UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PRODUÇÃO DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DE CO_2 OU BI-REFORMA DE GÁS NATURAL: ANÁLISE TÉCNICA, EXERGÉTICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL

Igor Lapenda Wiesberg

Orientadores

Prof^{a}. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph. D.

Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Maio de 2016

Igor Lapenda Wiesberg

PRODUÇÃO DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DE CO_2 OU BI-REFORMA DE GÁS NATURAL: ANÁLISE TÉCNICA, EXERGÉTICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, para a obtenção do título de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo – Ph.D.

José Luiz de Medeiros – D.Sc.

Rio de Janeiro

2016

PRODUÇÃO DE METANOL VIA HIDROGENAÇÃO DE CO_2 OU BI-REFORMA DE GÁS NATURAL: ANÁLISE TÉCNICA, EXERGÉTICA, ECONÔMICA E AMBIENTAL

Igor Lapenda Wiesberg

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientado por:

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
(orientadora)

José Luiz de Medeiros, D.Sc.
(orientador)

Aprovado por:

Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

Ana Paula Santana Musse , D.Sc.

Estevão Freire, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Maio de 2016

Wiesberg, Igor Lapenda

Produção de metanol via hidrogenação de CO2 ou bi-reforma de gás natural: análise técnica, exergética, econômica e ambiental/ Igor Lapenda Wiesberg. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xvi, 146 p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros.

1. Hidrogenação do CO_2 2. Simulação de Processos 3. Avaliação de sustentabilidade de Processos 4. Tese. (Dissertação – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de medeiros. I. Produção de metanol via hidrogenação de CO2 ou bi-reforma de gás natural: análise técnica, exergética, econômica e ambiental

“O homem tem que saber, conhecer. Em conhecendo, ele é livre.”

(Enéas Ferreira Carneiro)

Resumo

WIESBERG, Igor Lapenda. **Produção de Metanol via Hidrogenação de CO_2 ou Bireforma de Gás Natural: Análise Técnica, Exergética, Econômica e Ambiental.** Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQB, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

A conversão química do dioxido de carbono (CO_2) em metanol possui potencial para atender dois relevantes aspectos da sustentabilidade: susbtituição economicamente viável de matérias-primas fósseis e redução das emissões de gases de efeito estufa. Entretanto, a estabilidade química do CO_2 é um impedimento desafiante à conversão ao exigir condições reacionais severas à custa do aumento da entrada de energia, adicionando, portanto, custos de capital, de operação e ambiental. Este trabalho investiga duas rotas de transformação química inovadoras de CO_2 em metanol, a conversão indireta (ROTA A), que utiliza SYNGAS produzido por bi-reforma como intermediário, e a conversão direta (ROTA B), através da hidrogenação. Simulações de processos são utilizadas para obter balanço de massa e energia, necessários nas análises econômica, ambiental e exergética. Devido às incertezas nos preços das matérias-primas, seus limites para viabilidade econômica são estimados e análises de sensibilidade são realizadas em torno de preços pré-determinados (casos base). As análises mostram que a ROTA B, além uma performace ambiental superior, pode ser viável no Brasil, para preços de hidrogênio inferior a 1000 $/t, enquanto a ROTA A seria viável apenas com fontes baratas de gás natural, inferior a 3,7 $/MMBtu. A análise ambiental também revela que ambas as rotas contribuem para reduzir o aquecimento global, que é intensificada ao utilizar uma fonte limpa de energia (no caso, hidrelétrica). Na segunda parte do trabalho, uma análise exergética é realizada de modo a avaliar a conservação de exergia e o trabalho perdido durante os processos. Dois ambientes de referências (RAR) são analisados: (1) a atmosfera ao nível do mar com composição pré-estabelecida e (2) ar atmosférico saturado em água em equilíbrio com água líquida com metanol à diluição infinita. Metanol produzido pela ROTA B conserva cerca de 35% da exergia que entra no processo, enquanto a ROTA A apenas 27%, ao avaliar pelo RAR 1. Por fim, para apoiar o processo de tomada de decisão em relação a qual rota investir, indicadores de desempenho gerais são calculados usando métricas dos resultados das análises anteriores. O indicador mostra uma sustentabilidade 2,07 vezes maior para a ROTA B.

Abstract

Wiesberg, Igor Lapenda. Methanol Production via CO2 hydrogenation or Natural Gas Bi-reforming: technical, exergetic, economics and environmental analyses. Advisers: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo and José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQB, 2015. Dissertation (M.Sc in Technology of Chemical and Biochemical Processes)

Chemical conversion of carbon dioxide (CO_2) to methanol has the potential to address two relevant sustainability issues: economically feasible replacement of fossil raw materials and avoidance of greenhouse gas emissions. However, chemical stability of CO_2 is a challenging impediment to conversion, requiring harsh reaction conditions at the expense of increased energy input, adding capital, operational and environmental costs. This work evaluates two innovative chemical conversion of CO_2 to methanol: the indirect conversion (ROUTE A), which uses synthesis gas produced by bi-reforming as intermediate, and the direct conversion (ROUTE B), via hydrogenation. Process simulations are used to obtain mass and energy balances, needed to suport economic, environment and exergetic analyses. Due to the uncertainties in the raw material prices, its limits for economic viability are estimated and sensitivity analyzes are carried in predetermined prices (base cases). The analyses show that ROUTE B, besides a superior environmental performance, can be feasible in Brazil if hydrogen prices are lower than 1000 $/t, while ROUTE A is viable only for cheap sources of natural gas below 3,7 $/MMBtu. The environmental analysis also reveals that both routes contribute to reducing global warming, which is enhanced by using a clean source of energy (in this case, hydroelectric). In the second part, exergy analysis is performed in order to evaluate the degration of exergy and the loss of work during the process. Since exergy is a property whose meaning is relative to some datum, two Reference Environmental Reservoirs (RER) are considered: (1) RER-1 the Standard Atmosphere at sea level with composition in chemical equilibrium with air species and unsaturated in water; and (2) RER-2 the Standard Atmosphere saturated in water in equilibrium with an infinite body of liquid water with methanol at infinite dilution. Methanol produced by ROUTE B retains about 35% of the exergy entering the process, while for ROUTE A this figure is only 27%, when evaluating with RER-1. Finally, to support the process of decision making about which route to use, general performance indicators are calculated using metrics from the results of previous analyzes. The indicator shows a 2.07 times greater sustainability for ROUTE B.

Índice

Índice vii

NOMENCLATURA xiv

Capítulo I – INTRODUÇÃO 18

I.1 - Contextualização 18

I.2 – Objetivos 21

I.3 – Estrutura da Dissertação 22

Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24

II.1 – Metanol 24

II.2 – Processos Indiretos de Produção de Metanol via Gás de Síntese – ROTA A 26

II.3 – Hidrogenação do CO_2 32

II.4 – Tecnologias Comerciais via Gás de Síntese 34

II.5 – CO_2 como Matéria Prima Renovável 38

II.6 – Custos de Produção do Hidrogênio 39

II.7 – Exergia 41

II.8 – Princípios e critérios para a Engenharia Verde 46

Capítulo III – MÉTODOS 49

III.1 – Parâmetros Econômicos da Região e do Período 51

III.2 – Premissas Econômicas 52

III.3 – Análise Ambiental 57

III.4 – Exergia 58

III.4.1 – Definição Matemática da Exergia 58

III.4.2 – Potenciais Químicos e Cenários do RAR 64

III.5 – Métricas Generalizadas para Avaliação da Sustentabilidade 72

Capítulo IV – DESCRIÇÃO E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS 74

IV.1 – ROTAS A e B – Etapa 1: Compressão do CO_2 75

IV.2 – ROTA A – Etapa 2: Produção de Metanol a partir de SYNGAS 76

IV.3 – ROTA B – Etapa 2: Produção de Metanol via Hidrogenação do CO_2 79
Capítulo V – RESULTADOS 83
V.1 – Análise Técnica 83
V.2 – Análise Econômica 86
V.2.1 – Caso Base 88
V.2.2 – Limite de Viabilidade 90
V.2.3 – Análises de Sensibilidade 92
V.3 –Análise Ambiental 96
V.4 – Análise Exergética 98
V.4.1 – RAR-1 98
V.4.2 – RAR-2 105
V.5 – Métricas Generalizadas e de Sustentabilidade 113
Capítulo VI – CONCLUSÕES 119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 122
APÊNDICE A 134

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Participação dos competidores na produção de metanol em fase gasosa.
Tabela 2 – Preços de produção do H_2 para diferentes processos e regiões
Tabela 3 – Comparação entre energia e exergia
Tabela 4 – Critérios de Projeto Verde Fonte: Adaptado de Araújo et al. (2015)
Tabela 5 – Parâmetros de Dimensionamento
Tabela 6 – Descrição dos custos que compõe o TFI e parte do OPEX
Tabela 7 – Custos e Preços admitidos para o Brasil para o Caso Base
Tabela 8 – Rotina do Excel da Análise Econômica
Tabela 9 – Comparação dos estados de referência no HYSYS: PR-EOS vs *Wilson-PR*
Tabela 10 – Composição Atmosfera Padrão do RAR-1, fonte: DE MEDEIROS, 2011
Tabela 11 – Composição da fase gás do RAR-2
Tabela 12 – Pontuação qualitativa e quantitativa das alternativas de projeto
Tabela 13 – Métricas de sustentabilidade utilizadas
Tabela 14 – Variáveis da carga da Etapa 1
Tabela 15 – Descrição das correntes – ROTA A (Etapa 2)
Tabela 16 – Descrição dos equipamentos – ROTA A (Etapa 2)
Tabela 17 – Descrição das correntes – ROTA B (Etapa 2)
Tabela 18 – Descrição dos equipamentos – ROTA B (Etapa 2)
Tabela 19 - Comparação do desempenho dos reatores da ROTA A
Tabela 20 – Comparação do desempenho dos reatores da ROTA B
Tabela 21 – Dimensionamento e custo dos reatores
Tabela 22 – Composição do Investimento Fixo Total (TFI) do caso base em MMUS$.
Tabela 23 – Resultados da análise econômica para o caso base
Tabela 24 - Resultados da análise econômica para o limite da viabilidade
Tabela 25 – Escopos das análises econômicas que utilizam limites de viabilidade
Tabela 26 – Potenciais químicos das espécies nas condições RAR-1
Tabela 27 – Inconsistências termodinâmicas observadas usando-se RAR-1
Tabela 28 – Análise exergética dos equipamentos do processo com RAR-1 (ROTA A)
Tabela 29 – Análise exergética dos equipamentos do processo com RAR-1 (ROTA B)
Tabela 30 – Análise exergética global do processo com RAR-1 (ROTA A)
Tabela 31 – Análise exergética global do processo com RAR-1 (ROTA B)
Tabela 32 – Resumo dos resultados da análise global do RAR-1

Tabela 33 – Verificação dos Cálculos de Destruição de Exergia versus Criação de Entropia com RAR-1
Tabela 34 – Fluxos de exergia e entropia do reator R-101 – ROTA A com RAR-2
Tabela 35 – Comparação entre os potenciais obtidos em kJ/mol
Tabela 36 – Potenciais químicos das espécies nas condições RAR-2 em kJ/mol
Tabela 37 – Análise exergética dos equipamentos do processo (ROTA A, RAR-2)
Tabela 38 – Análise exergética dos equipamentos do processo em kW (ROTA B, RAR-2)
Tabela 39 – Análise exergética global do processo usando RAR-2 (ROTA A)
Tabela 40 – Análise exergética global do processo usando RAR-2 (ROTA B)
Tabela 41 – Resumo dos resultados da análise global (RAR-2)
Tabela 42 – Verificação dos cálculos de exergia e entropia usando RAR-2
Tabela 43 – Grau de concordância para os GDC's das ROTAS A e B
Tabela 44 – Emissões líquidas de CO_2/abatimento das ROTAS A e B
Tabela 45 – Resultado das Métricas Normalizadas (MN) das ROTAS A e B
Tabela 46 – Resultados dos vetores de desempenho individual para as ROTAS A e B
Tabela 47 – Comparação do desempenho das métricas de intensidade em CO_2 das ROTAS A e B

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Destinos alternativos do CO_2: emissão, bi-reforma do GN a SYNGAS e subsequente produção de metanol (ROTA A) e hidrogenação do CO_2 a metanol (ROTA B).

Figura 2 – Aplicações do metanol no mundo em 2013

Figura 3 – Reformador autotérmico

Figura 4 – Taxa de produção de metanol em função da pressão de reação e da temperatura, com velocidade espacial de $10h^{-1}$ Fonte: adaptado de Mota et al. (2013)

Figura 5 – Processo ICI para obtenção do metanol Fonte: Adaptado de Ray et al. (2015)

Figura 6 – Processo Lurgi para obtenção do metanol (Renó, 2011).

Figura 7 – Processo LPmeOH^{TM} para obtenção do metanol Fonte: Adaptado de Peter (1999)

Figura 8 – Ilustração qualitativa da relação entre impacto ambiental e sustentabilidade em função da eficiência exergética Fonte: Adaptado de Rosen et al. (2008)

Figura 9 – Esquema simplificado para calculo da exergia física e química

Figura 10 – Representação do Sistema e as Interações com os Reservatórios para Análise Exergética (trocas do ponto de vista do sistema)

Figura 11 – Equipamento simulado para definir a composição da atmosfera RAR-2

Figura 12 – Análises Econômicas para o Processo de Hidrogenação de CO_2.

Figura 13 – PFD para a compressão do CO_2 (Etapa 1): ROTA A (A) e ROTA B (B)

Figura 14 – PFD da ROTA A – Etapa 2: produção de metanol via SYNGAS a partir de bi-reforma

Figura 15 – PFD da ROTA B – Etapa 2: produção de metanol via hidrogenação do CO_2

Figura 16 – Composição dos Custos de Campo Diretos do caso base (Rótulo dos dados em MMUS$)

Figura 17 – Composição do OPEX do caso base

Figura 18 – Composição do OPEX no limite da viabilidade

Figura 19 – Fluxo de caixa das ROTAS A e B para diversos cenários: A – caso base, B – limite da viabilidade, C – metanol: 500 US$/t e caso base para os insumos e D – GN a 2,74 US$/MMBTU e H_2 a 866 US$/t.

Figura 20 – Análise de sensibilidade para o custo do CO_2 para os dois cenários de integração. ROTAS A (A) e B (B)
Figura 21 – Análise de sensibilidade para o preço do metanol para os dois cenários de integração. ROTAS A (A) e B (B)
Figura 22 – Resultando da Análise Ambiental para as ROTAS A e B
Figura 23 – Diagrama de Sankey da exergia da ROTA A usando o RAR-1 em kW (com “,” como separador de milhar)
Figura 24 – Diagrama de Sankey da exergia da ROTA B usando o RAR-1 em kW (com “,” como separador de milhar)
Figura 25 – G molar da mistura vs. fração molar de metanol
Figura 26 – S molar da mistura vs. fração molar de metanol
Figura 27 – Diagrama de Sankey da exergia da ROTA A usando o RAR-2 em kW (com “,” como separador de milhar)
Figura 28 - Diagrama de Sankey da exergia da ROTA B usando o RAR-2 em kW (com “,” como separador de milhar)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.R. –	Água de Resfriamento
ASPEN PEA –	*Aspen Process Economic Analyzer*
BAU –	*Business As Usual*
EUA –	Estados Unidos da América
EOR –	*Enhanced Oil Recovery*
CAPEX –	*Capital Expenditures*
CCGN –	Ciclo Combinado de Gás Natural
GDC –	*Green Design Criteria*
G&A –	Gerais e Administrativos
GN –	Gás Natural
IC index –	*Intratec chemical plant Construction Index*
kTA –	*kilotons per annum*
MM –	Milhão (MMBtu, MMUS$)
MN –	Métricas Normalizadas
OPEX –	*Operational Expenditures*
PEI –	*Potencial Environmental Impact*
PFD –	*Process Flow Diagram*
PR-EOS –	*Peng-Robinson Equation Of State*
RAR –	Reservatório Ambiental de Referência
SYNGAS –	Gás de Síntese
US$ –	*United States Dollar*
WAR –	*Waste Reduction*
WGS –	*Water Gas Shift*
WGSR –	*Water Gas Shift Reverse*

NOMENCLATURA

NOTAÇÃO	UNIDADE	DESCRIÇÃO
$CAPEX$	$	Despesas de capital
CFT	$/ano	Custo fixo total anual da planta
CG	$	Capital de giro da planta
CI	$	Custo inicial
$C_{produção}$	$/t	Custo médio de produção por tonelada
CVT	$/ano	Custo variável total anual da planta
$\dot{E}_{Ch}$	kJ/h	Taxa de exergia química
$\bar{E}_{Ch}$	kJ/kmol	Exergia química molar
$\dot{E}_{Destruída}$	kJ/h	Taxa de exergia destruída no sistema
$\dot{E}_{Entrada}$	kJ/h	Taxa de exergia de entrada no sistema
$\dot{E}^{W}_{Entrada}$	kJ/h	Taxa de exergia de entrada no sistema a partir de correntes de energia mecânica pura
$\dot{E}_{K}$	kJ/h	Taxa de exergia cinética
$\dot{E}_{P}$	kJ/h	Taxa de exergia potencial
$\dot{E}_{Ph}$	kJ/h	Taxa de exergia física
$\bar{E}_{Ph}$	kJ/h	Exergia física molar
$\dot{E}_{Tot}$	kJ/h	Taxa de exergia total
$\bar{E}_{Tot}$	kJ/kmol	Exergia molar total
$\dot{E}_{Saída}$	kJ/h	Taxa de exergia de saída do sistema
$\dot{E}^{W}_{Saída}$	kJ/h	Taxa de exergia de saída do sistema a partir de correntes de energia mecânica pura
F	kmol/h	Vazão molar da corrente
FC	-	Fator de criticidade de uma rota
FdC_j	$	Fluxo de caixa do período j
F_j	kmol/h	Vazão molar da corrente de entrada *j*
GD	-	Vetor com a pontuação de cada GDC (para cada rota)
$GDCI$	-	Intensidade do GDC, após a multiplicação pelo peso
$GHSV$	h^{-1}	Razão entre a vazão volumétrica do gás pelo volume do reator
GS	-	Grau de Sustentabilidade
GWP	-	Potencial de aquecimento global de uma rota
$\bar{H}$	kJ/kmol	Entalpia molar
$\bar{H}_{F_j}$	kJ/kmol	Entalpia molar da corrente de entrada *j*
$\bar{H}_{K_j}$	kJ/kmol	Entalpia molar da corrente de saída *j*
$I^{(t)}_{gen}$	PEI/h	Taxa de PEI gerado pelo processo
$I^{(cp)}_{in}$	PEI/h	Taxa de entrada de PEI na planta química

$I^{(ep)}{}_{\text{in}}$	PEI/h	Taxa de entrada de PEI na planta de eletricidade.
$I^{(cp)}{}_{out}$	PEI/h	Taxa de saída de PEI da planta química
$I^{(ep)}{}_{out}$	PEI/h	Taxa de saída de PEI da planta de eletricidade.
IS	-	Índice de severidade de uma rota
I_t	PEI/h	Impacto total dentro de um sistema
$I^{(cp)}{}_{we}$	PEI/h	Taxa de PEI de energia residual que sai do processo
$I^{(ep)}{}_{we}$	PEI/h	Taxa de PEI de energia residual que sai da planta de eletricidade
K_j	kmol/h	Vazão molar da corrente de saída *j*
M	-	Modulo M do SYNGAS
nc	-	Número de componentes
nce	-	Número de correntes de entrada
ncs	-	Número de correntes de saída
$\dot{N}_k^{(R_k)}$	kmol/h	Taxa de variação molar de espécie k no seu reservatório
$\dot{N}_k^{Sys}$	kmol/h	Taxa de variação molar de espécie k no sistema
$OPEX$	$/ano	Despesas operacionais
P_0	kPa	Pressão do RAR
PWV	-	Vetor de pesos políticos para o GD
Q	kJ	Calor
$Q_{Equiv,proc\ conv}$	kJ/h	Calor do refervedor equivalente ao do processo convencional
$Q_{Equivalente}$	kJ/h	Calor equivalente a dado trabalho
$\dot{Q}_0$	kJ/h	Taxa de calor trocado entre o reservatório de calor ambiental e o RAR
$Q_{ref,proc\ i}$	kJ/h	Calor do refervedor do processo *i*
R	kJ/kmol K	Constante do gás ideal
REC	$/ano	Receita anual
R_H	-	Reservatório de calor ambiental
R_k	-	Reservatório do componente *k*
R_V	-	Reservatório de volume
$\bar{S}$	kJ/kmol K	Entropia molar
$\bar{S}_{F_j}$	kJ/kmol K	Entropia molar da corrente de entrada *k*
$\dot{S}_{Gerada}$	kJ/h K	Taxa de entropia gerada no sistema
$\bar{S}_{K_j}$	kJ/kmol K	Entropia molar da corrente de saída *k*
$\dot{S}^{(R_H)}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do reservatório de calor ambiental
$\dot{S}^{(R_V)}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do reservatório de volume
$\dot{S}^{(R_k)}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do reservatório do componente *k*
$\dot{S}^{sys}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do sistema
T	K	Temperatura

TFI	$	Investimento fixo total da planta
TIR	%	Taxa interna de retorno anual
TMA	%	Taxa mínima de atratividade anual
T_0	K	Temperatura do RAR
$T_{refervedor}$	°C	Temperatura do refervedor
$\dot{U}^{(R_k)}$	kJ/h	Taxa de variação de energia interna do reservatório do componente *k*
$\dot{U}^{(R_V)}$	kJ/h	Taxa de variação de energia interna do reservatório de volume
$\dot{U}^{(R_H)}$	kJ/h	Taxa de variação de energia interna do reservatório de calor ambiental
$\dot{V}^{(R_H)}$	m^3	Taxa de variação de volume do reservatório de calor ambiental
$\dot{V}^{(R_V)}$	m^3	Taxa de variação de volume do reservatório de volume
$\bar{V}_{F_k}$	m^3/kmol	Volume molar da corrente de entrada *k*
$\bar{V}_{K_k}$	m^3/kmol	Volume molar da corrente de saída *k*
VPL	$	Valor presente líquido de toda vida útil da planta
$\dot{V}^{(R_H)}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do reservatório de calor ambiental
$\dot{V}^{(R_V)}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do reservatório de volume
$\dot{V}^{(R_k)}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do reservatório do componente *k*
$\dot{V}^{sys}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do sistema
W	kJ	Trabalho
$\dot{W}$	kJ/h	Taxa de trabalho produzido pelo sistema
$WHSV$	h^{-1}	Razão entre a vazão mássica e a massa de catalisador
$\dot{W}^{Lost}$	kJ/h	Taxa de trabalho perdido pelo sistema
$\dot{W}^{MAX}$	kJ/h	Taxa de trabalho máximo produzido pelo sistema
$\dot{W}_{Produzido}$	kJ/h	Taxa de trabalho produzido pelo sistema
$\dot{W}_{Recebido}$	kJ/h	Taxa de trabalho recebido pelo sistema
$\dot{W}_V$	kJ/h	Taxa de trabalho trocado entre o sistema e o reservatório de volume
x_{kj}	-	Composição do componente k da corrente *j*
Y_i	-	Fração molar da espécie *i* em dada corrente
Y_i^0	-	Fração molar da espécie *i* no RAR
Y_{kF_j}	-	Fração molar do componente *k* na corrente de entrada *j*
Y_{kK_j}	-	Fração molar do componente *k* na corrente de saída *j*
ΔH°	kJ/h	Variação de entalpia padrão
ΔU	kJ	Variação da energia interna
$\Delta\dot{E}$	kJ/h	Variação da taxa de exergia do sistema
$\eta 1$	%	Eficiência exergética no ponto de vista das perdas
$\eta 2$	%	Eficiência exergética no ponto de vista do produto

$\eta 3$	%	Eficiência exergética no ponto de vista do trabalho
$\dot{\Xi}_k$	kJ/h	Taxa de troca de energia entre sistema e reservatório de espécie *k* associada a uma troca de massa
$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$	kJ/kmol	Potencial químico da espécie *i* como gás ideal puro a T_0, P_0
μ_i^0	kJ/kmol	Potencial químico da espécie *i* em equilíbrio com o RAR
φ_{ki}	-	Impacto do componente k na categoria i
$\dot{\Omega}_k$	kmol/h	Taxa de criação da espécie *k* no universo
$\dot{\Omega}_S$	kJ/h K	Taxa de criação de entropia no universo
$\dot{\Omega}_V$	m^3/h	Taxa de criação de volume no universo

Capítulo I – INTRODUÇÃO

I.1 - Contextualização

A mitigação das emissões de dióxido de carbono (CO_2) tem preocupado o mundo por ser um importante gás de efeito estufa. Eficientes alternativas físicas e químicas de abordar o problema têm sido pesquisadas, que poderiam penalizar os processos de emissão. Nesse contexto, uma potencial solução é a conversão de CO_2 em produtos de valor comercial tais como *commodities* químicas, polímeros e metanol (ARESTA, 2010), acrescentando, portanto, objetivo econômico simultaneamente ao objetivo ambiental de reduzir as emissões.

Entre as alternativas químicas para converter CO_2 em metanol, duas rotas possuem potencial reconhecido (BANSODE et al., 2014): Conversão Indireta do CO_2 em metanol passando por gás de síntese (ROTA A) e hidrogenação direta do CO_2 em metanol (ROTA B).

A ROTA A consiste no acoplamento das reações de reforma a seco juntamente com a reforma a vapor do gás natural (GN) para produção de SYNGAS. A reforma a seco é uma tecnologia ainda imatura e em nível de escala piloto, enquanto a reforma a vapor é a principal forma de produção de SYNGAS para conversão a metanol (OFFERMANNS et al., 2014). A conversão de SYNGAS em metanol é uma etapa com tecnologia madura (OFFERMANNS et al., 2014).

A força motriz para o desenvolvimento de alternativas para a síntese de metanol reside basicamente no uso do CO_2 como matéria-prima para a indústria química (e.g., matéria-prima para a produção de olefinas, formaldeído, ácido acético, metacrilato de metila, éter metil-terc-butílico, dimetil éter, biodiesel e carregadores de energia). Essas alternativas têm potencial para reduzir a dependência industrial do petróleo bruto e GN (OFFERMANNS et al., 2014). Além disso, o baixo custo do GN, matéria prima tradicional do metanol e que é usado na ROTA A, é citado como a força motriz para expandir a indústria baseada em metanol (EFENBERGER, 2014).

Este trabalho investiga as ROTAS A e B com aspectos inovadores: (i) ROTA A acopla em um único reator (*one pot reaction*) a reforma a seca e a reforma a vapor, tecnologia nomeada como bi-reforma. (ii) ROTA B emprega uma inovadora configuração com dois reatores de hidrogenação operando em série, em pressões diferentes, tirando partido do alto coeficiente de número de moléculas reagentes por molécula de metanol que a hidrogenação de CO_2 oferece. Devido à estabilidade química do CO_2, as rotas propostas requerem condições reacionais severas (ARESTA, 2010), que demanda energia para compressão e aquecimento,

adicionando custos de capital, operacional e ambiental. O grau de demanda de energia depende fortemente da rota de processamento adotada.

É importante destacar que, para ser relevante, uma análise técnica e econômica de uma tecnologia de conversão química precisa ultrapassar a simples avaliação do desempenho do reator. Muitas vezes, índices de desempenho individual, como conversão e seletividade, são os únicos dados avaliados, enquanto o ideal seria avaliar o processo como um todo. Por exemplo, excepcionais conversões para a ROTA B (maiores que 95%) são reivindicadas, com altas seletividades do metanol (maiores que 98%), sob uma gama de condições de reações otimizadas, incluindo elevada pressão parcial do hidrogênio (H_2) e elevada pressão do reator (BANSODE et al., 2014), podendo abater todas as vantagens dos reatores e catalisadores.

Além de inovar nas configurações dos reatores empregadas nos processos, este trabalho apresenta uma sólida metodologia de análise. O método emprega análises integradas das etapas do processamento químico, a partir de:

- Condicionamento de Matérias-Primas: CO_2 e H_2 puros são requeridos, em alta pressão;
- Reações Catalíticas em Fase Gás: Invariavelmente a altas pressões;
- Alto Grau de Integração Térmica: Recuperação de energia de produtos para pré-aquecimento de reagentes devido às altas temperaturas de reação envolvidas;
- Mínimo Custo de Separação dos Produtos: Em baixas pressões com integração térmica; e
- Reciclos nos Reatores de Hidrogenação: Recuperação de matérias-primas não convertidas.

Em cada etapa, os respectivos inventários de entradas e saídas de energia e materiais são calculados por meio de simulações de processos no estado da arte, para suportar o cálculo de indicadores de desempenho econômico, ambiental e exergético. Tais indicadores são utilizados em análises de sustentabilidade e indicam o melhor investimento com base em métricas mistas de sustentabilidade, desempenhos energéticos, exergéticos e financeiro (ARAÚJO et al., 2015).

As ROTAS A e B analisadas apresentam peculiaridades em relação à fonte das matérias-primas. É relevante para as análises a participação da indústria de bioetanol, adicionando vantagens competitivas para sínteses a partir de CO_2, pois o fornecem puro a

partir da fermentação de biomassa (IEAGHG, 2011). Desse modo, evita-se a pena de sua captura a partir de gases exaustos, em um meio de absorção química por etanolamina, por exemplo. Com isso, negligenciar o custo de captura do CO_2 não é uma premissa simplificadora das análises, como geralmente é considerado, mas uma vantagem competitiva aos investidores tanto da ROTA A como da B.

Além disso, o suprimento de H_2 para a ROTA B é um ponto essencial e, no contexto do bioetanol, a gaseificação de resíduos de biomassa e bagaço é uma alternativa plausível para produção de H_2, contribuindo para reduzir a incerteza nos custos de produção.

A ROTA A, por outro lado, se beneficia de fontes baratas de GN usada na bi-reforma. Alternativamente, a disponibilidade de GN rico em CO_2 (GAFFNEY et al., 2010) ou biogás (com teor de CO_2 tão alto quanto 50%) é uma força motriz para a produção alternativa de SYNGAS via bi-reforma (LIMA et al., 2015 e ROH et al., 2015).

Neste trabalho, considera-se a possibilidade de acoplamento das plantas de metanol a uma de bioetanol, fornecendo CO_2 puro a custo zero. A motivação do trabalho é encontrar uma destinação alternativa, lucrativa e sustentável, para essas emissões. Desse modo, a mesma fonte pontual de emissão de CO_2 comprimido alimenta a unidade de metanol juntamente com GN (ROTA A) ou com H_2 (ROTA B), tal como representado na Figura 1.

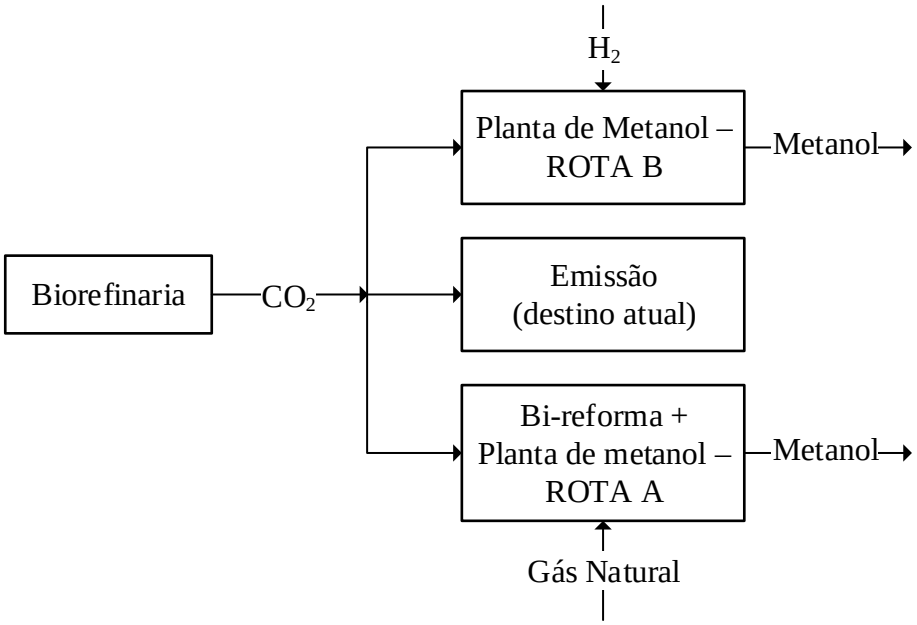


Figura 1 – Destinos alternativos do CO_2: emissão, bi-reforma do GN a SYNGAS e subsequente produção de metanol (ROTA A) e hidrogenação do CO_2 a metanol (ROTA B).

I.2 – Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é analisar as vantagens e desvantagens dos investimentos nas duas rotas inovadoras de produção de metanol com mitigação de CO_2 (ROTA A utilizando bi-reforma e B em uma configuração inédita), incluindo análise técnica, econômica, ambiental e exergética.

O objetivo geral do trabalho é alcançado via objetivos específicos, a saber:

- Avaliar o desempenho dos processos de produção de metanol empregando CO_2 como matéria prima, via ROTA A e ROTA B, por meio de simulações no ambiente ASPEN HYSYS.
- Calcular o preço máximo das principais matérias-primas das ROTAS A e B, i.e., GN e hidrogênio, respectivamente, via PROCESS ECONOMIC ANALYSER (ASPEN-PEA), e avaliar a sensibilidade das variáveis de maiores incertezas.
- Avaliar o impacto ambiental, por meio do algoritmo WAR, das ROTA A e ROTA B.

- Identificar e quantificar as principais fontes de irreversibilidade das ROTA A e ROTA B, via Análise Exergética, e sugerir possíveis direções para melhoria de suas respectivas eficiências.
- Comparar os processos via métricas generalizadas de sustentabilidade baseadas nas análises técnica, econômica, ambiental e exergética.

I.3 – Estrutura da Dissertação

No Capítulo I, é apresentada uma contextualização do cenário em que se encontram as operações, os objetivos do trabalho e a organização do mesmo.

No Capítulo II, é realizado um estudo do estado da arte de temas relacionados ao trabalho, como as tecnologias atuais para a produção de metanol, aplicações do metanol, tecnologias de produção de H_2 e os respectivos custos, princípios de sustentabilidade e os aspectos mais importantes de análise exergética.

No Capítulo III, são apresentadas as metodologias utilizadas no gtrabalho para avaliação:

- Econômica;
- Ambiental;
- Exergética; e
- Sustentabilidade.

No Capítulo IV, os fluxogramas dos processos de produção de metanol via SYNGAS (ROTA A) e via hidrogenação (ROTA B) são comentados e apresentados em diagramas VISIO.

No Capítulo V, os resultados de todas as análises realizadas são apresentados e comparados com a literatura. Entre eles, o capítulo aborda:

- Análise Econômica da ROTA A e B, utilizando as premissas apresentadas, surgindo como resultados, os custos dos investimentos e das operações. Além disto, também resulta o preço máximo do GN e do H_2 (matérias primas das ROTAS A e B, respectivamente) para as respectivas operações serem viáveis.

- Análises de sensibilidade são realizadas no custo de compressão do CO_2 e do metanol, calculando-se, para cada um, o preço máximo do GN e H_2 para a viabilidade, resultando nas regiões limite de viabilidade.
- Análise de Impacto Ambiental, realizada no algoritmo WAR, comparando cada rota com um estado de referência, considerado como a situação atual de um investidor.
- Resultados de Análises Exergéticas são apresentados na forma de diagramas de Sankey e de eficiências.
- Por fim, as várias análises são utilizadas em métricas generalizadas de sustentabilidade para ajudar na tomada de decisão sobre qual rota possui melhor desempenho.

Finalmente, no Capítulo VI é realizada uma comparação entre as rotas e as principais conclusões do trabalho são apresentadas, assim como sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Metanol

Metanol é uma *commodity* química que teve uma demanda global de 60,7 milhões de toneladas em 2013 com média de crescimento anual de 6% (IHS, 2014). Também chamado de álcool metílico, é um líquido incolor a pressão e temperatura ambiente. Seu ponto de congelamento é dado a -97,68°C, o ponto de fusão a 64,7°C na pressão atmosférica, e possui uma densidade de 786,4 kg/m³ a 25°C.

O primeiro processo de produção de metanol foi a destilação destrutiva de madeira, que deu origem a outro nome dado ao metanol: álcool da madeira. Madeira era a única matéria prima para produção de metanol de 1830 até 1920, quando o primeiro processo de produção de metanol sintético foi criado pela BASF, que utilizava hidrogênio e óxidos de carbono como matéria prima, produzida a partir de carvão. Com base nos desenvolvimentos tecnológicos nos anos 30, a reforma a vapor do gás natural começou a ser utilizada para produção de SYNGAS, substituindo definitivamente o uso de carvão (LEBLANC et al., 1994).

Desde a implementação comercial, os processos de produção de metanol passaram por diversas melhorias. A primeira tecnologia, comercializada pela BASF em 1923, tinha como base catalisadores de ZnO-Cr_2O_3, que necessitava de pressões superiores a 240 bar, e 350°C. Um grande avanço foi atingido nos anos 60, ao introduzir-se SYNGAS livre de enxofre, possibilitando a utilização de catalisadores de Cu/ZnO, que são mais ativos. Desse modo, as condições operacionais do reator diminuíram para pressões em torno de 70 bar e 260°C, resultando em grandes economias na etapa de compressão (SATTERFIELD, 1991).

Além das tecnologias de produção através do SYNGAS, metanol também pode ser produzido a partir da hidrogenação, que é uma tecnologia mais recente e ainda não comprovada comercialmente.

A Carbon Recycling Internacional (CRI) construiu uma planta em 2010, utilizando o CO_2 de gases exaustos e eletricidade de uma usina geotérmica para produzir 4 kilotoneladas por ano (kTA) de metanol para veículos e caminhões. A CRI anunciou planos para produzir plantas de 80 kTA, podendo ser considerada, no futuro, a primeira empresa a produzir metanol via hidrogenação de CO_2 em escala comercial. (HUANG & TAN, 2014 e ROH et al., 2015).

Metanol é um dos compostos químicos mais versáteis e úteis pois serve como matéria prima para centenas de outros compostos (ARESTA, 2010). A maior aplicação do metanol é como matéria prima para produção de outros produtos químicos, em especial a indústria de plásticos. Ele é usado, por exemplo, para produzir metanal, que é transformado em uma variedade de plásticos ao reagi-lo com fenol, ureia e melamina. Outros polímeros, como os poliésteres, utilizam metanol diretamente como matéria prima. O metanol também pode ser utilizado como combustível em carros adaptados, que tem crescido consideravelmente, principalmente na China (METHANOL MARKET SERVICES ASIA, 2014). Além do uso direto, o metanol também pode ser insumo para biodiesel via transesterificação de triglicerídeos (OLAH, 2006).

A Figura 2 mostra as diversas aplicações de metanol na indústria química e como energia.

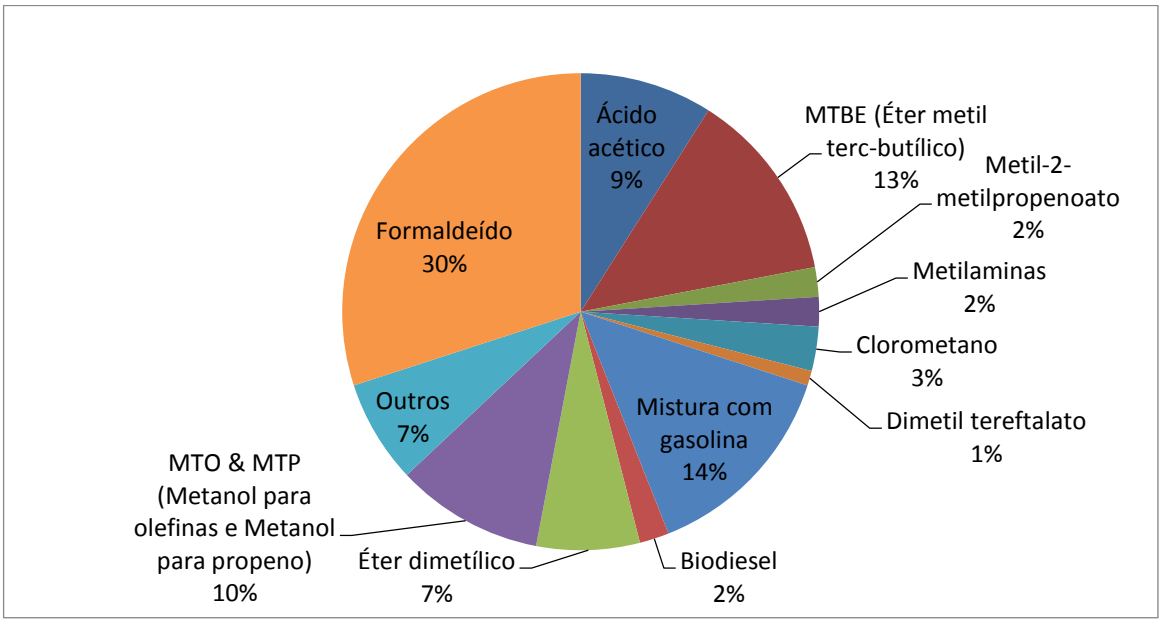


Figura 2 – Aplicações do metanol no mundo em 2013

Fonte: adaptado de METHANOL MARKET SERVICES ASIA (2014)

II.2 – Processos Indiretos de Produção de Metanol via Gás de Síntese – ROTA A

Gás de síntese (SYNGAS) é uma mistura contendo basicamente CO e H_2 (e uma pequena quantidade de CO_2) em proporções variadas, que possui diferentes aplicações, cada uma exigindo determinada relação ótima entre os componentes. Pode ser produzido a partir de quase toda fonte de carbono, incluindo biomassa. Entretanto, o gás natural é a matéria-prima mais utilizada (OLAH et al., 2013).

O SYNGAS é caracterizado pela razão estequiométrica definida pela Equação 1, frequentemente referida como "*M module*". Módulo $M=2$ é ideal para produção de metanol, também é chamado de "*metgas*", enquanto que $M>2$ significa excesso de H_2 e $M<2$ indica déficit de H_2 (AASBERG-PETERSEN et al. 2008).

$$\mathbf{M} = \frac{\mathbf{H_2 - CO_2}}{\mathbf{CO_2 + CO}} \tag{1}$$

Outro parâmetro importante é a razão entre CO e CO_2, onde valores altos aumentam a taxa de reação e a conversão por passe, além de diminuir a formação de água, reduzindo a desativação dos catalisadores (AASBERG-PETERSEN et al. 2008). Entretanto, o CO_2 exerce um papel cinético importante na reação e deve estar presente no reator.

