



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Raphael Gomes de Deus França

**Investigação da Utilização do Glicerol como Matéria-Prima para a
Produção de Metanol**

Rio de Janeiro

2018

Raphael Gomes de Deus França

**Investigação da Utilização do Glicerol como Matéria-Prima para a Produção de
Metanol**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

F814 França, Raphael Gomes de Deus.
Investigação da Utilização do Glicerol como Matéria-Prima para a Produção de Metanol / Raphael Gomes de Deus França. – 2018.
92 f.

Orientador: André Luiz Hemerly Costa
Orientador: Eduardo Rocha de Almeida Lima
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Metanol – Teses. 2. Glicerina – Teses. 3. Modelagem matemática – Teses.
I. Costa, André Luiz Hemerly. II. Lima, Eduardo Rocha de Almeida. III.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

bs CDU 547.261

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Raphael Gomes de Deus França

Investigação da Utilização do Glicerol como Matéria Prima para a Produção de Metanol

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa (orientador)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida Lima (orientador)

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Luz Amparo Palacio Santos

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Instituto de Química – UERJ

Prof. Dr. Heloísa Lajas Sanches

Escola de Química – UFRJ

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Luiz Carlos de Souza França e Vilma Gomes de Deus, à minha namorada/esposa Inês Queirós, e ao meu avô, Lício Gomes de Deus, por todo o apoio, força e incentivo a buscar sempre ir mais longe, e investir na minha educação e formação profissional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por toda a força, toda a coragem, toda a paciência e toda a resiliência que me foi concedida durante essa caminhada, e por guiar e iluminar os meus caminhos.

Aos meus pais Luiz França e Vilma Deus, por todo o incentivo, torcida e por todo o investimento que realizaram em mim ao longo da minha vida. Tenho certeza que, se não fosse por esses dois incríveis exemplos de pais e seres humanos que são, eu não seria metade de quem eu sou hoje. Muito obrigado por estarem sempre ao meu lado, e por me apoiarem em toda e qualquer situação. Sou muito orgulhoso de ser filho de vocês.

Ao meu avô Lício, por ser um dos meus maiores incentivadores e por todo o investimento que, desde criança, tem realizado em mim e no meu desenvolvimento. Sua história de vida é um exemplo de força e superação pra mim. Agradeço também a minha avó, Therezinha, por ser uma das maiores torcedoras e incentivadoras dos meus estudos e do meu sucesso. Muito obrigado por todos os nossos momentos juntos. Sinto a sua falta.

À minha namorada/esposa Inês Queirós por toda a força, todo o apoio, torcida, paciência, e por viver comigo tão de perto as alegrias e dificuldades (muitas) no caminho da realização deste trabalho. Saiba que toda a força e apoio que você me deu em todos os momentos difíceis foram cruciais para a conclusão desta jornada. Sou verdadeiramente honrado pela sua companhia. Obrigado de todo o coração por sua presença em minha vida.

Aos meus orientadores André Hemerly e Eduardo Lima por todos os ensinamentos, por todo o apoio e direcionamento nesta jornada (não apenas de mestrado, mas também de graduação), por toda a calma e paciência (muita, rs) que vocês sempre tiveram comigo, e por toda a disponibilidade e acessibilidade que sempre me demonstraram. Eu hoje sou um profissional melhor graças a vocês. Vocês são duas grandes inspirações pra mim, e pra todos os engenheiros químicos que se formam pela UERJ hoje em dia. É, também, uma honra muito grande ter sido aluno orientado de vocês.

Aos meus amigos de mestrado da turma de 2015, por todo o companheirismo e amizade que desenvolvemos neste tempo, em especial à Priscila Alexandre pela parceria no artigo que publicamos. Agradeço também aos meus amigos Guilherme, Max, Walassom, José e Vinícius por todas as conversas e bares que me ajudaram a sempre reencontrar a força e o caminho, mesmo frente a todas as dificuldades.

Se o dinheiro for a sua esperança de independência, você jamais a terá. A única segurança verdadeira consiste numa reserva de sabedoria, de experiência e de competência.

