

# MODELAGEM E SIMULAÇÃO EM SCILAB DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE METANOL COMO FERRAMENTA DE OTIMIZAÇÃO DE PROCESSO

João Paulo Goes da Silva<sup>1</sup>; Élide de Paula Moraes Corveloni<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bacharel em Engenharia de Produção da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Três Lagoas, Brasil.

<sup>2</sup> Professora Doutora da Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Três Lagoas, Brasil.

E-mail: joaopaulogoesdasilva@gmail.com

## RESUMO

Diante da necessidade do desenvolvimento industrial otimizando o estudo de processos utilizando modelagem e simulação tornou-se uma ferramenta indispensável para a garantia de sua eficiência. A necessidade de redefinir as estratégias, técnicas e procedimentos de simulação que são aplicadas pelo setor produtivo objetivam obter processos mais econômicos e sustentáveis, para manter a competitividade de mercado. A modelagem e simulação permitem a previsão de parâmetros, dados e previsão de comportamento sem que sejam feitas alterações nos sistemas operantes, reduzindo custos e agilizando projetos. A indústria química encontra-se inserida nesse contexto, sendo o metanol um dos principais *commodities* em escala mundial. O objetivo deste estudo é realizar a modelagem e simulação de uma planta de produção de metanol, utilizando o *software* livre e gratuito *Scilab*, como ferramenta de previsão do comportamento do sistema em função de perturbações. Para isto, foi desenvolvido um algoritmo para a resolução do balanço de massa a partir das variáveis de processo encontradas na literatura. Os resultados mostraram que a vazão de alimentação de CO é diretamente proporcional à produção de metanol, enquanto a vazão de alimentação de H<sub>2</sub> não apresentou influência. A conversão de reagente limitante (CO) favorece a produção do produto, entretanto, os custos relacionados às dimensões dos equipamentos (reatores) também crescem com o aumento desta variável. Assim, este estudo indicou as principais características de uma planta de produção de metanol e o algoritmo desenvolvido pode ser aplicado como ferramenta de otimização, bem como ferramenta de estudo no meio acadêmico. **PALAVRAS-CHAVE:** Metanol, modelagem e simulação, processos.

## MODELING AND SIMULATION IN SCILAB OF A METHANOL PRODUCTION PLANT AS A PROCESS OPTIMIZATION TOOL

### ABSTRACT

Faced with the need for optimized industrial development, the study of processes using modeling and simulation has become an indispensable tool to guarantee their efficiency. The need to redefine the strategies, techniques and simulation procedures that are applied by the production sector aim to obtain more economical and sustainable processes, to maintain market competitiveness. Modeling and simulation allow the prediction of parameters, data and behavior prediction without making changes to the operating systems, reducing costs and speeding up projects. The chemical industry is inserted in this context, with methanol being one of the main commodities on a global scale. The objective of this study is to carry out the modeling and simulation of a methanol production plant, using the free software *Scilab*, as a tool for predicting the system's behavior due to disturbances. For this, an algorithm was

developed to solve the mass balance based on the process variables found in the literature. The results showed that the CO feed flow is directly proportional to methanol production, while the H<sub>2</sub> feed flow had no influence. The conversion of limiting reactant (CO) favors the production of the product, however, the costs related to the dimensions of the equipment (reactors) also increase with the increase in this variable. Thus, this study indicated the main characteristics of a methanol production plant and the developed algorithm can be applied as an optimization tool, as well as a study tool in academia.

**KEYWORDS:** Methanol, modeling and simulation, processes

## INTRODUÇÃO

Diante do cenário de globalização e o consequente interesse pelo desenvolvimento industrial otimizado, o estudo de processos tornou-se uma ferramenta indispensável para a garantia de sua eficiência. Além disso, a ampliação na escala de produção industrial está fortemente atrelada com o desenvolvimento de novos processos e/ou otimização dos já existentes (SGARLATE *et al.*, 2019).

Um dos principais elementos para o desenvolvimento e otimização de processos é a modelagem e simulação computacional, na qual são criados modelos que representam os sistemas reais (SOUZA, 2019). Esses modelos fornecem a possibilidade de avaliações sobre processo real sem haver a necessidade de realizar testes na planta. Tal técnica pode aumentar a produtividade, garantindo a qualidade do produto, além de possibilitar a redução de custos (GORRE *et al.*, 2020).

Dessa forma, o fator econômico é uma das principais forças motrizes para a melhoria dos processos, visto que a crescente competitividade de mercado ressaltou a necessidade de redefinir as estratégias, técnicas e procedimentos de simulação que são aplicadas pelo setor produtivo para a obtenção de processos mais econômicos. Tais processos consistem na experimentação de um sistema real por meio de um modelo detalhado, possibilitando verificar o desempenho do processo, frente às mudanças nas suas variáveis (FREITAS *et al.*, 2019).

Além do fator econômico, as questões ambientais também devem ser consideradas, visto que cerca de 80% da demanda energética mundial é abastecida com fontes fósseis, como o petróleo bruto e gás natural (MEHARIYA *et al.*, 2018; PARTHIBA KARTHIKEYAN *et al.*, 2018). A utilização intensiva destas fontes provoca graves impactos ambientais, como aquecimento global e alterações climáticas, devido às altas taxas de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera (ABANADES *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2018; ZHONG *et al.*, 2020).

A indústria de *commodities* químicas encontra-se inserida nesse contexto, uma vez que direcionando seus esforços para melhoramento dos processos de produção, tanto durante a fase de projeto quanto em instalações já em funcionamento. Um exemplo representativo desse cenário é o metanol (CH<sub>3</sub>OH), um dos *commodities* de maior relevância em escala global (REHMAN;VO, 2021; EPE, 2019).