As tecnologias de produção de metanol comercialmente comprovadas são dividas em quatro etapas: Produção do SYNGAS, compressão do gás produzido, conversão do SYNGAS em metanol e, por ultimo, a purificação. A produção e a compressão do SYNGAS geralmente correspondem a 60% do investimento e quase toda a energia é consumida nessa etapa, (AASBERG-PETERSEN et al. 2008).

II.2.1 – Produção de Gás de Síntese

A primeira etapa da produção de metanol por tecnologias comprovadas é a produção de SYNGAS através da reforma do GN. Ela pode ser realizada por reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma seca ou uma combinação dos mesmos, como a bi-reforma (reforma seca e a vapor).

a) Reforma a Vapor

A reforma a vapor é o método mais utilizado para produção de SYNGAS para produção de metanol (OFFERMANNS et al., 2014). A reação gera um produto rico em H_2, possuindo um coeficiente estequiométrico próximo a 3. A conversão é representada pela reação 2, de equilíbrio (ROH et al., 2015).

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2 \qquad \Delta H^\circ{}_{298\,K} = +206{,}3\ kJ/mol \qquad (2)$$

A reação ocorre com catalisadores de níquel, mas outros metais nobres também são efetivos. Como a reação é endotérmica, grande quantidade de calor deve ser fornecida para garantir o calor da reação. Temperatura alta, próxima de 900°C, excesso de vapor ($H_2O/C = 3$) e baixas pressões (3-25 bar) são requeridos para deslocar o equilíbrio no sentido de produção de SYNGAS. (OLAH, 2006 e LIU, 2008).

Adicionalmente, pressões não muito baixas e vapor em excesso devem ser utilizados para evitar a formação de carbono, através do craqueamento térmico dos hidrocarbonetos, desativando o catalisador segundo a Equação 3 (LANGE, 2001 e LECOMTE, 2010).

$$CH_4 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2H_2\ \Delta H^\circ{}_{298\,K} = +74{,}9\ kJ/mol \qquad (3)$$

O coeficiente H_2/CO pode ser modificado em uma segunda reforma, como a oxidação parcial ou a autotérmica (LEE, 2009).

b) Oxidação Parcial

A oxidação parcial utiliza oxigênio em um reator em altas temperaturas (1000-1200 °C) para produção do SYNGAS, com coeficiente H_2/CO de aproximadamente 1,6. Vapor de

água pode ser adicionado para proteger o reator contra temperaturas excessivas e aumentar a razão H_2/CO. Geralmente, esse processo é utilizado combinado com a reforma a vapor, para ajustar o coeficiente estequiométrico (LANGE, 2001). A reação que ocorre é dada pela reação apresentada na Equação 4 (ROH et al., 2015).

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2 \qquad \Delta H°_{298\,K} = -35{,}6\ kJ/mol \tag{4}$$

Uma desvantagem da oxidação parcial é a necessidade de fracionar o ar, para que nitrogênio não se acumule no sistema, aumentando o custo da operação, (JACOB, 2001). Além da dificuldade em controlar, a ocorrência de pontos quentes e perigos de explosão (OLAH et al., 2013)

c) Reforma Autotérmica

O processo de adição de oxigênio à reforma a vapor é uma alternativa para obter coeficiente H_2/CO mais baixo. Na reforma autotérmica, a reação endotérmica utiliza o calor gerado pela reação exotérmica, sendo auto-sustentável, não produzindo nem necessitando calor externo (HAGH, 2004).

O queimador fornece agitação da alimentação com o oxidante. Na zona de combustão, o gás natural reage com o oxigênio numa combustão sub-estequiométrica. No leito catalítico, o equilíbrio da reforma a vapor, Equação 2, e o deslocamento de gás d'água (WGS – *Water Gas Shift*), Equação 5, são atingidos. Na verdade, a reação WGS ocorre sempre que H_2 e CO_2 estiverem presentes em um meio reacional (WANG, 2011). O SYNGAS produzido tem um coeficiente H_2/CO entre 1,7 e 1,8, sendo, portanto, deficiente em hidrogênio. Esse gás não é adequado para a síntese de metanol e ajustes posteriores devem ser realizados. (AASBERG-PETTERSEN et al., 2008).

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \Delta H°_{298\,K} = 41{,}0\ kJ/mol \tag{5}$$

A Figura 3 representa o reator da reforma autotérmica (AASBERG-PETTERSEN et al., 2008).

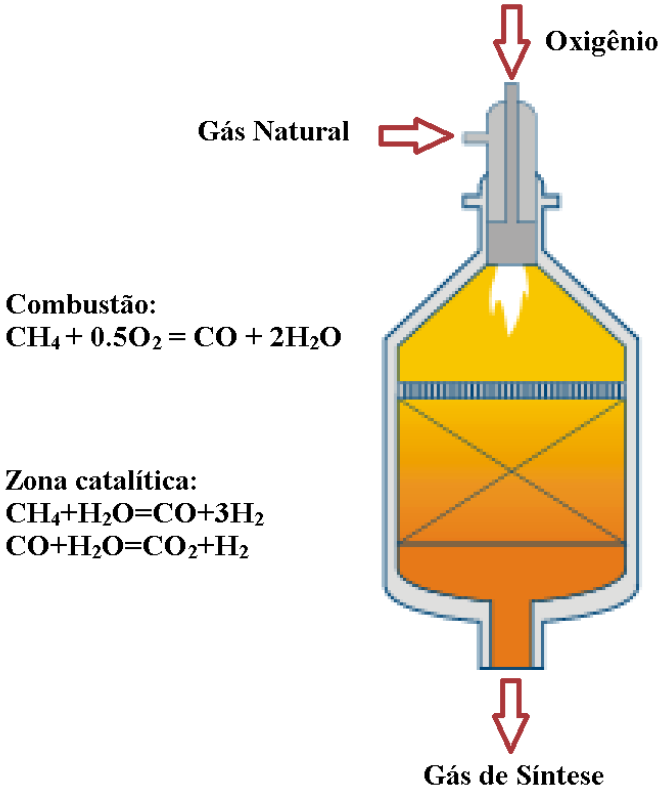


Figura 3 – Reformador autotérmico

Fonte: adaptado de AASBERG-PETTERSEN et al. (2008)

d) Reforma a seco

A reforma a seco é uma das alternativas mais relevantes de conversão de CO_2 para grandes volumes de *commodities* químicas (ARAÚJO et al., 2014). Também chamada de reforma do dióxido de carbono, o nome original foi dado devido ao fato que a água da reforma a vapor é substituída pelo CO_2. (HARTLEY & TAM, 2012). A reação pode ser representada pela Equação 6 (ROH et al., 2015).

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^\circ{}_{298\,K} = +247{,}3\ kJ/mol \qquad (6)$$

O interesse nessa reforma nos últimos anos é devido à produção de SYNGAS com uma razão molar H_2/CO adequada para muitas aplicações incluindo combustíveis de Fisher-Tropsch, além de consumir dois gases do efeito estufa (ZHANG et al., 2003 e GANGADHARAN et al., 2012). Entretanto, a produção de metanol a partir do SYNGAS

gerado pela reforma a seco, sem nenhuma reforma adicional, não é adequada devido ao déficit de hidrogênio (ZHANG et al., 2003).

e) Bi-reforma

Combinando-se a reforma a seco e a reforma a vapor, em um único reator, é possível gerar SYNGAS com o coeficiente H_2/CO ideal, *metgas*, para a produção de metanol, ao escolher a proporção certa entre CH_4, H_2O e CO_2. Uma razão sugerida é de 3/2/1, respectivamente (SANTOS et al., 2015). A tecnologia é embrionária e na escala piloto, embora a mesma combinação tenha sido usada há muitos anos na indústria em reatores separados (GANGADHARAN et al., 2012).

A bi-reforma pode ser vantajosa ao utilizar gás natural rico em CO_2, não necessitando da sua purificação. Outra vantagem é que não há o depósito de coque sobre o catalisador, comum na reforma a seca. Adicionalmente, o SYNGAS da bi-reforma pode gerar metanol sem produzir subprodutos como água e CO_2, provendo grandes vantagens econômicas e ambientais. (OLAH et al., 2012).

Possíveis catalisadores são combinações de metais e óxidos desses metais e também combinações de níquel com óxido de vanádio (V) e óxido de níquel (III) com óxido de vanádio (V) (OLAH et al., 2012).

A bi-reforma pode ser representada pelas Equações 6 e 2, ambas endotérmicas, o que requer o fornecimento de grande quantidade de energia ao reator (SANTOS et al., 2015). Além disso, a reação de deslocamento de gás d'água inverso (WGSR), demonstrada na Reação 7 (inverso da reação 5), também está ativa. Ela é gerada pela Reação 5 subtraída pela Reação 2, e, portanto, não constitui uma reação independente das outras duas. Desse modo, as três reações (Reação 7, 6 e 2) formam um conjunto com duas reações independentes e a restante dependente.

$$\mathrm{CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O} \quad \Delta H^\circ_{298\,\mathrm{K}} = -41\ \mathrm{kJ/mol} \tag{7}$$

A reforma a vapor deve ter uma taxa reacional duas vezes maior do que a reforma seca, para formar o *metgas*, resultando na Equação 8 (SANTOS et al., 2015). Ela pode ser gerada por quaisquer duas reações entre a Reação 7, 6 e 2, com o devido multiplicador.

$$3CH_4 + 2H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 8H_2 \quad \Delta H°_{298\,K} = 659{,}6\ kJ/mol \tag{8}$$

A temperatura reacional deve estar entre 800°C e 1100°C, preferivelmente entre 800ºC e 850°C, com pressões entre 5 e 30 atm (OLAH et. al., 2013).

II.2.2 – Conversão do Gás de Síntese em Metanol

Três reações são responsáveis pela conversão do SYNGAS em metanol, baseado em um mecanismo $CO/CO_2/H_2$ (VANDEN & FROMENT, 1996): O deslocamento de gás d'água reverso (Reação 7), a síntese de metanol (Reação 9), e reforma a vapor do metanol inverso (Reação 10) (JADHAV et al.,2014):

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \quad \Delta H°_{298\,K} = -90{,}5\ kJ/mol \tag{9}$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \quad \Delta H°_{298\,K} = -49{,}5\ kJ/mol \tag{10}$$

Assim como na bi-reforma, as três reações apresentadas não constituem um sistema independente, já que a soma da Reação 7 com a reação 9 resulta na reação 10.

As reações de formação de metanol são extremamente exotérmicas e, portanto, é necessário o resfriamento do reator, já que a síntese é limitada pelo equilíbrio. Além disso, a produção do metanol diminui fortemente o volume molar do sistema, sendo vantajoso, portanto, altas pressões no reator (OLAH, 2013). Para isso, o SYNGAS produzido deve passar por uma etapa de compressão para atingir a pressão necessária no reator. Condições reacionais típicas são 50-100 bar e 200-300°C (HUANG & TAN, 2014 e BEHRENS et al., 2012).

Reagente não convertido é separado do metanol e reciclado para o reator. A conversão teórica do CO por passe é limitado a aproximadamente 20% em condições operacionais comerciais (JADHAV et al., 2014). A concentração dos inertes deve ser mantida baixa para garantir alta pressão parcial dos reagentes, e por isso deve existir uma corrente de purga. Inertes mais comuns são metano, argônio e nitrogênio (AASBERG-PETERSEN et al. 2008).

Catalisadores comerciais convencionais, desenvolvidos a base de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, possuem seletividades maiores que 99% (OLAH et al., 2003), o que é essencial devido ao metanol ser menos estável termodinamicamente do que outros possíveis produtos (MOULIJN et al., 2001). Além disso, os catalisadores são sensíveis a compostos contendo cloro (CH_3Cl, HCl, etc.), enxofre (H_2S, COS, CS_2, etc.) e fósforo (PH_3), e, portanto, antes do reator de conversão do SYNGAS em metanol, as impurezas devem ser removidas da corrente, para não desativá-los. (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 2003).

II.2.3 – Purificação do Metanol

A última etapa é a purificação da corrente de metanol cru, onde, geralmente, de uma a três colunas de destilação são utilizadas, dependendo da qualidade do produto desejado. A primeira coluna remove os gases dissolvidos e os componentes leves (CO, CO_2, H_2 , N_2, CH_4, aldeídos, cetonas e dimetil éter). Metanol é separado da água e álcoois mais pesados nas colunas a jusante (ALMELAND et al., 2009).

II.3 – Hidrogenação do CO_2

As três reações principais que ocorrem na hidrogenação do CO_2 são as mesmas que governam a conversão do SYNGAS em metanol (Reações 7, 6 e 2) (VANDEN & FROMENT, 1996) e os catalisadores convencionais de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ podem ser utilizados (WANG, 2011), apesar da baixa atividade em temperaturas menores que 250°C (JADHAV et al., 2014). A diferença da hidrogenação de CO para a de CO_2 está na composição dos reagentes, fazendo com que as reações ocorram em diferentes taxas. A utilização de Pd tanto no catalisador convencional quanto em uma nova base, ou ainda a substituição do Al_2O_3 por ZrO_2 no convencional, são promissores (JADHAV et al., 2014). É importante que o catalisador utilizado possua pouca diminuição da atividade na presença de água, que é o principal subproduto dessa rota.

Assim como no processo via SYNGAS, baixas temperaturas e altas pressões devem ser utilizadas para deslocar o equilíbrio no sentido de formação de metanol. Condições possíveis para o reator de hidrogenação são temperaturas entre 200 e 350 °C e pressões de 30 a 50 bar (WANG, 2011 e AHOUARI et al., 2013).

A Figura 4 mostra dados experimentais da taxa de conversão do CO_2 em função da pressão de reação em três temperaturas distintas, em catalisadores de Cu/Zn/Al (MOTA et al., 2013).

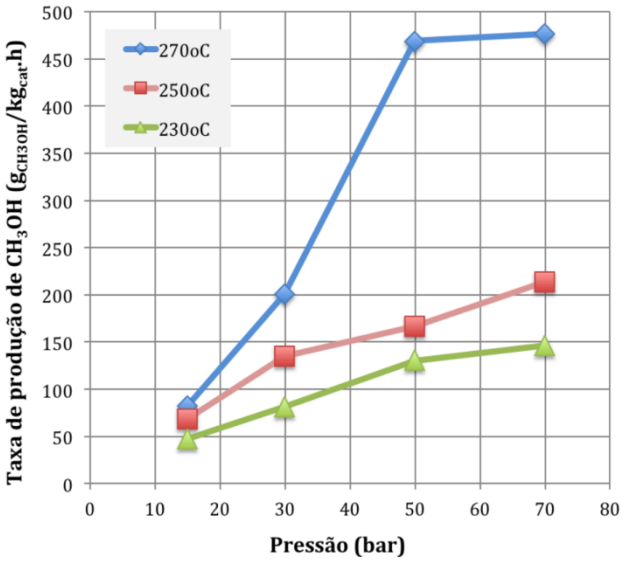


Figura 4 – Taxa de produção de metanol em função da pressão de reação e da temperatura, com velocidade espacial de $10h^{-1}$

Fonte: adaptado de Mota et al. (2013)

Percebe-se, na Figura 4, um aumento da taxa de produção de metanol com o aumento da pressão, como previsto pela termodinâmica. Além disso, apesar de o equilíbrio ser deslocado no sentido de produção de metanol com a diminuição da temperatura (aumentando a seletividade), a taxa de reação diminui, devido à diminuição da constante de velocidade, de acordo com a Equação de Arrhenius. Desse modo, um tempo de residência maior deve ser utilizado para tentar atingir o equilíbrio, o que resultaria em maior conversão do CO_2 e uma menor seletividade a metanol, devido a possível ocorrência de reações colaterais.

Mota et al. (2013) relata um aumento de 80% para mais de 90% de seletividade ao metanol, quando a pressão aumenta de 30 a 50 bar a 270°C e velocidade espacial de $10h^{-1}$, com conversões próximas a 90% do equilíbrio. A maior parte dos catalisadores de hidrogenação possui baixa atividade a baixas temperaturas e atingem uma conversão do CO_2 longe do equilíbrio termodinâmico, demandando o desenvolvimento de catalisadores mais ativos para atingir conversões mais elevadas. Um dos esforços mais bem sucedidos é o catalisador da Mitsui, que atinge 88% de conversão do CO_2 a metanol e produtividade de 16

mol de metanol/Lcat/h nas condições de 50 bar, 250°C e GHSV de 10000 h^{-1} (MATSUSHITA et al., 2013).

As Equações 11 e 12, de metanação dos óxidos de carbonos, são as principais reações competitivas do metanol (ELIASSON et al., 1997). Outros subprodutos incluem DME, álcoois mais pesados, ácidos e aldeídos (MACHADO et al., 2014). Além disso, um terço do H_2 é convertido à água, segundo a Equação 10, muito mais do que a quantidade produzida nos processos comerciais via SYNGAS (MIKKELSEN et al., 2010).

$$\mathrm{CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O} \tag{11}$$

$$\mathrm{CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O} \tag{12}$$

II.4 – Tecnologias Comerciais via Gás de Síntese

Duas rotas dominam as tecnologias comerciais atuais de produção de metanol, a rota em fase gasosa, que possui maior número de tecnologias, e a fase líquida, que foi introduzida recentemente (OLAH, 2006). O processo ICI e o processo Lurgi são as principais tecnologias existentes atualmente para conversão do SYNGAS em metanol em reatores de leito fixo, enquanto o processo LPmeOH^{TM}, é o principal em fase-líquida (RENÓ, 2011).

As tecnologias comerciais diferem, principalmente, no projeto do reator, tendo como objetivo uma grande absorção do calor de reação, baixa perda de carga e economia de escala favorável (LANGE 2001).

O processo ICI utiliza um reator adiabático e um único leito catalítico. O calor da reação é removido pela corrente fria do SYNGAS que alimenta o reator em diferentes alturas, como é possível ver na Figura 5.

No processo ICI, primeiramente o SYNGAS é comprimido e misturado com o reciclo do gás não reagido. A mistura é aquecida com o efluente do reator e alimentada em diferentes alturas no reator. O produto da reação, após troca de calor com os reagentes, é novamente resfriado e segue para um vaso de separação. A fase líquida, que contém metanol contaminado com componentes leves e água, é purificada em duas colunas de destilação. Temperatura entre 220-270 °C e pressão entre 50-100 bar são condições típicas para esse processo (MOULIJN et al., 2001).

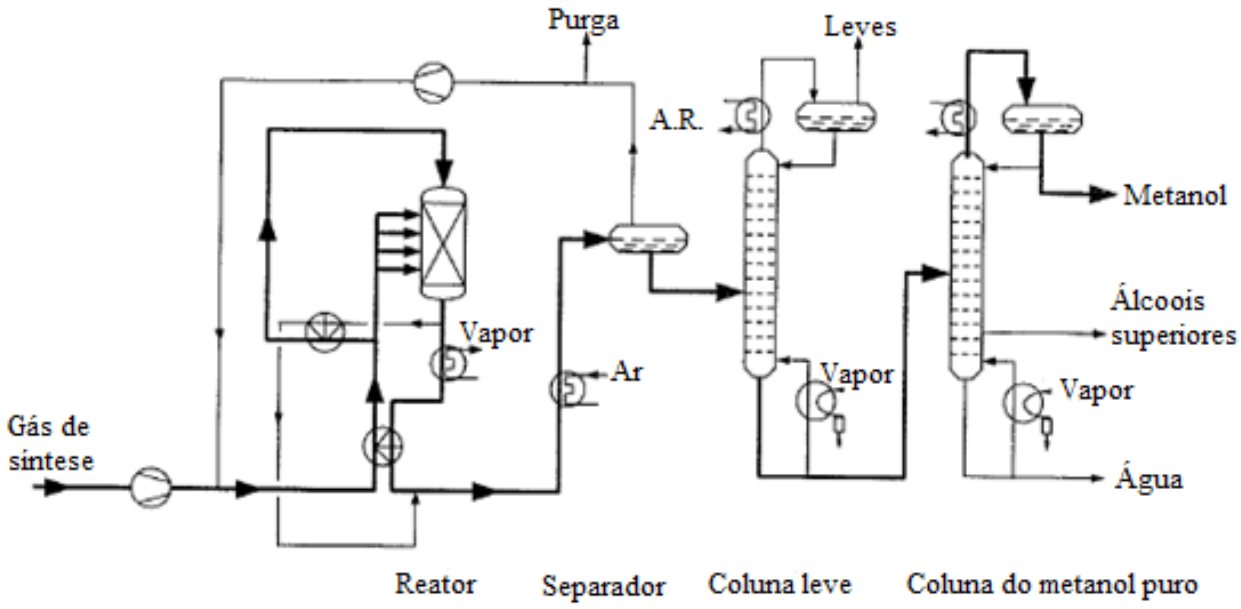


Figura 5 – Processo ICI para obtenção do metanol

Fonte: Adaptado de Ray et al. (2015)

Já o processo Lurgi, esquematizado na Figura 6, utiliza a energia liberada pela reação química para a produção de vapor. O reator é do tipo casco e tubo com o catalisador no lado interno e a água quente circulando no lado externo, tornando o processo próximo a isotérmico (CYBULSKI, 1994). Outra diferença é a presença de uma coluna de destilação adicional, que realiza integração energética entre o condensador da segunda coluna e o refervedor da terceira. Utilizando três colunas, a destilação do processo Lurgi possui maior investimento fixo na parte da purificação, porém menor custo operacional do que o processo ICI (ALMELAND et al., 2009).

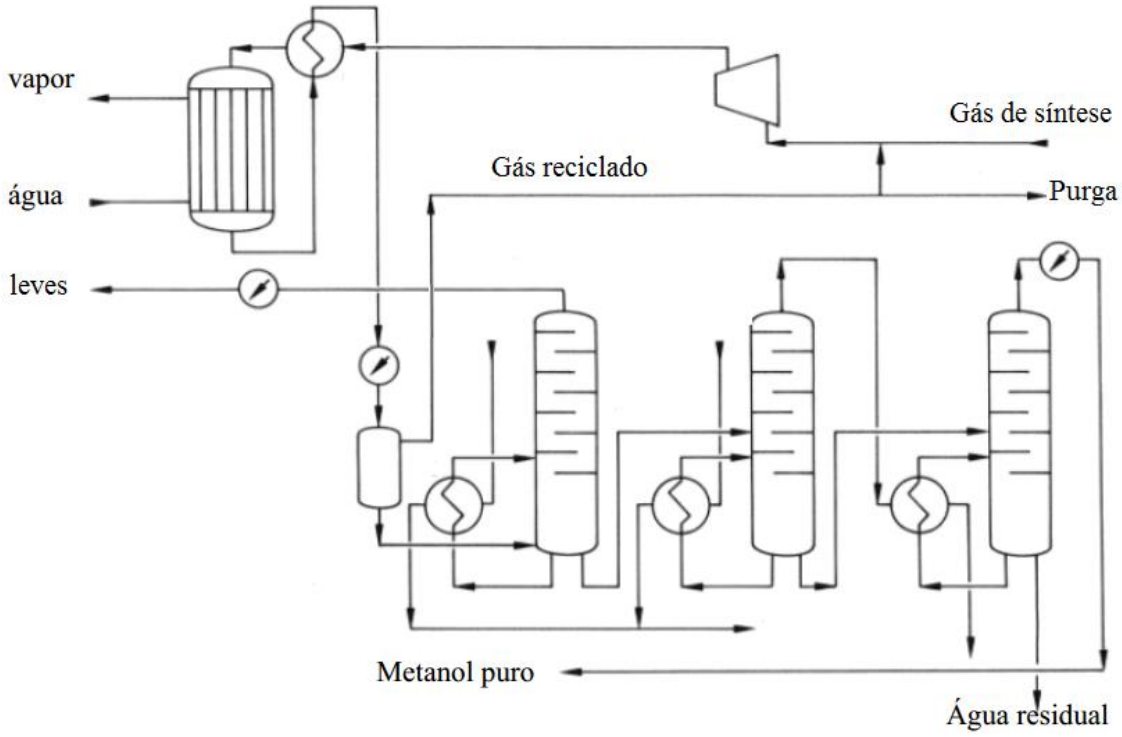


Figura 6 – Processo Lurgi para obtenção do metanol (Renó, 2011).

Existem ainda outras tecnologias de leito fixo que surgiram com base nos processos ICI e Lurgi. É o caso do Topsoe, que utiliza vários leitos catalíticos, e da MGC (Mitsubishi Gas Chemical). A participação dos diferentes competidores nos processos de produção de metanol em fase gasosa é de 45% da produção obtidos com a tecnologia ICI, enquanto 35% com a Lurgi, 13% com a MGC e 7% com outras tecnologias. Esses dados consideram plantas de metanol com produção maior que 300 kTA e operando em 2006 (Neto, 2009).

No processo LPmeOH em fase líquida, retratado na Figura 7, o SYNGAS é borbulhado em uma lama de óleo mineral e catalisador sólido. O produto da reação segue para um ciclone, onde o catalisador é separado da fase líquida e reciclado para o reator. A fase líquida segue para um decantador para separar o óleo mineral do metanol. O óleo é enviado novamente para o reator, enquanto o metanol segue para a área de purificação, onde duas colunas de destilação são utilizadas.

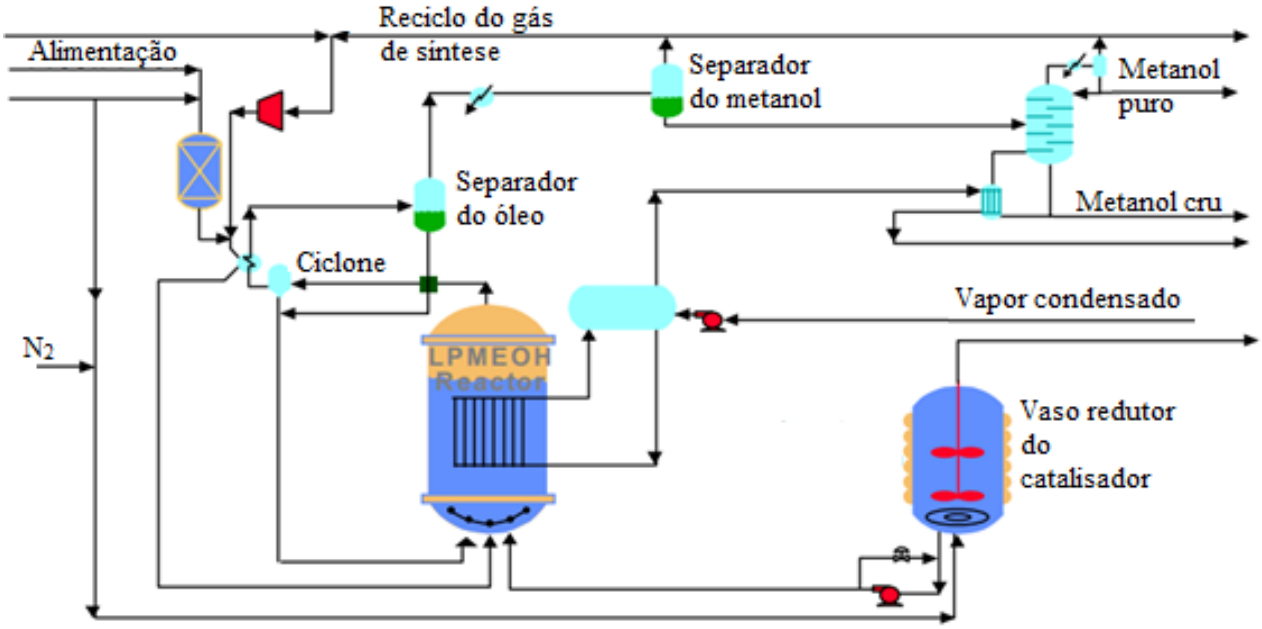


Figura 7 – Processo LPmeOH™ para obtenção do metanol

Fonte: Adaptado de Peter (1999)

II.5 – CO_2 como Matéria Prima Renovável

A utilização da infraestrutura atual de processamento fóssil, aplicando a captura do CO_2 de gases de combustão e o processamento como matéria prima, substituiria insumos de origem fóssil. Desse modo, reduz-se a emissão dos gases de efeito estufa e a dependência em combustíveis não renováveis. Essa é a rota mais provável para a transição, em longo prazo, para um futuro mais sustentável (ARAÚJO, 2014).

O CO_2, entretanto, é um gás muito estável termodinamicamente e possui um alto estado de oxidação, tornando-o praticamente um inerte. Adicionalmente, grande parte do CO_2 gerado por atividades antropogênicas é emitida para a atmosfera por falta de tecnologia competitiva capaz de capturar e transformar o CO_2 em matéria prima, e, por isso, ainda é pouco utilizado na indústria química (ARESTA, 2010 e HONG, 2013).

Em processos químicos, o CO_2 é atualmente utilizado como matéria prima renovável de produção de ureia (NH_2CONH_2), a partir da reação com NH_3. O CO_2 de gases de combustão é capturado para impulsionar a produção da ureia, mas a maior parte do CO_2 utilizado é fornecida pela reforma do gás natural na etapa de produção do hidrogênio, que é reagido com N_2 para produzir NH_3 (STRAIT & NAGVEKAR, 2010). Outras rotas que utilizam CO_2 é a produção de ácido salicílico e de policarbonatos (JADHAV et al., 2014).

Atualmente, a maior demanda para reuso do CO_2 é na recuperação avançada de petróleo (EOR – *enhanced oil recover*), tecnologia em escala comercial, onde é utilizado para aumentar a produtividade de petróleo. Estima-se que a cada tonelada de CO_2 injetado, de 2 a 3 barris de petróleo são recuperados. A principal barreira dessa tecnologia é a limitada fonte de CO_2 disponível devido à oferta insuficiente a preços acessíveis (ARAÚJO et al., 2014).

A reação de hidrogenação do CO_2 e o WGS, simultaneamente com a reforma a seco para produção de SYNGAS, são as rotas que possuem mais destaque na conversão do CO_2 para grandes volumes de *commodities* químicas (ARAÚJO, 2014).

Possíveis aplicações em processos químicos para o CO_2 incluem, além do metanol, carbonatos, policarbonatos, ésteres, éteres, ácido acético, ureia, entre outros (ARESTA, 2010). Nos processos bioquímicos, destaca-se a captura do CO_2 de gases exaustos por microalgas, que podem produzir bio-óleo, além da produção de metanol a partir da gaseificação.

II.6 – Custos de Produção do Hidrogênio

Na ROTA B, uma fonte de baixo custo ambiental e econômico é procurada para realizar a hidrogenação do CO_2. Convencionalmente, H_2 é produzido a partir de combustível fóssil, principalmente pela reforma a vapor do GN, correspondendo a 96% da produção (HUANG & TAN, 2014). Uma vez que essa rota é altamente dependente do custo do GN, o custo do hidrogênio pode ser estimado através da Equação 13 (PENNER, 2006), que assume a rota da reforma a vapor com emissão de CO_2.

$$\text{Custo do Hidrogênio}\left(\frac{\text{US\$}}{\text{kg}}\right) = 0{,}286 * \text{Custo do GN}\left(\frac{\text{US\$}}{\text{MMBtu}}\right) + 0{,}15 \tag{13}$$

Apesar das reservas brasileiras de pré-sal recentemente anunciadas, com razão gás/óleo que variam de 150 a 400 sm^3gas/m^3oil (GAFFNEY et al., 2010), o preço do GN no Brasil continua alto, como será mostrado adiante, resultando em 5.720 US$/t de H_2. Assim, a ROTA B é inviável se o H_2 for obtido pela reforma de GN. Além disso, impacto ambiental é reconhecido: 1t de H_2 produzido por reforma de GN emite aproximadamente 9t de CO_2 (COLLODI et al., 2010). Uma rota alternativa para a produção de H_2 requerida pela ROTA B, ainda em fase inicial de maturidade, é a gaseificação de biomassa. É considerada, sob as condições atuais do mercado, a única rota renovável de produção de H_2 que consegue competir contra combustíveis fósseis (ACAR et al., 2014). A Tabela 1 apresenta custos de produção de H_2 obtidos na literatura para diferentes regiões e processos.

A expansão de biocombustíveis resultará em aumento da disponibilidade de resíduos de biomassa em todo o mundo. Por exemplo, como consequência da indústria bem desenvolvida de bioetanol no Brasil, a biomassa e bagaço residual estão disponíveis a preços mais baixos do que em 2001, o que, potencialmente, reduz o custo do hidrogênio. Assim, a taxa de inflação não é considerada nesta revisão bibliográfica, pois o erro associado é baixo se comparado às flutuações de custo de matérias-primas (SCHÜTH, 2014).

Tabela 1 – Custos de produção do H_2 para diferentes processos e regiões

Região	Custo [d] (US$/t)	Matéria-Prima	Processo	t/dia	Período	Referência
Europa	1.620[b]	GN: 25-30 €/MWh	Reforma a vapor	427	2013	Mansilla et al., 2013
Europa	3.240-3.780 [b]	Eletricidade fora do pico	Eletrólise	62.7	2010	Mansilla et al., 2013
China	5.770[c]	Biomassa, água e energia solar	Gaseificação de Água supercrítica	307	2010	Lu et al., 2011
Brasil Europa	866-1.200 1.130-1.680	Biomassa	Gaseificação	160 [a]	2001	Hamelinck et al., 2001
Canada	1.170/ 1.290	Biomassa: floresta/palha	Gaseificação Térmica	166.8	2009	Sarkar et al., 2010
EUA	1.380	Biomassa	Gaseificação	163.2	2002	Wallace et al., 2005
EUA	3.140	Água geotérmica	Eletrólise	4.3	2016	Yilmaz et al., 2015

(a) Assumindo 83,40 kg de Hidrogênio/t de biomassa seca (Sarkar et al., 2010), (b) 1 € = 1,08US$, (c) 1 RMB = 0,15US$, (d) Calor calorífico do Hidrogênio é 0,120 GJ/kg, quando requerido.

Como um caso base, assume-se neste trabalho um custo intermediário de 1,250 US$/t de H_2 a 20 bar, para uma capacidade de 145 t/dia. Entretanto, ressalta-se que o preço máximo de H_2 para a viabilidade econômica do projeto é o objetivo principal da análise econômica para a ROTA B e será calculado.

II.7 – Exergia

A Primeira Lei da Termodinâmica estabelece, através dos experimentos de Joule, que calor e trabalho são duas formas idênticas de energia, sendo indiferente, para um determinado sistema, o modo como foi realizada a transferência de energia. Entretanto, diferentes tipos de energia possuem importâncias diferentes e a Primeira Lei não fornece informação sobre a qualidade dessa energia, sendo, portanto, uma lei que não explica a realidade por completo.

Através da Primeira Lei é possível realizar balanços de energia em sistemas abertos, que realizem processamento químico e/ou físico. Esse tipo de balanço calcula a quantidade de energia que deve ser fornecida ou gerada pelo sistema. Por outro lado, ela não fornece informações nem da qualidade nem da degradação da energia ao longo de um processo.

A Segunda Lei da Termodinâmica restringe os processos ao afirmar que nenhum equipamento pode funcionar de modo a transformar, completamente e ciclicamente, calor em trabalho, diferindo um do outro. Com o conceito de entropia, a Segunda Lei afirma ainda que todo processo se desenvolve no sentido no qual a variação de entropia do universo é positiva, sendo zero em processos reversíveis, nos quais possuem trabalho máximo teórico realizável por um ciclo termodinâmico. Desse modo, a qualidade da energia sempre se degrada dado que todos os processos são irreversíveis, gerando energia pouco utilizável como calor, como, por exemplo, através do atrito.

A exergia é uma propriedade termodinâmica baseada na Primeira e na Segunda Leis e expressa o trabalho que um sistema realiza durante o processo que o leva do estado inicial ao equilíbrio com as vizinhanças, sendo esse trabalho o máximo possível. Ela é uma medida do afastamento do estado do sistema em relação ao Reservatório Ambiental de Referência (RAR) e por isso é uma conexão apropriada entre impactos ambientais e leis da termodinâmica (BILGEN et al., 2015). A taxa de exergia entrando ou saindo de um sistema possui unidade de potência e é uma propriedade extensiva, pois depende da vazão da corrente analisada. Quanto maior seu valor, mais trabalho útil pode ser produzido com a corrente em questão.

Desse modo, ao contrário da entropia que sempre aumenta ou se mantém constate (portanto, é indestrutível) no universo, exergia sempre é destruída em processos irreversíveis (i.e. diminui), se mantendo constante para processos reversíveis (inconstrutível). A exergia máxima do universo e a entropia mínima ocorreram na sua criação e, desde então, a primeira sempre decai ao ser continuamente consumida, enquanto a segunda sempre cresce ao ser gerada devido às irreversibilidades associadas, sendo as respectivas taxas (de destruição de

exergia e de criação de entropia) diretamente proporcionais. Outra comparação útil entre as duas é que do mesmo modo que a entropia é usualmente interpretada com a desordem de um sistema, a exergia pode ser interpretada como sua ordem (ROSEN et al., 2008).

Por outro lado, uma semelhança entre exergia e entropia é que ambas são propriedades positivas por unidade de material: a entropia devido à Terceira Lei da Termodinâmica e a exergia por não existir um sistema que precise de trabalho para ser levado ao equilíbrio com o ambiente de referência (RAR). Devido a essas características, com a exergia é possível obter informações da degradação da energia mecânica ao longo de um processo, por ser máxima na entrada e mínima na saída do mesmo.

Um exemplo da diferença entre eficiência exergética e termodinâmica (rendimento) é uma Máquina de Carnot que opera com a temperatura da fonte quente igual ao dobro da fonte fria. Esse ciclo possui eficiência (rendimento) termodinâmica igual a 50%, mesmo sendo ideal e não existindo espaço para aperfeiçoamentos. A eficiência exergética, entretanto, é igual a 100%, evidenciando que o processo é ideal (ROSEN et al., 2008). Fica claro que a exergia pode identificar melhor que a energia os benefícios tecnológicos. A Tabela 2 resume a diferença entre energia e exergia (TEIXEIRA, 2014).

Tabela 2 – Comparação entre energia e exergia

Fonte: Adaptado de Teixeira (2014)

ENERGIA	EXERGIA
Depende somente das propriedades de fluxo material ou energético e independe das propriedades do ambiente.	Depende das propriedades de fluxo material ou energético e do ambiente.
Possui valores diferentes de zero quando em equilíbrio com o ambiente.	Valor igual a zero quando se encontra em completo equilíbrio com o ambiente.
Conservada para todos os processos, com base na 1ª Lei da Termodinâmica.	Conservada apenas para processos reversíveis e não conservada para processos reais (nos quais é completa ou parcialmente destruída devido às irreversibilidades)
Não pode ser destruída nem criada.	É sempre destruída (consumida) em um processo irreversível.
Medida apenas da quantidade.	Medida tanto da quantidade como da qualidade.

Desse modo, a Análise Exergética é útil para melhorar a eficiência do uso dos recursos, localizando, identificando e quantificando os resíduos e as perdas. Sistemas são melhores avaliados usando Análise Exergética, pois fornece dados mais claros do que a análise energética, especialmente para aperfeiçoamento da eficiência (ROSEN et al., 2008). A redução das perdas, particularmente das tecnologias que usam energia de fontes não renováveis, ajuda a aprimorar a sustentabilidade. (OZBILEN et al., 2012).

Além disso, exergia identifica, melhor do que a energia, os benefícios ambientais e econômicos de uma tecnologia. A razão é que exergia, sustentabilidade e impactos ambientais estão intimamente relacionados. Quando a eficiência exergética se aproxima de 100%, impactos ambientais aproximam-se de zero, pois toda a matéria prima foi convertida em um produto, sem emissões e perdas. Por outro lado, sustentabilidade se aproxima de zero para eficiência exergética próxima de zero, pois nada é produzido apesar dos recursos consumidos (OZBILEN et al., 2012).

A exergia pode ser relacionada ambiental e sustentavelmente da seguinte forma (ROSEN et al., 2008).:

Ambiental. A destruição da ordem, a degradação de recursos e a emissão de resíduos são formas de impacto ambiental. A destruição da ordem pode ser exemplificada em um parque com folhas ordenadamente empilhadas que possui exergia alta, enquanto se estiverem espalhadas, terão exergia baixa. Um material de alta exergia traduz-se em algo útil para o ser humano. Recursos – combustíveis, oxidantes, reagentes, correntes de energia elétrica, etc – possuem alta exergia por estarem em desequilíbrio com o ambiente e duas medidas podem ser usadas para redução de impacto causado por degradação de recursos: O aumento da eficiência, reduzindo a exergia necessária de recursos para um processo, e o uso de exergia externa ao planeta, como a energia solar, já que a terra é um sistema aberto. A emissão de resíduos possui exergia por estar em desequilíbrio com o ambiente, possuindo potencial de causar danos no mesmo.

Sustentável. Análise exergética pode ser usada para aumentar a sustentabilidade da mesma forma que é usada na redução da degradação de recursos, i.e., através do aumento da eficiência do processo.

A Figura 8 resume o comportamento qualitativo da sustentabilidade e do impacto ambiental em função da eficiência exergética, evidenciando que o ideal seria obter eficiências exergéticas de 100%, com máximo de sustentabilidade e mínimo de impacto ambiental.