Henry Ford

RESUMO

França, Raphael Gomes de Deus. *Investigação da utilização do glicerol como matéria-prima para a produção de metanol*. 2018. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Psicologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

O glicerol, subproduto da produção de biodiesel, tem sido produzido em grandes quantidades nos últimos anos e pode vir a se tornar um problema ambiental. Novas formas de aproveitamento deste componente têm sido cada vez mais investigadas com o intuito de promover uma destinação rentável para os produtores de biodiesel, reduzindo o impacto ao meio ambiente. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar a viabilidade da injeção de uma corrente de glicerol junto à alimentação de gás natural no processo de produção de metanol, considerando o cenário de uma planta já existente, sem a necessidade de alterações significativas do projeto inicial. Um modelo matemático foi desenvolvido para gerar os dados da análise técnico-econômica envolvendo dois casos: a operação convencional da planta, utilizando apenas gás natural e a operação da planta com a substituição parcial da alimentação de gás natural por glicerol, ambos os cenários com a produção de metanol. Os custos associados à operação foram considerados como o custo do consumo do gás natural, calculado através do preço e do consumo do gás a 20°C e 1 atm. Os resultados indicam que a injeção de glicerol é capaz de reduzir o consumo total de gás natural na planta em torno de 32%, significando uma alternativa para as indústrias de produção de metanol em regiões associadas a preços elevados do gás natural. É realizada uma análise do ponto de equilíbrio financeiro (*breakeven*) para determinar o preço limite do glicerol que viabiliza economicamente a sua utilização, encontrando-se um preço de 91,3 dólares por tonelada de glicerol puro, e 80,3 dólares por tonelada de glicerol cru (88% pureza). A análise considera ainda a variação do preço do gás natural e o seu impacto na viabilidade do glicerol, verificando-se que com preços de gás natural abaixo de 6,16 dólares por milhão de btu o uso do glicerol é inviabilizado.

Palavras-chave: Produção de metanol. Análise técnico-econômica. Injeção de glicerol. Reforma a vapor. Modelagem matemática.

ABSTRACT

França, Raphael Gomes de Deus. Investigation of the *Use of Glycerol as Raw Material for the Production of Methanol*. 2018. 92f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Psicologia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Glycerol, a byproduct of biodiesel production, has been produced in large quantities in recent years and may prove to be an environmental problem. The study of new ways of exploiting this component has been increasingly investigated with the aim of promoting a profitable destination for biodiesel producers and reducing the impact on the environment. In this sense, this work has the objective of evaluating the feasibility of the injection of a glycerol stream within the natural gas feed in the methanol production process, considering the scenario of an existing plant, without the need of significant changes in the initial design. A mathematical model was developed to generate the data of techno-economic analysis involving two scenarios: the conventional operation of the plant, using only natural gas and the operation of the plant with the partial substitution of the supply of natural gas by glycerol, both scenarios with the same methanol production. The costs associated with the operation were considered as the consumption cost of natural gas, calculated by the price and consumption of the gas at 20°C and 1 atm. The results indicate that the injection of glycerol is able to reduce the total consumption of natural gas in the plant, which represents an alternative for the methanol industries in regions associated to high prices of natural gas. An analysis of the breakeven point is provided to determine the glycerol price limit that makes its utilization economically feasible, which is US \$ 91.3 per tonne of pure glycerol and US \$ 80.3 per tonne of crude glycerol (88 % purity). The analysis also considers the variation of the price of natural gas and its impact on the feasibility of glycerol, being verified that with natural gas prices below 6,16 dollars per million btu the use of glycerol is infeasible.