O metanol é um composto orgânico que pode ser aplicado como combustível, solvente industrial e matéria-prima para diversos processos industriais. Atualmente, a maior parte da produção de metanol é direcionada para a síntese do composto orgânico formaldeído, além de aplicações no setor energético, como produção de olefinas, misturas com gasolina, combustível para transporte marítimo, fabricação de metil terc butil éter (MTBE) e dimetil éter (DME) (ANP, 2022; METHANEX, 2023). No Brasil, o emprego do metanol ganha destaque para a produção de biodiesel, que é um combustível renovável sintetizado a partir da reação de transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com álcoois de cadeia curta (ANP, 2022).

No cenário atual, o metanol é produzido, em escala industrial, predominantemente por meio da utilização de gás natural, seguindo o processo de reforma a vapor ou gaseificação do carvão. Posteriormente, há a obtenção de um gás de síntese composto majoritariamente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e hidrogênio (H<sub>2</sub>), em proporções adequadas para a síntese do metanol (ANP, 2022).

No processo industrial convencional de produção de metanol são consideradas basicamente três etapas, sendo: seção de reforma, onde o gás rico em metano (gás natural ou biogás) que compõe a alimentação é convertido em gás de síntese; seção de síntese de metanol, onde o gás de síntese é convertido em metanol (etapa reacional) e, por fim, a etapa de separação/purificação (EPE, 2019). A síntese de metanol ocorre por meio de processos reacionais operando em faixas de pressão entre 50 e 100 atm e temperaturas entre 200 e 300 °C. O catalisador mais utilizado nas indústrias para a conversão do *syngas* em metanol é o CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PEINADO *et al.*, 2021), obtendo um rendimento médio em massa para a produção de metanol entre 90% e 94%. Vale ressaltar que o tempo de vida útil do catalisador era de aproximadamente quatro a cinco anos (MOTA *et al.*, 2013).

A separação da corrente de gases não reagidos da corrente que contém o produto final após a conversão catalítica no reator de síntese é de fundamental importância no processo de síntese de metanol. Com a finalidade de aumentar a conversão global, devido à baixa conversão por passagem no reator, é empregado um sistema de reciclo dos gases remanescentes, os quais são misturados à corrente de alimentação do reator de síntese. A separação dos gases é realizada por meio de um separador gás-líquido do tipo *flash* ou destilação. A conversão em metanol no reator de síntese e a separação primária, com o reciclo dos gases não reagidos, resulta em uma corrente de metanol bruto, contendo aproximadamente 85% de metanol (MANGILI *et al.*, 2018; SANTOS *et al.*, 2018).

Embora a síntese de metanol em escala industrial seja estruturada em uma tecnologia bem estabelecida, a maior parte do gás de síntese utilizado advém de fontes não renováveis, gerando impactos negativos ao meio ambiente, somado a isso, tem-se o alto custo energético atrelado às reações de reforma do gás. Diante disso, é fundamental o avanço de novas tecnologias para produzir o metanol a partir de processos mais sustentáveis (LI *et al.*, 2022).

Segundo os dados da Methanol Market Services Asia (2022), a demanda mundial de metanol em 2016 era de 85 milhões de toneladas, enquanto em 2020 passou a ser 102 milhões de toneladas, o que representa um crescimento de 20% neste período. O uso de metanol está aumentando, especialmente na região da Ásia-Pacífico, devido ao crescimento da indústria petroquímica e ao aumento do uso de combustível à base de metanol na China, Índia e Japão. Além disso, a China é o principal produtor mundial de tintas e revestimentos, o que contribui para o consumo de derivados como o formaldeído e ácido acético (MORDOR INTELLIGENCE, 2022).

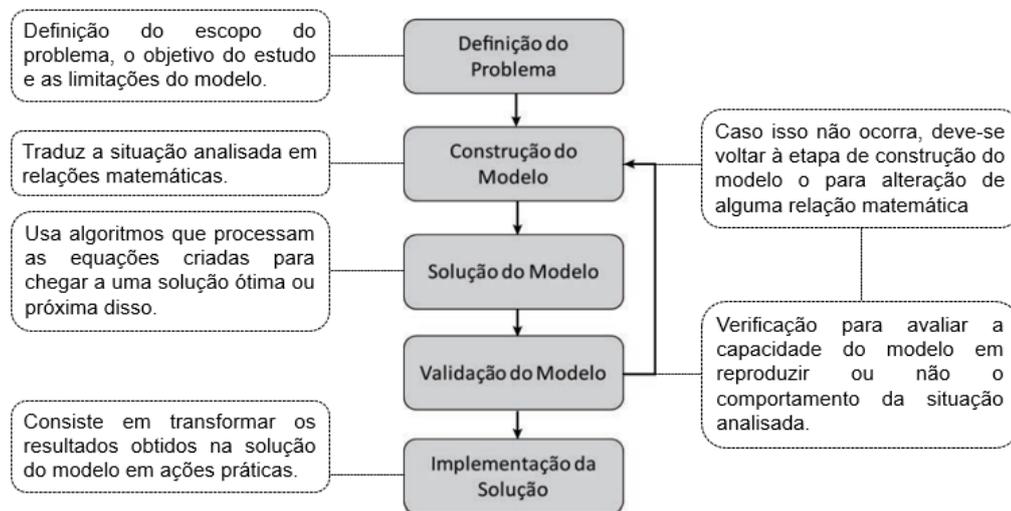
Diversos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de analisar a influência de matérias-primas para a obtenção do *syngas*, condições operacionais, como temperatura do meio reacional, tipo de catalisador, tipo de reator, etc..., diferentes rotas de processamento, entre outras estratégias. A grande maioria desses estudos avaliam a viabilidade de alternativas para a produção de metanol e redução dos custos, por meio do desenvolvimento de tecnologias cada vez mais sustentáveis. Neste estudo, foi considerada uma visão macroscópica de uma planta de metanol simplificada, além disso, a rota de obtenção do gás de síntese não foi considerada.