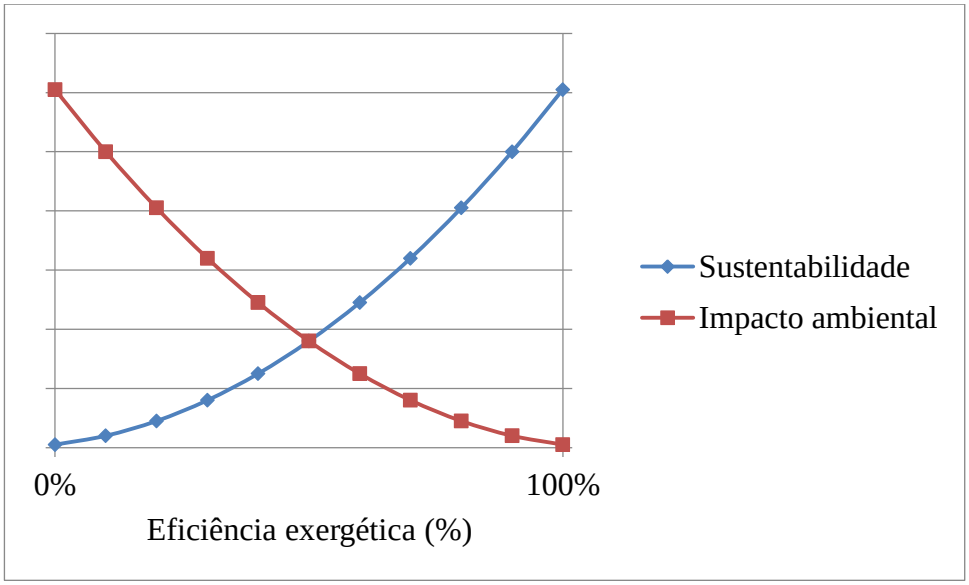


Figura 8 – Ilustração qualitativa da relação entre impacto ambiental e sustentabilidade em função da eficiência exergética

Fonte: Adaptado de Rosen et al. (2008)

Em uma análise exergética, as propriedades físico-químicas do ambiente de referência (Reservatório Ambiental de Referência, RAR) precisam ser especificadas. Na maioria das aplicações, é modelado como o ambiente local, pois os resultados da análise exergética são dependentes das condições do RAR. Geralmente a temperatura, pressão e composição são as variáveis especificadas (BILGEN et al., 2015). O RAR, ambiente de referência, é um sistema infinito, obviamente idealizado, em permanente equilíbrio interno, sem forças motrizes e que pode incluir a atmosfera, ambientes aquáticos ou o solo rochoso (SILVA, 2014).

Na ausência de efeitos nucleares, magnéticos, elétricos e de tensão superficial, a taxa de exergia total de uma corrente pode ser representada pela Equação 14 (ABDOLLAHI-DEMNEH et al., 2011).

$$\dot{E}_{total} = \dot{E}_{fisica} + \dot{E}_{química} + \dot{E}_{cinética} + \dot{E}_{potencial} \tag{14}$$

Onde a taxa de exergia cinética e potencial podem ser desprezados por serem negligenciáveis frente aos outros termos na indústria química, prática comum na engenharia. Taxa de exergia física é a taxa de trabalho obtido ao se levar a corrente, nas suas condições originais de T e P,

para as condições do ambiente de referência RAR a T_0 e P_0, atingindo apenas equilíbrio termo-mecânico. Essa exergia, geralmente chamada de availability, podendo ser calculada pela Equação 15 por unidade de massa ou mol do material.

$$E_{fisica} = H - T_0 S \tag{15}$$

A taxa de exergia química, por sua vez é a taxa de trabalho obtida ao se levar a corrente nas condições T_0 e P_0 ao estado de equilíbrio químico com o ambiente de referência, atingindo-se Equilíbrio Químico, como mostra a Figura 9. O modelo utilizado para o cálculo do E_{total} será apresentado no Capítulo III e foi utilizado com êxito por Silva (2014) e Teixeira (2014). Cuidado deve ser tomado, pois a escolha do modelo de cálculo da exergia pode ter um efeito significativo sobre os resultados (QURESHI et al., 2016).

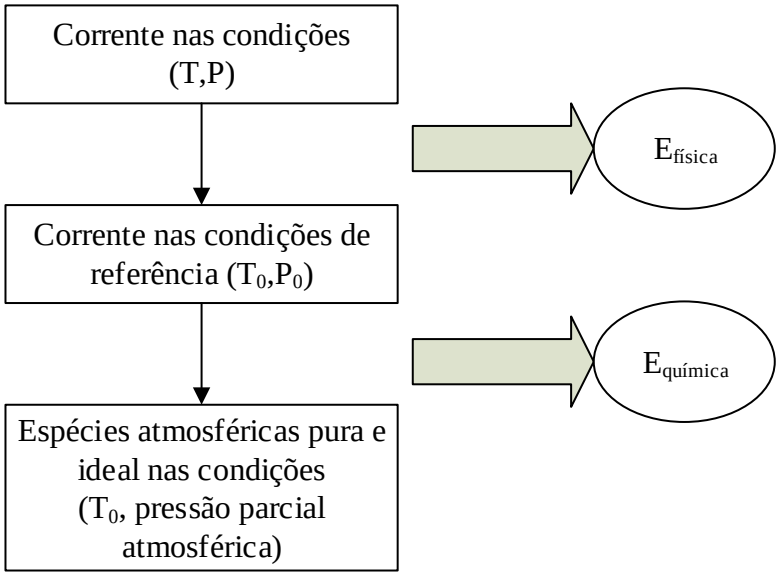


Figura 9 – Esquema simplificado para calculo da exergia física e química

Fonte: Adaptado de Abdollahi-Demneh et al. (2011)

O balanço de exergia em um processo pode ser representado pela Equação 16, que será utilizada para definir eficiência exergética.

$$\dot{E}_{entrada} + \dot{E}^{W}_{entrada} = \dot{E}^{W}_{saída} + \dot{E}_{saída} + \dot{E}_{destruída} \tag{16}$$

A eficiência pode ser definida de várias formas, dependendo da aplicação, e é importante que a forma escolhida seja significativa no ponto de vista termodinâmico e económico. Duas eficiências exergéticas, para plantas químicas, são comuns na literatura: a primeira é a razão entre o total de exergia que sai do sistema dividido pelo total que entra enquanto a segunda é a razão entre o produto e as entradas, Equação 17 e 18, respectivamente (QURESHI et al., 2016).

$$\eta_1 = \frac{\dot{E}^{W}_{saída} + \dot{E}_{saída}}{\dot{E}_{entrada} + \dot{E}^{W}_{entrada}} \tag{17}$$

$$\eta_2 = \frac{\dot{E}^{produto}_{saída}}{\dot{E}_{entrada} + \dot{E}^{W}_{entrada}} \tag{18}$$

No contexto de plantas de produção de energia, a eficiência é geralmente definida como a razão do trabalho produzido pelo trabalho máximo, que seria produzido em um processo reversível. A Equação 19 mostra essa definição aplicada em uma análise exergética, onde o trabalho máximo é calculado anulando $\dot{E}_{destruída}$ e fazendo $\dot{E}^{W}_{saída} - \dot{E}^{W}_{entrada}$ ser igual ao trabalho (líquido) máximo.

$$\eta_3 = \frac{W}{W^{máx}} = \frac{W}{\dot{E}_{entrada} - \dot{E}_{saída}} \tag{19}$$

ROSEN et al. (2008) utiliza ainda o η_3 para analisar a eficiência da geração de energia utilizando o trabalho produzido W como sendo o termo $\dot{E}^{produto}_{saída}$. No presente trabalho, escolheu-se utilizar o η_2, principalmente, e o η_1.

II.8 – Princípios e critérios para a Engenharia Verde

O objetivo da engenharia de processos verde é a concepção, a comercialização e o uso do processo e seus produtos. Esse processo deve ser viável e econômico e ao mesmo tempo deve minimizar a geração de poluentes e o risco para a saúde humana e para o meio-ambiente (PATEL et al., 2014).

Anastas et al. (1998) propõe doze princípios para a química verde (PGE, *Principles of Green Engineering*). Esses princípios químicos motivaram a criação de outros doze para a engenharia verde, propostos por Anastas et al. (2003). Mais nove princípios são apresentados por Abraham et al., 2003, resultante da conferência de Sandestin no mesmo ano. Jiménez-González et al., 2011, propôs simplificar os princípios em um conjunto de apenas três princípios verdes.

Mais recentemente, Araújo et al., 2015, explicita as correspondências entre os quatro grupos de princípios, propondo um conjunto de critérios heurísticos para tomada de decisão entre alternativas de projetos, chamando-os de GDC (Green Design Criteria) ou Critérios de Projeto Verde. A Tabela 3 mostra os 14 GDC's propostos, que serão utilizados no presente trabalho.

Tabela 3 – Critérios de Projeto Verde

Fonte: Adaptado de Araújo et al. (2015)

#	GDC
1	Prevenir resíduos no lugar de tratar é a melhor estratégia de proteção ambiental.
2	Incorporar todos os materiais usados no processo no produto final, projetando de acordo com as necessidades com a máxima eficiência.
3	Usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e para o ambiente, preservando a eficácia do uso.
4	Reconhecer os impactos ambientais e económicos das necessidades energéticas, minimizando-os.
5	Usar materiais renováveis no lugar de fósseis.
6	Evitar a derivação desnecessária e minimizar a complexidade dos produtos.
7	Evitar subprodutos utilizando reagentes catalíticos seletivos quanto possível.
8	O produto não deve persistir no ambiente depois de usado. Durabilidade alvejada, não imortalidade, deve ser um objetivo do projeto.
9	Minimizar a poluição e libertação de substâncias perigosas, utilizando monitoramento e controle em tempo real.
10	Constituir uma abordagem holística, sistemas para redução de riscos.
11	Complexidade deve ser visto como um investimento, ao fazer escolhas de design de reciclagem, reutilização ou disposição benéfica.
12	Minimizar a diversidade de material em produtos de componentes múltiplos para promover a desmontagem e a retenção de valor.
13	Projetar para o desempenho em uma "vida após a morte" comercial. Design para a desmontagem.
14	Concepção holística com soluções inovadoras, respeitando as especificidades geográficas e culturais.

Para suportar a tomada de decisão, o índice do Grau de Sustentabilidade (GS) também é proposto por Araújo et al., 2015, para ser usado no lugar da matriz de severidade e será usado no presente trabalho. Ele é obtido a partir da GDC e de métricas de sustentabilidade, cujo método de cálculo será apresentado no Capítulo III.

Capítulo III – MÉTODOS

Esse capítulo tem como objetivo descrever como foi realizado o cálculo do CAPEX (*Capital Expenditure*), do OPEX (*Operational Expenditure*). CAPEX é o investimento total para construir e iniciar a operação da planta, enquanto o OPEX é o capital necessário para manter a planta em operação. Além disso, o método para cálculo do fluxo de caixa e métricas econômicas também são descritas.

Os dados técnicos obtidos na literatura foram usados para construir uma simulação em estado estacionário do processo, no simulador de processos ASPEN HYSYS (ASPENTECH Inc), resultando em balanços de massa e energia necessários para calcular os indicadores de desempenho econômico, ambiental e exergético. O dimensionamento dos equipamentos é realizado com ASPEN Process Economic Analyzer (ASPEN PEA, ASPENTECH Inc), que permite a integração com a simulação do processo desenvolvida, onde as principais condições operacionais, como as temperaturas, vazões e pressões das correntes são lidas e utilizadas no dimensionamento. Os equipamentos são dimensionados utilizando parâmetros padrões do ASPEN PEA tais como os mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de Dimensionamento

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÃO
Bombas	
Eficiência	0,75
Fator de superdimensionamento	1,1
Trocadores de Calor	
Fator de superdimensionamento	1,15
Colunas de Destilação	
Modelo	Prato
Eficiência	0,70
Espaçamento entre pratos	60 cm
Vasos de Pressão	
Tempo de residência	5 min
Razão diâmetro/altura	4

Os únicos equipamentos dimensionados sem a ajuda do ASPEN PEA foram os reatores, calculados com base na Velocidade Espacial Horária Mássica (WHSV – *Weight Hourly Space Velocity*) de cada tecnologia, de acordo com a Equação 20, juntamente com a razão diâmetro/altura padrão.

$$\mathrm{V}(\mathrm{m}^3) = \frac{\text{massa cat}}{\text{densidade cat}} = \frac{\dfrac{\text{Vazão carga}\left(\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{h}}\right)}{\mathrm{WHSV}\ (\mathrm{h}^{-1})}}{\text{densidade cat}\ \left(\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\right)} \tag{20}$$

Os resultados do ASPEN PEA são os custos das utilidades, números de operadores e supervisores, custo de manutenção e o Investimento Fixo Total (TFI, *Total Fixed Investment*) para uma planta "*grass roots*", ou seja, completamente nova. Para uma planta operacional, deve ser somado o capital de giro e os custos iniciais ao TFI, resultando no CAPEX. A Tabela 5 descreve parte dos custos do CAPEX e do OPEX. O método completo de cálculo, com suas respectivas composições, será apresentado mais adiante.

Tabela 5 – Descrição dos custos que compõe o TFI e parte do OPEX
Fonte: adaptado de Aspen Technology (2012b)

TFI Parte do CAPEX	Custos de campo direto	Equipamentos e os custos para instala-los (e.g., encanamento, civil, elétrica, etc.).
	Custos de campo indireto	Funcionários na planta e custos indiretos de construção (e.g., seguros, vale refeição, encargos, materiais de consumo, aluguel de equipamentos, construções temporárias, etc.).
	Custos extracampo	Não relacionados à planta (Frete, impostos e licenças, engenharia e aquisição, G&A (Geral e Administrativo), despesas gerais e contingência.).
Parte do OPEX	Custo de operação	Custo dos suprimentos, que indica a despesa dos diversos itens que são necessários para executar a planta; e também os custos de laboratório para analisar a qualidade do produto.
	Custos indiretos	Custos como serviços, instalações, encargos sociais.
	Gerais e Administrativos (G&A)	Custos como salários/despesas administrativas, pesquisa e desenvolvimento, distribuição de produtos e os custos de venda.

As estimativas dos custos e os balanços de massa e energia da ROTA A e B são utilizados em uma planilha para calcular o fluxo de caixa e a Taxa Interna de Retorno (TIR) do investimento. Análises de sensitividade nos preços das matérias primas são realizadas através das planilhas.

III.1 – Parâmetros Econômicos da Região e do Período

O TFI é obtido no ASPEN PEA para o primeiro trimestre de 2010 e é corrigido *a posteriori* para o período mais recente do *IC index* (*Chemical engineering plant cost index)*, um indicador publicado mensalmente pela INTRATEC SOLUTIONS LLC para corrigir o custo de capital de um período de tempo para outro. A razão do IC index entre os primeiros trimestres de 2015 e 2010 é 1.021 (INTRATEC, 2015). Uma vez que ASPEN PEA é destinado para a planta nos EUA, um fator de internação de 1,4 (INTRATEC, 2015) é usado para a nacionalização. Além disso, considera-se que as plantas estão localizadas no Brasil para ter uma base dos preços, que são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 – Custos e Preços admitidos para o Brasil para o Caso Base

Parâmetro	Valor	Unidade	Referência
Água de Refrigeração (A.R.) (30-45°C)	0,0259	US$/m³	Calculado com base no preço da eletricidade (TURTON et al., 2009)
Vapor de baixa pressão (6.9 bar)	55,0	US$/t	Calculado com base no preço do GN (TURTON et al., 2009)
H_2	1,250	US$/t	Item II.8 – Custos de Produção do Hidrogênio
GN [(a)]	19,48	US$/MMBtu	FIRJAN, 2015a
Eletricidade [(b)]	0,127	US$/kWh	FIRJAN, 2015b
Operador/Supervisor	57,40/86,20	US$/h/trabalhador	INTRATEC, 2015 [(c)]
Exportação de Metanol em 2014	395	US$/t	ALICEWEB, 2015
Gás Residual	5,84	US$/MMBtu	Assumido como 30% do custo do GN [(a)]
Impostos	32%		CSLL, 2015

[(a)] GN usado como utilidade na ROTA B. Para a ROTA A esse valor é usado como caso base para utilidade e matéria-prima, mas seu valor para atingir a TMA é calculado.
[(b)] Considera uma taxa de câmbio média de 1US$ = R$2.84 para o primeiro trimestre de 2015.

A referência dos salários dos operadores e supervisores fornece salários para o terceiro trimestre de 2011 nos EUA, requerendo correção no tempo (para o primeiro trimestre de 2015) e na localização (para o Brasil). Uma taxa acumulada para a inflação de 3,6% no período e o Labor Cost Index de 1,22 para os EUA e 1,19 para o Brasil (INTRATEC, 2015) foram aplicados.

Caso exista vapor excedente, ele será vendido para uma planta dentro do complexo petroquímico pelo preço de produção da Tabela 6, entretanto apenas 90% contribuem para o lucro líquido (estimado com base em Turton et al. (2009)), pois o tratamento da água, a eletricidade, entre outros custos, ainda são necessários.

III.2 – Premissas Econômicas

III.2.1 – Premissas Econômicas Gerais

Nesta seção, são apresentados os parâmetros que são independentes do processo avaliado, ou seja, têm o mesmo valor para ambas as rotas, e são baseadas em INTRATEC (2013). Além disso, cada tecnologia tem suas próprias premissas para a análise económica (Secs. III.2.2 e III.2.3). As premissas do modelo econômico são:

- O CO_2 alimentado em ambos os processos possui apenas custo de compressão, com custo nulo nas condições atmosféricas, pois é uma corrente residual de uma planta de bioetanol a jusante e é prontamente disponível para uso. Adicionalmente, seu único contaminante é água, condensada depois da compressão e separada. Consequentemente, não existe custo de compressão do CO_2 nesse cenário.
- As construções auxiliares (laboratório, escritório, sala de controle, etc.) representam 10% do custo direto total dos equipamentos.
- Durante o primeiro ano de operação, para simular problemas iniciais, a produção é de 80% da máxima e nos anos posteriores 90%.
- A fase de engenharia, aquisição e construção dura 2 anos. No primeiro ano o investimento é de 40% do TFI e no segundo os 60% restantes.
- Cada sistema de utilidade, torre de refrigeração e caldeira, requer um excesso de 10% do total da respectiva utilidade.
- Os equipamentos são construídos com aço carbono, quando possível.

- A planta após 10 anos perde completamente o seu valor com depreciação linear, ou seja, igual a 10% ao ano.
- O valor residual e o preço de perpetuidade da planta serão considerados nulos.
- A planta opera 8.000 horas por ano.
- A Taxa Mínima de Atratividade (TMA) é de 15% para ambas as rotas. Os investimentos possuem risco médio, por serem tecnologias novas e não comprovadas (e, consequentemente, imaturas).
- Os preços são assumidos invariantes no tempo. Assim, o fluxo de caixa é estimado em moeda constante, resultando em expectativas não inflacionadas. Além disso, não há valorização nem desvalorização dos preços em relação ao ponto de referência.
- Custos de Operação, Despesas Indiretas e custos G&A, que fazem parte do OPEX (Tabela 5), são calculados através dos valores padrões do ASPEN PEA de 25%, 50% e 8% respectivamente.
- Capital de Giro é calculado como 10% da soma entre matéria-prima, TFI e custo de mão-de-obra, de acordo com Turton et al. (2009).
- Crédito de Carbono não é recebido para uma eventual mitigação das emissões de gases de efeito estufa.
- Considera-se que o catalisador não é sensível aos contaminantes, tais como o cloro, enxofre e fósforo. Por isso, a etapa de purificação não é nem simulada nem avaliada economicamente.
- Dois cenários de integração vertical foram desenvolvidos para a produção de metanol. O primeiro é a integração para trás com o fornecedor de matérias-primas e, ao mesmo tempo, para frente com uma planta consumidora de metanol, sem precisar do armazenamento de produtos ou matérias-primas. A segunda é uma planta sem integração para frente com a planta consumidora, exigindo capacidade de armazenamento de metanol para 30 dias de operação, mantendo a integração para trás com a fonte de matérias-primas.

Dado as premissas econômicas gerais, a rotina de cálculo apresentada na Tabela 7 foi executada em uma planilha, para cada ano de operação. A Tabela 7 também apresenta os parâmetros econômicos adotados.

Tabela 7 – Rotina do Excel da Análise Econômica

DESCRIÇÃO	VARIÁVEL	CÁLCULO
Receita [b]	REC	$(\text{Preço} * \text{Vazão})_{\text{metanol}} * \text{fator}$
Mão de Obra	A	$(\text{N} * \text{Salário})_{\text{operador}} + (\text{N} * \text{Salário})_{\text{supervisor}}$
Manutenção dos equipamentos	B	ASPEN PEA
Custos de Operação	C	25% * A
Despesas Indiretas	D	50% * (A+B)
Custo Fixo Total	CFT	A+B+C+D
Matéria Prima	E	$\sum_{\text{MP}} \text{Preço}_{\text{MP}} * \text{Vazão}_{\text{MP}}$ (US$/ano)
Utilidades	F	ASPEN PEA
Catalisador	G	$(\text{massa} * \text{preço})_{\text{catalisador}} / \text{vida útil(anos)}$
Custo Variável Total [b]	CVT	(E+F+G)*fator
Custos Gerais e Administrativos	G&A	8%*(CVT+CFT)
Custo Operacional	OPEX	CFT+CVT+G&A
Investimento Fixo Total (no Brasil)	TFI	$\text{TFI}_{\text{ASPEN PEA}}$*1,4*1,021
Custos Iniciais [a] [c]	CI	0,03*OPEX+0,05*TFI+0,45*(A+B)
Capital de Giro [c]	CG	0,1*(E+TFI+A)
Custo de Capital	CAPEX	TFI+CG+CI
Depreciação	DEP	10% TFI
Lucro Antes de Juros e Impostos	EBIT	REC−OPEX−DEP
Imposto	IMP	32%*(EBIT+juros(zero))
Fluxo de Caixa	FdC_j	REC−CG−CI−OPEX−IMP

[a] Custos iniciais são calculados de modo semelhante a INTRATEC (2013), que estima subitens por meios do TFI, OPEX e mão-de-obra.
[b] Se ano=1, fator=0,8, senão fator=0,9.
[c] Somente para o primeiro ano de operação

Neste trabalho, a viabilidade econômica será avaliada pelos seguintes parâmetros:

- **Valor Presente Líquido (VPL)**

É a soma algébrica de todos os fluxos de caixa, descontados a uma dada taxa de juros i, para o instante presente. Pode ser considerado o ganho extra que o investimento apresenta sobre a melhor oportunidade de investimento disponível.

$$\mathrm{VPL(i)} = \sum_{\mathrm{j=0}}^{\mathrm{n}} \frac{\mathrm{FdC_j}}{(1+\mathrm{i})^{\mathrm{j}}} \tag{21}$$

Em que i é a taxa de desconto, j é o período de cada fluxo de caixa, percorrendo todos os anos da atividade da planta, FC_j é o fluxo de caixa do período j e n é o tempo de vida útil da planta. Geralmente a taxa de desconto é a taxa mínima de atratividade (TMA), utilizada como referência, no qual o investidor não considera a aplicação atrativa caso o retorno seja menor. É, ainda, a taxa de retorno da melhor aplicação alternativa (ALVES, 2013).

- **Taxa Interna de Retorno (TIR)**

É a taxa de desconto i que anula o VPL obtido. A distância entre o TIR e a TMA pode ser vista como uma margem de segurança para as incertezas do projeto (ALVES, 2013).

$$\mathrm{VPL\ (TIR)} = \sum_{\mathrm{j=0}}^{\mathrm{n}} \frac{\mathrm{FdC_j}}{(1+\mathrm{TIR})^{\mathrm{j}}} = 0 \tag{22}$$

Duas situações são avaliadas, o limite da viabilidade e o caso base. No caso base, os valores da Tabela 6 são utilizados. Na avaliação do limite da viabilidade, os preços das matérias-primas, correspondendo ao parâmetro E na Tabela 7, são variados de modo a zerar o VPL, usando a TMA pré-estabelecida de 15%. As matérias primas variadas são as com maiores incertezas no valor e peso no processo. Desse modo, escolheu-se variar o H_2 e o GN, que são insumos para as ROTAS A e B, respectivamente, e também o CO_2, que é insumo para ambas as rotas.

O custo de produção médio de 10 anos de operação é calculado de acordo com a Equação 23, em US$/t.

$$C_{\text{produção}} = \frac{10 * \text{OPEX} + \text{CAPEX}}{\text{massa produto}} \quad (23)$$

III.2.2 – Premissas Econômicas Específicas

As seguintes considerações são adotadas para a ROTA B:

- Incertezas na estimação de custos requerem um custo de contingência calculado como uma porcentagem do TFI preliminar. Devido à baixa maturidade da ROTA B (apesar de existir uma planta de demonstração, mas ainda assim sem a configuração com dois reatores) um valor de 30% é aplicado.
- É assumido um custo de 10 US$/kg do catalisador com uma densidade de 500 kg/m³. O catalisador é completamente substituído depois de um ano de operação. O reator é economicamente avaliado como um refervedor e uma coluna de recheio, que é aceitável para reatores de leito fixo, com WHSV=1h^{-1} para o dimensionamento. Esse é um valor conservador e implica em usar 10 vezes mais catalisador do que reportado experimentalmente (MOTA et al., 2013). É importante notar que o reator e o catalisador não são os principais itens do TFI.

Por outro lado, as seguintes considerações são adotadas para a ROTA A:

- Semelhante à ROTA B, os reatores são dimensionados com WHSV=1h^{-1} e o mesmo preço e densidade do catalisador é usado.
- Embora a etapa de produção de SYNGAS empregue uma tecnologia inovadora, a conversão subsequente (SYNGAS em metanol) emprega uma tecnologia bem conhecida comercialmente, ao contrário da ROTA B. Dessa forma, uma contingencia de apenas 20% é adotada.
- O reator da bi-reforma é avaliado economicamente como uma fornalha tipo caixa (*Box-type Reformer*), enquanto o reator da conversão do SYNGAS é avaliado do mesmo modo que a ROTA B, como um refervedor e uma coluna de recheio. Como o ASPEN PEA não oferece um material adequado para as condições do reator da bi-reforma, a temperatura máxima de projeto de 815°C foi utilizada.

III.3 – Análise Ambiental

Análise ambiental é realizada para cada rota avaliada usando-se o algoritmo *Waste Reduction Algorithm* (WAR), EPA, que calcula o potencial de impacto ambiental (PEI, *Potencial Environmental Impact*) baseado em oito categorias de impacto – toxicidade humana por ingestão (HTPI), toxicidade humana por inalação ou exposição cutânea (HTPE), toxicidade terrestre (TTP), toxicidade aquática (ATP), aquecimento global (GWP), depleção da camada estratosférica de ozônio (ODP), formação fotoquímica de compostos (PCOP), acidificação (AP). O método consiste em aplicar balanços de conservação de PEI (CABEZAS et al., 1999), demonstrado na Equação 24.

$$\frac{\partial I_t}{\partial t} = I^{(cp)}{}_{in} + I^{(ep)}{}_{in} - I^{(cp)}{}_{out} - I^{(ep)}{}_{out} - I^{(cp)}{}_{we} - I^{(ep)}{}_{we} + I^{(t)}{}_{gen} \qquad (24)$$

Onde I_t é a quantidade de PEI que existe dentro do sistema, i.e., na planta química e no processo que gera a energia requerida pela planta; $I^{(cp)}{}_{in}$ e $I^{(cp)}{}_{out}$ são as taxas de entrada e saída de PEI de uma planta química; $I^{(ep)}{}_{in}$ e $I^{(ep)}{}_{out}$ são as taxas de entrada e saída de PEI para a geração de energia para o processo; $I^{(cp)}{}_{we}$ e $I^{(ep)}{}_{we}$ são as taxas de PEI de energia residual que sai do sistema e $I^{(t)}{}_{gen}$ é a taxa de PEI gerado pelo processo. Em um estado estacionário, $(\partial I_t)/\partial t$ é igual a zero. As taxas de entrada e saída de PEI de um processo (I^{cp}) são calculadas, em PEI/h, de acordo com a Equação 25 que considera todas as i categorias de impacto com peso α_i, vazão M_j das j correntes de entrada ou saída e com composição x de cada componente k, cada um com impacto φ.

$$I^{cp} = \sum_{i}^{Category} \alpha_i \sum_{j}^{Stream} M_{ji} \sum_{k}^{Component} x_{kj}\varphi_{ki} \qquad (25)$$

III.4 – Exergia

III.4.1 – Definição Matemática da Exergia

Através da Primeira e da Segunda Leis da Termodinâmica e da conservação de componente, volume e entropia, a expressão matemática para o cálculo da exergia é obtida.

O ambiente de referência deve ser tomado como sinônimo de Reservatório Ambiental de Referência (RAR). Para realizar a análise exergética, o processo é considerado como um sistema aberto, em regime estacionário, com volume constante e com várias correntes de entrada e saída de energia e de matéria. Além disso, o RAR é formado por diversos reservatórios que interagem com o sistema, como demonstrado pela Figura 10. Considera-se que as trocas de energia ocorrem do ponto de vista do sistema, ou seja, trabalho é positivo quando produzido e calor é positivo quando recebido e vice versa, como mostram as setas da Figura 10.

O sistema possui múltiplas correntes de entrada $(F_1, F_2, \ldots, F_{nce})$ e de saída $(K_1, K_2, \ldots, K_{ncs})$, onde nce e ncs são os números de correntes de entrada e de saída, e uma corrente $\dot{W}$ de trabalho líquido. O sistema interage com reservatórios de componente $(R_1, R_2, \ldots, R_{nc})$ em equilíbrio entre si, sendo nc o número de componentes, cada um a T_0 (25ºC) e μ_k^0, onde apenas o componente k é habilitado a transferir massa, em qualquer sentido, com transferência de energia $\dot{\Xi}_k$. O reservatório de volume R_V é habilitado a trocar volume adiabaticamente, interagindo a pressão P_0 (1,013 bar) e entropia constantes. Por fim, o sistema interage com o reservatório de calor ambiental R_H que é habilitado a trocar calor a uma taxa $\dot{Q}_0$ com volume e temperatura (T_0) constantes.

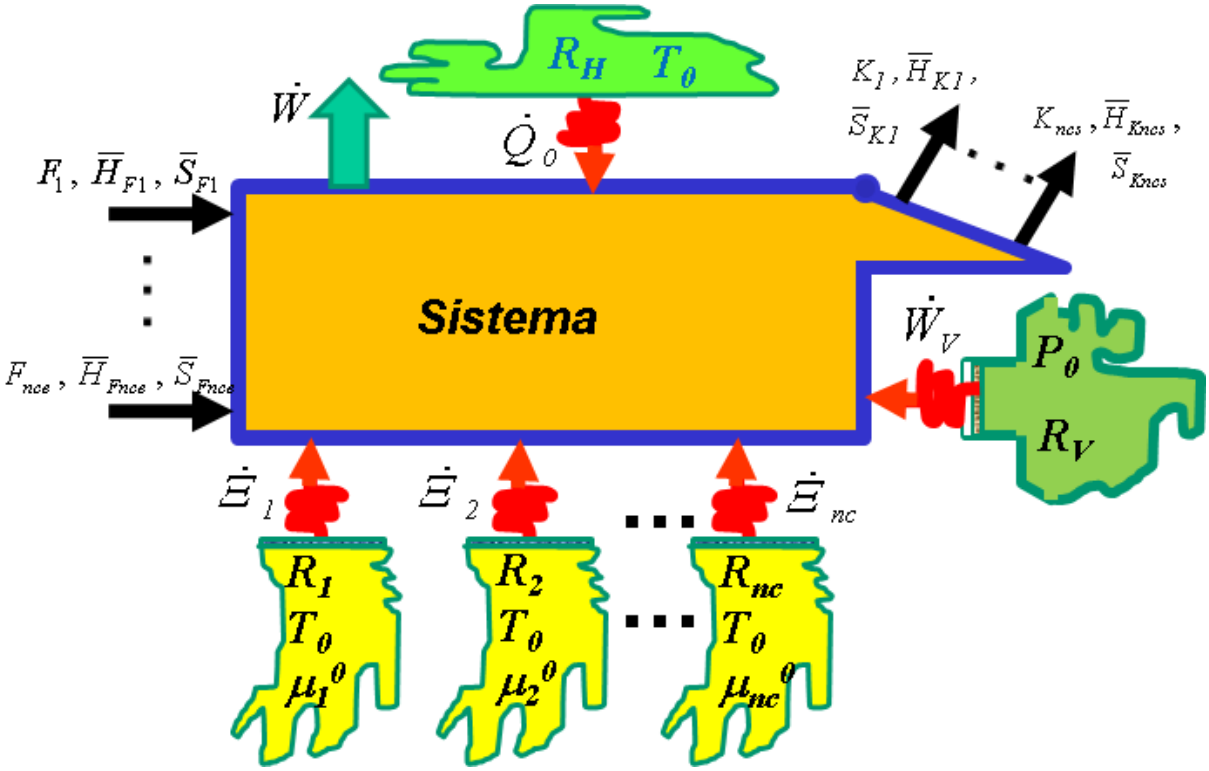


Figura 10 – Representação do Sistema e as Interações com os Reservatórios para Análise Exergética (trocas do ponto de vista do sistema)

Desse modo, o sistema interage apenas com o RAR, que é a união entre os três tipos de reservatórios. Dado que as temperaturas e as pressões não são conflitantes e os potenciais químicos μ_k^0 são exatamente iguais aos considerados nas composições do RAR (a ser definida), todos os reservatórios podem ser unidos sem ocorrer conflitos entre os parâmetros.

$$\mathrm{RAR} = \mathrm{R_H} \cup \mathrm{R_V} \cup \left(\bigcup_{k}^{nc} \mathrm{R_k}\right) \tag{26}$$

Aplicando a 1ª Lei de Termodinâmica, em taxas, para o sistema da Figura 10, tem-se:

$$\sum_{j}^{ncs} \mathrm{K_j}\overline{\mathrm{H}}_{\mathrm{K_j}} = \sum_{j}^{nce} \mathrm{F_j}\overline{\mathrm{H}}_{\mathrm{F_j}} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{\Xi}_k + \dot{\mathrm{Q}}_0 - \dot{\mathrm{W}} - \dot{\mathrm{W}}_\mathrm{V} \tag{27}$$

Com a relação fundamental da termodinâmica na forma diferencial e em termos de taxas, $\dot{U} = T\dot{S} - P\dot{V} + \sum_J \mu_J \dot{N}_J$, permite escrever as equações de operação do reservatório:

$$\dot{U}^{(R_H)} = T_0 \dot{S}^{(R_H)} = -\dot{Q}_0 \ , \qquad \dot{V}^{(R_H)} = 0 \tag{28}$$

$$\dot{U}^{(R_V)} = -P_0 \dot{V}^{(R_V)} = \dot{W}_V \ , \qquad \dot{S}^{(R_V)} = 0 \tag{29}$$

$$\dot{U}^{(R_k)} = T_0 \dot{S}^{(R_k)} + \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} = -\dot{\Xi}_k \ , \qquad (k = 1,2, \dots, nc) \tag{30}$$

Substituindo-se na Equação 27, resulta na 1ª Lei em termos das propriedades $\dot{S}$, $\dot{N}$ e $\dot{V}$ dos reservatórios, dado pela Equação 31.

$$\sum_j^{nps} K_j \overline{H}_{K_j} - \sum_j^{nfs} F_j \overline{H}_{F_j} + T_0 \left(\dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} \right) + \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} - P_0 \dot{V}^{(R_V)} = -\dot{W} \tag{31}$$

Equações de balanços no universo do volume, entropia e componente estão habilitadas para o sistema da Figura 10, diminuindo o grau de liberdade. O balanço de volume no universo, resolvido para a taxa de criação, é dado pela Equação 32.

$$\dot{\Omega}_V = \dot{V}^{sys} + \dot{V}^{(R_V)} + \dot{V}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{V}^{(R_k)} - \sum_k^{nce} F_k \overline{V}_{F_k} + \sum_k^{ncs} K_k \overline{V}_{K_k} \tag{32}$$

Como o volume total do universo é constante, a taxa de criação do volume é nula ($\dot{\Omega}_V = 0$). As taxas $\dot{V}^{sys}$, $\dot{V}^{(R_H)}$ e $\dot{V}^{(R_k)}$ também são nulas, por serem corpos rígidos, e a Equação 32 é simplificada para a Equação 33.

$$\dot{V}^{(R_V)} = \sum_k^{nce} F_k \overline{V}_{F_k} - \sum_k^{ncs} K_k \overline{V}_{K_k} \tag{33}$$

O balanço de entropia, também resolvido para a taxa de criação, é dado pela Equação 34.

$$\dot{\Omega}_S = \dot{S}^{sys} + \dot{S}^{(R_V)} + \dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} - \sum_{j}^{nce} F_j \bar{S}_{F_j} + \sum_{j}^{ncs} K_j \bar{S}_{K_j} \tag{34}$$

Em que $\dot{S}^{(R_H)} = -Q_0/T_0$, $\dot{S}^{(R_V)} = 0$, pois o reservatório é adiabático e $\dot{S}^{sys} = 0$, pois o sistema se encontra em regime estacionário, simplificando a Equação 34 para a Equação 35.

$$\dot{\Omega}_S = \dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} - \sum_{j}^{nce} F_j \bar{S}_{F_j} + \sum_{j}^{ncs} K_j \bar{S}_{K_j} \tag{35}$$

O último balanço, do componente k, é dado pela Equação 36.

$$\dot{\Omega}_k = \dot{N}_k^{Sys} + \dot{N}_k^{(R_k)} - \sum_{j}^{nce} F_j Y_{kF_j} + \sum_{j}^{ncs} K_j Y_{kK_j} \tag{36}$$

Onde $\dot{N}_k^{Sys}$ é nulo, pois o sistema se encontra em regime estacionário. Além disso, a taxa de criação do componente k, $\dot{\Omega}_k$, pode ser sempre igualada à zero, mesmo tendo reações químicas. Isso ocorre devido ao fato dos reservatórios estarem em equilíbrio entre si, o que permite a unificação para formar o RAR, conforme mencionado. Quando uma reação ocorre, as respectivas espécies podem ser armazenadas nos reservatórios ou geradas pelos mesmos, reversivelmente e sob equilíbrio químico, a fim de compensar as variações que devem ocorrer devido à reação. Desse modo, a variação do componente no universo é nula e a hipótese é válida. Com essas simplificações, a Equação 36 simplifica-se para a Equação 37.

$$\dot{N}_k^{(R_k)} = \sum_{j}^{nce} F_j Y_{kF_j} - \sum_{j}^{ncs} K_j Y_{kK_j} \tag{37}$$

Substituindo as Equações 33, 35 e 37 na equação 31, obtém-se a Equação 38, que relaciona o trabalho mecânico produzido com as propriedades $\overline{H}, \overline{V}, \overline{S}, Y$ e K ou F das correntes.

$$-\dot{W} = \sum_{j}^{ncs} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) - \sum_{j}^{nce} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) + T_0 \dot{\Omega}_S \tag{38}$$

O trabalho máximo realizável pelo sistema é obtido quando a operação é reversível, não ocorrendo criação de entropia no sistema e, portanto, $\dot{\Omega}_S = 0$. Além disso, a equação 19 ($\eta_3 = W/(\dot{E}_{entrada} - \dot{E}_{saída})$) define o trabalho máximo como a diferença entre a exergia de entrada e saída. Por comparação, fica evidente a definição matemática das taxas de exergia. Desse modo, tem-se:

$$\dot{E}_{Entrada} = \sum_{j}^{nce} F_j \left(\overline{H}_{F_j} + P_0 \overline{V}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) \tag{39a}$$

$$\dot{E}_{Saída} = \sum_{j}^{ncs} K_j \left(\overline{H}_{K_j} + P_0 \overline{V}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) \tag{40a}$$

$$\Delta \dot{E} = \dot{E}_{Saída} - \dot{E}_{Entrada} \tag{41}$$

$$\Delta \dot{E} = -\dot{W}^{MAX} \tag{42}$$

$$\dot{W}^{perdido} = \dot{W}^{máx} - \dot{W} \tag{43}$$

Entretanto, a produção de trabalho pela compressão da atmosfera (Reservatório R_V) não será considerada, pois é um trabalho difícil de ser transformado em algo útil. Desse modo as Equações 39a e 40a são alteradas para as Equações 39b e 40b.

$$\dot{E}_{Entrada} = \sum_{j}^{nce} F_j \left(\overline{H}_{F_j} - T_0 \overline{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j} \right) \tag{39b}$$

$$\dot{E}_{Saída} = \sum_{j}^{ncs} K_j \left(\overline{H}_{K_j} - T_0 \overline{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j} \right) \tag{40b}$$

Comparando-se as Equações 38 e 43 e utilizando-se da condição imposta pela Segunda Lei da Termodinâmica de que o trabalho máximo é obtido quando $\dot{\Omega}_S$ for igual à zero, a Equação 44 é obtida.

$$\dot{W}^{perdido} = T_0 \dot{\Omega}_S \tag{44}$$

A Equação 44 relaciona o trabalho perdido na forma de irreversibilidades com a criação de entropia. Quanto maior o grau de irreversibilidade do sistema, mais entropia é gerada e, pela Equação 44, maior é a perda de trabalho e menor é o trabalho útil, o que leva a uma diminuição na exergia da saída, segundo a Equação 41, considerando-se fixa a exergia na entrada. Ressalta-se que a eficiência exergética será calculada pela Equação 18, aqui transcrita.

$$\eta_2 = \frac{\dot{E}_{saída}^{produto}}{\dot{E}_{entrada} + \dot{E}_{entrada}^{W}} \tag{18}$$

Onde $\dot{E}_{entrada} + \dot{E}_{entrada}^{W}$ é calculada pela Equação 39 acrescida da potência requerida (toda potência é transformada em trabalho), enquanto o termo $\dot{E}_{saída}^{produto}$ é calculado pela Equação 40 para todas as correntes consideradas produto, inclusive eventuais utilidades produzidas e potência gerada. A equação 44 assume que toda forma de calor, absorvido ou removido, ocorre através do contato entre duas correntes em equipamentos apropriados. Ou seja, dissipadores de calor não devem estar disponíveis na operação do processo.

III.4.2 – Potenciais Químicos e Cenários do RAR

Pelas Equações 39 e 40, é preciso calcular o potencial químico dos componentes no RAR (μ_k^0) antes de calcular a exergia das correntes. Duas abordagens são utilizadas para a ROTA A e B para definir-se o RAR e o subsequente cálculo dos potenciais μ_k^0.

Em ambas, a atmosfera encontra-se ao nível do mar, em equilíbrio interno, com coordenadas P_0 e T_0 iguais a 1,013 bar e 25°C. As abordagens RAR são:

- RAR-1: Utiliza a abordagem tradicional e considera apenas a Atmosfera Padrão (*Standard Atmosphere*) formada por N_2, O_2, Ar, CO_2 e H_2O na composição padrão sem admitir saturação em água. Todas as demais espécies oxidáveis existentes no processo – i.e. CO, H_2, CH_3OH, CH_4, C_2H_6, C_3H_8 – **são supostas em Equilíbrio Químico com as espécies da Atmosfera Padrão via equações de combustão**. Todas as espécies no RAR-1 são supostas em equilíbrio com os respectivos reservatórios de componentes (R_k), de tal modo que o RAR pode ser tomado como a união deles na Eq. 26. Nesse RAR, a água não se encontra saturada na atmosfera e sim em um valor arbitrário de composição entre zero e a composição de saturação.
- RAR-2: Também se baseia na Atmosfera Padrão, mas difere de RAR-1 no sentido de que também possui um corpo infinito de água doce líquida de modo que a parte gasosa do RAR-2 está saturado em água vapor. A fase líquida contém metanol em diluição infinita na água, não equilibrado com a fase vapor e com a água líquida. A água líquida, por sua vez, está em equilíbrio com a fase vapor, portanto, saturada em água. As demais espécies oxidáveis – i.e. CO, H_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8 – **não estão em Equilíbrio Químico com as espécies da Atmosfera Padrão**; isto é, são supostas em teores pequenos mas plausíveis em alguns casos, como ocorre para o CH_4 que é definido a 1,8 ppm mol exatamente como medido na Atmosfera Padrão ao nível do mar. Todos os demais oxidáveis são supostos a 1 ppm mol de composição na parte gasosa do RAR-2. O RAR-2, apesar de não convencional, é compatível com o que ocorre durante a emissão de metanol para o ambiente. O metanol liberado é infinitamente diluído nos corpos d'água, pois é líquido em condições ambientes, e só entrará em equilíbrio com a atmosfera quando for oxidado, em um longo período de tempo.

