methanol synthesis using captured CO<sub>2</sub> as raw material: Techno-economic and environmental assessment**. Applied Energy 161 (2016) 718–732, 2016. Disponível em: <[https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915009071?fr=RR-1&ref=cra\\_js\\_challenge](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261915009071?fr=RR-1&ref=cra_js_challenge)>.
- PEREIRA, PEDRO DE AFONSO DE PAULA; DE ANDRADE, JAILSON B. **Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera**. Instituto de Química – UFBA, 1998. Disponível em <<https://www.scielo.br/j/qn/a/n4SWXCXCzbFBQwQgbBJRsmr/?format=html&lang=pt#>>.
- DIAS-FILHO, MOACYR BERNARDINO. **A Fotossíntese e o Aquecimento Global**. Belém-PA, 2006. Disponível em <<https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/63892/1/Oriental-Doc234.pdf>>.
- ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Para combater a mudança climática, o setor de construção precisa reduzir em 37% o consumo de energia até 2030**. 2024. Disponível em <<https://brasil.un.org/pt-br/263040-para-combater-mudan%C3%A7a-clim%C3%A1tica-o-setor-de-constru%C3%A7%C3%A3o-precisa-reduzir-em-37-o-consumo-de>>
- FERREIRA, H. B. P., et.al. **Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO<sub>2</sub>**. Rev. Virtual Quim., 2013,5 (2), 188-200. 2013.
- VAN DAL, ÉVERTON SIMÕES; BOUALLOU, CHAKIB. **Design and simulation of a methanol production plant from CO<sub>2</sub> hydrogenation**. Journal of Cleaner Production 57 (2013) 38e45.
- LEE, YOUNGKI, ET AL. **Thermodynamic and kinetic properties of CO<sub>2</sub> hydrates and their applications in CO<sub>2</sub> capture and separation**. Journal of Environmental Chemical Engineering Volume 11, Issue 5, October 2023, 110933.
- GALADIMA, AHMAD; MURAZA, OKI. **From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review**. July 2015, Journal of Natural Gas Science and Engineering 25.
- AZHARI, NOERMA J. et al. **Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>: A mechanistic overview**. Results in Engineering Volume 16, December 2022. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590123022003814>>.
- HAMIDREZA, BAKHTIARY-DAVIJANY, et al. **Characteristics of an Integrated Micro Packed Bed Reactor-Heat Exchanger for methanol synthesis from syngas**. Chemical Engineering Journal Volume 167, Issues 2–3, 1 March 2011, Pages 496-503.
- DELUCA, FABÍOLA, et al. **FUNCIONAMENTO DE UM REATOR PFR**. Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC). 2017. Disponível em <<https://periodicos.unoesc.edu.br/apeuv/article/view/16267>>.
- PANARO, D. B., et al. **A modelling and simulation study of anaerobic digestion in plug-flow reactors**. Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation Volume 105, Fevereiro de 2022, 106062. Disponível em <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1007570421003749>>.
- BOWKER, MICHAEL. **Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation**. ChemCatChem 2019, 11, 4238–4246, 2019.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Informe Técnico Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol.** 2019. Disponível em < [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN\\_Metanol%20\(002\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN_Metanol%20(002).pdf) >

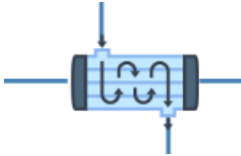
DA CRUZ, D. M., et. al. **Otimização do processo de produção de biodiesel e glicerol a partir do óleo de palma e soja por modelagem no software DWSIM.** Brazilian Journal of Development, 77121. Alagoinhas – BA.

SILVA, A. A. et al. **Utilização do MS excel e do DWSim como ferramentas Computacionais no dimensionamento de trocador de calor casca e tubo.** COBENGE - Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia, 2019. Fortaleza – CE. Disponível em < [https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/60746/1/2019\\_eve\\_aasilva.pdf](https://repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/60746/1/2019_eve_aasilva.pdf) >

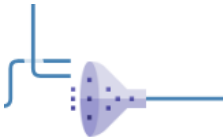
## ANEXO A – LISTA DE SÍMBOLOS DO DWSIM UTILIZADOS NO PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO



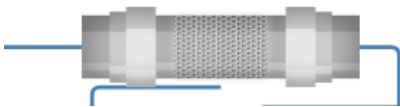
- Compressor



- Trocador de Calor



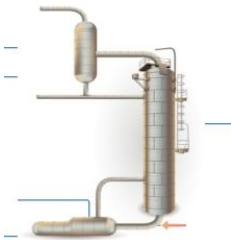
- Misturador de Correntes



- Reator PFR



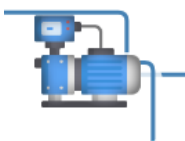
- Separador



- Torre de Destilação



- Válvula



- Bomba



- Divisor de Corrente