Diante do exposto, o objetivo geral deste trabalho é realizar a modelagem e simulação, utilizando o *software* livre e gratuito *Scilab*, do processo de produção de metanol a partir de dados encontrados na literatura, adotando a metodologia de pesquisa quantitativa. Como objetivos específicos, propõem-se: (i) Propor um diagrama de blocos que descreva o processo de produção de metanol; (ii) A partir do diagrama proposto e das especificações do processo realizar o balanço mássico e determinar a composição das correntes por meio de simulações realizadas em *Scilab*; (iii) Analisar a influência da composição da corrente de alimentação no rendimento mássico do processo.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado seguindo a metodologia de Modelagem e Simulação como descrito por Ganga (2011). As etapas necessárias para o desenvolvimento de processos de modelagem podem ser vistas na Figura 1.

**FIGURA 1.** Etapas do processo de modelagem matemática



Fonte: Adaptado de Ganga (2011)

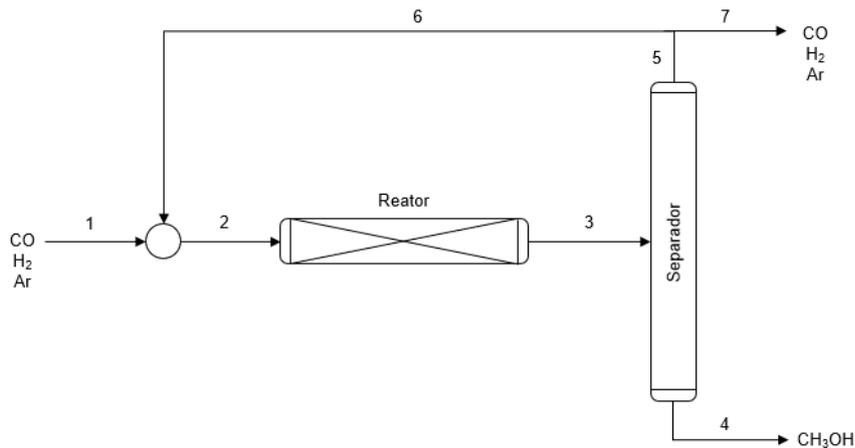
A simulação computacional refere-se à metodologia de resolução do conjunto de equações definidas na etapa de modelagem por meio do uso de *softwares*. Embora possa ser aplicado em situações simples, o maior apelo de tal ferramenta é a aplicação em problemas que envolvam situações complexas (KELTON *et al.*, 1998). De acordo com Ganga (2011), os resultados obtidos, inferem uma visão futura do sistema simulado. Além disso, as informações geradas devem ser analisadas para que possam auxiliar no processo de tomada de decisão e contribuem para a melhor compreensão do sistema estudado.

Os dados utilizados nas simulações foram baseados no estudo realizado por Kwong (2016).

### **Metodologia de simulação computacional**

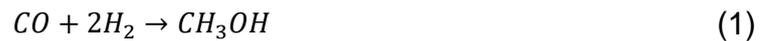
O esquema simplificado da planta de produção de metanol proposta pode ser visto na Metodologia de simulação computacional.

**FIGURA 2.** Planta de Metanol



Fonte: Adaptado de Altoé e Rodrigues (2016)

As correntes de alimentação dos reagentes CO e H<sub>2</sub> são misturadas com uma corrente de gás inerte, que neste caso é o Argônio. O metanol é produzido a partir da seguinte reação:



Ocorrendo quando a mistura gasosa dos reagentes é alimentada em um reator de leito empacotado com partículas de catalisador de ZNO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 200 atm e 375°C, onde não ocorrem reações secundárias. Após o processo de reação, os componentes seguem para a etapa de separação, em que todo o metanol é separado dos demais componentes. Parte da corrente de CO, H<sub>2</sub> e Ar, é retroalimentada no misturador e outra parte é purgada do sistema. Considerando que a planta opere em regime estacionário, foi realizado um balanço de massa por componente para cada operação unitária. Dessa forma, foi possível determinar o valor da composição de cada corrente em cada etapa do processo.

### Balanço Molar por Componente

Nesta etapa será apresentado o balanço molar em regime estacionário para cada etapa do processo, como pode ser visto na Tabela 1.

**TABELA 1.** Balanço molar por componente

	COMPONENTE	EQUAÇÃO	
Misturador	CO	$n_{2(CO)} = n_{1(CO)} + n_{5(CO)}$	(2)
	H <sub>2</sub>	$n_{2(H_2)} = n_{1(H_2)} + n_{5(H_2)}$	(3)
	CH <sub>3</sub> OH	$n_{2(CH_3OH)} = n_{1(CH_3OH)} + n_{5(CH_3OH)}$	(4)
	Ar	$n_{2(Ar)} = n_{1(Ar)} + n_{5(Ar)}$	(5)
Reator	CO	$n_{3(CO)} = n_{2(CO)} - x_A n_{2(CO)}$	(6)
	H <sub>2</sub>	$n_{3(H_2)} = n_{2(H_2)} - 3x_A n_{2(CO)}$	(7)
	CH <sub>3</sub> OH	$n_{3(CH_3OH)} = n_{2(CH_3OH)} + x_A n_{2(CO)}$	(8)
	Ar	$n_{3(Ar)} = n_{2(Ar)}$	(9)
Separação	CO	$n_{3(CO)} = n_{4(CO)} + n_{5(CO)}$	(10)
	H <sub>2</sub>	$n_{3(H_2)} = n_{4(H_2)} + n_{5(H_2)}$	(11)