A definição do RAR-2 é mais interessante que RAR-1 em alguns pontos dos processos. A razão é que ao utilizar-se os Equilíbrios Químicos via reações de combustão no RAR-1, valores muito baixos para μ_k^0 foram encontrados para os oxidáveis como metanol, metano, H_2, CO, etano e propano. Isso ocorre, pois as reações de combustão respectivas são extremamente espontâneas, com alta constante de equilíbrio, deslocando fortemente a reação no sentido da combustão e gerando frações molares praticamente nulas ($\approx 10^{-40}$) para esses componentes, acarretando, por sua vez, potenciais químicos μ_k^0 negativos de magnitude grande (≈-1000 kJ/mol). A utilização de tais valores para μ_k^0 resultará em taxas de exergia extremamente altas para correntes de processo **relacionadas a unidades que, ao contrário dos reatores, não realizam transformações químicas** – i.e. colunas de destilação – acarretando que tais equipamentos apresentarão eficiências exergéticas próximas a 100%, mascarando a verdadeira ineficiência da unidade, o que é inconveniente para a análise que se deseja realizar.

Desta forma, para RAR-2 os potenciais químicos μ_k^0 serão estimados utilizando-se conceitos da diluição infinita para CH_3OH na fase aquosa e baixa concentração na fase gás para os demais oxidáveis (≈ 1 ppm mol) no simulador, de modo que tais espécies não apresentarão valores tão negativos para μ_k^0 os quais serão agora da ordem de ≈ -100 kJ/mol, **valores de magnitude ideal para a análise de equipamentos de processo que não apresentam reações químicas**, pois permitem visualizar melhor as perdas de eficiência associadas.

Para o cálculo do μ_k^0, considera-se que o RAR-1 e a fase vapor do RAR-2 são gases ideais, o que é uma ótima aproximação devido à baixa pressão de referência, P_0. Desse modo, o calculo do potencial químico de um componente i "nativo" da Atmosfera Padrão – N_2, O_2, CO_2, Ar, H_2O – tanto no RAR 1 quanto no RAR 2, seria dado por:

$$\mu_i^0(P_0, T_0) = \mu_i^{f,0}(T_0) + RT_0 \ln(P_0 Y_i^0) \tag{45}$$

Onde $\mu_i^{f,0}(T_0)$ é o potencial químico padrão de formação da espécie *i* pura, gás ideal, com pressão igual a 1 atm e na temperatura 298,15 K e Y_i^0 é a fração molar do componente i na fase vapor. Por sua vez, $\mu_i^{f,0}(T_0)$ pode ser calculado, no simulador, definindo-se correntes puras a T_0 e 1 atm. O pacote termodinâmico *Wilson-PR* foi selecionado em ASPEN-HYSYS

para cálculo de propriedades nas simulações com as ROTAS A e B em análise, porque é apropriado para lidar com fases líquidas aquosas com metanol. Tal pacote também considerará na pressão de 1 atm e 298,15 K que as atmosferas de RAR-1 e RAR-2 são aproximadamente gases ideais. É necessário utilizar-se manualmente as Equações 45 e 46 para realizar o cálculo de μ_k^0, já que HYSYS não exporta a propriedade "potencial químico". Desse modo, dado que a energia livre de Gibbs molar é exatamente igual ao potencial químico para substâncias puras, o termo $\mu_i^{f,0}(T_0)$ pode ser obtido pela Equação 46.

$$\mu_i^{f,0}(T_0) = \bar{H}(\text{i Puro}, T_0, 1\text{ bar}) - T_0\bar{S}(\text{i Puro}, T_0, 1\text{ bar}), \qquad \forall i \neq H_2O \tag{46}$$

A Equação 46 exige que as variáveis $\bar{H}$ e $\bar{S}$ sejam calculadas utilizando-se os mesmos estados de referência das propriedades $\bar{H}$ e $\bar{S}$ que serão resgatadas das simulações, por exemplo, para cálculo da exergia (Equação 39 e 40). Na prática, significa dizer que todos os pacotes termodinâmicos usados na simulação precisam ter os mesmos estados de referência e estes precisam estar fixos.

No pacote PR-EOS, o estado de referência da entropia baseia-se na 3ª Lei da Termodinâmica, ou seja, entropia é zero a 0 K para todas as espécies em um determinado estado cristalino. A entalpia, por sua vez, tem como referência os elementos formadores que apresentam valor zero de entalpia em condições padrão a 25°C e 1 atm e em determinados estados cristalinos. Para comprovar que o pacote *Wilson-PR* utiliza os mesmos estados de referência que PR-EOS, valores de $\bar{H}$ e $\bar{S}$ dos dois pacotes foram comparados em diferentes condições, para corrente pura de CO_2 em estado gás. Apenas condições que resultam na corrente no estado gasoso são utilizadas, pois o estado de referência independe da fase e o pacote PR-EOS não consegue estimar propriedades no estado líquido com boa precisão. A Tabela 8 apresenta os resultados, evidenciando que os mesmos estados de referência para entalpia e entropia são utilizados pelo HYSYS nos pacotes PR-EOS e *Wilson-PR*.

Tabela 8 – Comparação dos estados de referência no HYSYS: PR-EOS vs *Wilson-PR*

Condição da corrente de CO_2			*Wilson-PR*		PR-EOS	
T (°C)	P (bar)	Fração de Vapor	$\bar{H}$	$\bar{S}$	$\bar{H}$	$\bar{S}$
25	1,013	1,0	-393832	172,4	-393832	172,4
250	10,13	1,0	-384600	176,3	-384600	176,3
500	50	1,0	-372800	181,4	-372800	181,4

Na Equação 46 o componente “i” pode ser todos os presentes no estudo menos a água e o metanol, pois estes se encontram no estado líquido em correntes puras a 1 atm e 298,15 K, ou seja, nas condições do RAR. Para contornar o problema da água (o caso do metanol será tratado mais adiante), criou-se uma corrente pura na pressão $P_0 = 0{,}01bar$ e na temperatura do RAR, $T_0 = 298{,}15K$, condição despressurizada o suficiente para a água se encontrar em estado vapor e se comportar como gás ideal. Com os resultados dados no simulador para essa corrente, é possível calcular-se o $\mu_i^0(P_0, T_0)$.

$$\mu_i^0(0{,}01\ \mathrm{bar}, T_0) = \bar{H}(\mathrm{i\ Puro}, T_0, 0{,}01\ \mathrm{bar}) - T_0\bar{S}(\mathrm{i\ Puro}, T_0, 0{,}01\ \mathrm{bar}), \quad i = H_2O \tag{47}$$

Para calcular-se o valor de $\mu_i^{f,0}(T_0)$, aplica-se a Equação 45 para cada uma das duas condições ($P = 1\mathrm{bar}$ e $P = 0{,}01\mathrm{bar}$), mantendo-se $\mu_i^{f,0}(T_0)$ como incógnita. Forma-se um sistema com as Equações 48a e 48b.

$$\mu_i^0(0{,}01, T_0) = \mu_i^{f,0}(T_0) + RT_0 \ln(0{,}01\mathrm{bar} * 1) \tag{48a}$$

$$\mu_i^0(1, \mathrm{bar}, T_0) = \mu_i^{f,0}(T_0) + RT_0 \ln(1\mathrm{bar} * 1) \tag{48b}$$

Resolvendo para $\mu_i^0(1\mathrm{bar}, T_0)$, tem-se:

$$\mu_i^0(1\mathrm{bar}, T_0) = \mu_i^{f,0}(T_0) = \mu_i^0(0{,}01\mathrm{bar}, T_0) + RT_0 \ln\left(\frac{1\mathrm{bar} * 1}{0{,}01\mathrm{bar} * 1}\right) \tag{49}$$

Sendo que $\mu_i^0(1bar, T_0)$ é o próprio $\mu_i^{f,0}(T_0)$, que é verificado usando $\ln(1) = 0$ na Equação 48b. As outras variáveis da Equação 49 estão todas disponíveis. De posse do $\mu_i^{f,0}(T_0)$, o $\mu_i^0(T_0)$ é prontamente obtido utilizando-se a Equação 45, sendo a variável da composição em fase vapor Y_i^0 dependente do conceito RAR utilizado (RAR-1 ou RAR-2).

Para o caso do RAR-1, considerou-se a composição da Tabela 9 para a única fase (vapor), sendo utilizado um valor intermediário, não saturado, para a fração molar da água, pois ela varia de 0% a 5% no planeta Terra, sendo valores mais baixos mais comuns.

Tabela 9 – Composição Atmosfera Padrão do RAR-1

fonte: DE MEDEIROS (2011)

Componente	Fração Molar no RAR 1
N_2	0,765195
O_2	0,205264
CO_2	0,000389
Ar	0,009153
H_2O	0,020000

Para o caso do RAR-2, como a água líquida está em equilíbrio com a atmosfera, o equipamento da Figura 11 foi simulado com o pacote *Wilson-PR*. As correntes se encontram a T_0 e P_0, sendo a vazão molar da corrente "Ar do RAR-1" igual a 1 kmol/h e a da "Água Líquida Pura" mil vezes maior, para garantir que a corrente gasosa esteja saturada em água.

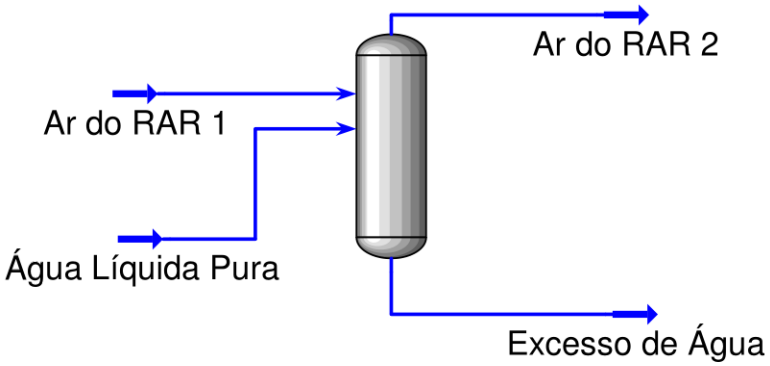


Figura 11 – Equipamento simulado para definir a composição da atmosfera RAR-2

A Tabela 10 mostra a composição adotada para a atmosfera do RAR-2, sendo a composição do CH_4 aquela conhecida na Atmosfera Padrão ao nível do mar de 1,8 ppm. As composições dos demais oxidáveis – CO, H_2, C_2H_6 e C_3H_8 – foram definidas arbitrariamente e iguais a 1 ppm, enquanto as composições N_2, O_2, H_2O, Ar e CO_2, são obtidas pela simulação da corrente "Ar do RAR 2" saturada em água.

Tabela 10 – Composição da fase gás do RAR-2

Componente	Fração Molar na Atmosfera do RAR-2
N_2	0,756175
O_2	0,202844
H_2O	0,031549
Ar	0,009045
CO_2	0,000384
CH_4	1,80E-06
H_2	1,00E-06
CO	1,00E-06
CH_3OH	-
C_2H_6	1,00E-06
C_3H_8	1,00E-06

Para o RAR-1, o potencial químico das espécies não presentes na Atmosfera Padrão (o próprio metanol, por exemplo) são calculados através do Equilíbrio Químico nas respectivas reações de combustão, usando-se os potenciais das espécies que estão originalmente presentes na Atmosfera Padrão – N_2, O_2, Ar, CO_2 e H_2O. O equilíbrio é obtido através de reações químicas de combustão completa, formando H_2O e CO_2 que estão presentes na atmosfera. Usando-se o metanol como exemplo, a Reação Química 50 é utilizada no calculo de $\mu_i^0(P_0, T_0)$ onde se verifica que foram escolhidos estados padrão de gás ideal puro (g) a 1 atm e 298,15 K.

$$\mathrm{CH_3OH(g) + 3/2\ O_2(g) = CO_2(g) + 2\ H_2O(g)} \tag{50}$$

Pela Equação (50), pode ser obtido $\mu_{CH_3OH}^0(P_0, T_0)$ através do equilíbrio químico a T_0 e P_0, obtendo-se:

$$\mu_{\mathrm{CH_3OH}}^0 = \mu_{\mathrm{CO_2}}^0 + 2\ \mu_{\mathrm{H_2O}}^0 - 3/2\ \mu_{\mathrm{O_2}}^0 \tag{51}$$

Dessa forma, o metanol passa a existir no RAR-1 com esse potencial químico, e em equilíbrio com as demais espécies. Esse procedimento foi realizado para todas as espécies

ausentes (espécies oxidáveis) na atmosfera padrão no RAR-1, são elas: CH_4, H_2, CO, CH_3OH, C_2H_6 e C_3H_8. Os resultados se encontram no Capítulo V.

Por outro lado, para o RAR-2, o metanol está diluído infinitamente na água líquida a T_0 e P_0, como já discutido. Como a atmosfera está em equilíbrio com a água líquida diluída, o $\mu^0_{H_2O}$ deve ser o mesmo nas duas fases e ambos serão calculados. A fase vapor é calculada pela Equação 45 e a fase líquida pela Equação 52, já que é praticamente água pura.

$$\mu^{0,liq}_{H_2O} = \bar{H} - T_0 * \bar{S} \tag{52}$$

Nessa condição, o potencial químico do metanol é definido como o $\mu^{0,\infty}_{metanol}$ e é calculado pela curva de $\bar{G}$ para misturas de metanol-água pelo seguinte procedimento gráfico para calcular propriedades parciais molares à diluição infinita:

1. Utilizando-se em HYSYS o pacote Wilson-PR, criar uma corrente a T_0 e P_0, com vazão 1 mol/s.
2. Variar a composição da corrente de 0% a 1% de metanol em água ($X_{metanol}$), em 50 pontos.
3. Com a composição X da vez, extrair $\bar{H}$ e $\bar{S}$ calcular $\bar{G} = \bar{H} - T_0 * \bar{S}$
4. Plotar $\bar{G}$ vs $X_{metanol}$ da mistura
5. Traçar a tangente da curva no ponto $X_{metanol} = 0$ e extrapolar até o ponto $X_{metanol} = 1$. Nesse ponto, o μ indicado pela ordenada será o $\mu^{0,\infty}_{metanol}$

Por fim, as duas abordagens possuem modos diferentes para calcular a taxa de geração de entropia, $\dot{\Omega}_S$ (Equação 44). No RAR-1 o cálculo é mais simples, necessitando-se utilizar apenas a Equação 35 com $\dot{S}^{(R_k)} = 0$, pois todos os reservatórios de componentes estão em Equilíbrio Químico entre si, de modo que a soma de todos $\dot{S}^{(R_k)}$ naturalmente é auto-anulada. Já para o RAR-2 os valores das taxas de entropia nos reservatórios de componentes $\dot{S}^{(R_k)}$ não se cancelam pois tais reservatórios de componentes não estão quimicamente equilibrados entre si. Ou seja, em RAR-2 os termos $\dot{S}^{(R_k)}$ devem ser calculados observando-se as taxas de variação de cada componente em seu respectivo reservatório e multiplicando-se pelas entropias parciais molares correspondentes dadas por $(\bar{H}^0_k - \mu^0_k)/T_0$.

Para ambos RAR-1 e RAR-2, a validade dos resultados dos μ_i^0 pode ser verificada pelos valores das taxas de exergia: **todas devem possuir valores positivos e maiores para correntes com alta vazão ou com potencial para realizar trabalho** (comparar vapor versus condensado de vapor, por exemplo). Valores negativos são espúrios e podem estar indicando inconsistências associadas a estados de referência conflitantes sendo utilizados.

O segundo ponto a ser verificado são os valores das taxas de exergia ao longo dos processos, que sempre devem diminuir à medida que as correntes se encaminham para o final do processo. Ou seja, deve ser observado um "gradiente negativo" nas taxas de exergia no interior dos processos à medida que se aproxima do final dos mesmos. Neste sentido, Diagramas de Sankey são construídos para verificar tais padrões de desaparição de exergia.

Por fim, como último "check-point", a geração de entropia do processo multiplicada por T_0 deve ser comparada ao trabalho perdido dado pela taxa de destruição de exergia, segundo a Equação 44. Tais valores devem ser iguais ou, pelo menos, diferir em pequena extensão (<2%) devido às incertezas numéricas de HYSYS.

III.5 – Métricas Generalizadas para Avaliação da Sustentabilidade

O método utilizado na avaliação da sustentabilidade, para ajudar a tomada de decisão, e desenvolvido por Araújo et al., 2015, será introduzido nesse capítulo. Os critérios GDC foram definidos na Revisão Bibliográfica.

Nas métricas qualitativas, cada critério GDC é pontuado para cada alternativa de projeto, nesse caso ROTA A e ROTA B, de acordo com três níveis de conformidade, gerando a matriz GD, com número de linhas igual ao número de GDC's e número de colunas igual ao número de alternativas, 14x2 nesse caso. Já as métricas quantitativas são pontuadas de acordo com a normalização de uma determinada métrica em relação à média das ROTAS A e B dessa métrica. Dessa forma, gera-se a matriz MN (Métricas Normalizadas), com número de linhas igual ao número de métricas e número de colunas igual ao número de alternativas (9x2, nesse caso). Assim como no GDC, uma pontuação do desempenho de cada métrica também é aplicada, conforme a Tabela 11.

Tabela 11 – Pontuação qualitativa e quantitativa das alternativas de projeto

Pontos	Grau de concordância com um GDC	Grau de desempenho em uma Métrica
1	Alto	$MN_{ij} < 1$
3	Médio	$1 \leq MN_{ij} < 3$
9	Baixo	$MN_{ij} \geq 3$

As métricas escolhidas são apresentadas na Tabela 12, definidas de forma que quanto menor for o valor, mais verde é a alternativa.

Tabela 12 – Métricas de sustentabilidade utilizadas

Aspecto	Métrica	Cálculo
Ambiental	*E-factor* para produção de químicos	Massa que entra por unidade de produto − 1
	Intensidade de energia elétrica	Energia elétrica requerida por unidade de produto
	Intensidade de energia térmica	Energia térmica requerida por unidade de produto
	Intensidade de carbono	Kg CO_2 / Kg de produto
	Intensidade de água	Kg de água/kg de produto
	Intensidade de PEI/h total	WAR (Equação 24)
Econômico	Intensidade do custo de produção	(Equação 23)
	Intensidade do VPL	-VPL (VPL é dado pela Equação 21)
Exergético	Intensidade exergética	1-η_2 (η_2 é dado pela Equação 18)

Dado a matriz GD, com a pontuação de cada GDC para cada rota, multiplica-se GD^T pelo vetor de pesos (PWV, *Policy Weight Vector*) para ponderar as propriedades de tomada de decisão, resultando no vetor GDCI (GDC *intensity*). GDCI pode ser interpretada como a medida da intensidade de impactos potenciais, com cada linha sendo a intensidade de uma alternativa. Para políticas com o mesmo peso, que é adotada, cada posição no PWV é igual ao inverso do número de GDC's. Desse modo, tem-se:

$$\mathrm{GDCI} = \mathrm{GD^T}_{2,14} * \mathrm{PWV}_{14,1} \tag{53}$$

Para suportar tomadas de decisões, índices individuais de desempenho são calculados, os vetores Fator de Criticidade (FC) e Grau de Sustentabilidade (GS). O vetor CF é calculado somando todas as colunas da matriz MN de uma determinada linha e multiplicando-a pela matriz GDCI. Desse modo, tem-se:

$$\mathrm{FC} = \mathrm{GDCI}_{2,1} * \left(\mathrm{NM}_{2,8} * \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}_{8,1} \right) = \begin{matrix} \mathrm{gdci}_1 * \sum_{j=1}^{8} \mathrm{NM}_{1,j} \\ \mathrm{gdci}_2 * \sum_{j=1}^{8} \mathrm{NM}_{2,j} \end{matrix} \tag{54}$$

Para calcular o GS, é preciso definir antes a rota de referência, sendo eleita a ROTA A, e calcular o vetor do índice de severidade (IS) que quanto maior para uma dada alternativa, menor é a sustentabilidade. O vetor GS é então calculado como o inverso dos elementos do vetor SI, sendo a rota de referência com valor unitário, por definição. Desse modo, tem-se:

$$\mathrm{IS} = \frac{\mathrm{CF}}{\mathrm{cf}_2} \tag{55}$$

$$\mathrm{GS} = \begin{bmatrix} 1/\mathrm{si}_1 \\ 1/\mathrm{si}_2 \end{bmatrix} \tag{56}$$

Capítulo IV – DESCRIÇÃO E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS

Esse capítulo apresenta os fluxogramas dos processos para a ROTA A e ROTA B. Balanços de massa e energia das simulações dos processos no ASPEN HYSYS estão apresentados no Apêndice A, assim como as utilidades requeridas e os Diagramas de Fluxo de Processos (*PFD, Process Flow Diagram*).

Nas duas rotas, a pureza do metanol é fixada em 99.85% (peso), água de alimentação da caldeira é 115°C (TURTON et al., 2009), a menor temperatura atingida ao usar Água de Resfriamento (A.R.) é 40°C e a temperatura máxima em um compressor igual a 180°C. Cada estágio de compressão é desenhado para ter a mesma potência consumida, em um determinado trem de compressão. Em um trocador de calor, caso for desejado a máxima troca de calor possível, o ΔT de *approach*, i.e., a diferença mínima de temperatura entre a corrente quente e a fria, é igual a 10°C.

A Figura 12 mostra a estrutura das análises, onde as ROTAS A e B são decompostas em duas etapas. A primeira etapa consiste no processo de compressão do CO_2 (ROTA A – Etapa 1 e ROTA B – Etapa 1) para estimar o custo de alimentação do CO_2 nas etapas de conversão, i.e., a produção de metanol via hidrogenação (ROTA A – Etapa 2) e via SYNGAS produzido por bi-reforma do GN (ROTA B – Etapa 2). Dessa forma, o custo de compressão do CO_2 na primeira etapa é utilizado como o custo da matéria prima para a segunda. Com essa estrutura, é possível realizar análises de sensibilidade do preço do CO_2.

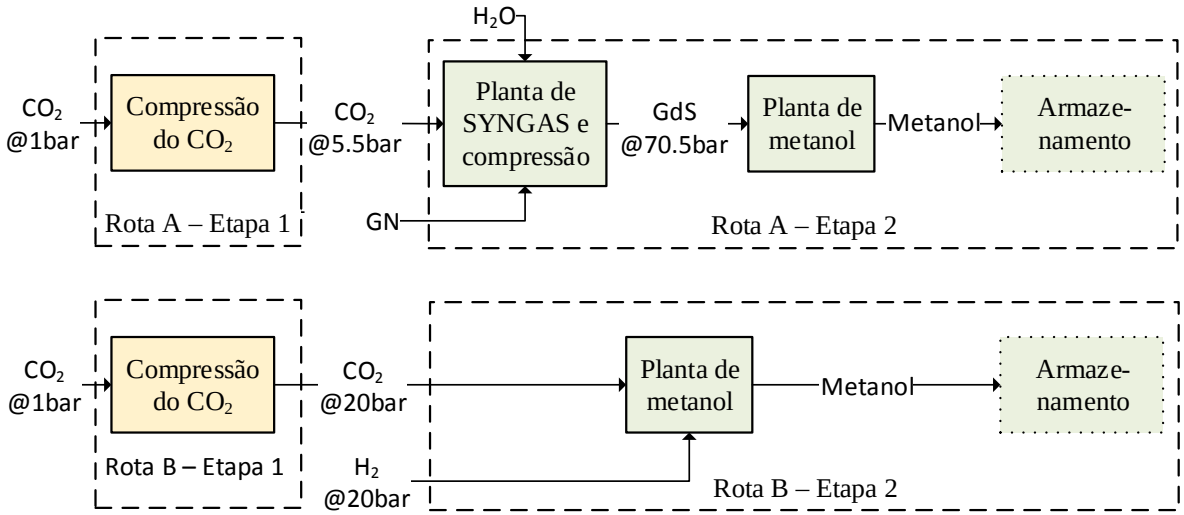


Figura 12 – Análises Econômicas para o Processo de Hidrogenação de CO_2.

A carga de CO_2 da Rota B foi fixada em 1000 kgmol/h, enquanto a da ROTA A foi variada de modo a atingir a mesma produção de metanol, para que a comparação seja feita com plantas de mesma capacidade, resultando em 197 kgmol/h de CO_2.

IV.1 – ROTAS A e B – Etapa 1: Compressão do CO_2

Com o propósito de avaliar-se o custo de compressão do CO_2, o PFD do trem de compressão é simulado para a ROTA A e B, assumindo que CO_2 puro a 1bar está disponível gratuitamente de uma planta de bioetanol, integrada para trás. A Tabela 13 mostra as variáveis da carga da simulação. A pressão da saída da ROTA A é 5,5 bar e a vazão é de 197 kgmol/h, enquanto na ROTA B é 20 bar e 1.000 kgmol/h.

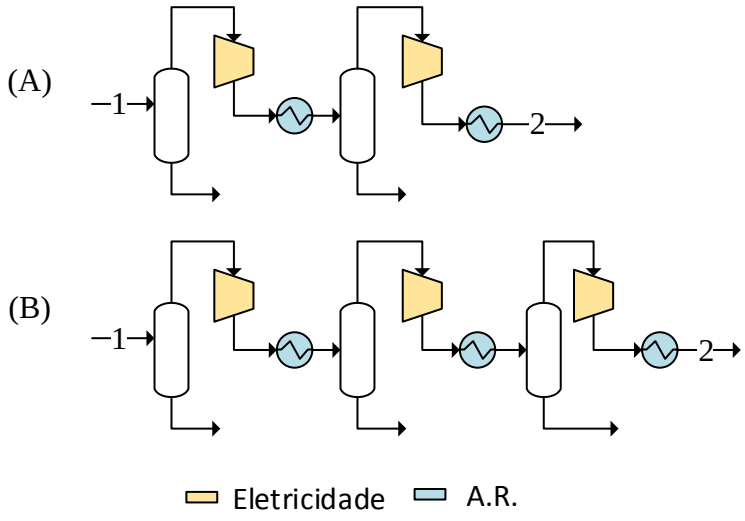


Figura 13 – PFD para a compressão do CO_2 (Etapa 1): ROTA A (A) e ROTA B (B)

Tabela 13 – Variáveis da carga da Etapa 1

Corrente 1	
T (°C)	50
P (bar)	1
Composição	21% H_2O, 79% CO_2

IV.2 – ROTA A – Etapa 2: Produção de Metanol a partir de SYNGAS

O PFD proposto para a produção de metanol a partir de SYNGAS, produzido por bi-reforma, é apresentado na Figura 14. A quantidade de vapor no reator da bi-reforma (R-101) foi ajustada para atingir o módulo M na saída igual a dois, enquanto a razão molar metano/CO_2 foi de 3/1.

O combustível para o reator da bi-reforma é GN e ar atmosférico comprimido pelos compressores K-106 e K-107, sendo o gás de queima de saída utilizado para gerar vapor (E-111). Foi escolhido produzir vapor no lugar de eletricidade, pois o custo do vapor no Brasil é penalizado pelo alto custo do GN e, portanto, deve ser mais rentável. O SYNGAS produzido pelo reator é resfriado por integração energética (E-101, E-102 e E-103), que produz vapor para ser usado no reator, e por A.R. (E-104). Água de processo é bombeada para o equipamento E-103, onde recebe calor até atingir o ponto de bolha, e em seguida flui para o refervedor (E-102).

O SYNGAS produzido é comprimido em um trem de compressão com quatro estágios (K-101 ao K-104), sendo que a saída do último estágio não é resfriada para aproveitar o calor no reator. O gás comprimido é misturado ao gás que não reagiu e alimenta o reator de síntese de metanol (R-102), que utiliza o calor gerado pela reação para produção de vapor com eficiência de 90%. A corrente de saída do reator é resfriada por integração e por A.R. e enviado para um separador líquido/gás. O líquido é enviado para a área de separação (colunas T-201 e T-202) após passar por descompressão (V-101), enquanto o gás é recirculado após compressão (K-105). Parte do reciclo é purgado e expandido em uma turbina (D-101), onde a fase líquida também é enviada para a separação e a fase vapor vendida como combustível.

A primeira coluna da área de separação (T-201) separa os gases dissolvidos, possuindo baixas cargas térmicas, sendo o condensador apenas um arrefecedor com ar atmosférico. Na segunda coluna (T-202), a corrente de topo é metanol purificado, que ainda é resfriado (E-201) antes de ser comercializado, e a corrente de fundo é praticamente água.

Para simular o processo no HYSYS, o modelo de coeficiente de atividade *Wilson* e a equação de estado Peng-Robinson (PR-EOS) são usados para representar termodinamicamente o comportamento da fase líquida e vapor, respectivamente. O pacote *Wilson-PR* foi utilizado, pois fases líquidas aquosas com metanol são não ideais e polares devido à presença do metanol e da água. Isto geraria erros nas simulações caso fosse selecionado o pacote PR-EOS pois a EOS *Peng-Robinson*, permite simular apenas misturas

líquidas com moléculas apolares pequenas como os primeiros hidrocarbonetos e possivelmente CO_2. Os parâmetros do modelo de atividade são estimados pela abordagem UNIFAC para o equilíbrio líquido-vapor. Além disso, como a produção de SYNGAS e a sua compressão são apenas em fase gasosa, sem a presença de metanol, o pacote PR-EOS foi utilizado, i.e., o reator R-102 é o primeiro equipamento a ser simulado com *Wilson-PR*.

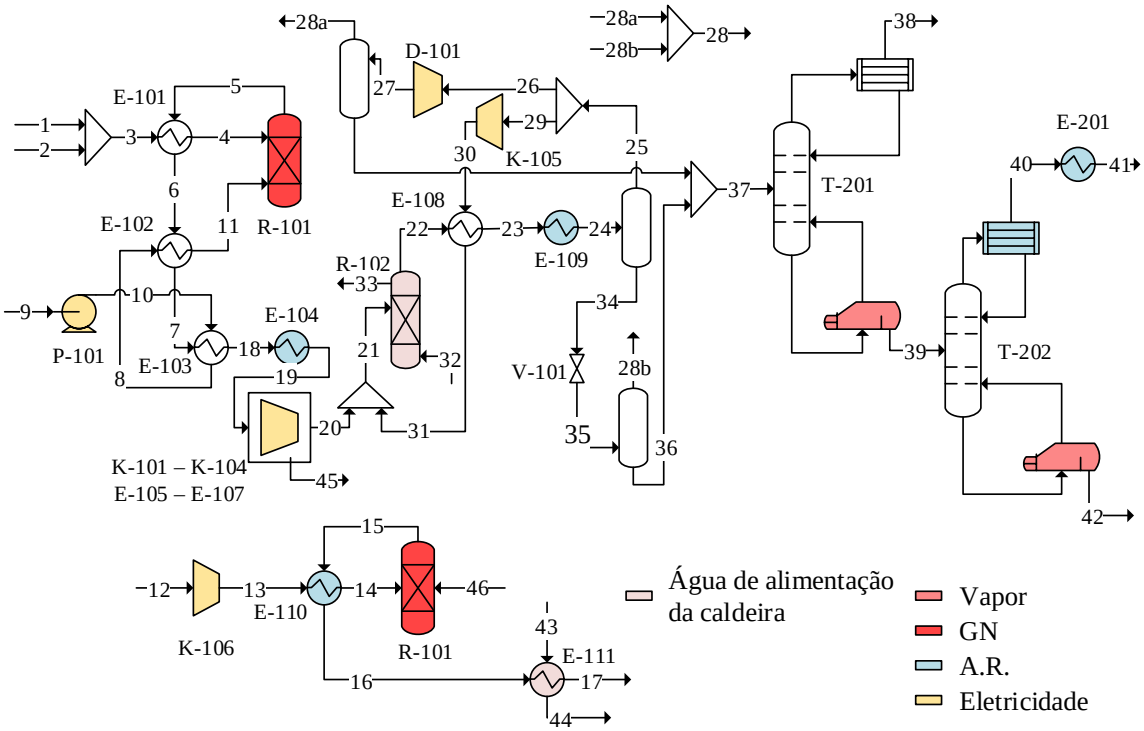


Figura 14 – PFD da ROTA A – Etapa 2: produção de metanol via SYNGAS a partir de bi-reforma

A Tabela 14 resume as principais correntes dos processos, com a descrição correspondente, enquanto os principais parâmetros de projeto por equipamento são apresentados na Tabela 15.

Tabela 14 – Descrição das correntes – ROTA A (Etapa 2)

Tipo	Corrente	Descrição (respectivamente)
Reagentes	1; 2; 9	GN (CH_4: 75%, C_2H_6: 15% C_3H_8: 7.5%, N_2: 2.5%), CO_2 (puro) e água de processo.
Utilidades	46; 32 e 43; 12	GN, água de alimentação da caldeira e ar atmosférico.
Efluentes	28; 38; 42; 45	GR, destilado leve, água e condensado da compressão.
Produto	41	Metanol 99.85% p/p.

Tabela 15 – Descrição dos equipamentos – ROTA A (Etapa 2)

Tipo de equipamento	Condições e parâmetros por equipamento
Compressores/Turbinas	K-105: 71 bar, K-104: 70.5 bar, D-101: 4 bar
Reatores de Equilíbrio	Bi-reforma (R-101): 5 bar, 950°C, ocorre a reforma a seca do metano, etano e propano ($C_nH_{2n+2}+nCO_2 \rightleftharpoons (n+1)H_2+(2n)CO$) e reforma a vapor do metano (Equação 2). Síntese de metanol (R-102): 70 bar, 260°C. Ocorre a síntese de metanol (Equação 9) e a reforma a vapor do metanol inverso (Equação 10). Produção de vapor com 90% de eficiência
Colunas	T-201: 5 pratos teóricos, 4 bar, refluxo no topo = 0,1 T-202: 50 pratos teóricos, 4 bar, refluxo no topo = 0,9, metanol a 99,85% (p/p)
Bombas	P-101: 6 bar

IV.3 – ROTA B – Etapa 2: Produção de Metanol via Hidrogenação do CO_2

O PFD proposto para a produção de metanol pela hidrogenação do CO_2 é apresentado na Figura 15. CO_2 e H_2 são misturados na razão estequiométrica, de 1:3, sendo a vazão molar do CO_2 igual a 1000 kgmol/h. As pressões dos dois reatores foram calculadas utilizando o otimizador do Hysys, sendo a função objetivo a soma das potências dos compressores.

A configuração consiste no uso de dois reatores em série, cada um com um compressor a montante. O primeiro compressor (K-101) aumenta a pressão até as condições de operação do primeiro reator (R-101), onde CO_2 é parcialmente convertido à metanol, que é separado após ser resfriado por integração energética (E-101 e E-102) e por A.R. (E-103). Assim como na ROTA A, parte do calor de reação é usada para produção de vapor com eficiência de 90%. Na integração energética, o calor da corrente é usado na alimentação do reator para depois ser usado para aquecer a água de alimentação da caldeira, que inicialmente está a 115°C, aumentando a quantidade de vapor que o reator consegue recuperar.

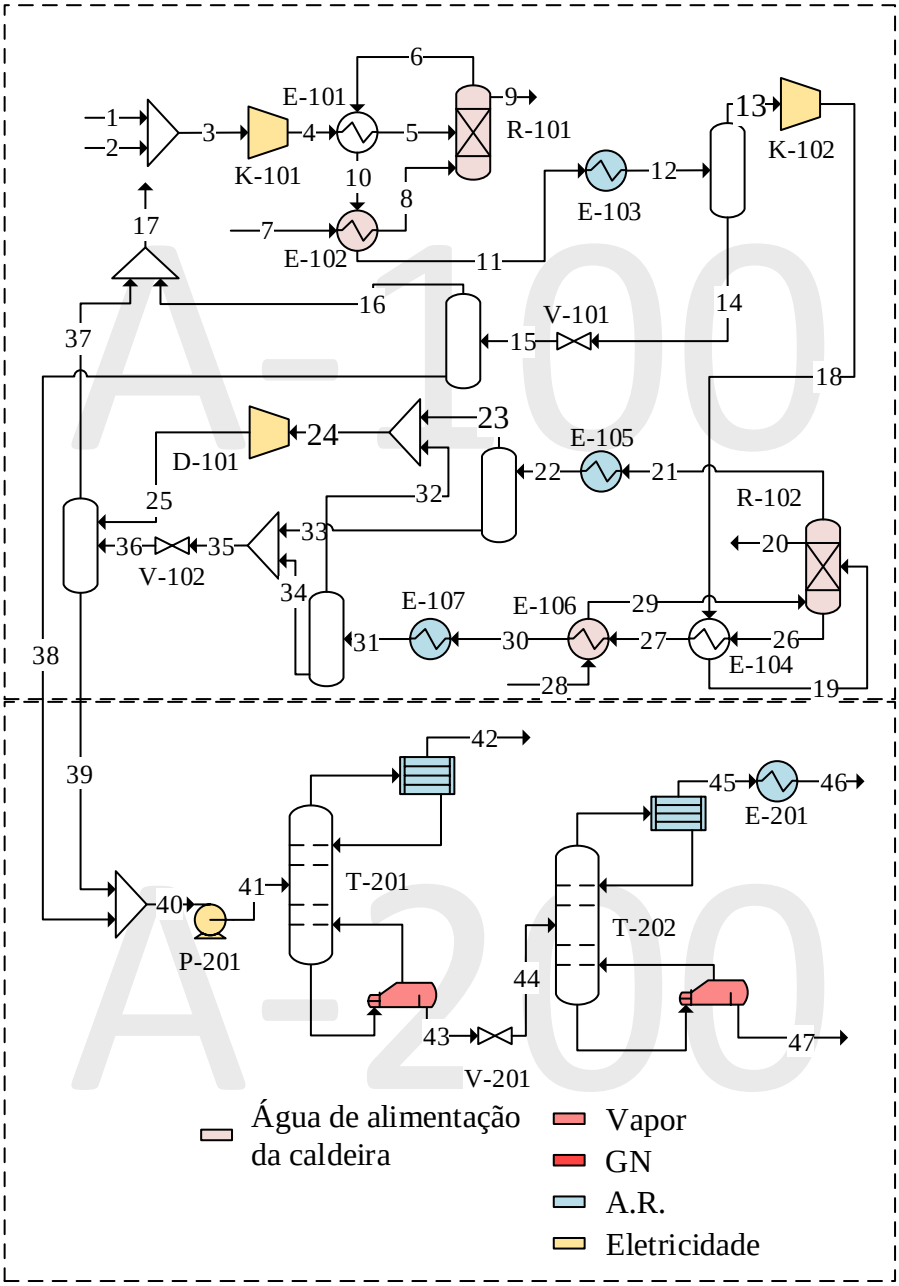


Figura 15 – PFD da ROTA B – Etapa 2: produção de metanol via hidrogenação do CO_2

A mistura não reagida é enviada para o segundo compressor (K-102) que atinge as condições do segundo reator (R-102) com potência requerida baixa, devido a menor vazão volumétrica (4966 m³/h no primeiro compressor contra 1279 m³/h no segundo) e maior pressão de sucção, sendo essa a grande inovação da configuração. O aumento da temperatura resultante da compressão contribui para atingir as condições do segundo reator, compensando

a perda de calor com a separação do metanol produzido no primeiro reator. Além disso, após a compressão, o reagente passa por integração energética com o produto da reação (E-104).

Após o reator, duas correntes são geradas, uma em fase líquida e outra em fase vapor, que possui menor vazão. A corrente em fase líquida é utilizada do mesmo modo que o produto do primeiro reator (E-106), enquanto a em fase vapor é resfriada apenas por A.R. (E-105). As duas correntes são levadas para um separador líquido/gás. As correntes em fase gasosa passam por uma turbina, enquanto as correntes em fase líquida, por uma válvula. A fase vapor é novamente separada e, assim como na ROTA A, o gás residual é vendido como combustível. A fase líquida é enviada para a área de separação, que possui a mesma configuração da ROTA A.

O reator de hidrogenação é simulado com o modelo *reator de Equilíbrio* do ASPEN HYSYS. Experimentos *in silico* com a reação de metanação com este modelo mostra que a seletividade a metano e CO totalizam 100%, não ocorrendo, portanto, a formação de metanol. Isso ocorre por que o *reator de Equilíbrio* não incorpora o efeito do catalisador. Desse modo, para fins de simulação, a reação de formação de metano foi removida para que ocorra a síntese de metanol. As reações dos subprodutos dimetil éter, metanoato de metila e etano também não foram considerados por apresentarem baixa seletividade, sob efeito do catalisador (Mota et al., 2013).

A configuração clássica, de apenas um reator, foi testada (embora não apresentada), resultando em um pior desempenho.

A Tabela 16 e a Tabela 17 mostram as mesmas informações que foram mostradas para a ROTA A, i.e., as principais correntes dos processos e os principais parâmetros de projeto por equipamento, respectivamente.

Tabela 16 – Descrição das correntes – ROTA B (Etapa 2)

Tipo	Corrente	Descrição (respectivamente)
Reagentes	1; 2	H_2 e CO_2, respectivamente, comprimidos e puros.
Utilidades	28; 7	Água de alimentação da caldeira.
Efluentes	17; 42; 47	Gás residual, destilado leve, água.
Produto	44	Metanol 99.85% p/p.