Keywords: Methanol production. Techno-economic analysis. Glycerol Injection. Steam reforming. Mathematical modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Demanda mundial de metanol.....	20
Figura 2 - Representação esquemática do reator de reforma autotérmica.....	29
Figura 3 – Diagrama de blocos da produção de metanol via reforma a vapor.....	37
Figura 4 – Fluxograma simplificado da planta de produção de metanol sem a seção de purificação	38
Figura 5 - Diagrama da modelagem do compressor.....	41
Figura 6 – Diagrama da modelagem do misturador de correntes.....	42
Figura 7 – Diagrama da modelagem da purga.....	43
Figura 8 - Diagrama da modelagem do trocador de calor	44
Figura 9 – Representação do reformador	45
Figura 10 – Representação das etapas de cálculo da variação de entalpia no trocador.....	48
Figura 11 – Representação do reator de síntese de metanol modelo Lurgi.....	54
Figura 12 – Diagrama do vaso de flash	58
Figura 13 - Resultado do perfil de concentração da simulação.....	68
Figura 14 - Resultado do perfil de temperatura da simulação.....	69
Figura 15 – Perfil de vazão de metanol dentro do reator Lurgi.....	71
Figura 16 – Perfil de temperatura dentro do reator Lurgi.....	71
Figura 17 – Custo total de gás natural para a produção de metanol.....	78
Figura 18 – Ponto de <i>breakeven</i> do glicerol.....	79
Figura 19 – Influência do preço do gás natural no ponto de <i>breakeven</i> do glicerol.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do metanol	18
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do Glicerol a 20 °C	31
Tabela 3 – Parâmetros A, B, C e D para cálculos de entalpia	49
Tabela 4 – Parâmetros da equação de SRK.....	51
Tabela 5 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação a 298K para os componentes do processo de reforma.....	53
Tabela 6 – Expressões para cálculo dos parâmetros “k” da taxa de reação	56
Tabela 7 – Estimativa de conversão para os modelos simplificados do reator e do reformador	62
Tabela 8 – Valores do parâmetro de controle de passo no método de Newton-Raphson	64
Tabela 9 - Condições de operação da validação da taxa de reação	68
Tabela 10 - Validação do perfil de concentração do modelo das taxas de reação	69
Tabela 11 - Validação do perfil temperatura do modelo das taxas de reação	69
Tabela 12 – Condições de operação da validação do modelo do reator Lurgi.....	70
Tabela 13- Validação do perfil de vazão do reator Lurgi.....	71
Tabela 14 – Validação do perfil de temperatura do reator Lurgi	72
Tabela 15 – Especificação dos reatores de síntese de metanol.....	73
Tabela 16 –Preço médio anual do gás natural para consumidor industrial na faixa de maior consumo diário nos últimos 5 anos.....	73
Tabela 17 – Parâmetros de operação da reforma a vapor.....	74
Tabela 18 - Parâmetros de operação da síntese de metanol	74
Tabela 19 – Resultados da simulação do reformador.....	75
Tabela 20 – Resultados da simulação do reator de síntese de metanol	76
Tabela 21 – Resultados da simulação do caso base.....	89
Tabela 22 – Resultados da simulação do caso base (continuação).....	90
Tabela 23 – Resultados da simulação com injeção de glicerol	91
Tabela 24 – Resultados da simulação com injeção de glicerol (continuação)	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>ATR</i>	Reforma autotérmica (<i>Autothermal reforming</i>)
<i>DME</i>	Dimetil-éter
<i>GN</i>	Gás natural
<i>IUPAC</i>	União internacional de química pura e aplicada (<i>International union of pure and applied chemistry</i>)
<i>MTBE</i>	Éter metil terc-butílico
<i>NE</i>	Número estequiométrico
<i>PNPB</i>	Programa nacional de produção e uso de biodiesel
<i>POX</i>	Oxidação parcial (<i>Partial oxidation</i>)
<i>RR</i>	Razão de Reciclo
<i>SR</i>	Reforma à vapor (<i>Steam reforming</i>)
<i>SRK</i>	Soave-Redlich-Kwong
<i>STPD</i>	Toneladas por dia (<i>Short tons per day</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS(em ordem alfabética)

- Letras latinas:

A	Parâmetro termodinâmico para determinação da entalpia
a	Parâmetro do modelo de SRK
\tilde{a}	Atividade do catalisador
A_c	Área da seção reta do tubo do reator (m^2)
am	Parâmetro para cálculo da entalpia residual
B	Parâmetro termodinâmico para determinação da entalpia
b	Parâmetro do modelo de SRK
bm	Parâmetro para cálculo da entalpia residual
C	Parâmetro termodinâmico para determinação da entalpia
C_{Gli}	Custo de consumo do glicerol (US\$/t MeOH)
C_{GN}	Custo de consumo do gás natural (US\$/t MeOH)
C_p	Capacidade calorífica (J/mol.°C)
C_p°	Capacidade calorífica na temperatura padrão (J/mol.°C)
C_p^{gi}	Capacidade calorífica do estado de gás ideal (J/mol.°C)
C_{p_m}	Capacidade calorífica média mássica (J/mol.°C)
C_{tot}	Custo total (US\$/t MeOH)
D	Parâmetro termodinâmico para determinação da entalpia
d_e	Diâmetro externo do tubo do reator (m)
F	Vazão molar (mol/s)
$F_{Gli,purif}$	Consumo de glicerol purificado (m^3/t MeOH)
$F_{GN,alim}$	Consumo de gás natural na corrente de alimentação (m^3/t MeOH)
$F_{GN,comb}$	Consumo de gás natural combustível no reformador (m^3/t MeOH)
$F_{GN,vap}$	Consumo de gás natural na vaporização do glicerol (m^3/t MeOH)
$F_{GP,reform}$	Consumo da corrente do gás de purga (m^3/t MeOH)
G	Vazão mássica no tubo do reator (kg/s)
H	Entalpia da corrente (J/s)
h	Tamanho do passo da discretização
H^R	Entalpia residual da corrente (J/s)
i	Índice do componente
j	Índice da reação química
J	Matriz jacobiana da função $F(x)$

K	Constante de equilíbrio da reação
k	Índice do passo da discretização
K_1^{eq}	Constante de equilíbrio da reação de “síntese de metanol”
K_2^{eq}	Constante de equilíbrio da reação “RWGS”
k_a	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
k_b	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
k_c	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
k_d	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
k_e	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
K_f	Parâmetro para cálculo do flash
K_{MeOH}	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
K_{RWGS}	Parâmetro para cálculo da taxa de reação
l	Comprimento do tubo reator (m)
n	Número de mols de um componente (mol)
N	Número total de componentes no sistema
NE	Número estequiométrico
P	Pressão (bar)
P_0	Pressão de referência (bar)
P_c	Pressão crítica (bar)
P_{CH_3OH}	Pressão parcial do metanol (bar)
PCI_{GN}	Poder calorífico inferior do gás natural (J/mol)
PCI_{GP}	Poder calorífico inferior do gás de purga (J/mol)
P_{CO}	Pressão parcial do monóxido de carbono (bar)
P_{CO_2}	Pressão parcial do dióxido de carbônico (bar)
$P_{Gli,cru}$	Preço do glicerol cru (US\$/Nm ³)
$P_{Gli,purif}$	Preço da purificação do glicerol (US\$/t glicerol puro)
P_{GN}	Preço do gás natural (US\$/Nm ³)
P_{H_2}	Pressão parcial do gás hidrogênio (bar)
P_{H_2O}	Pressão parcial da água (bar)
$PROD$	Produção de metanol (kmol/h)
q	Parâmetro para cálculo da entalpia residual por SRK
$Q_{absorvido}$	Carga térmica absorvida pela corrente no reformador (J/s)
$Q_{fornecido}$	Carga térmica fornecida pela queima do combustível no reformador (J/s)
R	Constante dos gases (J/mol.K)
r	Taxa de reação (mol/s.kgcat)
T	Temperatura (K)

T_c	Temperatura crítica (K)
T_r	Temperatura reduzida (adimensional)
T_{ref}	Temperatura de referência (K)
T_w	Temperatura da parede do tubo do reator (K)
U	Coefficiente global de troca térmica (W/m ² .K)
x	Composição molar da corrente na fase líquida (adimensional)
X_{pp}	Conversão por passe no reator de síntese (adimensional)
y	Composição molar da corrente na fase vapor (adimensional)
Z	Fator de compressibilidade
z	Composição molar global da corrente (adimensional)

- Gregas:

β	Parâmetro para o cálculo do fator de compressibilidade
ΔG_0	Energia livre de Gibbs na temperatura de referência (J/mol)
ΔG°	Energia livre de Gibbs padrão de reação (J/mol)
ΔH	Variação de entalpia da corrente (J/s)
ΔH_0	Entalpia na temperatura de referência (J/mol)
ΔH°	Entalpia padrão de reação (J/mol)
ΔH_r	Entalpia de reação (J/mol)
ϵ	Parâmetro para uso da equação de SRK no cálculo da entalpia residual
ε	Grau de avanço da reação (adimensional)
η	Efetividade do catalisador
λ	Eficiência da zona de radiação do reformador (adimensional)
λ_c	Eficiência de carbono na reação de síntese (adimensional)
ρ_B	Massa específica do leito de catalisador (kg/m ³)
$P_{p,cat}$	Massa específica da partícula de catalisador (kg/m ³)
τ	Temperatura normalizada (adimensional)
ν	Coefficiente estequiométrico (adimensional)
ϕ	Coefficiente de fugacidade (adimensional)
ϕ^L	Coefficiente de fugacidade da fase líquida (adimensional)
ϕ^V	Coefficiente de fugacidade da fase vapor (adimensional)
Ω	Parâmetro para uso da equação de SRK no cálculo da entalpia residual
ζ	Fração vaporizada (adimensional)
Ψ	Parâmetro para uso da equação de SRK no cálculo da entalpia residual

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	15
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
1.1	O metanol e suas principais aplicações.....	18
1.1.1	<u>Principais Derivados.....</u>	<u>20</u>
1.1.1.1	Formaldeído (Metanal).....	21
1.1.1.2	Ácido Acético.....	21
1.1.1.3	Dimetil éter (DME).....	22
1.1.1.4	MTBE (Éter metil terc-butílico).....	23
1.1.1.5	Biodiesel.....	23
1.2	Produção do Metanol.....	24
1.3	Principais rotas de produção do gás de síntese.....	26
1.3.1	<u>Reforma a Vapor (SR).....</u>	<u>26</u>
1.3.2	<u>Oxidação Parcial (POx).....</u>	<u>28</u>
1.3.3	<u>Reforma Autotérmica (ATR).....</u>	<u>29</u>
1.4	Glicerol.....	30
1.4.1	<u>A molécula de glicerol e suas propriedades.....</u>	<u>31</u>
1.4.2	<u>O biodiesel e o mercado de glicerol.....</u>	<u>32</u>
1.4.3	<u>Alternativas para utilização do glicerol na literatura.....</u>	<u>34</u>
1.4.4	<u>Visão geral da literatura e resumo da contribuição.....</u>	<u>35</u>
2	METODOLOGIA.....	37
2.1	Descrição do processo.....	38
2.1.1	<u>Seção de reforma a vapor.....</u>	<u>39</u>
2.1.2	<u>Seção de síntese de metanol.....</u>	<u>40</u>
2.2	Modelagem dos Equipamentos.....	41
2.2.1	<u>Modelagem da variação de pressão e compressor.....</u>	<u>41</u>
2.2.2	<u>Modelagem do misturador de correntes.....</u>	<u>42</u>
2.2.3	<u>Modelagem da purga.....</u>	<u>43</u>
2.2.4	<u>Modelagem do trocador de calor.....</u>	<u>44</u>
2.2.5	<u>Modelagem do reformador.....</u>	<u>45</u>
2.2.6	<u>Modelagem do reator de síntese de metanol.....</u>	<u>53</u>
2.2.7	<u>Modelagem dos vasos de flash.....</u>	<u>57</u>
2.2.8	<u>Resolução do Modelo Matemático.....</u>	<u>59</u>

2.2.8.1	Método de Newton-Raphson Multivariado	59
2.2.8.2	Geração da estimativa inicial.....	60
2.2.8.3	Controle de Passo	62
2.3	Análise Técnico-econômica	64
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
3.1	Validação do Modelo do Reator	67
3.1.1	<u>Validação do modelo das taxas de reação</u>	67
3.1.2	<u>Validação do reator modelo Lurgi</u>	70
3.2	Estudo dos Cenários de Injeção de Glicerol	72
3.2.1	<u>Resultados da simulação da etapa de reforma</u>	74
3.2.2	<u>Resultados da simulação da síntese de metanol</u>	76
3.3	Avaliação da viabilidade técnico-econômica	77
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	81
	Conclusões.....	81
	Sugestões	82
	REFERÊNCIAS	83
	APÊNDICE A – RESULTADOS DA SIMULAÇÃO	89

INTRODUÇÃO

A indústria de processos químicos está em constante inovação e aprimoramento de suas atividades, buscando maior eficiência, menores custos, melhoria da qualidade de seus produtos e, com isso, maior lucratividade. Em um cenário mundial cada vez mais competitivo, para os produtores de *commodities*, em que a possibilidade de diferenciação de seus produtos é bastante limitada, essa pressão por maior eficiência tem direcionado o foco do desenvolvimento tecnológico para a melhoria dos processos industriais, o que nos últimos anos tem feito o setor atravessar uma série de mudanças consideráveis em seus processos (SANTANGELO, AHÓN e COSTA, 2008).