	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	$n_{3(CH_3OH)} = n_{4(CH_3OH)} + n_{5(CH_3OH)}$	(12)
	<b>Ar</b>	$n_{3(Ar)} = n_{4(Ar)} + n_{5(Ar)}$	(13)
<b>Purgador</b>	<b>CO</b>	$n_{5(CO)} = n_{6(CO)} + n_{7(CO)}$	(14)
	<b>H<sub>2</sub></b>	$n_{5(H_2)} = n_{6(H_2)} + n_{7(H_2)}$	(15)
	<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	$n_{5(CH_3OH)} = n_{6(CH_3OH)} + n_{7(CH_3OH)}$	(16)
	<b>Ar</b>	$n_{5(Ar)} = n_{6(Ar)} + n_{7(Ar)}$	(17)

em que  $n_{i(N)}$  é o número de moles do componente N na corrente i e  $x_A$  é a conversão do reagente limitante, neste caso o CO.

Considerou-se que os componentes CO, H<sub>2</sub> e Ar são completamente separados na corrente 5, enquanto na corrente 4 tem-se apenas metanol (CH<sub>3</sub>OH). Dessa forma, pode-se relacionar a composição molar das correntes 5 e 3 para cada componente. Como pode ser observado na Metodologia de simulação computacional, o número de moles de CO, H<sub>2</sub> e Ar são exatamente os mesmos nas correntes citadas anteriormente, entretanto, como o CH<sub>3</sub>OH é totalmente separado na corrente 4, o número de moles desse componente na corrente 5 deve ser nulo. Assim sendo, para simplificar a modelagem matemática, pode-se definir um fator de relação ( $\alpha$ ) entre as correntes 3 e 5, de acordo com as equações (18)-(21), como podem ser vistas no Quadro 1.

#### QUADRO 1. Fatores de relação de corrente

$\alpha_1 = \frac{n_{5(CO)}}{n_{3(CO)}} = 1$	(18)
$\alpha_2 = \frac{n_{5(H_2)}}{n_{3(H_2)}} = 1$	(19)
$\alpha_3 = \frac{n_{5(CH_3OH)}}{n_{3(CH_3OH)}} = 0$	(20)
$\alpha_4 = \frac{n_{5(Ar)}}{n_{3(Ar)}} = 1$	(21)

Além disso, a velocidade de purga ( $\beta$ ) foi definida como a quantidade de mol purgada por mol que sai do separador. Assim sendo, o balanço molar por componente na corrente 7 é função da velocidade de purga empregada, e pode ser modelado de acordo com as equações (22)-(25), dispostas no Quadro 2.

#### QUADRO 2. Velocidade de purga

$n_{7(CO)} = \beta n_{5(CO)}$	(22)
$n_{7(H_2)} = \beta n_{5(H_2)}$	(23)
$n_{7(CH_3OH)} = \beta n_{5(CH_3OH)}$	(24)
$n_{7(Ar)} = \beta n_{5(Ar)}$	(25)

Para obter a solução do sistema de equações algébricas do sistema proposto, a modelagem foi implementada no *software* livre e gratuito *Scilab*. O sistema foi resolvido por meio de um algoritmo desenvolvido para encontrar o zero de um sistema de funções lineares ou não lineares usando a função *fsolve* através de uma modificação do método híbrido de *Powell* (SCILAB, 2023).

Após a implementação do sistema modelado, as variáveis de entrada foram estabelecidas e as composições de cada corrente foram determinadas após a compilação do algoritmo.

### **Validação do Modelo**

Para a verificação do modelo heterogêneo, foi considerado um processo de produção de metanol semelhante, conforme o caso avaliado em um estudo proposto por Kwong (2016). Neste estudo a corrente de alimentação é composta por 33 mol/h de CO, 66 mol/h de H<sub>2</sub> e 1 mol/h de Ar. A velocidade de purga é de 0,022 e a conversão de CO é de 18%. A mostra os valores das correntes de saída (corrente 4 e 7 da Metodologia de simulação computacional do presente estudo e proposto por Kwong (2016) mostrando boa acurácia entre os ambos casos.

**TABELA 2.** Validação do modelo

	Vazão molar (mol/h)	Presente	Kwong (2016)
<b>Corrente 4</b>	CO	0	0
	H <sub>2</sub>	0	0
	CH <sub>3</sub> OH	29,99	29,99
	Ar	0	0
<b>Corrente 7</b>	CO	3,01	3,006
	H <sub>2</sub>	6,01	6,012
	CH <sub>3</sub> OH	0	0
	Ar	1,00	1

Fonte: Os Autores (2023)

### **Análise de Sensibilidade das Variáveis**

Para determinar a influência da vazão de alimentação de CO (reagente limitante da reação) na produção de metanol do presente processo, foi definida uma faixa de valores para esta variável, mantendo as demais constantes. As simulações foram realizadas e o padrão de variação da corrente de saída do produto foi analisado e discutido na sessão 4. A mesma metodologia foi aplicada para as demais variáveis, sendo: a vazão de alimentação de H<sub>2</sub> e conversão de CO. A Tabela 3 mostra as condições operacionais utilizadas para a análise da sensibilidade de cada uma das variáveis.