Tabela 17 – Descrição dos equipamentos – ROTA B (Etapa 2)

Tipo de equipamento	Condições e parâmetros por equipamento
Compressores/Turbinas	K-101: 58.5 bar, K-102: 163,1 bar, D-101: 3 bar
Reator de Equilíbrio	Síntese de metanol (R-101 e R-102): Ocorrem a síntese de metanol (Equação 9) e a reforma a vapor do metanol inverso (Equação 10). R-101: 58.5 bar, 210°C. R-102: 162.1 bar, 210°C. Produção de vapor com 90% de eficiência
Colunas	T-201: 10 pratos teóricos, 4 bar, refluxo no topo = 0,70 T-202: 50 pratos teóricos, 4 bar, refluxo no topo = 1,12 metanol a 99,85% (p/p)
Válvulas	V-101, V-102: 3 bar

Para a análise exergética, considera-se o primeiro reator como a soma dos equipamentos R-101 e E-102, assim como o segundo sendo a soma do R-102 com o E-106. O motivo será explicado na Seção V.4.1.

Capítulo V – RESULTADOS

Neste Capítulo, os resultados das análises (técnica, econômica, ambiental, exergética e de sustentabilidade) são apresentados para as duas rotas. O dimensionamento dos respectivos equipamentos é omitido nesse trabalho, pois esses dados são abstratos (número de tubos de um trocador ou diâmetro de um vaso, por exemplo) e não possuem grande relevância em um projeto conceitual. As exceções serão os reatores, grande fonte de incertezas, que foram dimensionados por um método próprio e dos tanques, que possuem alto peso no cenário não integrado, e terão o dimensionamento explicitado.

V.1 – Análise Técnica

A conversão global de CO_2 obtida nas simulações da ROTA A e da ROTA B foi 97,0% e 98,3%, respectivamente. A produção de metanol na ROTA B foi de 251,0 kTA e 253,3 kTA para a ROTA A. As produções não foram exatamente as mesmas, como era o objetivo, pois mudanças nas configurações foram realizadas durante o projeto, o que resultou na mudança da produtividade, principalmente da ROTA B.

Apesar do Gutiérrez et al. (2013) recomendar uma purga de no mínimo 10%, tal configuração resulta em penalização econômica e uma purga de apenas 1% foi estudada. Na condição recomendada de 10%, embora o ciclo no segundo reator diminua, vazões maiores de carga são necessárias no primeiro reator, que opera em condições severas, e na etapa de compressão (aumentando o OPEX). Haveria ainda penalização ambiental pelo aumento da potência requerida nos compressores. A purga de 1% utilizada avalia, portanto, uma situação otimista da ROTA A e não deve ser possível utilizar industrialmente. A conversão por passe obtida foi de 25,4%, enquanto nas tecnologias comerciais é aproximadamente igual a 20%.

A Tabela 18 apresenta a comparação dos resultados obtidos pela simulação deste trabalho na ROTA A, com os resultados relatados na literatura. É possível visualizar que a conversão do GN do reator R-101 está dentro do esperado por OLAH et al. (2015), enquanto que a conversão do CO_2 obtida neste trabalho foi maior. Kumar et al. (2016) relata resultados mais otimistas. Em relação ao reator R-102, uma conversão de CO maior do que a utilizada em tecnologias comerciais foi simulada.

Tabela 18 - Comparação do desempenho dos reatores da ROTA A

	Este trabalho		OLAH et al. (2015)		Kumar et al. (2016)	Bakhtiary-Davijany et al. (2012)	Gutiérrez et al. (2013)[c]
	R-101	R-102	R-101		R-101	R-102	R-102
Temperatura (°C)	950	260	910	910	950	260	250
Pressão (bar)	5	70,5	7	7	1	80	-
Conversão (%GN)	76,9	-	86[a]	70[b]	96,6	-	-
Conversão (%CO)	-	25,4	-	-	-	~20-25	20
Conversão (% CO_2)	94,0	0,14	79[a]	67[b]	99,1	-	3
Seletividade a metanol	-	99,4	-	-	-	-	100

[a] Utiliza metano puro como carga enquanto [b] utiliza gás natural

[c] Experimentos *in silico*

Com a alta conversão global obtida na ROTA B, o gás residual foi vendido como combustível em vez de ser reciclado. Desse modo, evitam-se problemas de diminuição da eficiência da reação com o reciclo de gás não reagido, que foi identificado em uma planta piloto, devido o acumulo de inertes como o metano (Matsushita et al., 2013).

A Tabela 19 apresenta a mesma comparação de desempenho para a ROTA B. Pode-se inferir que a seletividade ao metanol está de acordo com a literatura, comparando sempre os dados em condições parecidas de T e P. Por outro lado, a conversão do CO_2 encontra-se maior, tanto para o reator R-101 (32,76% vs 25,23%) quanto para o R-102 (97,73% vs 90%). A produtividade é menor do que o encontrado por Matsushita et al. (2013) e maior do que o encontrado por Mota et al. (2013). O resultado é aceitável para uma simulação que utiliza apenas a energia livre de Gibbs, mas dados dos parâmetros cinéticos devem ser empregados para avaliações mais detalhadas. Os balanços de massa e energia resultantes das análises técnicas encontram-se no Apêndice A.

Os seguintes resultados também foram obtidos na análise técnica:

- O consumo de CO_2, alimentado pela planta de bioetanol, foi cinco vezes maior na ROTA B do que na ROTA A, devido à incorporação dos hidrocarbonetos no metanol.
- Uma razão para o $C:H_2O:CO_2$ (onde C é o número de mols de átomos de carbono, devido a presença de metano, propano e etano) de 5,1:3,4:1 foi encontrada como ótima, utilizando menos CO_2 do que o proposto pela literatura. Ao usar a razão de 3:2:1 tanto com metano quanto com carbono na primeira razão, um SYNGAS com módulo M de 1,7 foi encontrado. Isso é consistente, pois a razão H/C dos hidrocarbonetos vai diminuindo ao longo da série homóloga. Manter a mesma proporção entre o vapor e o CO_2 resulta, portanto, em uma diminuição da razão H_2/CO. Desse modo, a carga utilizada não é a ideal para se utilizar na ROTA A.
- A produção de vapor de baixa pressão nas duas alternativas ultrapassou a quantidade necessária no processo, tornando-as autossuficiente em vapor. O excesso foi vendido por 90% do preço do vapor.

Tabela 19 – Comparação do desempenho dos reatores da ROTA B

	Este trabalho		Mota et al. (2013)	Matsushita et al. (2013)	Lachowska et al. (2004)	Bansode et al. (2014)
	R-101	R-102				
Temperatura (°C)	210,0	210,0	230	250	220	210
Pressão (bar)	57,96	162,1	70	50	80	182
Seletividade (% metanol)	92,94	99,95	>90	96,3	91%	≈100
Seletividade (% CO)	7,06	0,05	<10	-	-	
Conversão (% CO_2)	32,76	97,73	<15	25,23	-	≈90
Produtividade (gmetanol/kgcat/h	194,6	623,8	≈150,0	-	138	-
Produtividade [(a)] (gmetanol/lcat/h)	3,04	9,75	-	18	-	-
Água/metanol produzida	1,076	1,053	-	1,071	-	-

[(a)] A densidade considerada foi de 500g/l

V.2 – Análise Econômica

A operação da planta em um arranjo não integrado para frente requer grandes gastos com tanques de armazenamento do produto. Foram necessários 11 tanques de armazenamento de 2400 litros para 30 dias de operação, custando 21,0 MMUS$ para os cenários não integrados. Desse modo, a decisão de investir ou não na planta pode ser afetada de acordo com o cenário de integração da mesma, que devem ser considerados em uma análise econômica. A Figura 16 mostra que os tanques representam o item mais significantivo das ROTAS A e B no cenário não integrado (30% e 55%, respectivamente). O segundo item mais impactante são os trocadores e os compressores, para a ROTA A e B respectivamente, que passam a ser o item mais importante no cenário integrado. A categoria "Outros" engloba vasos, bombas, construções do OSBL e torre de refrigeração.

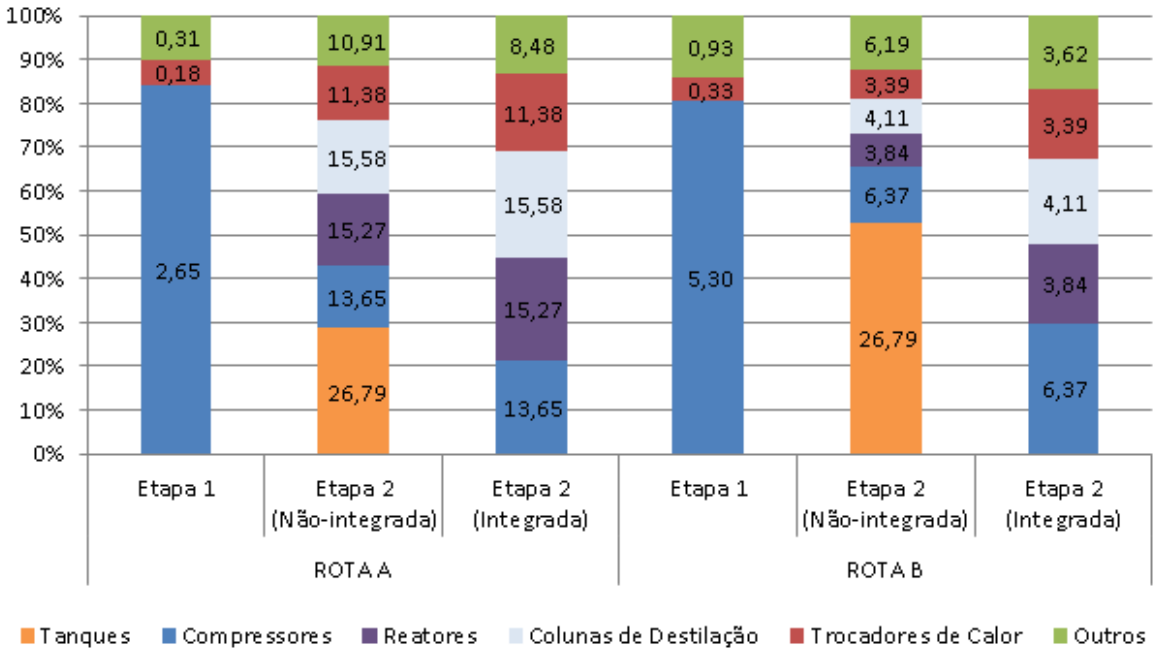


Figura 16 – Composição dos Custos de Campo Diretos do caso base (Rótulo dos dados em MMUS$)

Além disso, é visível na Figura 16 a diferença entre os reatores e trocadores de calor, da ROTA A para a ROTA B (15,27 contra 4,86 e 16,94 contra 1,95 MMUS$, respectivamente). Na ROTA A, o alto custo dos reatores pode ser explicada pelas condições severas de temperatura (R-101) e de pressão e alta vazão (R-102), sendo as mesmas condições

válidas para os trocadores próximos a eles. O trocador com maior custo é o integrador que utiliza gás de combustão do reator para aquecer o ar alimentado (E-110). Para analisar melhor a diferença dos custos dos reatores, a Tabela 20 mostra o dimensionamento desses equipamentos, com os respectivos custos, para as duas rotas.

Tabela 20 – Dimensionamento e custo dos reatores

		Diâmetro (m)	Altura (m)	Custo (MMUS$)
ROTA A	R-101[(a)]			5,8
	R-102	4,3	17,4	6,1
ROTA B	R-101	3,2	13,0	1,5
	R-102	2,8	11,7	2,2

[(a)] Avaliado como fornalha reformadora

A Tabela 21 mostra a composição do Investimento Fixo Total (TFI), sendo os custos com os equipamentos (Custo Diretos de Campo) os mais importantes.

Tabela 21 – Composição do Investimento Fixo Total (TFI) do caso base em MMUS$.

Cenário	ROTA A			ROTA B		
	Etapa 1	Etapa 2 – Não integrada	Etapa 2 – Integrada	Etapa 1	Etapa 2 – Não integrada	Etapa 2 – Integrada
Custos Diretos de Campo	4,92	108,99	75,53	9,36	59,65	25,95
Custos Indiretos de Campo	0,70	21,32	12,05	1,25	14,20	4,88
Custos Extracampo	4,48	59,39	42,50	7,95	43,96	21,76
TFI	10,10	189,70	130,08	18,56	117,81	52,59

Os custos da Figura 16 e Tabela 21 ficam fixos ao longo de todas as análises econômicas.

V.2.1 – Caso Base

A primeira análise a ser realizada é o caso base, que emprega os preços de 19,50 US$/MMBtu para o GN e 1.250,00 US$/t para o H_2, (ROTA A e B, respectivamente), como apresentado anteriormente na Tabela 6.

Na análise do OPEX (Figura 17), não há qualquer diferença na composição do cenário integrado e do não integrado, que são, portanto, representados por apenas uma barra. O custo "Outros" representa A.R., Custo de Manutenção, Custos de Operação e substituição dos catalisadores, todos com baixa representatividade.

A análise do OPEX para a Etapa 1 mostra que o custo de Mão de Obra é o mais importante para a ROTA A, enquanto que, para a ROTA B, é a eletricidade. Essa diferença ocorreu devido à baixa vazão de CO_2 sendo comprimido na ROTA A, que aproveita menos a mão de obra empregada, possuindo menor economia de escala, apesar de necessitar de uma pressão final menor (5,5 contra 20 bar).

Em relação à Etapa 2, GN é o item mais impactante para a ROTA A, representando cerca de 75% do OPEX, sendo 50% como matéria prima e outros 25% como utilidade. Semelhantemente, H_2 é o item mais impactante para a ROTA B, com uma quota de 65% dos custos.

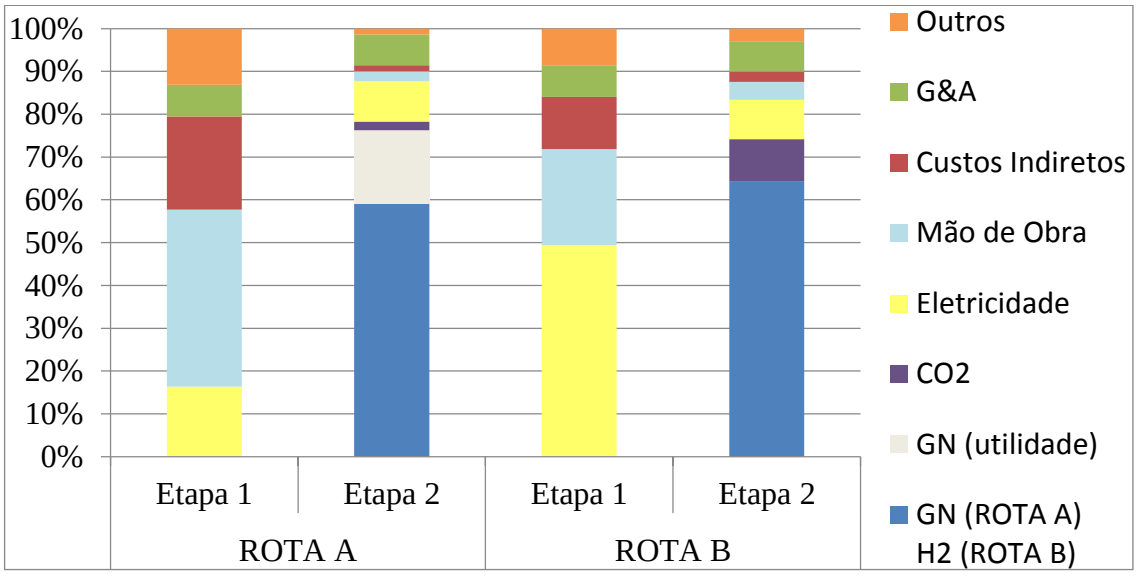


Figura 17 – Composição do OPEX do caso base

A Tabela 22 apresenta os resultados do CAPEX, OPEX, da receita (REC) e do desempenho econômico, representado pelo custo de produção, VPL e pela TIR.

Tabela 22 – Resultados da análise econômica para o caso base

	ROTA A			ROTA B		
	Etapa 1	Etapa 2 – Não integrada	Etapa 2 - Integrada	Etapa 1	Etapa 2 – Não integrada	Etapa 2 - Integrada
TFI	10,1	189,7	130,1	18,6	117,8	52,6
CG	1,1	31,1	25,1	1,7	19,1	12,6
CI	1,1	19,7	16,5	1,8	11,2	7,7
CAPEX	12,3	240,5	171,7	22,1	148,1	72,9
CFT	2,3	23,7	23,0	3,5	15,3	14,5
CVT	0,5	162,5	162,4	3,6	79,7	79,6
OPEX	2,8	186,2	185,4	7,2	95,0	94,1
REC	0,0	107,7	107,7	0,0	101,6	101,6
$C_{produção}$	55,9[(a)]	830,0[(b)]	799,7[(b)]	26,26[(a)]	437,3[(b)]	403,9[(b)]
VPL	-	-508,9	-445,7	-	-102,6	-35,1
TIR	-	Erro	Erro	-	-8,7%	0,0%

(a) CO_2 e (b) Metanol, em US$/t

O $C_{produção}$ do CO_2 foi de 55,9 e de 26,3 US$/t para a ROTA A e B, respectivamente. A diferença ocorreu, como mencionado anteriormente, pela economia de escala.

Para as ROTAS A e B, respectivamente, os cenários integrados possuem $C_{produção}$ 3,7% e 7,6% mais baixo e aumento do VPL em 63,2 e 67,5 MMUS$. As duas rotas possuem menor TIR do que a TMA de 15% e, consequentemente, VPL negativo. A ROTA A, inclusive, obteve um $C_{produção}$ maior do que o preço de venda do metanol, indicando seu fraco desempenho. O “Erro” na TIR da ROTA A ocorreu porque o investimento não obteve nenhum retorno (fluxo de caixa sempre descendente). É improvável que a ROTA A seja viável no cenário brasileiro atual, o que era esperado por ser uma tecnologia intensiva em GN.

V.2.2 – Limite de Viabilidade

Os preços com maiores incertezas foram ajustados de modo que o retorno do investimento (TIR) atingisse o mínimo requerido (TMA), obtendo o custo máximo de cada um. Esse cenário é chamado de limite de viabilidade e afeta apenas os custos da Etapa 2 (logo, Etapa 1 será omitida). No caso, o GN foi ajustado na ROTA A e o H_2 na ROTA B e são mostrados na mesma categoria na Figura 18, que retrata a composição do OPEX nessa análise. Importante ressaltar que no caso da ROTA A, a variação no preço da matéria prima (GN) também afeta uma das receitas, que é o vapor produzido a mais que o necessário.

Dessa vez, as composições dos cenários integrados e do não integrado são diferentes entre si, pois o custo máximo das matérias primas ajustadas pode ser maior no cenário integrado, como mostra a figura. Na ROTA A, a eletricidade passou a ter o maior peso no cenário não integrado, enquanto no cenário integrado, continua sendo o GN. Na ROTA B, uma composição parecida com o caso base foi encontrada, dado que o H_2 é o item mais importante nos dois cenários.

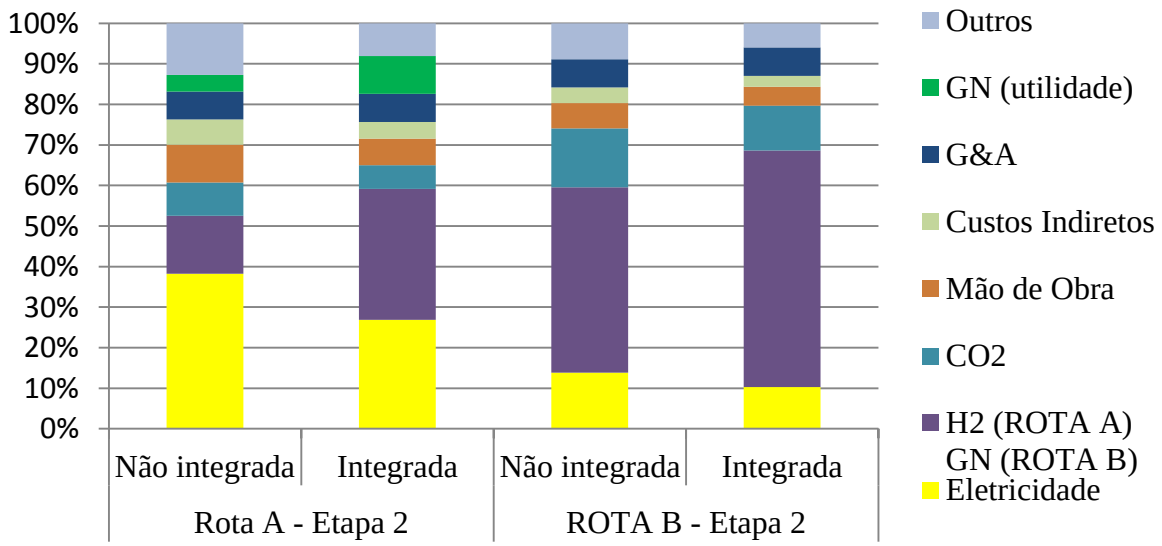


Figura 18 – Composição do OPEX no limite da viabilidade

A Tabela 23 apresenta os resultados do CAPEX, OPEX, da receita (REC) e do desempenho econômico, representado pelo $C_{produção}$ e pelo custo limite da principal matéria prima para a planta ser viável.

Tabela 23 - Resultados da análise econômica para o limite da viabilidade

	ROTA A – Etapa 2		ROTA B – Etapa 2	
	Não integrada	Integrada	Não integrada	Integrada
TFI	189,7	130,1	117,8	52,6
CG	20,5	16,0	16,0	11,5
CI	16,3	13,6	10,3	7,4
CAPEX	226,4	159,7	144,1	71,5
CFT	13,1	13,9	12,7	13,6
CVT	31,0	50,1	48,1	68,1
OPEX	44,2	64,0	60,9	81,7
REC	108,2	108,9	101,6	101,6
$C_{produção}$	263,75[(b)]	316,58[(b)]	299,92[(b)]	354,08[(b)]
Preços limites dos insumos	1,2[(d)]	3,7[(d)]	598,00[(c)]	1.013,00[(c)]

(a) CO_2, (b) Metanol, (c) H_2 em US$/t e (d) GN em US$/MMBtu

Como esperado, os cenários integrados conseguem ser viáveis mesmo com matérias primas mais caras. Segundo a tabela, o preço máximo do GN é 3,7 e 1,2 US$/MMBtu para o cenário integrado e não integrado, respectivamente, enquanto o preço máximo para o H_2 é 1.0013,00 e 598,00 US$/t.

A Figura 19 retrata o fluxo de caixa acumulado para os cenários discutidos e para dois cenários alternativos, em MMUS$. A avaliação do fluxo de caixa do caso base (Figura 19A) revela, juntamente com os parâmetros de desempenho, que a ROTA B é mais competitiva do que a ROTA A nessas condições, embora ambas sejam inviáveis. A análise do limite de viabilidade (Figura 19B) mostra a necessidade de maiores receitas na ROTA B do que na ROTA A e nos cenários não integrados do que nos integrados, já que todas as curvas possuem TIR de 15%. Na Figura 19C, o fluxo de caixa é avaliado adotando uma condição de alto preço para o metanol (500 US$/t), resultando em uma condição viável para a ROTA A. Por último, na Figura 19D uma fonte barata de GN de 2,74 US$/MMBtu é admitida, como nos EUA (IEA, 2015), favorecendo a ROTA A. Por outro lado, H_2 barato também é adotado, e igual ao limite inferior encontrado na revisão bibliográfica (Tabela 1) para o Brasil, que foi de 866 US$/t. No cenário integrado, a TIR foi de 19% e 23% para a ROTA A e B, respectivamente, enquanto para o não integrado foi de 11% e 7%, respectivamente. A mudança da ROTA mais rentável de acordo com o cenário de integração (ROTA A na não integrada e ROTA B na integrada) ocorreu devido à diferença do CAPEX entre os cenários. O CAPEX da ROTA A aumenta apenas 50% com a mudança de integrado para não integrado, enquanto a ROTA B

aumenta 124%. A ROTA B, portanto, é mais penalizada do que a ROTA A no cenário não integrado e, por isso, possuiu menor rentabilidade. Essa comparação é perceptível na Figura 19D.

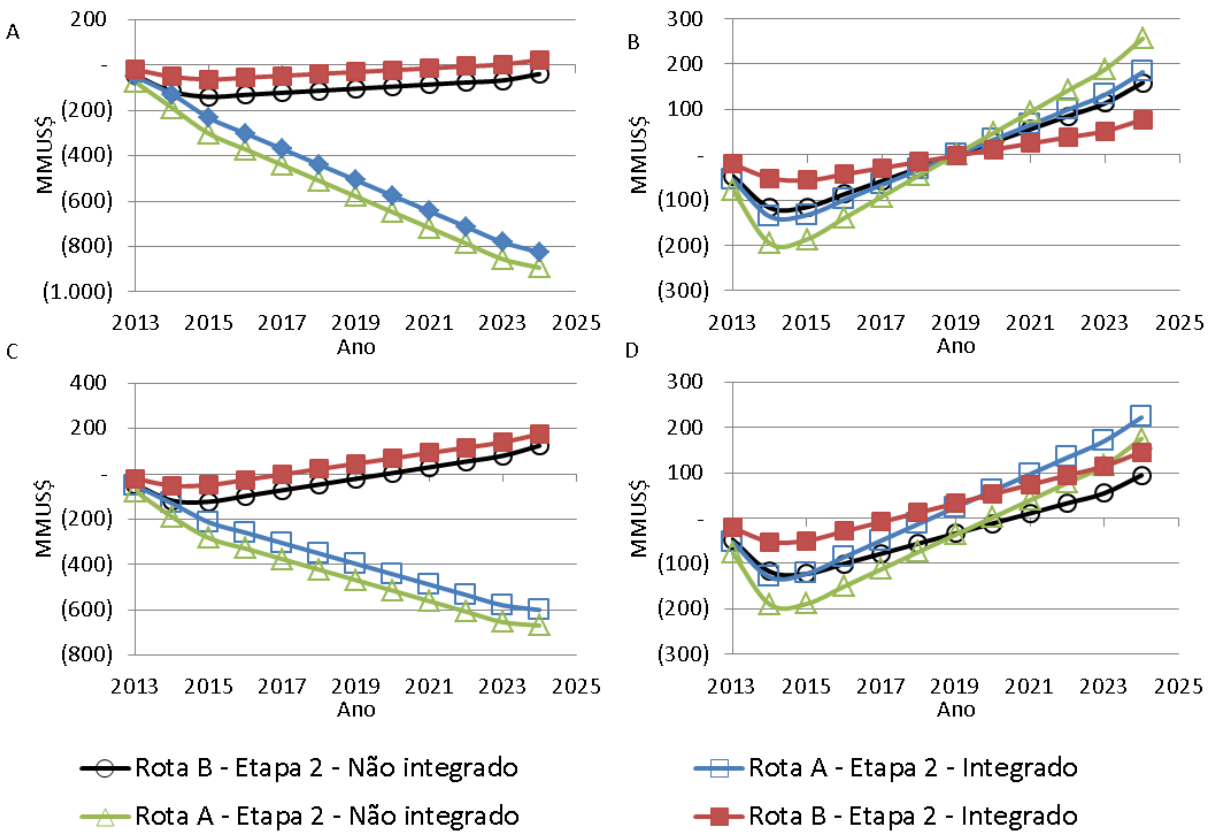


Figura 19 – Fluxo de caixa das ROTAS A e B para diversos cenários: A – caso base, B – limite da viabilidade, C – metanol: 500 US$/t e caso base para os insumos e D – GN a 2,74 US$/MMBTU e H_2 a 866 US$/t.

V.2.3 – Análises de Sensibilidade

Análises de sensibilidade são realizadas para determinar a importância das variáveis, com maiores incertezas, no preço máximo das matérias primas. Para um conjunto de valores de preço de CO_2 e metanol, novamente o preço do H_2 é ajustado até atingir o limite da viabilidade. A análise de sensibilidade descobre, portanto, o limite entre as regiões viáveis e inviáveis.

A Figura 20 mostra os resultados da análise de sensibilidade do custo do CO_2, obtido na Etapa 1, para as duas rotas. Na região entre as duas linhas apenas o cenário integrado é

viável. Abaixo da linha de fundo, as duas configurações são viáveis e acima da linha no topo, nenhuma é viável. Observa-se que a integração para frente gera uma margem de segurança no custo de CO_2. Uma planta de metanol integrada usando a ROTA A com CO_2 a 100 $/t seria mais eficiente do que não integrada utilizando CO_2 a custo zero, uma vez que o preço máximo do GN para o arranjo integrado, nessas condições, é 3,3 US$/MMBTU, enquanto para a não integrada seria 1,7 US$/MMBTU. Em relação à rota B, uma planta integrada utilizando CO_2 a 50 US$/t seria mais eficiente que uma planta não integrada consumindo a custo nulo (841 contra 789 US$/MMBtu para o preço máximo de H_2). Os valores estão rotulados na Figura 20.

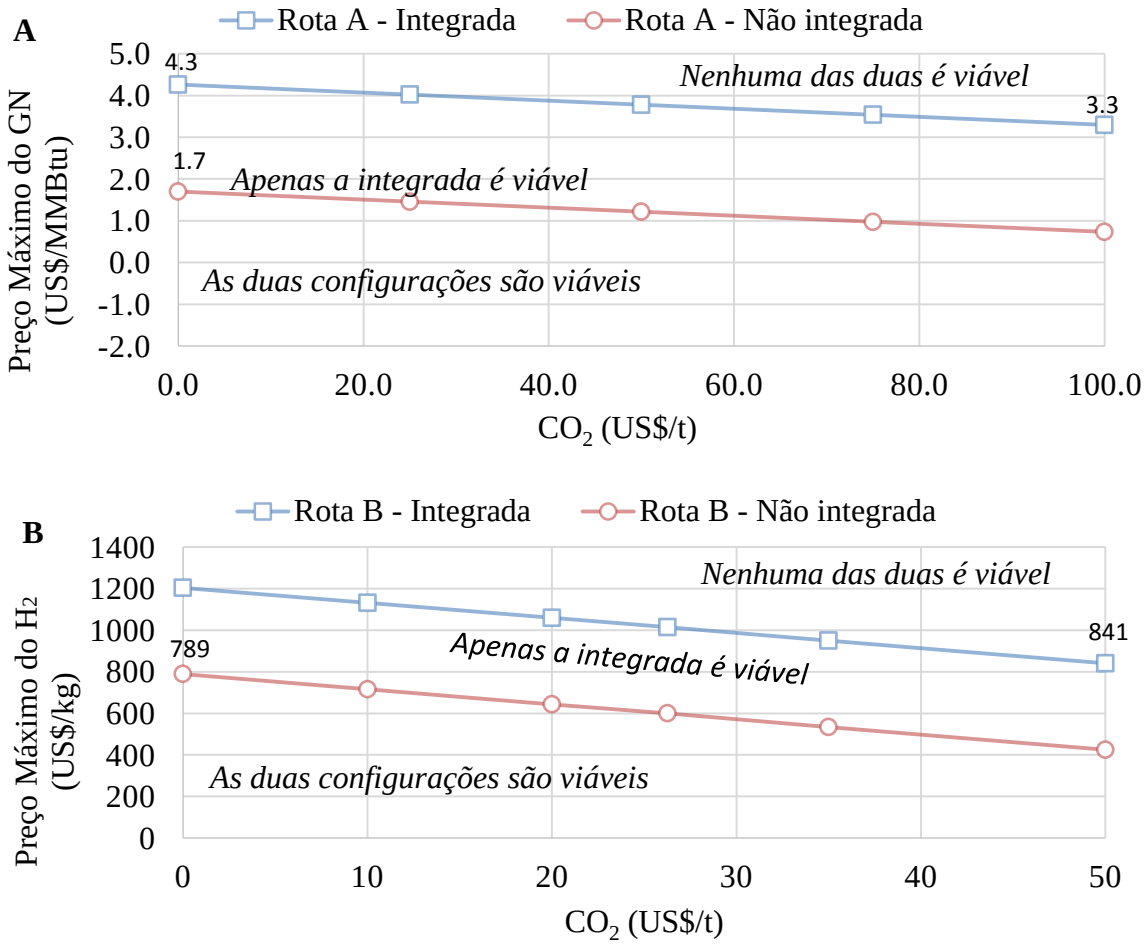
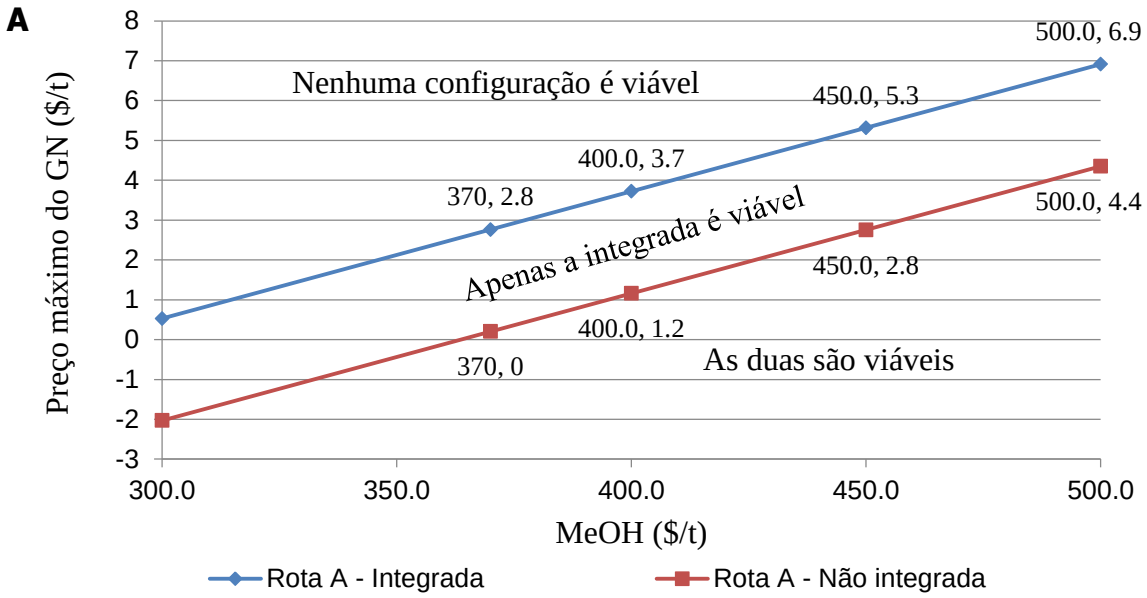


Figura 20 – Análise de sensibilidade para o custo do CO_2 para os dois cenários de integração. ROTAS A (A) e B (B)

Destaca-se uma situação particular para a ROTA A: a disponibilidade de GN associado com alto teor de CO_2 nas reservas brasileiras do polo Pré-Sal (Gaffney, Cline &

Associates, 2010). Almeida (2016) propõe o processamento *onshore* do gás rico em CO_2. Nessa abordagem, não é necessário realizar a compressão da Etapa 1 e, caso o teor de CO_2 seja adequado para o processamento na ROTA A, o custo do CO_2 seria nulo. Desse modo, o preço do gás natural *onshore* poderá ter abatimento por estar contaminado e deverá ser no máximo igual a 1,7 e 4,3 US$/MMBtu (Figura 20A) para a operação ser viável, no cenário não integrado e integrado, respectivamente. Nessa análise, GN comercial ainda é utilizado no reator de bi-reforma (R-101). Os preços do H_2 e GN limites não são muitos sensíveis ao custo do CO_2, considerando que a variação analisada foi de 100%, e, portanto, ele será fixado em 55,94 e 26,26 US$/t para a ROTA A e B, respectivamente. Desse modo, uma segunda análise de sensibilidade é realizada, variando o preço do metanol. A Figura 21 mostra que o preço do metanol tem grande impacto no desempenho econômico.



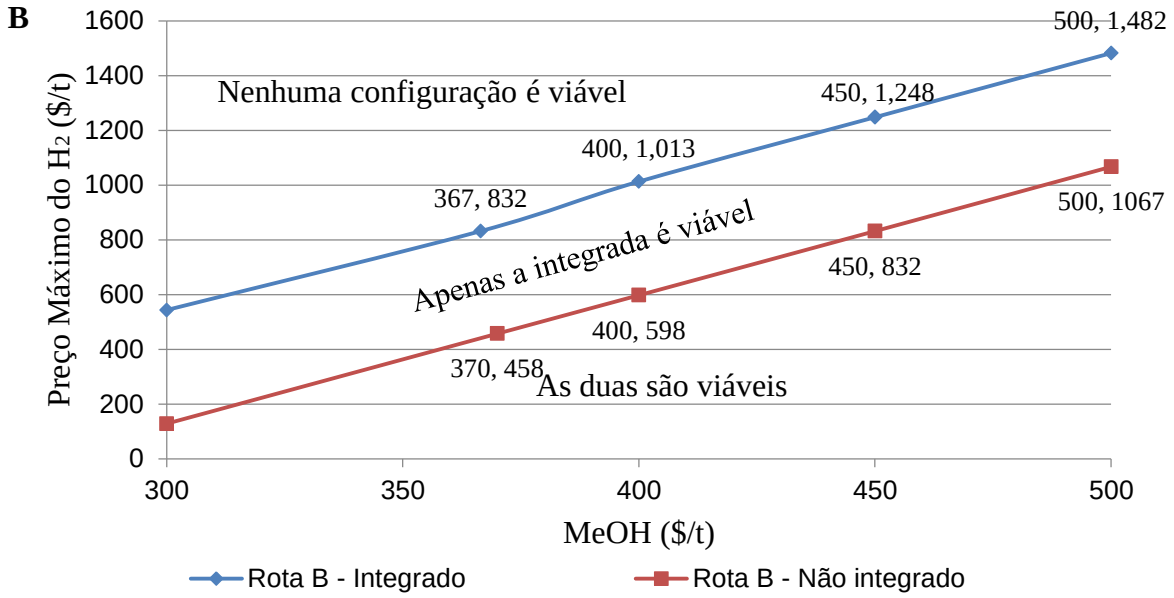


Figura 21 – Análise de sensibilidade para o preço do metanol para os dois cenários de integração. ROTAS A (A) e B (B)

Considerando duas plantas consumindo CO_2 com um mesmo custo, o cenário integrado possui uma vantagem de 80 a 90 US$/t no preço do metanol. Por exemplo, para uma planta usando a ROTA A e vendendo metanol a 450 $/t, o preço máximo do gás natural no cenário não integrado é de 2,80 US$/MMBtu, enquanto que no cenário integrado esse valor só é atingido quando o preço do metanol for de 370 $/t. Observa-se o mesmo para a ROTA B, sendo o valor máximo de 832 US$/t de H_2 encontrado em 450 e 367 $/t de metanol, para planta não integrada e para planta integrada, respectivamente.

Para o caso de base de 1.250 US$/t de H_2, a ROTA B seria viável se o preço do metanol aumentasse para 450 US$/t para uma planta integrada ou para mais de 500 US$/t para uma planta não integrada. A ROTA A está longe de ser viável para o caso base, no qual o GN custa 19,48 $/MMBtu.

A Tabela 24 resume o escopo da análise econômica para comparação com análises semelhantes, reportado por (MATZEN et al., 2015) e (PÉREZ-FORTES et al., 2016) para a ROTA B. O tempo útil do projeto é a principal diferença, sendo o valor de 10 anos geralmente aceito como padrão para análise de investimentos na indústria química, enquanto valores mais altos favorecem a análise econômica e são geralmente utilizados na indústria energética. Para a ROTA A, análises econômicas disponíveis na literatura relatam abordagens de escopo restrito,

listando os créditos de carbono (ROH et al., 2015), custo direto e de utilidades (GANGADHARAN et al., 2012), para apenas um caso base.

Tabela 24 – Escopos das análises econômicas que utilizam limites de viabilidade

Parâmetro	ROTA B		Matzen et al., 2015	Pérez-Fontes et al., 2016
	Integrado	Não integrado		
Vida útil do projeto	10	10	10	20
Metanol (US$/t)	400	400	403	400
H_2 máximo (US$/t)	598,00	1.013,00	530,00	1.450,00
Crédito de Carbono	Não	Não	Sim	Sim
TMA (%)	15	15	-	8
Configuração	2 reatores	2 reatores	1 reator	1 reator
Fonte do H_2	Biomassa	Biomassa	Eletrólise	Eletrólise

V.3 –Análise Ambiental

As ROTAS A e B foram analisadas considerando a variação de PEI resultante na execução dos processos. Para ambas as rotas, um cenário de referência *Business As Usual* (BAU) foi adotado para medir os benefícios da implementação das tecnologias. A referência BAU é necessária, pois o WAR considera que a matéria prima está na atmosfera. Por exemplo, é adotado que o metano tem impacto GWP igual a 23, porém isso só é verdadeiro se estivesse localizado na atmosfera. Na ROTA A, os cálculos assumem que o GN utilizado na síntese seria queimado para fins de aquecimento (BAU-A). Para a ROTA B, os cálculos são reportados como a diferença entre o desempenho da rota e a emissão para a atmosfera (BAU-B).

A Figura 22 mostra a diferença do potencial de impacto ambiental (PEI) entre as ROTAS A e B e os estados BAU, em termos de taxa de geração (PEI/h), com a energia fornecida por uma usina de GN e por uma hidroelétrica (HE). Ambas as rotas alcançam uma redução no potencial de aquecimento global (GWP). A ROTA A consome CO_2 de uma planta de bioetanol, que seria emitido, e metano, que seria queimado para efeitos térmicos, emitindo CO_2. A ROTA B consome o mesmo CO_2 da planta de bioetanol. A redução é intensificada com uma fonte de energia limpa (hidroelétrica), com benefício ambiental adicional ao reduzir

o potencial de acidificação (AP), o impacto dominante quando energia fóssil (termoelétrica a GN) é utilizada. É importante notar que as análises adotadas para calculo do PEI (Equação 25) utilizam o mesmo fator de peso (α_i), para todas as categorias.