Neste contexto, o também crescente desenvolvimento da informática e das técnicas de modelagem e simulação tem viabilizado a pesquisa de novas tecnologias, mostrando-se uma grande aliada no desenvolvimento e na otimização de processos. A implementação destas técnicas visa facilitar o processo de tomada de decisões na indústria, por permitir que as principais variáveis de operação sejam estudadas sem interferência direta no processo produtivo.

As plantas de produção de metanol são um exemplo bastante típico da realidade apresentada. O metanol é utilizado como intermediário para diversos produtos químicos, por exemplo, o formaldeído, o ácido acético e o dimetil-éter (DME), além de ser amplamente utilizado na fabricação do biodiesel. Por se tratar de uma *commodity* com grande aplicação na indústria química mundial, a indústria do metanol se aproveita diretamente das vantagens apresentadas com relação à utilização de técnicas de modelagem e simulação com foco em aumento da competitividade pela otimização de processos e redução de custos de produção.

Atualmente, a principal matéria-prima utilizada para a produção de metanol em escala industrial é o gás natural. O processo completo de produção de metanol pode ser dividido em três etapas: geração de gás de síntese, conversão do gás de síntese em metanol (chamado de *loop* de síntese de metanol) e purificação do produto final.

Entretanto, o preço elevado do gás natural em algumas regiões do mundo representa uma grande desvantagem para o processo. No Brasil, por exemplo, o custo do gás natural chega a 80% do custo de produção do metanol (TNPETROLEO, 2017). Isto, somado à crescente preocupação da comunidade mundial com o meio ambiente, incentivando cada vez mais a substituição de compostos derivados do petróleo por compostos renováveis, faz com

que a busca por matérias primas alternativas para o processo seja uma das formas de tornar o processo de produção mais competitivo.

Associado a esse interesse mundial, o biodiesel surge como uma forte opção de combustível renovável, biodegradável, e que ao ser misturado ao diesel convencional, é capaz de reduzir a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, reduzindo assim a poluição do ar (QUISPE, CORONADO e CARVALHO JR, 2013). Devido a isso, nos últimos anos, a produção de biodiesel mundial aumentou consideravelmente.

Uma das consequências diretas deste aumento de produção repentino de biodiesel foi a grande quantidade de glicerol que também passou a ser produzido. Esse aumento da produção global de glicerol fez com que diversas plantas dedicadas à produção de glicerol fechassem, e provocou um acúmulo de glicerol no mercado mundial, levando à queda dos preços (PAGLIARO et al., 2014).

Devido a isso, é de grande interesse a busca de opções para o uso eficiente deste excesso de glicerol e, dentre algumas opções, a produção de metanol a partir da reforma a vapor de glicerol é uma delas.

Neste trabalho, é desenvolvido um modelo para representar uma planta de produção de metanol englobando as duas etapas iniciais do processo (geração do gás de síntese e *loop* de síntese de metanol) a partir do gás natural e considerando também a adição de uma carga de glicerol junto à corrente de alimentação da planta. O glicerol é inserido no sistema com a intenção de permitir a substituição parcial do gás natural, apresentando os já citados benefícios econômicos e ambientais.

A metodologia de simulação utilizada foi baseada na abordagem orientada a equações, na qual, efetua-se a resolução simultânea de todas equações do modelo através da aplicação do método de Newton-Raphson com controle de passo. O código da simulação foi totalmente desenvolvido em ambiente SCILAB versão 5.5.2, e a aplicação da ferramenta desenvolvida é ilustrada através de um exemplo compatível com a realidade de uma planta industrial.