**TABELA 3.** Dados utilizados nas simulações

Vazão de alimentação de CO (mol/h)	Vazão de alimentação de H <sub>2</sub> (mol/h)	Vazão de alimentação de Ar (mol/h)	$\beta$	Conversão de CO (%)
5 - 35	65	1	0,022	20
35	65 - 80	1	0,022	20
35	70	1	0,022	20 - 94

Fonte: Os Autores (2023)

Para a obtenção dos resultados, os valores mostrados acima, foram alimentados na interface de entrada criada (Erro: origem da referência não encontrada). A corrente de produto (corrente 4- Metodologia da simulação computacional) foi calculada para cada uma das condições definidas.

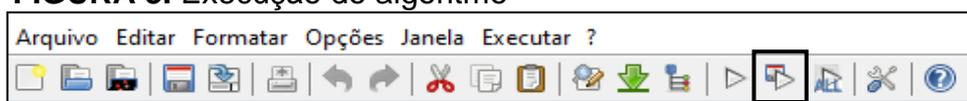
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, os resultados obtidos a partir das simulações serão apresentados e discutidos. Primeiramente, será a interface criada para facilitar a implementação das variáveis pelo usuário, assim sendo, é dispensado o conhecimento prévio de qualquer linguagem de programação para a utilização do algoritmo. Entretanto, é importante ressaltar que, caso haja a necessidade de uma modificação do código fonte para realizar outros testes não definidos no contexto deste estudo, é necessário o conhecimento no *software Scilab*. A influência das variáveis como a vazão molar de alimentação de CO e de H<sub>2</sub>, conversão de CO e velocidade de purga foram avaliadas separadamente, mantendo as demais variáveis constantes.

### Interface De Entrada

Uma interface para entrada dos valores das variáveis de processo foi criada com o objetivo de facilitar a implementação dos dados e não restringir a utilização do algoritmo àqueles com um conhecimento prévio em programação. Ao abrir o arquivo, uma janela contendo o código fonte será exibida. Nesta é possível ler o algoritmo e verificar como foi realizada a implementação do balanço de massa mostrado na Tabela 1. Para executar o algoritmo basta clicar no botão de execução, como mostra a Figura 3.

**FIGURA 3.** Execução do algoritmo

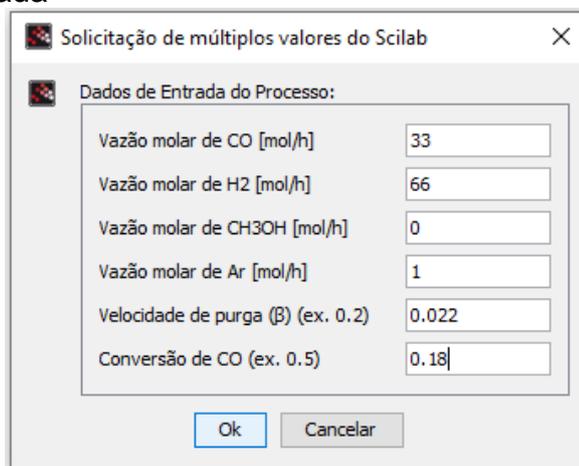


Fonte: Os Autores (2023)

Após iniciar a execução do algoritmo, uma janela de entrada de dados será aberta (Figura 4a) e nesta deve ser inserida as condições iniciais do processo, como vazão de alimentação dos reagentes, conversão do reagente limitante e velocidade de purga. Ao inserir os dados solicitados, e clicar em “Ok”, os resultados do balanço de massa para cada componente em todas as correntes do processo serão calculadas e mostradas no *console* do *software* (Figura 4b). Além disso, os valores de vazão molar do gás de reciclo, fração molar de cada componente na alimentação e razão de número de moles de metanol produzido por número de moles totais alimentados, também podem ser observados, como mostra a Figura 4c.

**FIGURA 4.** Representação dos resultados

(a) Dados de entrada



Dados de Entrada do Processo:	
Vazão molar de CO [mol/h]	33
Vazão molar de H <sub>2</sub> [mol/h]	66
Vazão molar de CH <sub>3</sub> OH [mol/h]	0
Vazão molar de Ar [mol/h]	1
Velocidade de purga ( $\beta$ ) (ex. 0.2)	0.022
Conversão de CO (ex. 0.5)	0.18

Ok Cancelar

(b) Número de moles dos componentes em cada corrente

VAZÕES MOLARES DAS CORRENTES	
-----	
CORRENTE 4	
CO:	0.00 mol/h
H2:	0.00 mol/h
CH3OH:	29.99 mol/h
Ar:	0.00 mol/h
CORRENTE 1	
CO:	33.00 mol/h
H2:	66.00 mol/h
CH3OH:	0.00 mol/h
Ar:	1.00 mol/h
CORRENTE 5	
CO:	136.64 mol/h
H2:	273.28 mol/h
CH3OH:	0.00 mol/h
Ar:	45.45 mol/h
CORRENTE 2	
CO:	166.63 mol/h
H2:	333.27 mol/h
CH3OH:	0.00 mol/h
Ar:	45.45 mol/h
CORRENTE 6	
CO:	133.63 mol/h
H2:	267.27 mol/h
CH3OH:	0.00 mol/h
Ar:	44.45 mol/h
CORRENTE 3	
CO:	136.64 mol/h
H2:	273.28 mol/h
CH3OH:	29.99 mol/h
Ar:	45.45 mol/h
CORRENTE 7	
CO:	3.01 mol/h
H2:	6.01 mol/h
CH3OH:	0.00 mol/h
Ar:	1.00 mol/h