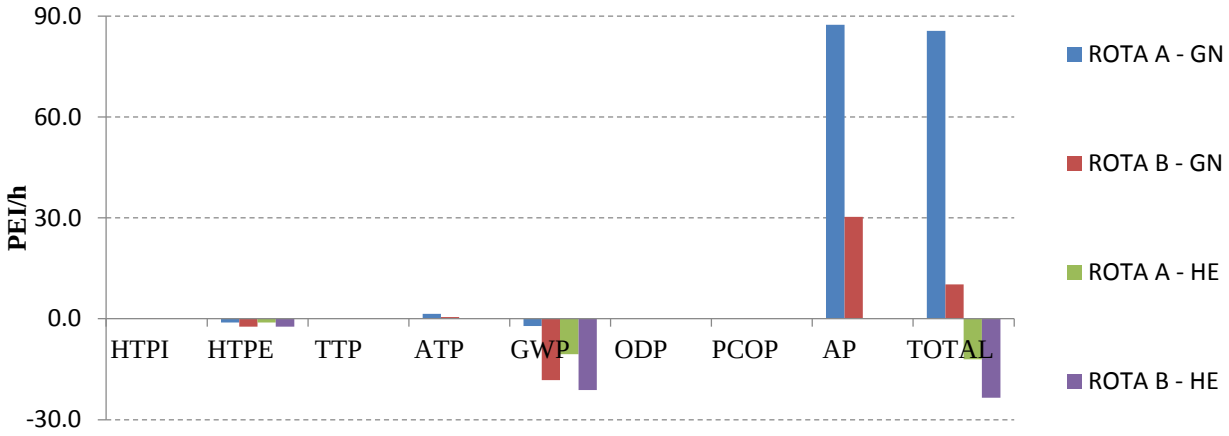


Figura 22 – Resultando da Análise Ambiental para as ROTAS A e B

A análise da ROTA A desconsidera impactos ambientais da produção de H_2 por biomassa. Entretanto, como o H_2 possui PEI negligenciável em todas as categorias avaliadas pelo WAR e biomassa é uma fonte renovável, esse aspecto não é relevante.

Gangadharan et al. (2012) empregou o WAR para avaliar a combinação entre a reforma a vapor e a reforma a seco (em diferentes reatores) para produção de SYNGAS, sem considerar a conversão do SYNGAS a metanol. Um aumento no GWP, embora pequeno, foi encontrado.

V.4 – Análise Exergética

V.4.1 – RAR-1

A Tabela 25 apresenta os resultados do cálculo dos potenciais químicos do RAR-1, utilizando-se o HYSYS com o modelo termodinâmico *Wilson-PR* para o cálculo das propriedades termodinâmicas ($\bar{H}$ e $\bar{S}$) das substâncias puras. Neste RAR-1, as substâncias oxidáveis não presentes na Atmosfera Padrão são calculadas por reações de combustão em Equilíbrio Químico com as originais da Atmosfera padrão, como dito anteriormente.

Tabela 25 – Potenciais químicos das espécies nas condições RAR-1

Espécie	yi do RAR	Fugacidade (f) (bar)	$RTln(f)$ (kJ/mol)	$\mu_k^{f,0} = \bar{H}^0 - T_0 * \bar{S}^0$ (kJ/mol)	$\mu_k^0 = \mu_k^{f,0} + RTln(f)$ (kJ/mol)
N_2	0,7652	0,7751	-0,6314	-44,1534	-44,8
O_2	0,2053	0,2079	-3,8933	-43,2400	-47,1
H_2O	0,0200	0,0203	-9,6657	-293,5985	-303,3
Ar	0,0092	0,0093	-11,6034	-35,7709	-47,4
CO_2	0,0004	0,0004	-19,4326	-445,2300	-464,7
CH_4	-	-	-	-	-976,9
H_2	-	-	-	-	-279,7
CO	-	-	-	-	-441,1
CH_3OH	-	-	-	-	-1000,5
C_2H_6	-	-	-	-	-1674,2
C_3H_8	-	-	-	-	-2371,4

As taxas de exergias de cada corrente de entrada e saída nos processos, contabilizadas do ponto de vista de RAR-1 e RAR-2, são apresentadas apenas no Apêndice A, pois envolvem grande quantidade de dados.

A primeira análise exergética é realizada tendo como volume de controle cada equipamento, calculando-se a taxa de destruição da energia, a taxa de criação de entropia $\dot{S}_{gerada}$ e a respectiva divergência entre os valores encontrados. Pequenas inconsistências termodinâmicas foram encontradas nos reatores da ROTA B e em um trocador de calor de integração energética, pois há pequena taxa de exergia criada quando devem exibir sempre taxas de destruição de exergia. Houve também o caso de uma corrente da ROTA A, que apresenta taxa de exergia negativa, o que é impossível. A explicação é que a taxa de exergia

da corrente “12” deveria ser igual à zero, entretanto, um erro pequeno, ao ser multiplicado pela alta vazão da corrente, gerou o valor negativo, que é desprezível frente aos outros valores de exergia. As inconsistências estão especificadas na Tabela 26. É importante lembrar que os reatores de hidrogenação possuem perdas térmicas para o ambiente, pois foi admitido que a eficiência das respectivas caldeiras é de 90% e, portanto, essa taxa perdida é adicionada ao valor de $\dot{S}_{gerada}$ como contribuição que concerne ao Reservatório de Calor (R_H), responsável por absorver esta fuga térmica dos reatores.

Tabela 26 – Inconsistências termodinâmicas observadas usando-se RAR-1

ROTA A		
Corrente	Taxa de Exergia (kW)	Vazão (kmol/s)
12	-25	0,923
ROTA B		
Equipamento	Taxa de Exergia Destruída (kW)	$\dot{S}_{gerada}$ (kW/K) Multiplicada por T_0 (K)
R-101	-208,92	-208,94
R-102	-932,93	-932,93
E-104	-177,79	-177,79

Os problemas relatados nos reatores da ROTA B existem tanto para o Pacote *Wilson-PR* quanto com o Pacote PR-EOS. Já o trocador E-104, não apresenta inconsistência com o Pacote PR-EOS, que foi então selecionado para resolver o problema. Como comentado anteriormente, contudo sem dar justificativas, considera-se que o reator é a união entre os equipamentos R-101 + E-102 e R-102 + E-106 para superar o problema de inconsistências termodinâmicas, passando a apresentar, neste re-arranjo, taxa de destruição de exergia. Não foi dada importância à taxa negativa de exergia associada à corrente da ROTA A, pois o erro foi pequeno. A Tabela 27 e a Tabela 28 mostram os resultados para a ROTA A e para a ROTA B, que utiliza as soluções descritas. A segunda análise exergética refere-se ao processo como um todo. Para isso, a mesma contabilidade é realizada, mas tendo como volume de controle a união de todos os equipamentos. As correntes são classificadas para identificar a direção (se está entrando ou saindo) e agrupadas de acordo com o conteúdo. A Tabela 29 e a Tabela 30 mostram os resultados para as ROTAS A e B, respectivamente.

Tabela 27 – Análise exergética dos equipamentos do processo com RAR-1 (ROTA A)

Equipamentos	Exergia			Geração S	Erro	% Perdida
	Entrada	Saída	Destruição			
E-101	504606,2	502738,7	1867,5	1867,5	0,000%	0,37
R-101	322170,1	299534,2	22635,9	22638,2	0,010%	7,03
E-102 e E-103	266027,1	264165,2	1861,9	1861,9	0,000%	0,70
K-101 ao K-104	377753,0	353214,7	24538,3	24538,3	0,000%	6,50
R-102	5068603,2	5066795,3	1807,9	1807,9	0,000%	0,04
E-108 e E-109	10025039,5	9988564,2	36475,3	36475,3	0,000%	0,36
K-105	4780465,3	4780325,5	139,8	139,8	0,000%	0,00
D-101	48281,6	48097,3	184,3	184,3	0,000%	0,38
T-201	209446,6	207393,6	2052,9	2052,9	0,000%	0,98
T-202	394433,6	354243,8	40189,7	40341,1	0,375%	10,19
E-201	228352,8	225360,4	2992,4	2992,4	0,000%	1,31
E-110	25591,2	23293,6	2297,6	2297,6	0,000%	8,98
K-106	4120,1	3418,7	701,3	701,3	0,000%	17,02
E-111	7023,4	4836,4	2187,0	2187,0	0,000%	31,14

Tabela 28 – Análise exergética dos equipamentos do processo com RAR-1 (ROTA B)

	Exergia (kW)			Geração S (kW)	Erro	% Perdida
Equipamentos	Entrada	Saída	Destruição E			
K-101	219184,8	218356,9	827,9	827,9	0,000%	0,38
E-101	436200,6	436132,8	67,8	67,8	0,000%	0,02
E-102	217924,2	217570,2	353,9	353,9	0,000%	0,16
K-102	157687,6	157109,5	578,1	578,1	0,000%	0,37
E-105	8912,5	8310,5	602,0	602,0	0,000%	6,76
D-101	2931,9	2884,5	47,3	47,3	0,000%	1,61
T-201	210509,3	205849,6	4659,7	4659,3	0,008%	2,21
T-202	419151,5	373818,0	45333,5	45333,6	0,000%	10,82
E-103	323746,1	303369,8	20376,2	20376,2	0,000%	6,29
E-107	190225,8	184456,7	5769,1	5769,1	0,000%	3,03
E-104 PR	301574,8	301554,5	20,3	20,3	0,000%	0,01
E-201	216821,8	215098,4	1723,4	1723,4	0,000%	0,79
R-101 + E-102	436752,2	436607,2	145,0	145,0	0,013%	0,03
R-102 + E-106	306792,3	306612,8	179,4	179,4	0,032%	0,06

Tabela 29 – Análise exergética global do processo com RAR-1 (ROTA A)

Descrição	Tipo	Exergia (kW)	% do total	Soma das %
GN matéria prima	Entrada	2,27E+05	28,0%	100%
H_2O matéria prima	Entrada	1,95E+02	0,0%	
Vapor @6,9 bar	Entrada	7,74E+03	1,0%	
A.R. (30°C)	Entrada	4,91E+05	60,5%	
Potência requerida	Entrada	1,67E+04	2,1%	
Ar atmosférico	Entrada	-2,57E+01	0,0%	
GN utilidade	Entrada	6,55E+04	8,1%	
Água de alimentação da caldeira	Entrada	3,67E+03	0,5%	
Metanol (produto)	Saída	2,08E+05	25,6%	82,3%
Gás Residual	Saída	4,95E+04	6,1%	
Leves	Saída	2,06E+02	0,0%	
Pesados	Saída	5,46E+01	0,0%	
A.R. (45°C)	Saída	3,97E+05	48,8%	
Condensado de vapor	Saída	1,53E+03	0,2%	
Potência gerada (produto)	Saída	3,06E+02	0,0%	
Gás de combustão	Saída	2,50E+03	0,3%	
Condensado da compressão	Saída	7,37E+00	0,0%	
Vapor @6,9 bar (produto)	Saída	9,67E+03	1,2%	

Tabela 30 – Análise exergética global do processo com RAR-1 (ROTA B)

Descrição	**Tipo**	Exergia (kW)	%	**Soma das %**
H_2 matéria prima	Entrada	209548,4	34,38%	100%
CO_2 matéria prima	Entrada	7382,6	1,21%	
Potência requerida	Entrada	7960,6	1,31%	
Água de alimentação da caldeira	Entrada	3678,4	0,60%	
A.R. (30°C)	Entrada	371622,9	60,98%	
Vapor @6,9 bar	Entrada	9240,7	1,52%	
Potência gerada (produto)	Saída	59,6	0,01%	85,7%
Condensado de vapor	Saída	1995,6	0,33%	
Vapor @6,9 bar (produto)	Saída	9425,8	1,55%	
A.R. (45°C)	Saída	300109,0	49,24%	
Gás residual	Saída	4597,4	0,75%	
Leves	Saída	52,3	0,01%	
Pesados	Saída	623,2	0,10%	
Metanol (produto)	Saída	205534,0	33,73%	

De posse desses dados, é possível calcular-se a taxa de exergia destruída em cada processo, pela diferença entre as taxas de exergia de entrada e de saída, e a eficiência

exergética, que é a razão entre a taxa de exergia na saída pela taxa na entrada (η_1), ou ainda a razão da taxa presente nos produtos pela taxa presente na entrada (η_2). A Tabela 31 apresenta um resumo dos resultados de cada processo.

Tabela 31 – Resumo dos resultados da análise global do RAR-1

Processo	Taxa de exergia				Eficiência (%)	
	Na entrada	Na saída	Nos produtos	Perdida	η_1	η_2
ROTA A	812407	668682	218099	143725	82,3	26,8
ROTA B	609434	522397	215019	87037	85,7	35,3

Por fim, a verificação final de que a taxa de exergia destruída deve ser igual à taxa de geração de entropia multiplicada por T_0 é realizada na Tabela 32. A taxa de exergia perdida é retirada da Tabela 31 e a taxa de entropia gerada é retirada da última coluna das tabelas de exergia global do processo, presentes no Apêndice B.

Tabela 32 – Verificação dos Cálculos de Destruição de Exergia versus Criação de Entropia com RAR-1

Processo	Taxa de Exergia Destruída (kW)	Taxa de Entropia Gerada (kW/K) Multiplicada por T_0 (K)	Divergência (%)
ROTA A	143725,3 kW	143667,2 kW	0,04%
ROTA B	87036,7 kW	87036,9 kW	0,0001%

Com base nos resultados, foi elaborado um Diagrama de Sankey para visualizar-se melhor o escoamento de exergia. A Figura 23 e a Figura 24 apresentam os diagramas da ROTA A e B, respectivamente, para o RAR-1. Considera-se que a corrente “12” (ar para combustão) possui exergia nula pois é idêntico ao ar já existente no RAR-1, e por isso, os valores devem ficar minimamente diferentes das tabelas.

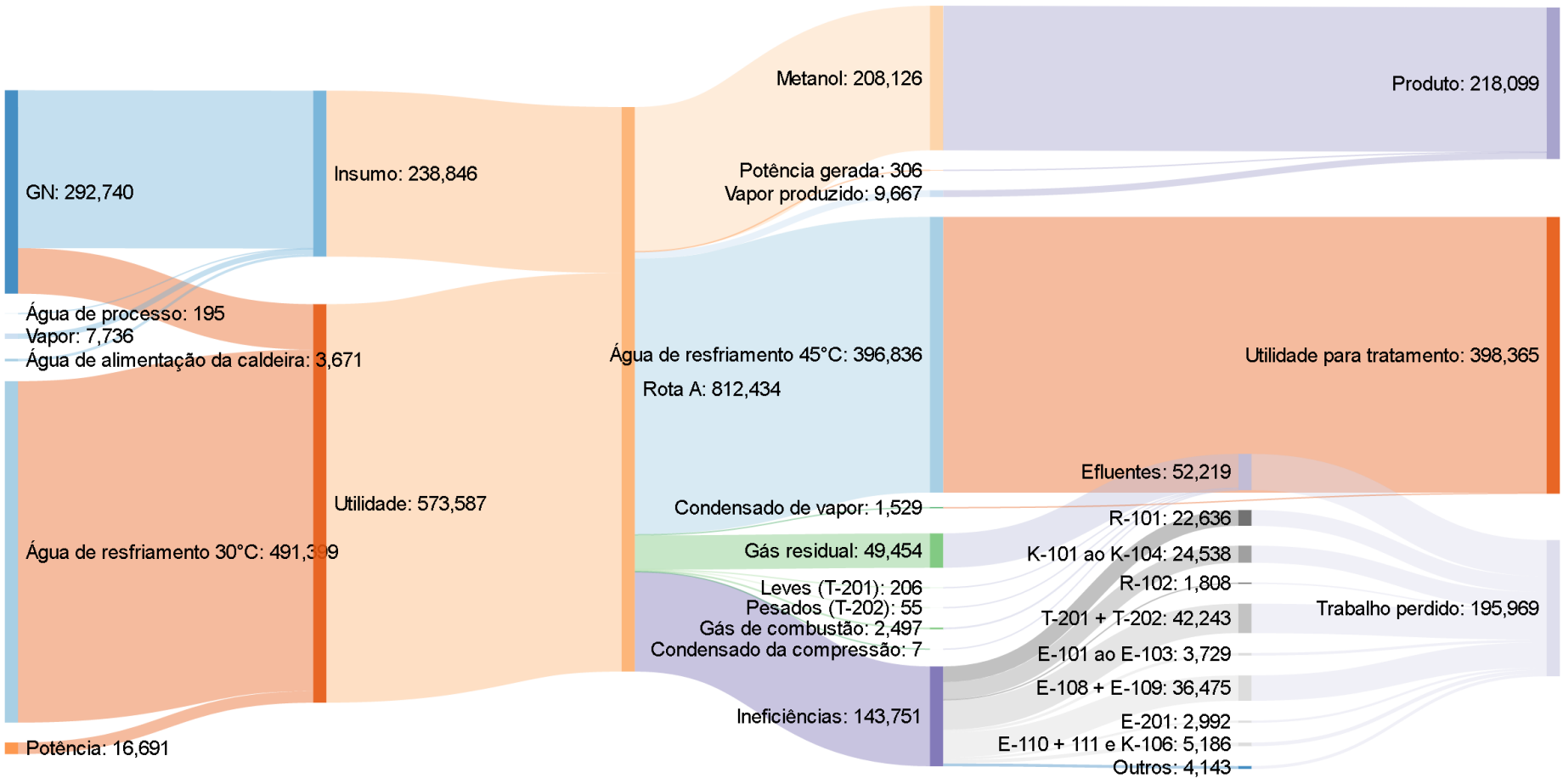


Figura 23 – Diagrama de Sankey da exergia da ROTA A usando o RAR-1 em kW (com “,” como separador de milhar)

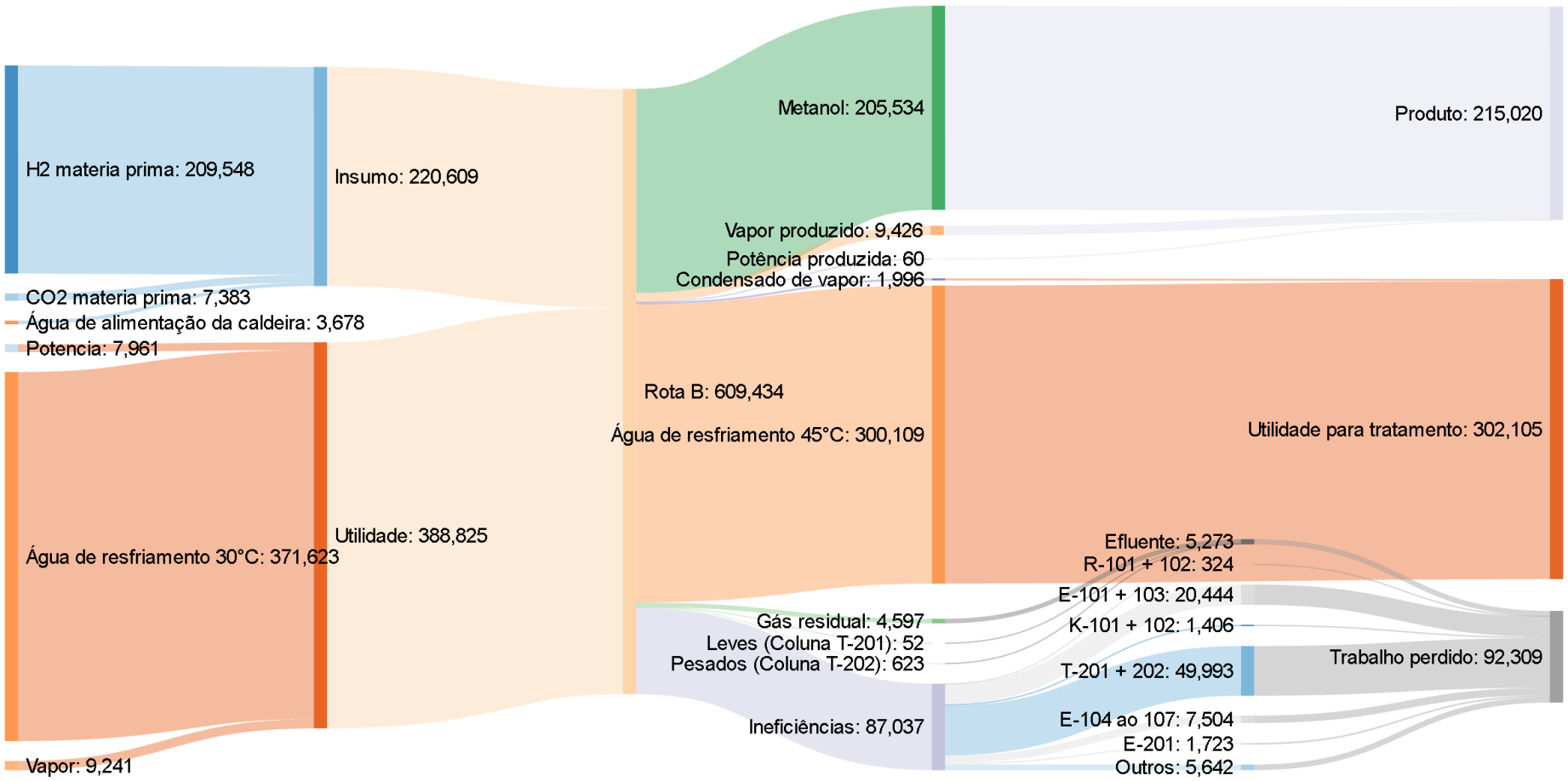


Figura 24 – Diagrama de Sankey da exergia da ROTA B usando o RAR-1 em kW (com “,” como separador de milhar)

V.4.2 – RAR-2

Para esta abordagem, primeiramente calculou-se o $\bar{G}$ de fases líquidas a 1 atm e 298.15 K compostas por H_2O-Metanol via HYSYS, pelo método descrito anteriormente. A curva resultante do $\bar{G}$, assim como a tangente no ponto $X_{metanol} = 0$, está representada na Figura 25. Por esse método, o valor do $\mu^0_{metanol}$ é igual a $-254{,}40\ kj/mol$.

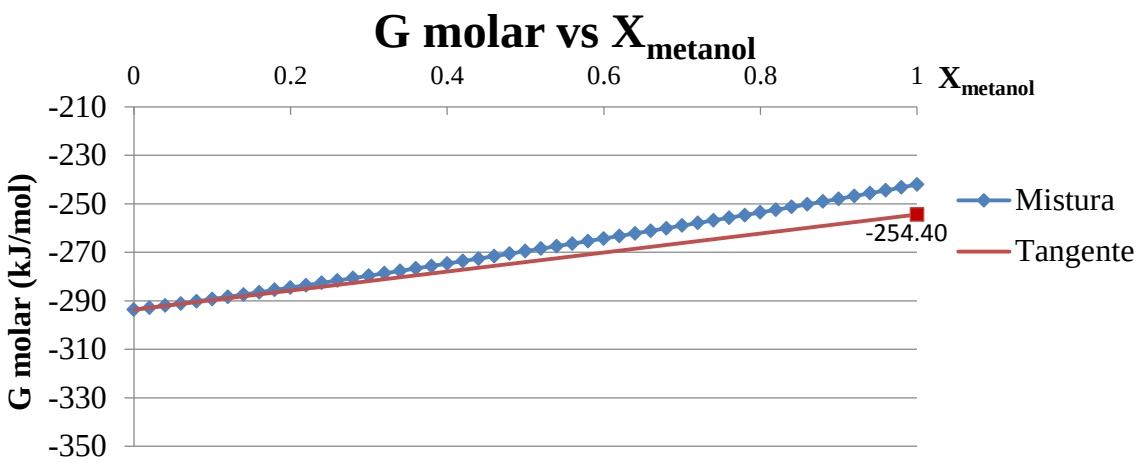


Figura 25 – G molar da mistura vs. fração molar de metanol

É necessário, ainda, plotar o $\bar{S}$ das mesmas fases líquidas a 1 atm e 298.15 K compostas por H_2O-Metanol via HYSYS para calcular o $\bar{S}^0_{metanol}$, que será utilizado no cálculo da geração de entropia no RAR-2, para validar as análises. A Figura 26 retrata essa curva, que resulta em $\bar{S}^0_{metanol} = 0{,}0502 kj/(mol * K)$.

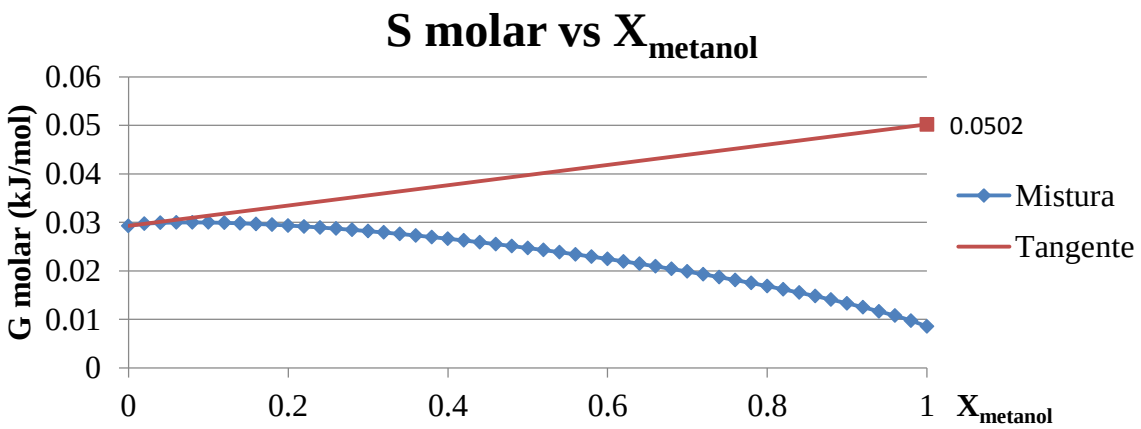


Figura 26 – S molar da mistura vs. fração molar de metanol

No RAR-2, as inconsistências da corrente “12” da ROTA A e do reator R-101 da ROTA B desapareceram, contudo, novos problemas surgiram. Primeiramente, a corrente “45" (condensado da compressão) obteve fluxo de exergia negativo (-0,24 kW). Ela estava sendo simulada com o pacote PR-EOS, embora o mais apropriado seja o *Wilson-PR*, pois se encontra no estado líquido e uma separação líquido-gás ocorre no equipamento imediatamente anterior. Foi realizada a conversão apenas dessa corrente para Wilson-PR e ela passou a ter 63,2 kW de fluxo de exergia. A diferença é insignificante e, portanto, essa mudança de pacote não foi realizada no RAR-1.

O maior problema ocorreu no equipamento R-101 da ROTA A (reator de bi-reforma). A geração de exergia foi negativa como no RAR-1 – ROTA B. Entretanto, dessa vez a taxa de geração de entropia foi positiva, como mostra a Tabela 33 indicando um desequilíbrio entre o método de calculo de entropia e o de exergia. Como o valor inconsistente foi o da geração de exergia, pode-se considerar que a geração de entropia está correta. Mais do que isso, o cálculo da exergia teve alguma inconsistência, desde a definição do RAR-2 até o cálculo dos fluxos.

Tabela 33 – Fluxos de exergia e entropia do reator R-101 – ROTA A com RAR-2

Correntes	Direção	Exergia (kW)*direção[(a)]	$\dot{S}$ (kW)*direção[(a)]
4	Entrada	1,82E+04	-21436,073
11	Entrada	2,50E+03	-9731,9308
5	Saída	-4,78E+04	48568,585
14	Entrada	1,72E+04	-52115,948
15	Saída	-2,20E+04	60470,15
46	Entrada	2,19E+03	-3343,4545
$\dot{S}Rk * T_0$		-	10673,5
Total		-29740	33085

[(a)] A direção é negativa para as saídas no cálculo da exergia, enquanto é positiva no calculo de entropia.

Analisando-se os fluxos de exergia e de entropia da Tabela 33, pode-se reparar que as correntes de GN (46 e 11) possuem valores baixos, comparando com SYNGAS na corrente 5, por exemplo. Analisando-se os componentes do GN, o propano e o etano são consumidos

apenas no reator com problemas, além disso, são definidos de modo arbitrário no RAR-2. Considerando que alterando o potencial químico desses componentes afetará apenas a destruição de exergia, não alterando o valor da geração de entropia, pode-se **induzir** que a definição arbitrária da fração da fração molar do etano e propano pode ter provocado o desequilíbrio. Esse problema só ocorrerá se houver reação no processo analisado. Deste modo variou-se o potencial químico do etano e do propano com o *solver* do Excel, com o objetivo de zerar o resíduo entre as taxas de exergia e entropia (vezes T_0) do reator R-101. A Tabela 34 compara os resultados obtidos. Verifica-se que os potenciais da solução proposta estão entre os potenciais com composição arbitrária e os potenciais estimados por Equilíbrio Químico via combustão (RAR-1) e serão utilizados. A Tabela 35 mostra os resultados dos potenciais químicos para o RAR-2, com a solução proposta. A Tabela 36 e a Tabela 37 mostram o resultado para a ROTA A e para a ROTA B, respectivamente, usando o RAR-2 da Tabela 35. Percebe-se que o objetivo de melhor discriminação de irreversibilidades foi atingido.

Tabela 34 – Comparação entre os potenciais obtidos em kJ/mol

	RAR-1	RAR-2 original	RAR-2 solução proposta
$\mu^0_{propano}$	-1674,2 kJ/mol	-177,3 kJ/mol	-1051,2 kJ/mol
μ^0_{etano}	-2371,3 kJ/mol	-186,5 kJ/mol	-1406,6 kJ/mol

Tabela 35 – Potenciais químicos das espécies nas condições RAR-2 em kJ/mol

Espécie	yi do RAR	Fugacidade (f) (bar)	$RTln(f)$ (kJ/mol)	$\mu_k^{f,0} = \bar{H}^0 - T_0 * \bar{S}^0$ (kJ/mol)	$\mu_k^0 = \mu_k^{f,0} + RTln(f)$ (kJ/mol)
N_2	0,7562	0,7660	-0,6608	-44,1854	-44,8
O_2	0,2028	0,2055	-3,9227	-43,2720	-47,2
H2O	0,0315	0,0320	-8,5358	-293,6305	-302,2
Ar	0,0090	0,0092	-11,6328	-35,8029	-47,4
CO_2	0,0004	0,0004	-19,4620	-445,2618	-464,7
CH_4	1,8 ppm	1,8E-6	-32,7589	-129,6541	-162,4
H_2	1 ppm	1,0E-6	-34,2160	-36,70632	-70,9
CO	1 ppm	1,0E-6	-34,2160	-158,0641	-192,3
CH_3OH	-	-	-	-	-254,4
C_2H_6	-	-	-	-	-1057,3
C_3H_8	-	-	-	-	-1409,7

Tabela 36 – Análise exergética dos equipamentos do processo (ROTA A, RAR-2)

Equipamentos	Exergia (kW)			Geração S (kW)	Erro	% Perdida
	Entrada	Saída	Destruição			
E-101	1,050E+05	1,031E+05	1,867E+03	1,867E+03	0,000%	1,78%
R-101	1,029E+05	6,980E+04	3,308E+04	33084,84	0,000%	32,16%
E-102 e E-103	3,770E+04	3,443E+04	3,264E+03	3,264E+03	0,000%	8,66%
K-101 ao K-104	1,385E+05	1,140E+05	2,446E+04	2,455E+04	0,355%	17,66%
R-102	3,752E+05	3,515E+05	2,375E+04	2,375E+04	0,000%	6,33%
E-108 e E-109	8,297E+05	7,932E+05	3,648E+04	3,648E+04	0,000%	4,40%
K-105	3,170E+05	3,169E+05	1,398E+02	1,398E+02	0,000%	0,04%
D-101	3,196E+03	3,012E+03	1,843E+02	1,843E+02	0,000%	5,77%
T-201	4,719E+03	2,666E+03	2,053E+03	2,053E+03	0,000%	43,51%
T-202	1,728E+05	1,326E+05	4,019E+04	4,034E+04	0,375%	23,26%
E-201	2,192E+04	1,892E+04	2,992E+03	2,992E+03	0,000%	13,65%
E-110	2,550E+04	2,320E+04	2,298E+03	2,298E+03	0,000%	9,01%
K-106	4,155E+03	3,454E+03	7,013E+02	7,013E+02	0,000%	16,88%
E-111	6,727E+03	4,540E+03	2,187E+03	2,187E+03	0,000%	32,51%

Tabela 37 – Análise exergética dos equipamentos do processo em kW (ROTA B, RAR-2)

Equipamentos	Entrada	Saída	Destruição E	Geração S	Erro	% Perdida
K-101	45222,5	44394,6	827,9	827,9	0,000%	1,83%
E-101	77784,7	77716,9	67,8	67,8	0,000%	0,09%
E-102	33354,8	33000,9	353,9	353,9	0,000%	1,06%
K-102	33326,1	32748,0	578,1	578,1	0,000%	1,73%
E-105	3487,0	2885,0	602,0	602,0	0,000%	17,27%
D-101	564,1	516,7	47,3	47,3	0,000%	8,39%
T-201	7390,3	2730,6	4659,7	4659,3	0,008%	63,05%
T-202	196580,6	151247,1	45333,5	45333,6	0,000%	23,06%
E-103	129436,9	109060,7	20376,2	20376,2	0,000%	15,74%
E-107	44439,7	38670,6	5769,1	5769,1	0,000%	12,98%
E-104 PR	35464,0	35443,7	20,3	20,3	0,000%	0,06%
E-201	13084,5	11361,1	1723,4	1723,4	0,000%	13,17%
R-101 + E-102	78220,6	67584,2	10636,4	10636,4	0,000%	13,60%
R-102 + E-106	40109,9	17409,4	22700,5	22700,4	0,000%	56,60%

A Tabela 38 e a Tabela 39 mostram os resultados da análise global utilizando RAR-2 para as ROTAS A e B, respectivamente.

Tabela 38 – Análise exergética global do processo usando RAR-2 (ROTA A)

Descrição	Tipo	Exergia (kW)	% do total	Soma das %
GN matéria prima	Entrada	5,72E+04	10,4%	100%
H_2O matéria prima	Entrada	1,47E+03	0,3%	
Vapor @6,9 bar	Entrada	7,17E+03	1,3%	
A.R. (30°C)	Entrada	4,46E+05	81,4%	
Potência requerida	Entrada	1,67E+04	3,0%	
Ar atmosférico	Entrada	9,61E+00	0,0%	
GN utilidade	Entrada	1,63E+04	3,0%	
Água de alimentação da caldeira	Entrada	2,97E+03	0,5%	
Metanol (produto)	Saída	3,66E+03	0,7%	67,6%
Gás Residual	Saída	2,79E+03	0,5%	
Leves	Saída	9,93E+00	0,0%	
Pesados	Saída	5,02E+01	0,0%	
A.R. (45°C)	Saída	3,51E+05	64,1%	
Condensado de vapor	Saída	9,65E+02	0,2%	
Potência gerada (produto)	Saída	3,06E+02	0,1%	
Gás de combustão	Saída	2,37E+03	0,4%	
Condensado da compressão	Saída	6,32E+01	0,0%	
Vapor @6,9 bar (produto)	Saída	8,96E+03	1,6%	

Tabela 39 – Análise exergética global do processo usando RAR-2 (ROTA B)

Descrição	Tipo	Exergia (kW)	%	Soma das %
H_2 matéria prima	Entrada	5,75E+04	10,5%	100%
CO_2 matéria prima	Entrada	1,47E+03	0,3%	
Potência requerida	Entrada	7,17E+03	1,3%	
Água de alimentação da caldeira	Entrada	4,46E+05	81,4%	
A.R. (30°C)	Entrada	1,67E+04	3,0%	
Vapor @6,9 bar	Entrada	9,61E+00	0,0%	
Potência gerada (produto)	Saída	1,64E+04	3,0%	70,0%
Condensado de vapor	Saída	2,97E+03	0,5%	
Vapor @6,9 bar (produto)	Saída	3,66E+03	0,7%	
A.R. (45°C)	Saída	2,79E+03	0,5%	
Gás residual	Saída	9,93E+00	0,0%	
Leves	Saída	5,02E+01	0,0%	
Pesados	Saída	3,51E+05	64,1%	
Metanol (produto)	Saída	9,65E+02	0,2%	

A Tabela 40 apresenta um resumo dos resultados de cada processo usando RAR-2.

Tabela 40 – Resumo dos resultados da análise global (RAR-2)

Processo	Taxa de Exergia (kW)				Eficiência (%)	
	Na entrada	Na saída	Nos produtos	Perdida	η_1	η_2
ROTA A	547798	370570	12932	177229	67,6	2,36
ROTA B	399743	279694	11690	120049	70,0	2,92

Por fim, a verificação final de que a exergia perdida deve ser igual à taxa de geração de entropia multiplicada por T_0 é realizada e o resultado é mostrado na Tabela 41. Verifica-se um erro relativamente grande para a ROTA A, pois o pacote termodinâmico usado na corrente "12" foi alterado para *Wilson-PR*, sem alterar-se o pacote da compressão, adicionando um erro de 63,4 kW (63,2+0,2 kW) no processo.

Tabela 41 – Verificação dos cálculos de exergia e entropia usando RAR-2

Processo	Taxa de Exergia Destruída (kW)	Taxa de Entropia Gerada (kW/K) Multiplicada por T_0 (K)	Divergência (%)
ROTA A	177229 kW	177471 kW	-0,14%
ROTA B	120049,2 kW	120049,3 kW	0,00008%

Por fim, os Diagramas de Sankey são apresentados para os resultados do RAR-2. A Figura 27 e a Figura 28 apresentam os diagramas da ROTA A e B, respectivamente. Através dos Diagramas, tanto para o RAR-1 quanto para o RAR-2, é possível perceber-se que grande parte do trabalho perdido pela planta vêm da água de refrigeração. Desse modo, integrações energéticas para diminuir a quantidade dessa utilidade, e aproveitar melhor o calor, devem ser realizadas. Isto feito aumentar-se-ia a eficiência da planta, pois a taxa total de trabalho perdido diminuiria, podendo até aumentar a taxa de exergia dos produtos devido à maior produção de vapor, por exemplo.

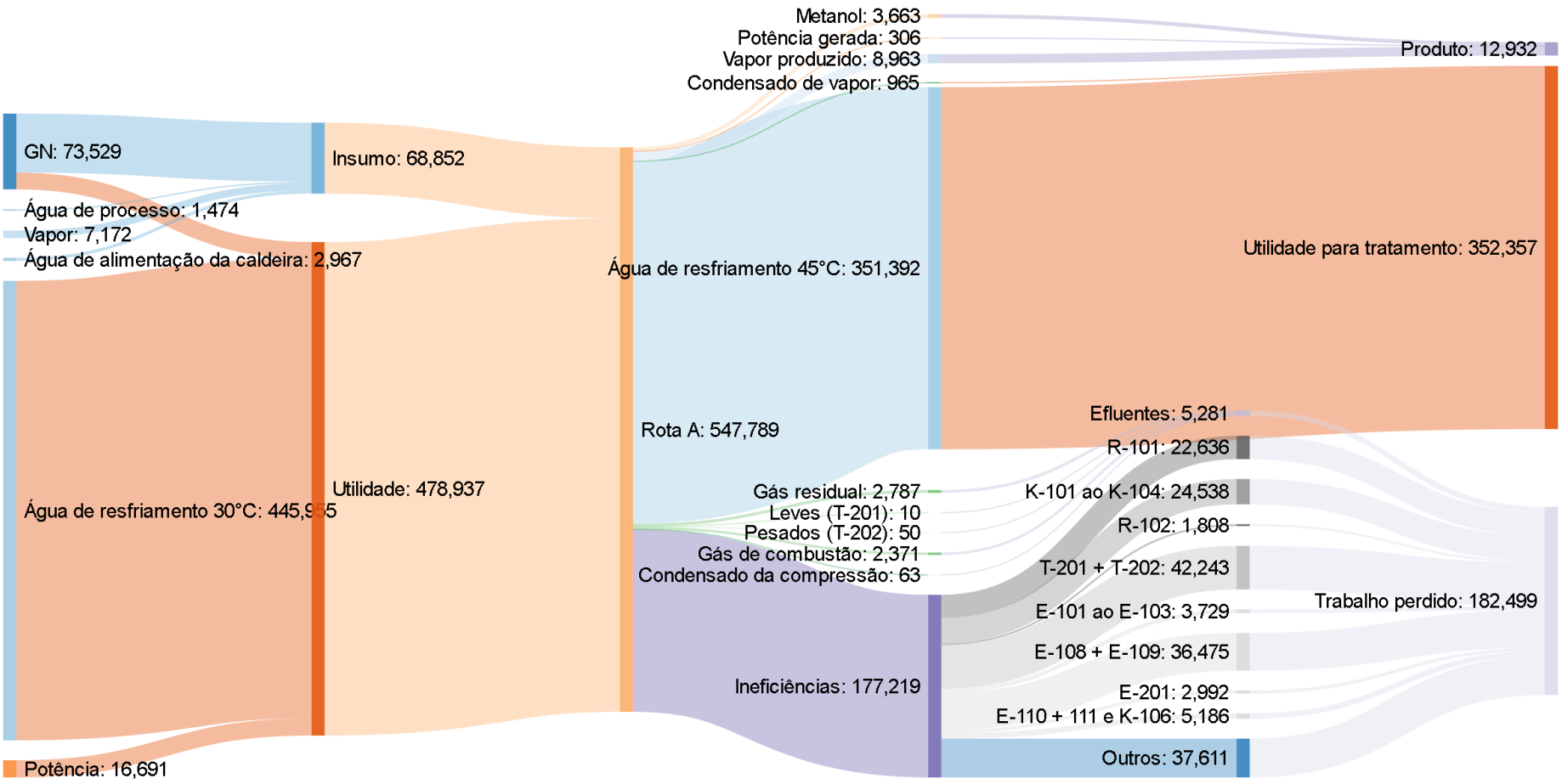


Figura 27 – Diagrama de Sankey da exergia da ROTA A usando o RAR-2 em kW (com “,” como separador de milhar)

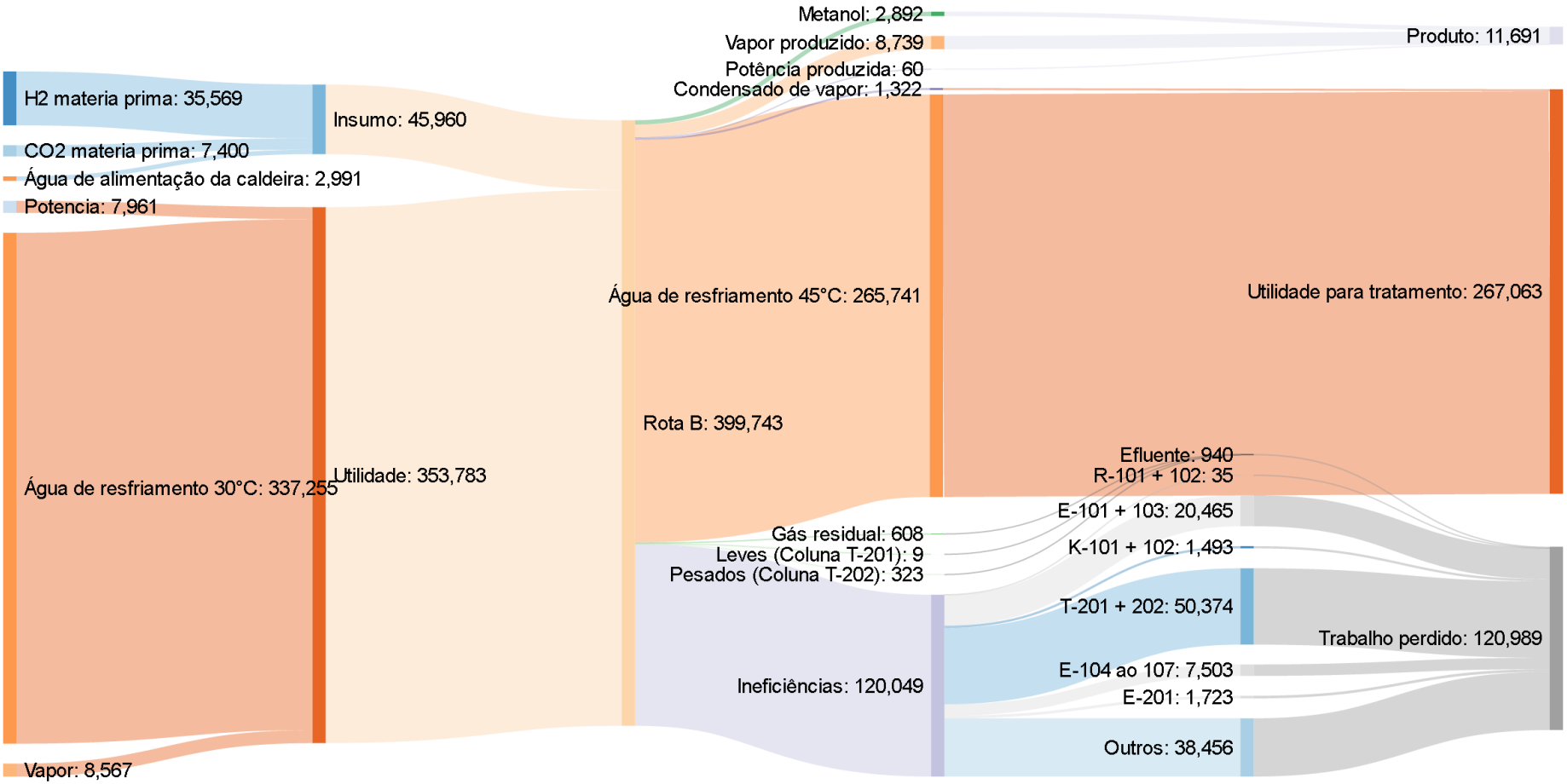


Figura 28 - Diagrama de Sankey da exergia da ROTA B usando o RAR-2 em kW (com “,” como separador de milhar)

V.5 – Métricas Generalizadas e de Sustentabilidade

O grau de concordância das ROTAS A e B em relação aos GDC's e os respectivos motivos das escolhas feitas, são apresentados na Tabela 42.