(c) Gás de reciclo, fração molar da alimentação e razão entre número de metanol produzido por número de moles totais da alimentação

-----

GÁS DE RECICLAGEM  
Vazão: 445.3536 mol/h

-----

Fração Molar  
yCO: 0.3001  
yH2: 0.6001  
yCH3OH: 0.0000  
yAr: 0.0998

-----

Relação entre os moles de metanol produzido e o número de moles totais da alimentação  
nCH3OH/nI: 0.2999

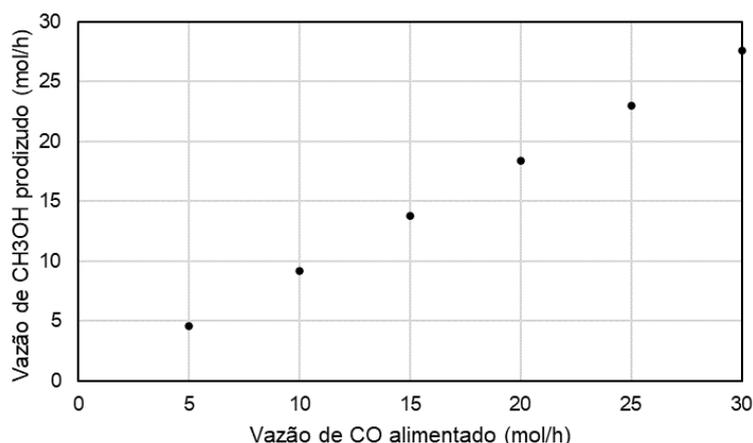
Fonte: Os Autores (2023)

### **Vazão molar de alimentação de CO e H<sub>2</sub>**

O efeito da vazão molar de CO na produção de metanol foi estudado considerando uma variação de 5 a 35 mol/h, e as demais variáveis como: vazão molar de alimentação de H<sub>2</sub> de 65 mol/h, vazão molar de alimentação de Ar de 1 mol/h, velocidade de purga de 0,022 e conversão de CO de 20%, foram mantidas constantes.

Para valores de vazão de alimentação de CO acima de 35 mol/h, sob as condições de processo definidas, é obtido um valor negativo na vazão de H<sub>2</sub> nas correntes posteriores, indicando a maior vazão de alimentação de reagente limitante (CO) possível para esta configuração de processo. Vale ressaltar que, o objetivo desta etapa é justamente estudar a influência da alimentação de CO na produção de metanol, dessa forma, escolheu-se uma baixa conversão, mesmo que a literatura mostre valores de quase 90% em relação ao CO. Logo, a influência desta última variável será discutida posteriormente. A Figura 5 mostra a vazão molar de CH<sub>3</sub>OH produzida em função da vazão de alimentação de CO.

**FIGURA 5.** Produção de metanol em função da alimentação de CO



Fonte: Os Autores (2023)

Como pode ser observado, a produção de metanol é diretamente proporcional à vazão de alimentação de reagente limitante (CO), como já era esperado. Entretanto, há uma limitação física para o aumento da vazão de reagente, causado pela estequiometria da reação. Assim sendo, não é possível aumentar a vazão de alimentação de CO o quanto se deseja e manter a vazão de H<sub>2</sub> constante, logo, é fundamental manter a proporção adequada de ambos reagentes para que seja obtido o máximo possível de produto que, para estas condições de processo, é de 35 mol/h de CO, a uma conversão de 20%, e 65 mol/h de H<sub>2</sub>, para produzir aproximadamente 30 mol/h de metanol.

Embora a estequiometria da reação mostre que há uma relação de CO:H<sub>2</sub> de (1:2), os resultados obtidos até o momento indicam que, para valores baixos de conversão, essa proporção pode ser reduzida, que no caso acima é de 1:1,86. Isso ocorre, uma vez que para baixas conversões, grande parte do reagente limitante (CO) não é convertido no reator, e essa parcela não reagida é realimentada no processo por meio de um reciclo. Vale ressaltar que a corrente de reciclo também é composta por H<sub>2</sub> não reagido, assim, há redução da demanda de H<sub>2</sub> alimentado para que a reação ocorra. Desta forma, caso a conversão aumente, ou a alimentação de CO

também aumente será necessário aumentar a vazão de alimentação de H<sub>2</sub>, caso contrário, ao realizar o balanço de massa, as vazões molares para este composto serão negativas, não apresentando sentido físico no processo.

A avaliação da influência da vazão de alimentação de H<sub>2</sub> foi realizada a partir da melhor condição para a vazão de CO que é de 35 mol/h, como visto anteriormente. Como o hidrogênio é considerado reagente em excesso da reação e a conversão é definida em relação ao CO, é esperado que a variação da vazão de alimentação de H<sub>2</sub> não altere a produção de metanol. A tabela 4 mostra exatamente o comportamento esperado descrito anteriormente.

**TABELA 4.** Influência da vazão de alimentação de H<sub>2</sub>

Vazão molar de CO alimentado (mol/h)	Vazão molar de H <sub>2</sub> alimentado (mol/h)	Vazão molar de CH <sub>3</sub> OH produzido (mol/h)
35	65	32,17
35	70	32,17
35	75	32,17
35	80	32,17

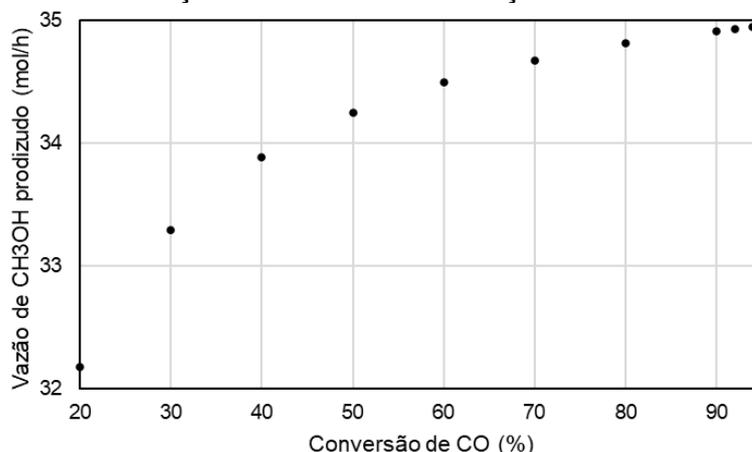
Fonte: Os Autores (2023)

Diante dos resultados apresentados, é notável a importância da definição da taxa de alimentação ideal, para que não haja sobredimensionamento de reagentes gerando custos e perdas desnecessários.

### **Conversão de CO**

O efeito da conversão de CO na produção de metanol foi estudado considerando uma variação da alimentação de acordo com a estequiometria de 1:2, CO:H<sub>2</sub>, para evitar problemas numéricos como cálculo de correntes negativas. Assim sendo, para uma vazão de alimentação de 35 mol/h de CO foi considerada a entrada de 70 mol/h de H<sub>2</sub>. A velocidade de purga ainda foi mantida constante uma taxa de 0,022 mol de reciclo por mol que sai do separador, bem como a vazão de alimentação de Ar igual à 1 mol/h. De acordo com a literatura, em um reator de síntese de metanol, pode apresentar conversão média entre 90% e 94% (EPE, 2019). Diante disso, a conversão do CO foi avaliada para valores de 20% à 94%. A resposta dessa análise de sensibilidade pode ser vista na Figura 6.

**FIGURA 6.** Produção de metanol em função da conversão de CO



Fonte: Os Autores (2023)

Em uma reação química irreversível a taxa de produção do componente de interesse é diretamente proporcional a conversão do reagente limitante e tende a ficar constante com o aumento da conversão. Esse comportamento já esperado pode ser visto na Figura 6, na qual para baixas e médias conversões, a curva apresenta comportamento crescente, e tende a ficar constante para altos valores de conversão (acima de 80%). Este efeito ajuda na identificação e dimensionamento de condições operacionais do processo como o volume ideal do reator, uma vez que quanto maior a conversão desejada, maior a capacidade requerida do reator. Entretanto, a tendência vista na Figura 6, indica que há uma conversão máxima efetiva que, para além deste valor, a produção de metanol não terá mudanças significativas, enquanto o volume do reator e, conseqüentemente, os custos CAPEX (CAPital Expenditure-despesas de capital) irão aumentar consideravelmente.

Com base nos resultados obtidos na Figura 6, a conversão não deve ser muito maior que 90%, uma vez que, para este processo, o aumento da conversão não aumenta a produção de metanol significativamente. Diante disso, nas próximas etapas, essa será a conversão de operação do reator.

### **Dimensionamento da capacidade da planta**

Um dos principais objetivos desse estudo é o desenvolvimento de um algoritmo que realize o balanço de massa na planta especificada na Figura 2. para que possa ser utilizado como uma ferramenta para a realização de testes, sem que a planta real seja afetada com possíveis perturbações. A incidência constante da planta sob perturbações pode causar instabilidade e acarretar em custos imensuráveis, logo, analisar o possível comportamento de resposta da planta às variações de processos é fundamental para a garantia da qualidade do produto, segurança operacional e redução de custos (SGARLATE *et al.*, 2019).

Para a obtenção desses resultados, foi considerada uma produção desejada de 100 mol/h de metanol. A conversão de CO definida foi de 90% e a velocidade de purga foi mantida constante igual à 0,022. A razão dos reagentes CO:H<sub>2</sub> foi de 1:2 visto que a planta opera em alta conversão. O balanço de massa por componente geral da planta pode ser visto na Tabela 5.

**TABELA 5.** Balanço de massa molar por componente

	Corrente (mol/h)						
	1	2	3	4	5	6	7
<b>CO</b>	101,00	111,95	11,19	0	11,19	10,95	0,25
<b>H<sub>2</sub></b>	202,00	223,90	22,39	0	22,39	21,90	0,49
<b>CH<sub>3</sub>OH</b>	0	0	100,75	100,75	0	0	0
<b>Ar</b>	1,00	45,45	45,45	0	45,45	45,45	1,00
<b>TOTAL</b>	304,00	381,3	179,78	100,75	79,03	78,3	1,74

Fonte: Os Autores (2023)

Os resultados mostram que para uma produção média de 100 mol/h de metanol, considerando uma conversão de 90% do reagente limitante no reator, será necessária a alimentação de 304 mol/h, com a proporção de 1:2 dos reagentes e 1 mol/h de gás inerte (Ar). Os valores indicados pela corrente 5 e 6 mostram que cerca de 97% dos gases não reagidos (CO e H<sub>2</sub>) são realimentados no processo para que possam ser convertidos em produtos. Logo, apenas 2,18% são purgados da planta. Vale ressaltar que o Ar é um gás inerte, o qual não influencia na reação. Em sistemas cuja reação química ocorre em fase gasosa, a utilização de gases inertes funciona como um carreador dos gases reagentes.

Este estudo permitiu compreender o funcionamento geral de uma planta de metanol. Além disso, o algoritmo desenvolvido pode ser livremente distribuído no meio acadêmico para auxiliar discentes na compreensão de balanços de massa e como as variáveis influenciam na resposta final de um determinado processo. Vale mencionar que, não está dentro do escopo deste trabalho o projeto, dimensionamento e controle dos equipamentos requeridos, ficando como sugestão para trabalhos futuros.