Tabela 42 – Grau de concordância para os GDC's das ROTAS A e B

GDC #	Concordância (MATRIZ GD)		Motivos
	ROTA A	ROTA B	
1	3	9	Gás residual é queimado no lugar de ser reciclado na ROTA B, enquanto é reciclado na A. Apesar de possuir purga, é feito tudo para minimizá-la.
2	9	3	No primeiro reator da ROTA A, GN é queimado como combustível e não é incorporado ao produto.
3	9	9	Todos os processos usam CO_2 e produzem metanol.
4	1	1	Os impactos foram minimizados com integrações energéticas em ambas as rotas.
5	9	1	GN é obrigatório no reator de bi-reforma como combustível e matéria prima.
6	3	1	ROTA A possui duas etapas: a primeira produz SYNGAS que é convertido a metanol, podendo gerar mais resíduos.
7	1	9	Muita água é produzida na ROTA A, que possui menor seletividade.
8	3	3	Metanol pode persistir no ambiente na forma de CO_2, caso usado como combustível.
9	1	1	Não há substâncias perigosas.
10	9	9	Reator a 950 °C e 70 bar (R-101, ROTA A) e reator a 160 bar (R-102, ROTA B)
11	1	3	Mais CO_2 é reciclado da planta de bioetanol na ROTA B, por tonelada de metanol. Reutilização e disposição benéfica não se aplicam.
12	1	1	Produto de componente único (metanol) em ambas as rotas.
13	3	1	O número de equipamentos, que perdem completamente o valor após 10 anos, na ROTA A é 42, enquanto na ROTA B é 36 (Análise quantitativa) .
14	1	1	ROTA A pode ser realizada com gás rico em CO_2, comum nos campos de pré-sal brasileiro. Na ROTA B, H_2 pode ser produzido a partir de biomassa da cana-de-açúcar, indústria bem desenvolvida. Ambas podem utilizar CO_2 de uma planta de bioetanol.

As métricas quantitativas de sustentabilidade são calculadas de acordo com os resultados dos balanços de massa e energia, exergia, econômico e ambiental. No cálculo das métricas de intensidade em carbono, uma análise detalhada é realizada. Assume-se, para isso, a combustão completa dos gases residuais e das cargas.

Assume-se ainda que as emissões associadas à demanda de energia elétrica são iguais a 388 gCO_2eq/kWh quando termoelétricas de Ciclo Combinado de Gás Natural (CCGN) com passo único de geração de vapor, são consideradas (MAZZETTI et al., 2016). Para um cenário com hidroelétrica, a emissão de 14 gCO_2eq/kwh é adotado (IPCC, 2011). Além disso, a energia térmica (vapor) deve ser contabilizada, pois depende de combustível. Para geração de vapor através da queima do GN com Valor de Aquecimento Inferior (LHV) de 47,2 MJ/kg, as emissões foram estimadas como 2,7 $kgCO_2/kgGN$ (calculado de acordo com a reação de combustão). A Tabela 43 apresenta o balanço de CO_2 para as ROTAS A e B em dois cenários:

- GN/GNCC – Energia térmica fornecida por GN e eletricidade por usinas de ciclo combinado de GN (CCGN).
- GN/HYDRO – O fornecimento da eletricidade é substituído por uma hidroelétrica. O fornecimento da energia térmica não pode ser substituído por uma fonte renovável (biomassa, por exemplo), pois o reator R-101 da ROTA A requer 950°C, demandando o uso de combustíveis fósseis. A ROTA B é autossuficiente em energia térmica e o vapor recuperado pode ser utilizado nos outros equipamentos da ROTA A.

Na Tabela 43, um valor positivo para a eficiência indica que o processo possui emissão negativa ao converter CO_2 em metanol. No cenário GN/CCGN, a ROTA A consegue reduzir 47,9% das emissões da fornecedora de CO_2 (planta de bioetanol), sendo a Reação (Etapa 2) a principal responsável pela emissão de CO_2 (40%) seguida pela separação da Etapa 2 (7%). Mudando para o cenário GN/HIDRO, a eficiência aumenta para 60,7%. Por outro lado, a ROTA B consegue mitigar 87,3% e 97,5% do CO_2 da carga nos respectivos cenários, sendo a Reação (Etapa 2) a principal responsável pelo bom desempenho da rota, com mitigação de 2% do CO_2 da carga. De posse desses resultados, todas as métricas são prontamente calculadas. A Tabela 44 apresenta os resultados das métricas e das normalizações das alternativas. As métricas “Intensidade de energia térmica” e “Intensidade de carbono” serão calculadas como a soma desses itens no cenário GN\CCGN e GN\HIDRO da Tabela 43. A matriz $GDCI$ é obtida multiplicando-se a GD^T pelo vetor de pesos PWV. A seguir, os vetores FC, IS e GS são calculados, como foi discutido no Capítulo III. A Tabela 45 resume os resultados desses vetores.

Tabela 43 – Emissões líquidas de CO_2/abatimento das ROTAS A e B

ROTA	CO_2 emitido / CO_2 alimentado (kg/kg)						
	Processo		Energia			Valor Líquido[(b)]	
			Térmica	Elétrica			
	Conversão	Purga	GN	CCGN	HIDRO	GN CCGN	GN HIDRO
ROTA A							
Compressão (Etapa 1)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Reação (Etapa 2)	0,82	0,18	0,14	0,08	0,00	0,40	0,32
Compressão (Etapa 2)	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,05	0,00
Separação (Etapa 2)	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,07	0,07
Total	0,82	0,18	0,21	0,13	0,00	0,52	0,39
ROTA B							
Compressão (Etapa 1)	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,03	0,00
Reação (Etapa 2)	0,98	0,02	-0,12	0,07	0,00	-0,02	-0,09
Separação (Etapa 2)	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,12	0,12
Total	0,98	0,02	0,00	0,11	0,00	0,13	0,03
Eficiência[(c)]							
ROTA A						47,87%	60,66%
ROTA B						87,28%	97,47%

[(a)] Requer combustível fóssil para atender a demanda de calor (R-101 opera a 950°C)
[(b)] $Valor\ Líquido\ =\ Purga\ do\ processo\ +\ Energia\ Térmica\ +\ Energia\ Elétrica$
[(c)] $Eficiência\ (\%)\ =\ (1 - Valor\ Líquido\ Total) * 100$

Os resultados da literatura para as métricas de intensidade de CO_2 são comparados com os valores obtidos neste trabalho e reunidos na Tabela 46. A ROTA B é a principal alternativa avaliada, enquanto apenas um trabalho possui dados para realizar a comparação da ROTA A. Mesmo assim, a concordância com os resultados publicados da ROTA B valida o procedimento e sugere a adequação das métricas da ROTA A. É importante notar que Roh et al. (2015) falhou ao não concordar com os outros dados (incluindo o presente trabalho). Por exemplo, para a ROTA B, emissões indiretas do CO_2 relatado por Roh et al. (2015) é uma ordem de magnitude maior do que os outros valores mostrados na Tabela 46.

Pode-se inferir, portanto, que a ROTA B é 2,07 vezes mais sustentável do que a ROTA A, e que deve ser escolhida para ser investida. É importante ressaltar que a ROTA A em um cenário de GN barato, como nos EUA, é propenso a ser viável e, quando comparado com a reforma de GN convencional, traz uma grande redução nas emissões de CO_2.

De acordo com a Tabela 46, evita-se 1,35 a 1,65 t CO_2 / t metanol, dependendo da fonte de energia utilizada. Uma vantagem competitiva da ROTA B é o uso de GN não tratado, rico em CO_2, que se espera ter um baixo valor de mercado. Por fim, ROTA A é uma tecnologia Gás para Líquido (GPL) que produz um portador de energia (metanol) e, portanto, contribui para o transporte de gás para (ou de) localidades remotas.

Tabela 44 – Resultado das Métricas Normalizadas (MN) das ROTAS A e B

Métrica	ROTA A (absoluto)	ROTA B (absoluto)	Média	Métricas Normalizadas (MN)	
				ROTA A	ROTA B
E-factor	1,18	1,60	1,39	1	3
Intensidade de energia elétrica	0,57	0,38	0,48	3	1
Intensidade de energia térmica	3,00	-0,05	1,48	3	1
Intensidade de carbono	1,53	0,21	0,87	3	1
Intensidade de água	0,07	0,07	0,09	3	3
Intensidade de PEI/h total	73,63	-13,30	30,16	3	1
Intensidade do $C_{produção}$	803,8	404,4	604,09	3	1
Intensidade do VPL (MMUS$)	445,7	35,1	240,4	3	1
Intensidade exergética	0,9764	0,9708	0,9736	3	1

Tabela 45 – Resultados dos vetores de desempenho individual para as ROTAS A e B

	FC	IS	GS
ROTA A	100	100	1
ROTA B	48,3	48,3	2,07

A demanda global anual de metanol atualmente é de aproximadamente 72 MMt (Methanol Institute, 2015). Em uma situação hipotética onde se atende a toda essa demanda através da ROTA B, no máximo 154 MMt de CO_2 seriam evitados. Considerando a emissão anual de 32,3 bilhões de toneladas em 2014 (ARGAWAL, 2015), esse valor é negligenciável.

Para atender o desafio global de redução das emissões de CO_2, o uso do metanol precisaria ser expandido, mudando paradigmas para uma economia do metanol.

Tabela 46 – Comparação do desempenho das métricas de intensidade em CO_2 das ROTAS A e B

ROTAS	A	A	B	B	B	B	B	A	(a)
Métricas	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Este Trabalho	Pérez et al. (2016)	Matzen et al. (2015)	Roh et al. (2015)	Roh et al. (2015)	IHS (2014)
	NGCC	Hidro	NGCC	Hidro					
Necessidades Térmicas (MW/t metanol)	1,50	1,50	-0,02	-0,02	-				-
Necessidades Elétricas (MW/t metanol)	0,57	0,57	0,38	0,38	0.17				0.15
Emissão direta de CO_2 (tCO_2/t metanol)	0,30	0,30	0,03	0,03	0,09	0,055	0,58	0,06	0,70
Emissão indireta de CO_2 (tCO_2/t metanol)	0,57	0,36	0,14	0,00	0,14	0,16	0,045	2,60	0,07
Emissão de CO_2 (tCO2/t metanol)	0,87	0,66	0,18	0,04	0,23	0,21	0,63	2,66	0,77
Carga de CO_2 (tCO_2/t metanol)	1,67	1,68	1,41	1,40	1,46	1,43	0,38	1,46	0
CO_2 não produzido (tCO_2/t metanol)	-0,10	0,11	0,59	0,73	0,54	0,56	0,14	-1,89	
CO_2 evitado (tCO_2/t metanol)	1,57	1,79	2,00	2,14	2,00	1,99	0,52	-0,44	

(a) Média ponderada das plantas convencionais de síntese de metanol na Europa para comparação, como feito por Pérez et al. (2016)
(b) $CO_2\ (não\ produzido) = CO_2(convencional) - CO_2\ (emitido)$
(c) $CO_2(evitado) = CO_2\ (não\ produzido) - CO_2(carga)$

Capítulo VI – CONCLUSÕES

A avaliação de duas rotas de mitigação de CO_2 com produção de metanol foram apresentadas: a conversão indireta via SYNGAS produzido através da bi-reforma (ROTA A) e a hidrogenação direta (ROTA B). Ambas as rotas possuem etapas inovadoras: a ROTA A opera em um único reator as reações de reforma a vapor e reforma a seco e a ROTA B utiliza uma tecnologia em fase embrionária e numa configuração inédita com dois reatores de hidrogenação em pressões diferentes, tirando proveito da alta contração de volume na hidrogenação de CO_2 a metanol para reduzir a potência de compressão necessária para alimentar o segundo reator. As análises são realizadas no ponto de vista de um investidor, que deve possuir uma fonte gratuita de CO_2 puro, como em usinas de bioetanol, por exemplo.

Na ROTA A, uma configuração otimista foi simulada, pois se utilizou uma conversão de 25% no reator R-102, com purga de apenas 1%. Mesmo assim, a emissão direta de CO_2 foi alta, correspondendo a 0,30 t CO_2/t metanol. Na configuração desenvolvida para produção de metanol pela ROTA B, apenas 1,6% da matéria prima não foi convertida, indicando uma alta eficiência de massa na operação. É importante destacar, que é necessário que o catalisador esteja ativado a 210°C para que a configuração desenvolvida possa ser implementada.

Para uma dada produção de metanol, a utilização de CO_2 (alimentado de uma planta de bioetanol) é 5 vezes maior na ROTA B, devido à incorporação do carbono dos hidrocarbonetos na molécula de metanol na ROTA A. Além disso, as condições do processamento com as emissões associadas ao uso de energia (i.e., as emissões indiretas por necessidade térmica e elétrica) proporcionam uma emissão líquida de CO_2 (t/t metanol) de 0,36 – 0,57 na rota A e apenas 0,00 – 0,14 para ROTA B, dependendo da fonte de energia. A quantidade máxima total de CO_2 evitado com as rotas analisadas foram 1,79 e 2,14 para a ROTA A e B, respectivamente.

A análise econômica mostra que o custo para comprimir 1000 kgmol/h de CO_2 de 1 para 5,5 bar (ROTA A) e de 1 para 20 bar (ROTA B) foi de 55,90$ e 26,26$, respectivamente, por tonelada de CO_2 em 10 anos, que foi considerado como o preço da matéria prima para produção do metanol. A planta de compressão requer um investimento de 12,3 e 22,1 milhões de dólares, para a ROTA A e B, respectivamente. A viabilidade do projeto de produção de metanol via ambas as rotas depende fortemente da integração da planta. A análise econômica indicou que, considerando o preço do CO_2 encontrado (55,90 e 26,26 $/t), a configuração não integrada possui preço máximo para o GN de 1,2 $/MMBtu e para o H_2 de 598,00 $/t para

atingir a rentabilidade requerida (taxa interna de retorno de 15%). Enquanto o preço máximo para a integrada é de 3,7$/MMBtu e 1013$/t. Esses são os valores limites da viabilidade da operação, ou seja, acima desse valor é improvável qualquer configuração ser viável. A maior diferença entre os dois cenários é no CAPEX. No cenário integrado 170 e 80 milhões de dólares são necessários para a construção do complexo, enquanto no cenário não integrado são necessários 240 e 150 milhões, para a ROTA A e B, respectivamente. O OPEX, considerando o mesmo preço para ambas as matérias primas, é basicamente o mesmo. O cenário da produção de metanol via SYNGAS não é otimista. Entretanto, fontes baratas de GN, como nos EUA, beneficiam a alternativa, que passa a ser viável.

Todas as análises realizadas no WAR avaliaram a variação da poluição entre um cenário atual (BAU) e em caso de investimento em uma das plantas. A análise ambiental mostrou que ambos os processos poluem o meio ambiente quando o fornecimento de energia elétrica é feita por termoelétricas, sendo a taxa de geração de PEI nove vezes menor para a ROTA B. Ao usar uma fonte renovável de eletricidade, no caso uma hidrelétrica, ambos os processos diminuem a poluição terrestre. Por outro lado, o impacto GWP para ambos foi negativo, contribuindo para a redução do aquecimento global, mesmo com termoelétrica como fornecedora. A ROTA B também foi mais eficiente nessa categoria. Conclui-se que, segundo o algoritmo WAR, o processo da ROTA B é mais viável ambientalmente. O mesmo resultado é encontrado ao realizar uma análise do balanço de CO_2.

A análise exergética foi realizada com um método baseado na Primeira e na Segunda Leis da Termodinâmica, de modo a quantificar as irreversibilidades dos processos ROTA A e ROTA B. Dois Reservatórios Ambientais de Referência, RAR-1 e RAR-2 foram usados para analisar ROTAS A e B duplamente. Optou-se por adotar também o segundo RAR-2, pois o uso do RAR-1 resultou em eficiências muito altas em equipamentos sem reação química onde as perdas de exergia são notoriamente grandes devido a trocas térmicas irreversíveis, como em trocadores de calor e colunas de destilação. Com respeito ao RAR-2, a ROTA A apresenta eficiência exergética de 2,36% em termos de produtos (metanol, vapor produzido e potência gerada) em relação ao total de exergia que entra no processo (η_1), enquanto a ROTA B apresenta 2,92% de eficiência. Ainda com respeito ao RAR-2, em relação à eficiência η_2 que mede o complemento das ineficiências em relação ao total da entrada, A ROTA A obteve 67,6% e a B obteve 70,0%. Desse modo, a análise exergética indica um melhor desempenho da ROTA B. Além disso, as análises mostraram que grande parte da exergia de entrada é

representada pela água de refrigeração. Esta carga de exergia pode ser melhor aproveitada caso seja utilizada no próprio processo, aumentando a eficiência da planta e podendo, inclusive, aumentar a quantidade de produtos.

Por fim, a Análise de Sustentabilidade utilizou de todos os resultados anteriores, além de utilizar métricas qualitativas que dependem do ponto de vista do avaliador, para calcular o grau de sustentabilidade das alternativas. A análise resultou em uma sustentabilidade 2,1 vezes maior para a ROTA B, que deve ser escolhida para ser investida, frente à ROTA A.

Pode-se concluir, portanto, que a hidrogenação do CO_2 para produção de metanol é uma rota mais sustentável no quesito econômico, ambiental e exergético do que rota via SYNGAS. Além disso, é um processo viável no Brasil, desde que a planta seja integrada e o custo de obtenção de H_2 seja menor que 1013 $/t. Por outro lado, a produção de metanol via SYNGAS obteve um desempenho fraco na análise econômica, embora tenha sido aceitável nas análises ambiental e exergética. O retorno fraco ocorre principalmente pelo alto preço do gás natural, o que reforça a possibilidade do investimento na planta de hidrogenação no Brasil.

Caso o investimento na planta de hidrogenação seja realizado e dependendo da finalidade da produção do metanol, é recomendada a integração para frente com uma planta consumidora, para ter maior taxa de retorno e margem de segurança. A recomendação deve ser seguida, principalmente, se o desejo for utilizar o metanol como matéria prima para produção de outros produtos químicos, como formaldeído, éter metil terc-butílico (MTBE) etc., que é a principal aplicação do metanol no mercado atual.

Como sugestões para futuros trabalhos, têm-se:

- Otimização do fluxograma do processo calculando, por exemplo, a relação ótima entre as cargas e aperfeiçoar a integração energética.
- Estudo do ciclo de vida dos processos.
- Análise de outras configurações de hidrogenação, incluindo a configuração dois reatores em condições brandas de temperatura e pressão e com reciclo.
- Estudar a utilização do GN e do H_2 para produção de energia elétrica e comparar as TIRs obtidas com a produção de metanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASBERG-PETERSEN K., NIELSEN C. S., DYBKJÆR I., PERREGAARD J., **Large Scale Methanol Production from Natural Gas**, 2008. Disponível em http://www.topsoe.com/file/large-scale-methanol-production-natural-gas. Acessado em: 16 abr. 2016.

ABDOLLAHI-DEMNEH, F. et al. Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation. Energy, v. 36, n. 8, p. 5320-5327, 2011.

ACAR, C., & DINCER, I. (2014). Analysis and assessment of a continuous-type hybrid photoelectrochemical system for hydrogen production. Int J Hydrogen Ener, 39(28), 15362-15372. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.07.146

AHOUARI H., SOUALAH A., LE VALANT A., PINARD L., MAGNOUX P., POUILLOUX Y.**. Methanol synthesis from CO2 hydrogenation over copper based catalysts**. Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis 110, 1 (2013) 131-145.

AIR PRODUCTS LIQUID PHASE CONVERSION CO., L.P. Removal of Trace Contaminants from Coal Derived Synthesis Gas. U.S. DOE Contract No. DE-FC22-92PC90543. March 2003.

ALICEWEB. Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior. Available on: http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/. Access date: October 28, 2015.

ALMEIDA, J. S. C. “Produção Offshore de Gás Natural Rico em CO2: Cenário Dutos Subsea com MEG e Processamento Onshore”. Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química (UFRJ). 2016.

ALMELAND, S. K., MELAND K. Å., EDVARDSEN, D. G., **Process Design and Economical Assessment of a Methanol Plant,** Disponível em

http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/diplom/prosjekt09/methanol-project. Acessado em: 09 nov. 2015.

ALVES, F. C., **Planejamento e Avaliação de Projetos: Curso Introdutório**, 2013. Notas de Aula. Mimeografado.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C. Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, 1998, p.30.

ANASTAS, P. ZIMMERMAN, J. Peer Reviewed: Design Through the 12 Principles of Green Engineering. Environmental Science & Technology, v. 37, n. 5, p. 94A-101A, 2003.

ARAÚJO, O. Q. F., DE MEDEIROS, J. L., YOKOYAMA, L., MORGADO, C. R. V (2015). Metrics for sustainability analysis of post-combustion abatement of CO2 emissions: Microalgae mediated routes and CCS (carbon capture and storage), Energy, 92(3), 556–568. http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.03.116.

ARAÚJO, O. Q. F.; DE MEDEIROS, J. L.; ALVES, R. M. B. 2014. **CO2 utilization: a process systems engineering vision**. In: MORGADO, Claudia do Rosário Vaz ; ESTEVES, Victor Paulo Peçanha (Ed.). CO2 sequestration and valorization. InTech. cap.2. ISBN 978-953-51-1225-9.

ARESTA M., **Carbon dioxide as chemical feedstock**. Wiley-VCH: Weinheim, 2010.

ARGAWAL, A. (2015) Developments in China's methanol market and implications for global supply. Argus Media Ltd., London, UK. Available on: http://www.argusmedia.com/Mkting/PetChems/~/media/371D2FC2C53C4F43AFFF1E8C53E8B27E.ashx. Access date: November 6, 2015.

ASPEN TECHNOLOGY, **Aspen Capital Cost Estimator User's Guide** — Icarus Evaluation Engine, 2012b.

ASPEN TECHNOLOGY, **Aspen Icarus Reference Guide –** Icarus Evaluation Engine, 2012a.

BAKHTIARY-DAVIJANY, H. et al. Analysis of External and Internal Mass Transfer at Low Reynolds Numbers in a Multiple-Slit Packed Bed Microstructured Reactor for Synthesis of Methanol from Syngas. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51, n. 42, p. 13574-13579, 2012.

BANSODE, A., URAKAWA, A. (2014) Towards full one-pass conversion of carbon dioxide to methanol and methanol-derived products. J Catal 309:66–70.

BEHRENS M., FELIX, KASATKIN I., KÜHL S., HÄVECKER M., ABILD-PEDERSEN F., ZANDER S., GIRGSDIES F., KURR P., KNIEP B., TOVAR M., FISCHER R. W., NØRSKOV J. K., SCHLÖGL R. (2012) The Active Site of Methanol Synthesis over Cu/ZnO/Al2O3 Industrial Catalysts. Science, 336(6083), 893-897. https://doi.org/10.1126/science.1219831.

BILGEN, S.SARIKAYA, İ. Exergy for environment, ecology and sustainable development. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 51, p. 1115-1131, 2015.

CABEZAS, H., BARE, J. C. E MALLICK, S. K. (1999). **Pollution prevention with chemical process simulators: the generalizad waste reduction (WAR) algorithm-full version.** Computers and Chemical Engineering 23: 623-634.

CENTI, G., PERATHONER, S., **Green Carbon Dioxide: Advances in CO2 Utilization.** 1.ed. New York: John Wiley & Sons, 2014.

COLLODI, G., WHEELER, F. (2010) Hydrogen Production via Steam Reforming with CO2 Capture. Chemical Engineering Transactions, 19, 7-42. https://doi.org/10.3303/CET1019007.

CSLL - Contribuição Social Sobre o Lucro Líquido. Available on: http://www.portaltributario.com.br/tributos/csl.html. Access date: November 6, 2015.

CYBULSKI, A. (1994), **Liquid Phase Methanol Synthesis: Catalysts, Mechanism, Kinetics, Chemical Equilibrium, Vapor-Liquid Equilibrium, and Modeling**, Science Engineering, v. 36, pp 557 - 615.

DE MEDEIROS, J.L. - "Exergy Analysis of Chemical Processes", Lecture Notes, PSE-Worshop, 2011, Angra dos Reis, Brazil.

EFENBERGER, F. X. (2014). Vision: Technical Photsynthesis. in Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's View Today. Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., Wernicke, H. J., Eds. , Chapter 3, pages 39-50.

ELIASSON, B.,KOGELSCHATZ, U.,XUE, B., ZHOU, L. M., **Application of dielectric-barrier discharges to the decomposition and utilisation of greenhouse gases**, 13th International Symposium on Plasma Chemistry, Beijing, Vol. IV, p 1784, 1997.

FIRJAN (2015). Custo do gás para a indústria sobe 21,7% nos últimos quatro anos. Available on: www.firjan.org.br. Access date: November 2, 2015.

FIRJAN. FIRJAN: Custo da energia elétrica para a indústria subirá 27% em 2015. 2015. Available on: www.firjan.org.br. Access date: November 2, 2015.

GAFFNEY, CLINE & ASSOCIATES. (2010) Review and Evaluation of Ten Selected Discoveries and Prospects in the Pre-Salt Play of the Deepwater Santos Basin, Brazil, CG/JW/RLG/C1820.00/GCABA.1914, ANP, September 15th. 2010. Disponível em www.anp.gov.br/?dw=39137. Último acesso: 07 mai. 2016.

GANGADHARAN, P., et al., **Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane**. Chem. Eng. Res. Des. (2012),

GANGADHARAN, P., KANCHI, K.C., LOU, H.H. (2012) Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. Chem Eng Res Des, 90(11), 1956-1968.

GLOBAL CARBON EMISSIONS. Disponível em: http://co2now.org/Current-CO2/CO2-Now/global-carbon-emissions.html. Acessado em: 16 nov. 2014.

GUTIÉRREZ ORTIZ F., SERRERA A., GALERA S., OLLERO P. Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol. Fuel, v. 105, p. 739-751, 2013.
HAGH, B.F., 2004. Comparison of autothermal reforming for hydrocarbon fuels. Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. 2004, 49 (1), 144-147.

HAMELINCK, C., & FAAIJ, A. (2001). Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. Utrecht: Utrecht University, Copernicus Institute, Science Technology Society. http://dx.doi.org/10.1016/s0378-7753(02)00220-3

HARTLEY, M., TAM, I., **Non-Sequestration Utilization Options for Carbon Dioxide (CO2)**, Nexant´s ChemSystems PERP09/10S10, (2012).

HONG, S. H., 2013, **Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide.** Organic Chem Curr Res 2:e119. doi: 10.4172/2161-0401.1000e119.

HUANG, C.H., TAN, C.S., **A Review: CO2 Utilization**, Aerosol Air Qual. Res., 14, 480-499 (2014).

IEA. Natural Gas Spot and Futures Prices (NYMEX). Disponível em: http://www.eia.gov/dnav/ng/ng_pri_fut_s1_m.htm. Último acesso: 16 nov. 2015.

IEAGHG. (2011) Potential for Biomass and Carbon Dioxide Capture and Storage, 2011/06, July, 2011.

IHS Chemical. Chemical plant database. Specifically compiled for the needs of the Joint Research Center (JRC); 2014.

INTRATEC. (2013). Propylene via Metathesis. ISBN 978-1-483-94301-5. Disponível em: http://www.intratec.us/free-tools/report-samples. Último acesso: 06 nov. 2015

INTRATEC. (2015) Useful Indexes for the Chemical Industry. Disponível em: http://www.intratec.us/free-tools/other-relevant-indexes. Último acesso: 06 nov. 2015.

IPCC (2011) IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, K. Seyboth, P. Matschoss, S. Kadner, T. Zwickel, P. Eickemeier, G. Hansen, S. Schlömer, C. von Stechow (eds). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1075 pp.

JACOB A. MOULIJN, M. M., AND ANNELIES VAN DIEPEN (2001). **Chemical Process Technology**, John Wiley & Sons, Ltd.

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

KUMAR, N.; SHOJAEE, M.; SPIVEY, J. Catalytic bi-reforming of methane: from greenhouse gases to syngas. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 9, p. 8-15, 2015.

LACHOWSKA, M., SKRZYPEK, J., 2004. Methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Mn-promoted copper/zinc/zirconia catalysts. React. Kinet. Catal. Lett. 83, 269–273.

LANGE J. P., 2001, **Methanol synthesis: a short review of technology improvements**, Catalysis Today, 64 (1-2), 3-8.

LEBLANC, J. R., SCHNEIDER III, R. V., AND STRAIT, R. B. 1994, **Methanol Production and Use**, Marcel Dekker, Inc., New York.

LECOMTE, F. et al. CO_2 capture: technologies to reduce greenhouse gas emissions. Traducao. Paris: Editions Technip, 2010.

LIMA, B. C. S., ARAÚJO, O. Q. F., DE MEDEIROS, J. L., MORGADO, C. R. V. (2015) Viability of Technologies for CO2 Capture and Reuse in a FPSO: Technical, Economic and Environmental Analysis. In: Krist Gernaey; Jakob Huusom; Rafiqul Gani. (Org.). Computer Aided Chemical Engineering. Elsevier, v. 37, p. 1385-1390. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63577-8.50076-0.

LIU, B. (2008) **Catalytic Generation of Hydrogen and Chemicals from Biomass Derived Polyols**. Dissertação de Doutorado. University of Pittsburgh.

LU, Y., ZHAO, L., & GUO, L. (2011). Technical and economic evaluation of solar hydrogen production by supercritical water gasification of biomass in China. Int J Hydrogen Ener, 36(22), 14349-14359. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.07.138

MACHADO, C. F. R. ; DE MEDEIROS, J. L. ; ARAÚJO, O. Q. F. ; ALVES, R. M. B., **A comparative analysis of methanol production routes: synthesis gas versus CO2 hydrogenation**. Em: 2014 International Conference on Industrial Engineering and Operations Management, v. 1, p. 2981-2990, 2014.

MANSILLA, C., LOUYRETTE, J., ALBOU, S., BOURASSEAU, C., & DAUTREMONT, S. (2013). Economic competitiveness of off-peak hydrogen production today – A European comparison. Energy, 55, 996-1001. http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.022

MATSUSHITA, T., HAGANUMA, T., FUJITA, D. (2013). Process for producing methanol. US 2013/0237618 A1. Assignee: Mitsui Chemicals, Inc., Tokyo (JP).

MATZEN, M., ALHAJJI, M. AND DEMIREL, Y. (2015). Chemical storage of wind energy by renewable methanol production: Feasibility analysis using a multi-criteria decision matrix. Energy, 93, pp.343-353.

MAZZETTI, M.J., NEKSÅ, P., WALNUM, H.T., HEMMINGSEN, A.K.T. Energy-Efficient Technologies for Reduction of Offshore CO_2 Emmissions. Oil and Gas Facilities, February 2014, 89-96. Access date: February, 2016.

METHANOL INSTITUTE. 2015 Methanol Industry IN FOCUS. 2015. Disponível em http://www.methanol.org/getattachment/23d14ecd-686d-4043-b640-7a5c36d1e064/2015-Methanol-Milestones.pdf.aspx. Acesso em: 07 mai. 2016

METHANOL MARKET SERVICES ASIA, 2014, Disponível em: http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/methanol.html. Acessado em 01 mai. 2016.

MIKKELSEN, M., JØRGENSEN, M., KREBS, F.C., 2010. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide. Energy Environ. Sci. 3, 43–81.

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J. L.; ALVES, R. M. B.; COUTINHO, P. L. A., **Dioxido de Carbono Como Matéria Prima para a Indústria Química: Produção de Metanol Verde**. Rev. Virtual Quim., vol 6, n.1, p.44-59. 2013.

MOULIJN, J., MAKKEE, M., VAN DIEPEN, A., **Chemical Process Technology**, John Wiley & Sons Ltd, England, 2001.

NETO, E. P. DE L.; **Perspectivas de Reestruturação das Indústrias da Química e da Energia: a via Metanol.** 2014. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2009.

OFFERMANNS, H., PLASS, L., BERTAU, M. (2014). From Raw Materials to Methanol, Chemicals and Fuels, in Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's View Today. Bertau, M., Offermanns, H., Plass, L., Schmidt, F., Wernicke, H. J., Eds., Chapter 1, pages 1-22.

OLAH G.A., inventor; University of Southern California, cessionário. **Conversion of Carbon Dioxide to Methanol Using Bi-Reforming of Methane or Natural Gas**. United States patent US US20120115965 A1. 2012 Mai 10.

OLAH, G. et al. Single Step Bi-reforming and Oxidative Bi-reforming of Methane (Natural Gas) with Steam and Carbon Dioxide to Metgas (CO-2H 2) for Methanol Synthesis: Self-Sufficient Effective and Exclusive Oxygenation of Methane to Methanol with Oxygen. J. Am. Chem. Soc., v. 137, n. 27, p. 8720-8729, 2015.

OLAH, G.; Molnár, A. Hydrocarbon chemistry. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2003.

OLAH, G.A. et al. **Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO–2H2) for methanol and hydrocarbon synthesis**. J. Am. Chem. Soc., v. 135, n. 2, p. 648–650, jan. 2013.

OLAH, G.A., Goeppert, A. and Prakash, G.K.: **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**, Wiley-VCH, Darmstad, 2006.

OZBILEN, A.; DINCER, I.; ROSEN, M. Exergetic life cycle assessment of a hydrogen production process. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, n. 7, p. 5665-5675, 2012.

PATEL, D.; KELLICI, S.; SAHA, B. Green Process Engineering as the Key to Future Processes. Processes, v. 2, n. 1, p. 311-332, 2014.

PENNER S. Steps toward the hydrogen economy. Energy (2006) 31:33-43.

PÉREZ-FORTES, M., SCHÖNEBERGER, J.C., BOULAMANTI, A., TZIMAS, E. (2016) Methanol synthesis using captured CO_2 as raw material: Techno-economic and environmental assessment. Appl Energ, 161, 718–732.
PETROBRAS. O desafio do novo. **Revista Petrobras**, n.147, 2009.

QURESHI, B., ZUBAIR, S. **Exergetic efficiency of NF, RO and EDR desalination plants**. Desalination, v. 378, p. 92-99, 2016.

RAY, S. et al. Design and analysis of a simulated methanol production plant. 2015 International Conference on Industrial Engineering and Operations Management (IEOM), 2015.

RENÓ, M. L. G. (2011), **Avaliação do Balanço Energético e dos Impactos Ambientais do Processo de Produção do Metanol a partir do Bagaço de Cana-de-Açúcar**, Utilizando a ACV, Itajubá, 176p. Tese de Doutorado (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

ROH, K., NGUYEN, T., SURIYAPRAPHADILOK, U., LEE, J., & GANI, R. (2015). Development of sustainable CO2 conversion processes for the methanol production. 12Th International Symposium On Process Systems Engineering And 25Th European Symposium On Computer Aided Process Engineering, 1145-1150. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63577-8.50036-x

ROH, K., NGUYEN, T., SURIYAPRAPHADILOK, U., LEE, J., & GANI, R. Development of sustainable CO2 conversion processes for the methanol production. 12Th International Symposium On Process Systems Engineering And 25Th European Symposium On Computer Aided Process Engineering, 2015. 1145-1150. http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-444-63577-8.50036-x.

ROSEN, M.; DINCER, I.; KANOGLU, M. Role of exergy in increasing efficiency and sustainability and reducing environmental impact. Energy Policy, v. 36, n. 1, p. 128-137, 2008.

SANTOS, B. A. V., LOUREIRO, J. M., RIBEIRO, A. M., RODRIGUES, A. E. E CUNHA, A. F. Methanol production by bi-reforming. Can. J. Chem. Eng., v. 93, n. 3, p. 510-526, 2015.

SARKAR, S., & KUMAR, A. (2010). Biohydrogen production from forest and agricultural residues for upgrading of bitumen from oil sands. Energy, 35(2), 582-591. http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2009.10.029.

SATTERFIELD, C. N. (1991). Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, Krieger Publishing Company, Malabar, FL.

SCHÜTH, F. (2014) Hydrogen: Economics and its Role in Biorefining, in *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Chapter 1, pages 1-21, Ed. Rinaldi, RR. The Royal Society of Chemistry, http://dx.doi.org/10.1039/9781782620099-00001.

SILVA, P. P. R. D. "Análise Exergética de Processos de Separação para Captura de CO_2 de Gás Exausto". Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química (UFRJ). 2014.

STRAIT R. NAGVEKAR M. **Carbon dioxide capture and storage in the nitrogen and syngas industries.** 2010, KBR technology Internal Newspaper, 303. Disponível em http://www.kbr.com/Newsroom/Publications/Articles/Carbon-Dioxide-Capture-and-Storage-in-the-Nitrogen-Syngas-Industries.pdf. Acessado em 11 de novembro, 2014.

TEIXEIRA, A. M. "Análise Exergética de Processos de Recuperação de monoetileno glicol (MEG) em Plataformas Offshore". Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química (UFRJ). 2014.

TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A. (2009) Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Prentice Hall, Third Edition.

VANDEN B. K. M. AND FROMENT G. F., **A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al2O3 Catalyst**, JOURNAL OF CATALYST 161, 1-10, Article NO. 0156, 1996.

VASCONCELOS, Y. (2010). **Gás Valorizado**. Pesquisa FAPESP, 176. Disponível em: http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/06/078-079-176.pdf . Acesso em: 10 nov. 2014.

WALLACE, B., ADEN, A., SPATH, P., RINGER, M., EGGEMAN, T., & JECHURA, J. (2005). Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier. Washington, D.C: United States. Dept. of Energy.

WANG, W.; WANG, S.; MA, X.; GONG, J. **Recent Advances in Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide**. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 3703-3727

YILMAZ, C., KANOGLU, M., & ABUSOGLU, A. (2015). Exergetic cost evaluation of hydrogen production powered by combined flash-binary geothermal power plant. Int J Hydrogen Ener, 40(40), 14021-14030. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.031

YOUNG, D. M. E CABEZAS, H. (1999). **Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm**. Computers and Chemical Engineering 23: 1477-1491.

ZHANG, X., LEE, C. S.-M., MINGOS, D.M.P., HAYWARD, D. O., **Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating. Catalysis Letters**, 88(3–4), 129-139, (2003).

ZYLBERSZTAJN, D. E COELHO, S. T.; **Potencial de Geração de Energia Elétrica nas Usinas de Açúcar e Álcool Brasileiro, Através de gaseificação da Cana e Emprego de Turbina a Gás**; Revista Brasileira de Energia, vol.2,n°2,1992

APÊNDICE A

A Tabela A1 mostra o balanço de massa para a maioria das correntes da ROTA A. A Tabela A2 mostra os mesmos resultados para a ROTA B.