## CONCLUSÃO

Um estudo de modelagem e simulação foi realizado para investigar o comportamento de uma planta de metanol. As variáveis de processos analisadas, como vazão de alimentação e conversão de reagente limitante, mostraram como a produção de metanol é influenciada com a modificação desses valores.

O aumento da vazão de alimentação de CO que, neste caso, foi considerado reagente limitante, aumentou significativamente a produção de metanol. Para baixas conversões, a proporção de reagente pode ser inferior àquela descrita pela estequiometria da reação (1:2). Isso deve-se ao fato de haver uma corrente de reciclo que realimenta os componentes não reagidos no processo. Assim, a menor proporção é compensada por essa corrente. Entretanto, para maiores conversões, a proporção estequiométrica de reagentes deve ser considerada.

A vazão molar de alimentação de H<sub>2</sub>, por outro lado, não influencia na taxa de produção de metanol, visto que a conversão da reação está em função da concentração de reagente limitante (CO). Assim sendo, para que não haja um sobredimensionamento da vazão de alimentação de H<sub>2</sub>, basta considerar a proporção definida pela estequiometria.

A conversão de CO é uma importante variável de processo que indica o rendimento de uma reação, entretanto, conversões muito elevadas podem acarretar em altos custos CAPEX, uma vez que o volume do reator é função da conversão desejada. Assim, altas conversões exigem reatores com dimensões elevadas.

Este estudo indicou as principais características de uma planta de produção de metanol e o algoritmo desenvolvido pode ser aplicado, na indústria, como ferramenta para a realização de testes como ferramenta de otimização de processo, bem como no meio acadêmico, como ferramenta de estudo para discentes.

## REFERÊNCIAS

ABANADES, J. C.; RUBIN, E. S.; MAZZOTTI, M.; HERZOG, H.; On the climate change mitigation potential of CO<sub>2</sub> conversion to fuels. **Energy and Environmental Science**, v. 10, n. 12, p. 2491–2499, 2017. DOI:<10.1039/C7EE02819A>. DOI:10.1039/C7EE02819A>.

ALTOÉ, K.; RODRIGUES, F. A. Simulação e análise técnico-econômica de uma unidade de produção de metanol a partir da gaseificação de biomassa. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p. 13013-13020, 2016. Disponível em:<<https://pdf.blucher.com.br/chemicalengineeringproceedings/cobeq2014/1990-16514-172859.pdf>>.

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Metanol**. 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas->>



MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J. L. *et al.* O Dióxido de Carbono como Matéria-Prima para a Indústria Química. Produção do Metanol Verde. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44-59, 2013. DOI:<10.5935/1984-6835.20140005>.

PARTHIBA KARTHIKEYAN, O. *et al.* Pretreatment of food waste for methane and hydrogen recovery: A review. **Bioresource Technology**, v. 249, p. 1025–1039, 2018. DOI:< DOI.org/10.1016/j.biortech.2017.09.105>.

PEINADO, C.; LIUZZI, D.; SANCHÍS, A.; PASCUAL, L.; PEÑA, M. A. *et al.* In Situ Conditioning of CO<sub>2</sub>-Rich Syngas during the Synthesis of Methanol. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 534, 2021. DOI:<doi.org/10.3390/catal11050534>.

REHMAN, M. U.; VO, X. V.; Energy commodities, precious metals and industrial metal markets: A nexus across different investment horizons and market conditions. **Resources Policy**, v. 70, p. 101843, 2021. DOI:<doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101843>.

SOUZA, W.S.; Desenvolvimento de modelos de simulação para análise de desempenho produtivo: Um estudo de caso em uma empresa fabricante de argamassa em São Luís-MA. **e-Revista Facitec**, v. 10, n. 02, 2019. Disponível em:< <https://estacio.periodicoscientificos.com.br/index.php/e-revistafacitec/article/view/1843/1478>>.

SANTOS, R. O., SANTOS, L. S., PRATA, D. M.; Simulation and optimization of a methanol synthesis process from different biogas sources. **Journal of Cleaner Production**, v. 186, p. 821-830, 2018. DOI:<doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.108>.

SCILAB. **Help: Fsolve.** 2023. Disponível em:<[https://help.scilab.org/docs/6.0.0/en\\_US/fsolve.html](https://help.scilab.org/docs/6.0.0/en_US/fsolve.html)>.

SGARLATE, B.; SILVA, P.; SOUSA, N.; Desenvolvimento de códigos computacionais, em linguagem scilab, para a determinação de parâmetros cinéticos de reações químicas não reversíveis. **Enciclopédia Biosfera**, v. 16, n. 30, 2019. Disponível em:< <https://www.conhecer.org.br/enciclop/2019b/desenvolvimento.pdf>>. DOI:< 10.18677/EnciBio\_2019B20>.

ZHANG, C.; JUN, K. -W.; GAO, R.; KWAK, G.; PARK, H. -G.; Efficient Way of Carbon Dioxide Utilization in a Gas-to-Methanol Process: From Fundamental Research to Industrial Demonstration. **Topics in Catalysis**, v. 61, n. 18–19, p. 1794–1809, 2018. DOI:< DOI:10.1007/s11244-018-0993-3>.

ZHONG, J.; YANG, X.; WU, Z.; LIANG, B.; HUANG, Y. *et al.* State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 5, p. 1385–1413, 2020. DOI:< 1039/c9cs00614a>.