Tabela A1 – Balanço de massa das correntes da ROTA A

Nome	T(°C)	P(bar)	Vazão mol/s	Fração Molar										
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	N_2	CO	H_2	H_2O	CH_3OH	O_2	Ar
3	40,0	5,5	273,6	0,600	0,120	0,060	0,200	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	950,0	5	921,6	0,053	0,000	0,000	0,004	0,006	0,305	0,621	0,011	0,000	0,000	0,000
6	410,9	4,5	921,6	0,053	0,000	0,000	0,004	0,006	0,305	0,621	0,011	0,000	0,000	0,000
9	30,0	1,013	188,3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
11	151,8	5	188,3	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
12	25,0	1,013	922,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,765	0,000	0,000	0,020	0,000	0,205	0,009
13	186,3	3,1	922,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,765	0,000	0,000	0,020	0,000	0,205	0,009
14	950,0	2,6	922,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,765	0,000	0,000	0,020	0,000	0,205	0,009
17	157,2	1,1	995,7	0,000	0,000	0,000	0,081	0,711	0,000	0,000	0,162	0,000	0,038	0,008
18	97,0	3,5	921,6	0,053	0,000	0,000	0,004	0,006	0,305	0,621	0,011	0,000	0,000	0,000
20	180,0	70,5	914,7	0,054	0,000	0,000	0,004	0,006	0,307	0,626	0,003	0,000	0,000	0,000
21	244,5	70,5	9203,0	0,507	0,000	0,000	0,016	0,059	0,117	0,291	0,000	0,010	0,000	0,000
22	260,0	70,5	8654,1	0,539	0,000	0,000	0,017	0,063	0,093	0,246	0,001	0,042	0,000	0,000
24	40,0	69,5	8654,1	0,539	0,000	0,000	0,017	0,063	0,093	0,246	0,001	0,042	0,000	0,000
26	40,0	69,5	83,7	0,557	0,000	0,000	0,017	0,065	0,096	0,254	0,000	0,011	0,000	0,000
27	-74,9	4	83,7	0,557	0,000	0,000	0,017	0,065	0,096	0,254	0,000	0,011	0,000	0,000
28	-64,2	4	86,6	0,563	0,000	0,000	0,018	0,063	0,098	0,254	0,000	0,004	0,000	0,000
29	40,0	69,5	8288,4	0,557	0,000	0,000	0,017	0,065	0,096	0,254	0,000	0,011	0,000	0,000

Nome	T(°C)	P(bar)	Vazão mol/s	Fração Molar										
				CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CO_2	N_2	CO	H_2	H_2O	CH_3OH	O_2	Ar
30	42,2	71	8288,4	0,557	0,000	0,000	0,017	0,065	0,096	0,254	0,000	0,011	0,000	0,000
31	250,0	70,5	8288,4	0,557	0,000	0,000	0,017	0,065	0,096	0,254	0,000	0,011	0,000	0,000
32	115,0	7,4	486,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
33	166,0	6,9	486,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
37	39,0	4	279,1	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,982	0,000	0,000
38	40,0	3,95	0,3	0,579	0,000	0,000	0,084	0,000	0,139	0,103	0,000	0,094	0,000	0,000
39	104,3	4	278,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,983	0,000	0,000
40	101,5	3,7	274,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,997	0,000	0,000
41	40,0	3,2	274,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,997	0,000	0,000
45	40,3	3	6,9	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
46	40,0	5,5	63,4	0,750	0,150	0,075	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
A.R.eT201	30,0	3,45	1,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.eT202	30,0	3,45	15209,8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.s E-109	45,0	2,95	15603,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.s Ks	45,0	2,95	8780,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.s total	45,0	2,95	41391,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.sE201	45,0	2,95	1797,6	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.sT201	45,0	2,95	1,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
A.R.sT202	164,4	6,9	455,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Ve total	164,4	6,9	513,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
VeT201	164,4	6,9	58,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
Vs total	161,4	6,4	513,7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
VsT201	161,4	6,4	58,2	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
VsT202	161,4	6,4	455,5	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000

Tabela A2 – Balanço de massa das correntes da ROTA B

Nome	T (°C)	P(bar)	Vazão (mol/s)	Fração Molar				
				CH3OH	H_2	CO_2	H_2O	CO
1	25,0	30,0	833,3	0,000	1,000	0,000	0,000	0,000
2	40,0	20,0	277,8	0,000	0,000	1,000	0,000	0,000
3	26,1	20,0	1111,1	0,000	0,750	0,250	0,000	0,000
4	157,4	58,5	1111,1	0,000	0,750	0,250	0,000	0,000
5	197,4	58,0	1111,1	0,000	0,750	0,250	0,000	0,000
6	210,0	58,0	942,0	0,090	0,609	0,198	0,097	0,007
7	115,0	7,9	105,4	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
8	157,4	7,4	105,4	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
9	164,4	6,9	105,4	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
10	167,4	57,5	942,0	0,090	0,609	0,198	0,097	0,007
11	157,3	57,0	942,0	0,090	0,609	0,198	0,097	0,007
12	40,0	56,5	942,0	0,090	0,609	0,198	0,097	0,007
13	40,0	56,5	770,2	0,006	0,744	0,241	0,001	0,008
17	37,7	3,0	20,3	0,065	0,700	0,216	0,014	0,004
18	175,5	163,1	770,2	0,006	0,744	0,241	0,001	0,008
19	200,0	162,6	770,2	0,006	0,744	0,241	0,001	0,008
20	164,4	6,9	520,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
21	210,0	162,6	17,4	0,234	0,572	0,086	0,105	0,003
22	40,0	162,1	17,4	0,234	0,572	0,086	0,105	0,003
24	40,0	161,1	12,8	0,004	0,865	0,127	0,000	0,004
26	210,0	162,6	376,0	0,502	0,011	0,006	0,482	0,000
27	197,6	162,1	376,0	0,502	0,011	0,006	0,482	0,000
28	115,0	7,9	520,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
29	167,2	7,4	520,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
30	150,6	161,6	376,0	0,502	0,011	0,006	0,482	0,000
31	40,0	161,1	376,0	0,502	0,011	0,006	0,482	0,000
40	38,2	3,0	544,8	0,499	0,000	0,001	0,501	0,000
41	38,3	4,0	544,8	0,499	0,000	0,001	0,501	0,000
42	40,0	3,9	0,4	0,096	0,151	0,751	0,000	0,002
43	114,2	4,0	544,4	0,499	0,000	0,000	0,501	0,000
44	88,7	1,8	544,4	0,499	0,000	0,000	0,501	0,000
45	75,1	1,5	272,3	0,997	0,000	0,000	0,003	0,000
46	40,0	1,0	272,3	0,997	0,000	0,000	0,003	0,000
47	120,4	2,0	272,1	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
AReE105	30,0	3,5	266,1	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
AReE106	30,0	3,5	3676,8	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
AReE201	30,0	3,5	997,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
AReT201	30,0	3,5	10,3	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
AReT202	30,0	3,5	17375,2	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000

Nome	T (°C)	P(bar)	Vazão (mol/s)	Fração Molar				
				CH3OH	H_2	CO_2	H_2O	CO
ARetotal	30,0	3,5	31302,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsE102	30,0	3,5	8976,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsE102	45,0	3,0	8976,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsE105	45,0	3,0	266,1	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsE106	45,0	3,0	3676,8	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsE201	45,0	3,0	997,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsT201	45,0	3,0	10,3	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARsT202	45,0	3,0	17375,2	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
ARstotal	45,0	3,0	31302,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
VeT201	164,4	6,9	111,1	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
VeT202	164,4	6,9	502,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
Vetotal	164,4	6,9	613,7	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
VsT201	161,4	6,4	111,1	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
VsT202	161,4	6,4	502,6	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000
Vstotal	161,4	6,4	613,7	0,000	0,000	0,000	1,000	0,000

A Tabela A3 e a Tabela A4 mostram o resultado da exergia de cada corrente para a ROTA A e a ROTA B, respectivamente, para o RAR 1.

Tabela A3 – Tabela de exergia das correntes para RAR 1 da ROTA A

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
3	-1,40E+05	1,78E+02	-1,93E+05	2,74E-01	-2,80E+05	2,27E+05	1,45E+04
4	-7,90E+04	2,63E+02	-1,57E+05	2,74E-01	-2,80E+05	2,37E+05	2,14E+04
5	-1,21E+04	1,77E+02	-6,48E+04	9,22E-01	-3,37E+05	2,77E+05	4,86E+04
6	-3,01E+04	1,58E+02	-7,73E+04	9,22E-01	-3,37E+05	2,66E+05	4,35E+04
9	-2,86E+05	5,50E+01	-3,02E+05	1,88E-01	-5,71E+04	1,95E+02	3,09E+03
11	-2,39E+05	1,69E+02	-2,89E+05	1,88E-01	-5,71E+04	2,61E+03	9,51E+03
12	-4,71E+03	1,54E+02	-5,07E+04	9,23E-01	-4,67E+04	-2,57E+01	4,24E+04
13	-2,14E+02	1,57E+02	-4,69E+04	9,23E-01	-4,67E+04	3,42E+03	4,31E+04
14	2,44E+04	1,89E+02	-3,20E+04	9,23E-01	-4,67E+04	1,72E+04	5,21E+04
15	-3,79E+04	2,04E+02	-9,86E+04	9,96E-01	-1,20E+05	2,22E+04	6,05E+04

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
16	-6,08E+04	1,81E+02	-1,15E+05	9,96E-01	-1,20E+05	6,13E+03	5,38E+04
17	-6,71E+04	1,72E+02	-1,18E+05	9,96E-01	-1,20E+05	2,50E+03	5,11E+04
18	-3,97E+04	1,42E+02	-8,19E+04	9,22E-01	-3,37E+05	2,62E+05	3,89E+04
20	-3,57E+04	1,22E+02	-7,21E+04	9,15E-01	-3,35E+05	2,69E+05	3,33E+04
21	-5,16E+04	1,54E+02	-9,76E+04	9,20E+00	-5,96E+06	5,07E+06	4,24E+05
22	-5,74E+04	1,58E+02	-1,05E+05	8,65E+00	-5,96E+06	5,06E+06	4,08E+05
24	-6,72E+04	1,33E+02	-1,07E+05	8,65E+00	-5,96E+06	5,04E+06	3,43E+05
26	-6,15E+04	1,38E+02	-1,02E+05	8,37E-02	-5,69E+04	4,83E+04	3,44E+03
27	-6,51E+04	1,45E+02	-1,08E+05	8,37E-02	-5,69E+04	4,78E+04	3,62E+03
28	-6,41E+04	1,49E+02	-1,08E+05	8,66E-02	-5,88E+04	4,95E+04	3,84E+03
29	-6,15E+04	1,38E+02	-1,02E+05	8,29E+00	-5,63E+06	4,78E+06	3,40E+05
30	-6,14E+04	1,38E+02	-1,02E+05	8,29E+00	-5,63E+06	4,78E+06	3,40E+05
31	-5,33E+04	1,57E+02	-1,00E+05	8,29E+00	-5,63E+06	4,80E+06	3,89E+05
32	-2,78E+05	6,53E+01	-2,98E+05	4,86E-01	-1,47E+05	2,78E+03	9,46E+03
33	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	4,86E-01	-1,47E+05	7,33E+03	2,47E+04
37	-2,38E+05	9,19E+00	-2,41E+05	2,79E-01	-2,76E+05	2,09E+05	7,64E+02
38	-1,11E+05	1,69E+02	-1,61E+05	3,27E-04	-2,58E+02	2,06E+02	1,65E+01
39	-2,31E+05	5,17E+01	-2,46E+05	2,79E-01	-2,76E+05	2,07E+05	4,30E+03
39	-2,31E+05	5,17E+01	-2,46E+05	2,79E-01	-2,76E+05	2,07E+05	4,30E+03
40	-2,30E+05	5,00E+01	-2,45E+05	2,75E-01	-2,74E+05	2,07E+05	4,10E+03
41	-2,38E+05	1,14E+01	-2,41E+05	2,75E-01	-2,74E+05	2,08E+05	9,30E+02
42	-2,38E+05	1,73E+02	-2,90E+05	4,02E-03	-1,22E+03	5,46E+01	2,08E+02
43	-2,78E+05	6,53E+01	-2,98E+05	1,55E-01	-4,71E+04	8,89E+02	3,02E+03
44	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	1,55E-01	-4,71E+04	2,34E+03	7,88E+03
45	-2,85E+05	5,76E+01	-3,02E+05	6,87E-03	-2,08E+03	7,37E+00	1,18E+02
46	-7,62E+04	1,77E+02	-1,29E+05	6,34E-02	-7,37E+04	6,55E+04	3,34E+03
AReE109	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,56E+01	-4,73E+06	1,85E+05	1,07E+05
AReKs	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	8,78E+00	-2,66E+06	1,04E+05	6,04E+04
ARetotal	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	4,14E+01	-1,26E+07	4,91E+05	2,85E+05
AReE201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,80E+00	-5,45E+05	2,13E+04	1,24E+04
AReT201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,22E-03	-3,70E+02	1,45E+01	8,38E+00
AReT202	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,52E+01	-4,61E+06	1,81E+05	1,05E+05
ARsE-109	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,56E+01	-4,73E+06	1,50E+05	1,61E+05
ARsK’s	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	8,78E+00	-2,66E+06	8,42E+04	9,04E+04
ARstotal	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	4,14E+01	-1,26E+07	3,97E+05	4,26E+05
ARsE201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,80E+00	-5,45E+05	1,72E+04	1,85E+04

ARsT201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,22E-03	-3,70E+02	1,17E+01	1,26E+01
ARsT202	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	4,56E-01	-1,38E+05	6,86E+03	2,31E+04
P1						2,25E+00	0,00E+00
P2						2,71E+03	0,00E+00
P3						2,71E+03	0,00E+00
P4						2,71E+03	0,00E+00
P5						3,82E+03	0,00E+00
P6						5,91E+02	0,00E+00
P7						3,06E+02	0,00E+00
P8						4,15E+03	0,00E+00
Vetotal	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,14E-01	-1,56E+05	7,74E+03	2,61E+04
VeT201	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,82E-02	-1,76E+04	8,76E+02	2,95E+03
VeT202	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,52E+01	-4,61E+06	1,46E+05	1,57E+05
Vstotal	-2,75E+05	8,36E+01	-3,00E+05	5,14E-01	-1,56E+05	1,53E+03	1,28E+04
VsT201	-2,75E+05	8,36E+01	-3,00E+05	5,82E-02	-1,76E+04	1,73E+02	1,45E+03
VsT202	-2,75E+05	8,36E+01	-3,00E+05	4,56E-01	-1,38E+05	1,36E+03	1,13E+04

Tabela A4 – Tabela de exergia das correntes para RAR 1 da ROTA B

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
1	1,37E+01	9,48E+01	-2,82E+04	8,33E-01	-2,33E+05	2,10E+05	2,35E+04
2	-3,94E+05	1,48E+02	-4,38E+05	2,78E-01	-1,29E+05	7,38E+03	1,22E+04
3	-9,85E+04	1,15E+02	-1,33E+05	1,11E+00	-3,62E+05	2,15E+05	3,81E+04
4	-9,44E+04	1,18E+02	-1,29E+05	1,11E+00	-3,62E+05	2,18E+05	3,90E+04
5	-9,30E+04	1,21E+02	-1,29E+05	1,11E+00	-3,62E+05	2,19E+05	4,00E+04
6	-1,14E+05	1,30E+02	-1,53E+05	9,42E-01	-3,62E+05	2,18E+05	3,66E+04
7	-2,78E+05	6,48E+01	-2,97E+05	1,05E-01	-3,20E+04	6,19E+02	2,04E+03
8	-2,75E+05	8,29E+01	-3,00E+05	1,05E-01	-3,20E+04	3,94E+02	2,60E+03
9	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	1,05E-01	-3,20E+04	1,59E+03	5,35E+03
10	-1,16E+05	1,27E+02	-1,54E+05	9,42E-01	-3,62E+05	2,17E+05	3,56E+04
11	-1,16E+05	1,26E+02	-1,54E+05	9,42E-01	-3,62E+05	2,17E+05	3,54E+04
12	-1,27E+05	8,92E+01	-1,54E+05	9,42E-01	-3,62E+05	2,17E+05	2,50E+04
13	-9,71E+04	1,08E+02	-1,29E+05	7,70E-01	-2,54E+05	1,54E+05	2,48E+04
17	-1,02E+05	1,35E+02	-1,42E+05	2,03E-02	-7,48E+03	4,60E+03	8,17E+02
18	-9,27E+04	1,11E+02	-1,26E+05	7,70E-01	-2,54E+05	1,57E+05	2,54E+04
19	-9,19E+04	1,12E+02	-1,25E+05	7,70E-01	-2,54E+05	1,57E+05	2,58E+04
20	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,21E-01	-1,58E+05	7,84E+03	2,64E+04
21	-1,02E+05	1,17E+02	-1,37E+05	1,74E-02	-8,13E+03	5,75E+03	6,07E+02
22	-1,19E+05	5,73E+01	-1,36E+05	1,74E-02	-8,13E+03	5,76E+03	2,97E+02

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
24	-5,10E+04	9,16E+01	-7,83E+04	1,28E-02	-3,94E+03	2,93E+03	3,51E+02
26	-2,40E+05	8,20E+01	-2,64E+05	3,76E-01	-2,46E+05	1,46E+05	9,19E+03
27	-2,41E+05	7,67E+01	-2,64E+05	3,76E-01	-2,46E+05	1,46E+05	8,60E+03
28	-2,78E+05	6,48E+01	-2,97E+05	5,21E-01	-1,58E+05	3,06E+03	1,01E+04
29	-2,74E+05	8,66E+01	-3,00E+05	5,21E-01	-1,58E+05	1,77E+03	1,34E+04
30	-2,47E+05	5,64E+01	-2,64E+05	3,76E-01	-2,46E+05	1,47E+05	6,33E+03
31	-2,58E+05	-4,47E+00	-2,57E+05	3,76E-01	-2,46E+05	1,49E+05	-5,01E+02
40	-2,61E+05	2,55E+01	-2,69E+05	5,45E-01	-3,55E+05	2,08E+05	4,15E+03
41	-2,61E+05	2,32E+01	-2,68E+05	5,45E-01	-3,55E+05	2,09E+05	3,77E+03
42	-3,15E+05	1,58E+02	-3,62E+05	4,15E-04	-2,02E+02	5,23E+01	1,95E+01
43	-2,53E+05	6,88E+01	-2,74E+05	5,44E-01	-3,54E+05	2,05E+05	1,12E+04
44	-2,53E+05	6,90E+01	-2,74E+05	5,44E-01	-3,54E+05	2,05E+05	1,12E+04
45	-2,34E+05	4,13E+01	-2,46E+05	2,72E-01	-2,72E+05	2,05E+05	3,35E+03
46	-2,38E+05	2,05E+01	-2,44E+05	2,72E-01	-2,72E+05	2,06E+05	1,66E+03
47	-2,78E+05	7,82E+01	-3,01E+05	2,72E-01	-8,25E+04	6,23E+02	6,34E+03
AreE102	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	8,98E+00	-2,72E+06	1,07E+05	6,17E+04
AReE105	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	2,66E-01	-8,07E+04	3,16E+03	1,83E+03
AReE106	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	3,68E+00	-1,12E+06	4,37E+04	2,53E+04
AReE201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	9,98E-01	-3,03E+05	1,18E+04	6,86E+03
AReT201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,03E-02	-3,13E+03	1,23E+02	7,10E+01
AReT202	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,74E+01	-5,27E+06	2,06E+05	1,19E+05
ARetotal	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	3,13E+01	-9,49E+06	3,72E+05	2,15E+05
ARsE102	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	8,98E+00	-2,72E+06	8,61E+04	9,25E+04
ARsE105	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	2,66E-01	-8,07E+04	2,55E+03	2,74E+03
ARsE106	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	3,68E+00	-1,12E+06	3,53E+04	3,79E+04
ARsE201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	9,98E-01	-3,03E+05	9,56E+03	1,03E+04
ARsT201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,03E-02	-3,13E+03	9,90E+01	1,06E+02
ARsT202	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,74E+01	-5,27E+06	1,67E+05	1,79E+05
ARstotal	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	3,13E+01	-9,49E+06	3,00E+05	3,22E+05
P1						4,60E+03	0,00E+00
P2						3,35E+03	0,00E+00
P3						2,15E+00	0,00E+00
P4						5,96E+01	0,00E+00
VeT201	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	1,11E-01	-3,37E+04	1,67E+03	5,64E+03
VeT202	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,03E-01	-1,52E+05	7,57E+03	2,55E+04
Vetotal	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	6,14E-01	-1,86E+05	9,24E+03	3,11E+04
VsT201	-2,74E+05	8,56E+01	-3,00E+05	1,11E-01	-3,37E+04	3,61E+02	2,83E+03
VsT202	-2,74E+05	8,56E+01	-3,00E+05	5,03E-01	-1,52E+05	1,63E+03	1,28E+04
Vstotal	-2,74E+05	8,56E+01	-3,00E+05	6,14E-01	-1,86E+05	2,00E+03	1,57E+04

A Tabela A5 e a Tabela A6 mostram o resultado da exergia de cada corrente para a ROTA A e a ROTA B, respectivamente, para o RAR 2. Para encolher a primeira coluna, a seguinte simbologia foi utilizada: AR – Água de refrigeração (A.R.); V – vapor; e – entrada; s – saída; K's – compressores.

Tabela A.5 – Tabela de exergia das correntes para RAR 2 da ROTA A

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
3	-1,40E+05	1,78E+02	-1,93E+05	2,74E-01	-1,10E+05	5,72E+04	1,45E+04
4	-7,90E+04	2,63E+02	-1,57E+05	2,74E-01	-1,10E+05	6,69E+04	2,14E+04
5	-1,21E+04	1,77E+02	-6,48E+04	9,22E-01	-1,07E+05	4,78E+04	4,86E+04
6	-3,01E+04	1,58E+02	-7,73E+04	9,22E-01	-1,07E+05	3,62E+04	4,35E+04
9	-2,85E+05	3,29E+01	-2,94E+05	1,88E-01	-5,69E+04	1,47E+03	1,85E+03
11	-2,37E+05	1,73E+02	-2,89E+05	1,88E-01	-5,69E+04	2,50E+03	9,73E+03
12	-4,71E+03	1,54E+02	-5,07E+04	9,23E-01	-4,68E+04	9,61E+00	4,24E+04
13	-2,14E+02	1,57E+02	-4,69E+04	9,23E-01	-4,68E+04	3,45E+03	4,31E+04
14	2,44E+04	1,89E+02	-3,20E+04	9,23E-01	-4,68E+04	1,72E+04	5,21E+04
15	-3,79E+04	2,04E+02	-9,86E+04	9,96E-01	-1,20E+05	2,20E+04	6,05E+04
16	-6,08E+04	1,81E+02	-1,15E+05	9,96E-01	-1,20E+05	6,01E+03	5,38E+04
17	-6,71E+04	1,72E+02	-1,18E+05	9,96E-01	-1,20E+05	2,37E+03	5,11E+04
18	-3,98E+04	1,42E+02	-8,19E+04	9,22E-01	-1,07E+05	3,19E+04	3,89E+04
20	-3,57E+04	1,22E+02	-7,21E+04	9,15E-01	-1,05E+05	3,94E+04	3,33E+04
21	-5,16E+04	1,54E+02	-9,76E+04	9,20E+00	-1,27E+06	3,73E+05	4,24E+05
22	-5,74E+04	1,58E+02	-1,05E+05	8,65E+00	-1,25E+06	3,45E+05	4,08E+05
24	-6,72E+04	1,33E+02	-1,07E+05	8,65E+00	-1,25E+06	3,26E+05	3,43E+05
26	-6,15E+04	1,38E+02	-1,02E+05	8,37E-02	-1,18E+04	3,20E+03	3,44E+03
27	-6,51E+04	1,45E+02	-1,08E+05	8,37E-02	-1,18E+04	2,71E+03	3,62E+03
28	-6,41E+04	1,49E+02	-1,08E+05	8,66E-02	-1,22E+04	2,79E+03	3,84E+03
29	-6,15E+04	1,38E+02	-1,02E+05	8,29E+00	-1,17E+06	3,16E+05	3,40E+05
30	-6,14E+04	1,38E+02	-1,02E+05	8,29E+00	-1,17E+06	3,17E+05	3,40E+05
31	-5,33E+04	1,57E+02	-1,00E+05	8,29E+00	-1,17E+06	3,35E+05	3,89E+05
32	-2,78E+05	6,53E+01	-2,98E+05	4,86E-01	-1,47E+05	2,25E+03	9,46E+03
33	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	4,86E-01	-1,47E+05	6,79E+03	2,47E+04
37	-2,38E+05	9,19E+00	-2,41E+05	2,79E-01	-7,12E+04	3,89E+03	7,64E+02
38	-1,11E+05	1,69E+02	-1,61E+05	3,27E-04	-6,26E+01	9,93E+00	1,65E+01
39	-2,31E+05	5,17E+01	-2,46E+05	2,79E-01	-7,12E+04	2,54E+03	4,30E+03

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
40	-2,30E+05	5,00E+01	-2,45E+05	2,75E-01	-6,99E+04	2,55E+03	4,10E+03
41	-2,38E+05	1,14E+01	-2,41E+05	2,75E-01	-6,99E+04	3,66E+03	9,30E+02
42	-2,38E+05	1,73E+02	-2,90E+05	4,02E-03	-1,22E+03	5,02E+01	2,08E+02
43	-2,78E+05	6,53E+01	-2,98E+05	1,55E-01	-4,69E+04	7,19E+02	3,02E+03
44	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	1,55E-01	-4,69E+04	2,17E+03	7,88E+03
45	-2,84E+05	3,10E+01	-2,93E+05	6,87E-03	-2,08E+03	6,32E+01	6,34E+01
46	-7,62E+04	1,77E+02	-1,29E+05	6,34E-02	-2,45E+04	1,63E+04	3,34E+03
AReE109	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,56E+01	-4,71E+06	1,68E+05	1,07E+05
AReKs	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	8,78E+00	-2,65E+06	9,46E+04	6,04E+04
ARetotal	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	4,14E+01	-1,25E+07	4,46E+05	2,85E+05
AReE201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,80E+00	-5,43E+05	1,94E+04	1,24E+04
AReT201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,22E-03	-3,68E+02	1,31E+01	8,38E+00
AReT202	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,52E+01	-4,60E+06	1,64E+05	1,05E+05
ARsE-109	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,56E+01	-4,71E+06	1,32E+05	1,61E+05
ARsKs	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	8,78E+00	-2,65E+06	7,45E+04	9,04E+04
ARstotal	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	4,14E+01	-1,25E+07	3,51E+05	4,26E+05
ARsE201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,80E+00	-5,43E+05	1,53E+04	1,85E+04
ARsT201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,22E-03	-3,68E+02	1,04E+01	1,26E+01
ARsT202	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	4,56E-01	-1,38E+05	6,36E+03	2,31E+04
P1	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,25E+00	0,00E+00
P2	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,71E+03	0,00E+00
P3	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,71E+03	0,00E+00
P4	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,71E+03	0,00E+00
P5	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,82E+03	0,00E+00
P6	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	5,91E+02	0,00E+00
P7	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,06E+02	0,00E+00
P8	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	4,15E+03	0,00E+00
Vetotal	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,14E-01	-1,55E+05	7,17E+03	2,61E+04
VeT201	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,82E-02	-1,76E+04	8,12E+02	2,95E+03
VeT202	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,52E+01	-4,60E+06	1,29E+05	1,57E+05
Vstotal	-2,75E+05	8,36E+01	-3,00E+05	5,14E-01	-1,55E+05	9,65E+02	1,28E+04
VsT201	-2,75E+05	8,36E+01	-3,00E+05	5,82E-02	-1,76E+04	1,09E+02	1,45E+03
VsT202	-2,75E+05	8,36E+01	-3,00E+05	4,56E-01	-1,38E+05	8,55E+02	1,13E+04

Tabela A6 – Tabela de exergia das correntes para RAR 2 da ROTA B

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
1	1,37E+01	9,48E+01	-2,82E+04	8,33E-01	-5,91E+04	3,56E+04	2,35E+04
2	-3,94E+05	1,48E+02	-4,38E+05	2,78E-01	-1,29E+05	7,40E+03	1,22E+04
3	-9,85E+04	1,15E+02	-1,33E+05	1,11E+00	-1,88E+05	4,06E+04	3,81E+04
4	-9,44E+04	1,18E+02	-1,29E+05	1,11E+00	-1,88E+05	4,44E+04	3,90E+04
5	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	1,05E-01	-3,18E+04	1,47E+03	5,35E+03
6	-1,14E+05	1,30E+02	-1,53E+05	9,42E-01	-1,78E+05	3,34E+04	3,66E+04
7	-1,16E+05	1,26E+02	-1,54E+05	9,42E-01	-1,78E+05	3,27E+04	3,54E+04
8	-2,75E+05	8,29E+01	-3,00E+05	1,05E-01	-3,18E+04	2,78E+02	2,60E+03
9	-9,19E+04	1,12E+02	-1,25E+05	7,70E-01	-1,30E+05	3,30E+04	2,58E+04
10	-1,16E+05	1,27E+02	-1,54E+05	9,42E-01	-1,78E+05	3,29E+04	3,56E+04
11	-2,40E+05	8,20E+01	-2,64E+05	3,76E-01	-1,04E+05	4,70E+03	9,19E+03
12	-1,27E+05	8,92E+01	-1,54E+05	9,42E-01	-1,78E+05	3,29E+04	2,50E+04
13	-9,71E+04	1,08E+02	-1,29E+05	7,70E-01	-1,30E+05	3,00E+04	2,48E+04
17	-1,02E+05	1,35E+02	-1,42E+05	2,03E-02	-3,49E+03	6,08E+02	8,17E+02
18	-9,27E+04	1,11E+02	-1,26E+05	7,70E-01	-1,30E+05	3,27E+04	2,54E+04
19	-2,78E+05	6,48E+01	-2,97E+05	5,21E-01	-1,57E+05	2,49E+03	1,01E+04
20	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,21E-01	-1,57E+05	7,27E+03	2,64E+04
21	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,21E-01	-1,57E+05	7,27E+03	2,64E+04
22	-1,19E+05	5,73E+01	-1,36E+05	1,74E-02	-3,00E+03	6,26E+02	2,97E+02
24	-5,10E+04	9,16E+01	-7,83E+04	1,28E-02	-1,57E+03	5,64E+02	3,51E+02
26	-2,40E+05	8,20E+01	-2,64E+05	3,76E-01	-1,04E+05	4,70E+03	9,19E+03
27	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
28	-2,78E+05	6,48E+01	-2,97E+05	5,21E-01	-1,57E+05	2,49E+03	1,01E+04
29	-2,74E+05	8,66E+01	-3,00E+05	5,21E-01	-1,57E+05	1,20E+03	1,34E+04
30	-2,47E+05	5,64E+01	-2,64E+05	3,76E-01	-1,04E+05	4,83E+03	6,33E+03
31	-2,58E+05	-4,47E+00	-2,57E+05	3,76E-01	-1,04E+05	7,46E+03	5,01E+02
40	-2,61E+05	2,55E+01	-2,69E+05	5,45E-01	-1,52E+05	5,34E+03	4,15E+03
41	-2,61E+05	2,32E+01	-2,68E+05	5,45E-01	-1,52E+05	5,73E+03	3,77E+03
42	-3,15E+05	1,58E+02	-3,62E+05	4,15E-04	-1,59E+02	9,35E+00	1,95E+01
43	-2,53E+05	6,88E+01	-2,74E+05	5,44E-01	-1,52E+05	2,39E+03	1,12E+04
44	-2,53E+05	6,90E+01	-2,74E+05	5,44E-01	-1,52E+05	2,36E+03	1,12E+04
45	-2,64E+05	4,20E+01	-2,77E+05	5,45E-01	-1,52E+05	8,62E+02	6,83E+03
46	-2,64E+05	4,20E+01	-2,77E+05	5,45E-01	-1,52E+05	8,64E+02	6,83E+03
47	-2,78E+05	7,82E+01	-3,01E+05	2,72E-01	-8,22E+04	3,23E+02	6,34E+03
AReE105	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	2,66E-01	-8,04E+04	2,87E+03	1,83E+03
AReE106	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	3,68E+00	-1,11E+06	3,96E+04	2,53E+04
AReE201	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,18E+00	0,00E+00
AReT201	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,03E-02	-3,12E+03	1,11E+02	7,10E+01

Nome	H	S	H-T_0.S	Vazão	$\sum N_k m_k^0$	$H - T_0 S - \sum N_k m_k^0$	$S * Vazão * T0$
	kJ/kmol	kJ/kmol.K	kJ/kmol	kmol/s	kW	kW	kW
AReT202	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	1,74E+01	-5,25E+06	1,87E+05	1,19E+05
AReT202	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,74E+01	-5,25E+06	1,48E+05	1,79E+05
ARetotal	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	3,13E+01	-9,46E+06	3,37E+05	2,15E+05
ArsE102	-2,85E+05	2,31E+01	-2,91E+05	8,98E+00	-2,71E+06	9,67E+04	6,17E+04
ARsE102	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	8,98E+00	-2,71E+06	7,62E+04	9,25E+04
ARsE105	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	2,66E-01	-8,04E+04	2,26E+03	2,74E+03
ARsE106	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	3,68E+00	-1,11E+06	3,12E+04	3,79E+04
ARsE201	-9,30E+04	1,21E+02	-1,29E+05	1,11E+00	-1,88E+05	4,49E+04	4,00E+04
ARsT201	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	1,03E-02	-3,12E+03	8,76E+01	1,06E+02
ARstotal	-2,83E+05	3,45E+01	-2,94E+05	3,13E+01	-9,46E+06	2,66E+05	3,22E+05
P1						4,60E+03	
P2						3,35E+03	
P3						2,15E+00	
P4						5,96E+01	
VeT201	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	1,11E-01	-3,36E+04	1,55E+03	5,64E+03
VeT202	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	5,03E-01	-1,52E+05	7,02E+03	2,55E+04
Vetotal	-2,37E+05	1,70E+02	-2,88E+05	6,14E-01	-1,85E+05	8,57E+03	3,11E+04
VsT201	-2,74E+05	8,56E+01	-3,00E+05	1,11E-01	-3,36E+04	2,39E+02	2,83E+03
VsT202	-2,74E+05	8,56E+01	-3,00E+05	5,03E-01	-1,52E+05	1,08E+03	1,28E+04
Vstotal	-2,74E+05	8,56E+01	-3,00E+05	6,14E-01	-1,85E+05	1,32E+03	1,57E+04

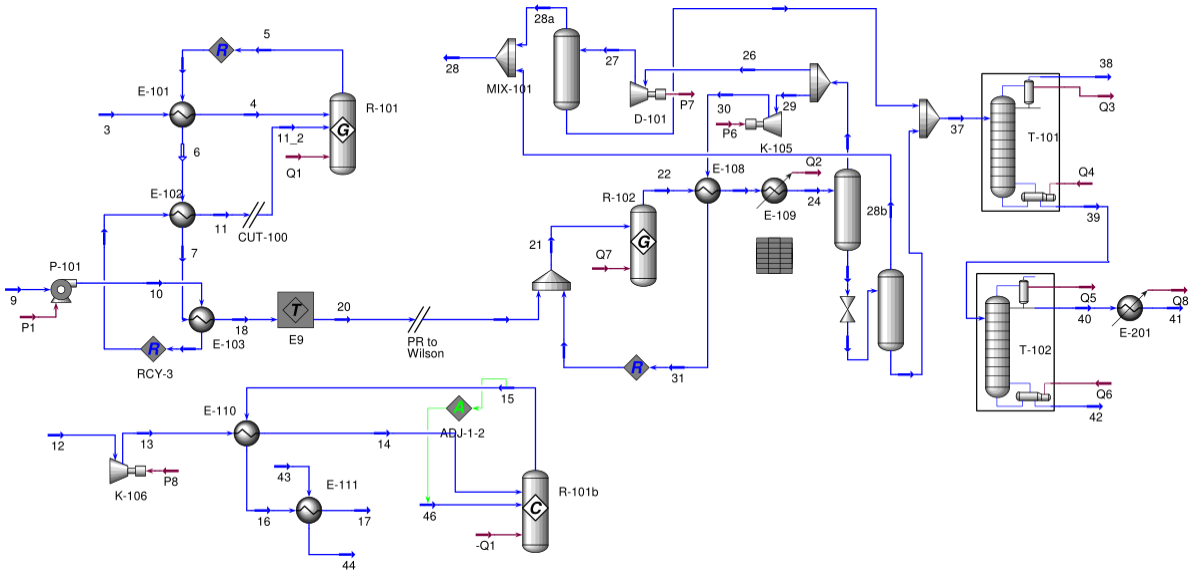


Figura A1 – Simulação em ambiente HYSYS da ROTA A

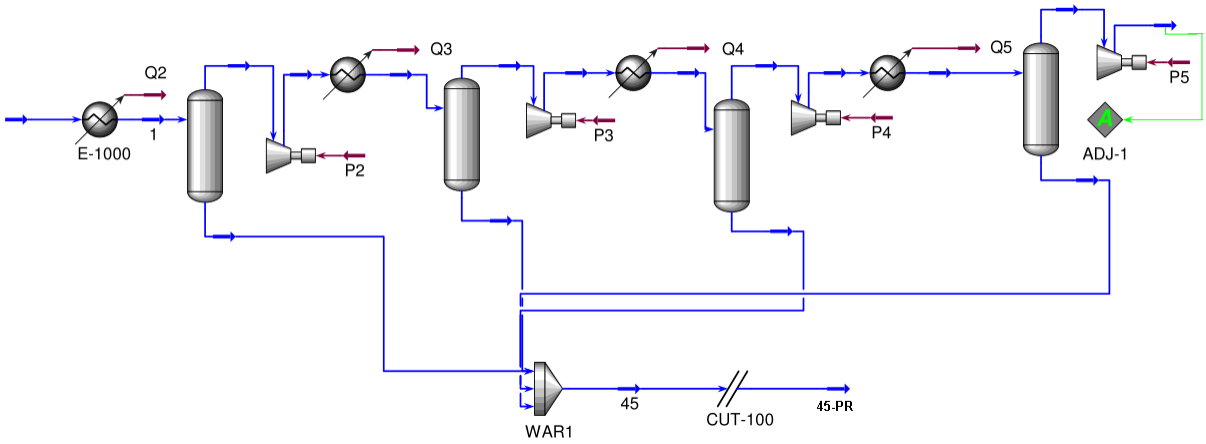


Figura A2 – Simulação em ambiente HYSYS da ROTA A subflowsheet 1

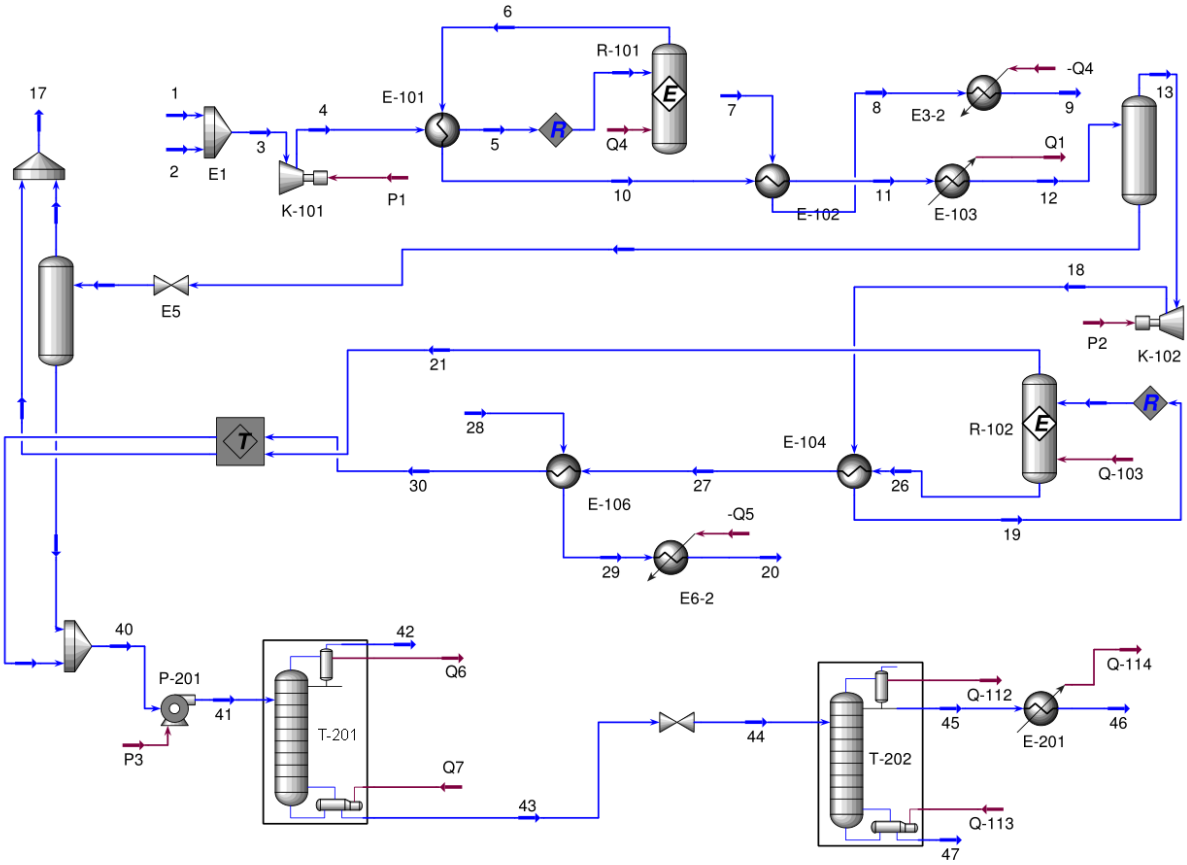


Figura A3 – Simulação em ambiente HYSYS da ROTA B

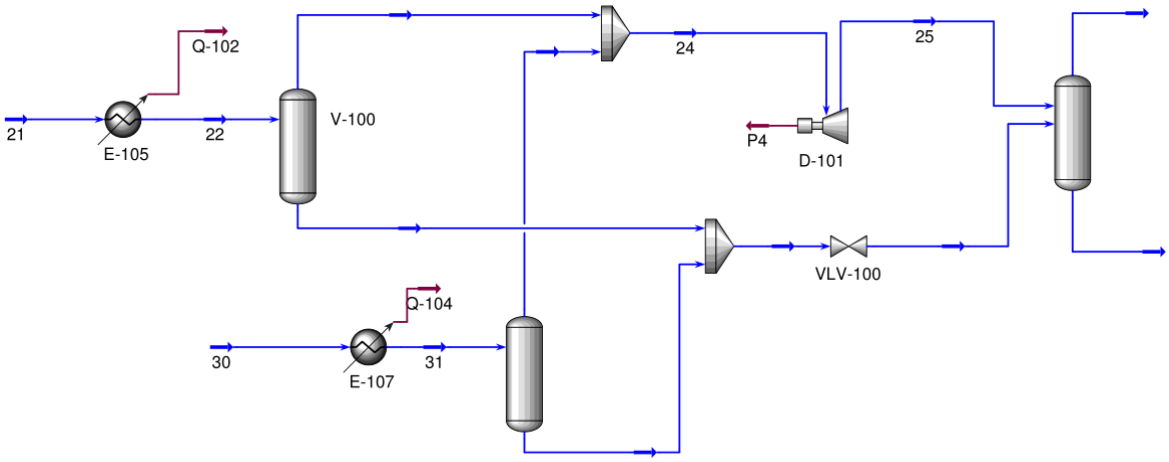


Figura A4 – Simulação em ambiente HYSYS da ROTA B Subflowsheet 1