Esta dissertação está dividida da seguinte forma: no Capítulo 1, apresenta-se uma revisão bibliográfica dos principais temas de interesse deste trabalho, tais como características do processo de produção de metanol e a disponibilização de correntes de glicerol a partir da produção de biodiesel; o Capítulo 2 apresenta a metodologia utilizada para a simulação de plantas de produção de metanol a partir do gás natural, com ou sem glicerol, e o procedimento de análise econômica do comportamento da planta em cada caso; o Capítulo 3 apresenta os resultados e discussões associados à aplicação da metodologia proposta a um estudo de caso, no qual é possível identificar as condições quando a utilização do glicerol pode ser

economicamente vantajosa; finalmente, o Capítulo 4 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros; após o qual são apresentadas as referências bibliográficas e o Apêndice A, contendo o detalhamento dos resultados da simulação referentes ao estudo de caso investigado.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão se concentra nos seguintes aspectos: o metanol e suas aplicações; as principais rotas de fabricação; o glicerol e suas aplicações; e o uso do glicerol no processo de produção de metanol.

1.1 O metanol e suas principais aplicações

O metanol é um composto químico incolor, líquido a temperatura ambiente, inflamável e miscível em água. É constituído por um átomo de carbono, quatro átomos de hidrogênio e um de oxigênio e é o membro mais simples das moléculas orgânicas que compõem o grupo dos álcoois. Desde a sua descoberta, no final do século XVII, o uso do metanol aumentou até se tornar uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química. Já foi também chamado de álcool de madeira devido à sua obtenção comercial a partir da destilação destrutiva da madeira (PEREIRA e ANDRADE, 1998).

A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas do metanol.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do metanol

Aspecto	Líquido Incolor
Massa Molar (g/mol)	32,042
Ponto de Ebulição (°C)	64,7
Ponto de Fusão (°C)	-97,6
Massa Específica (kg/m ³)	792
Pressão de Vapor (mmHg, 25°C)	127
Viscosidade (mPa, 25 °C)	0,544
Calor de Combustão (kJ/mol)	726,1

Fonte: PUBCHEM, 2017.

O mercado mundial de metanol tem sofrido grandes mudanças nos últimos 15 anos, que incluíram desde mudanças nas regiões dominantes de demanda, até o desenvolvimento de novos usos para metanol e o surgimento de novos produtores. Em 2000, a China representava apenas 12% da demanda mundial de metanol, enquanto a América do Norte 33% e a Europa

Ocidental 22%. Já em 2015, o consumo da China aumentou para mais da metade da demanda global (55%), com a América do Norte e a Europa Ocidental em 11% e 10%, respectivamente (ALVARADO, 2016).

No Brasil, a partir de agosto de 2016, a última fabricante de metanol do país, a Companhia Petroquímica do Nordeste (Copenor), suspendeu a sua produção no polo petroquímico de Camaçari na Bahia, devido à falta de competitividade do preço do gás natural brasileiro, que correspondia a 80% do custo de produção (FONTES, 2016). Um dos principais fatores para esta perda de competitividade foi o advento do gás de xisto (*shale gas*) na América do Norte, o que fez com que a produção do metanol na região se tornasse muito mais competitiva e, com isso, a produção no Brasil foi aos poucos se tornando inviável. Desta forma, todo o metanol que é consumido no país, em torno de um milhão de toneladas por ano, é obtido via importação (TNPETROLEO, 2017).

Alguns dos usos do metanol que apresentaram desenvolvimento nesse período recente e que, conseqüentemente levaram ao aumento do consumo, foram a produção de dimetil éter(DME) e o uso em unidades MTO (*Methanol-to-Olefins*). Devido à sua utilização como combustível quando misturado ao diesel de petróleo, e à sua facilidade de liquefação para misturas em GLP (gás liquefeito de petróleo), a produção de DME a partir do metanol cresceu desde 2000 até se tornar um de seus derivados com a maior produção mundial. A produção de olefinas leves (MTO) também é um segmento que vem crescendo em ritmo acelerado, com o começo da produção na China no final do ano de 2011, e em seguida contando com 7 unidades operacionais no fim do ano de 2015, tornando-se um dos principais derivados do metanol em apenas 4 anos de operação destas unidades (ALVARADO, 2016).

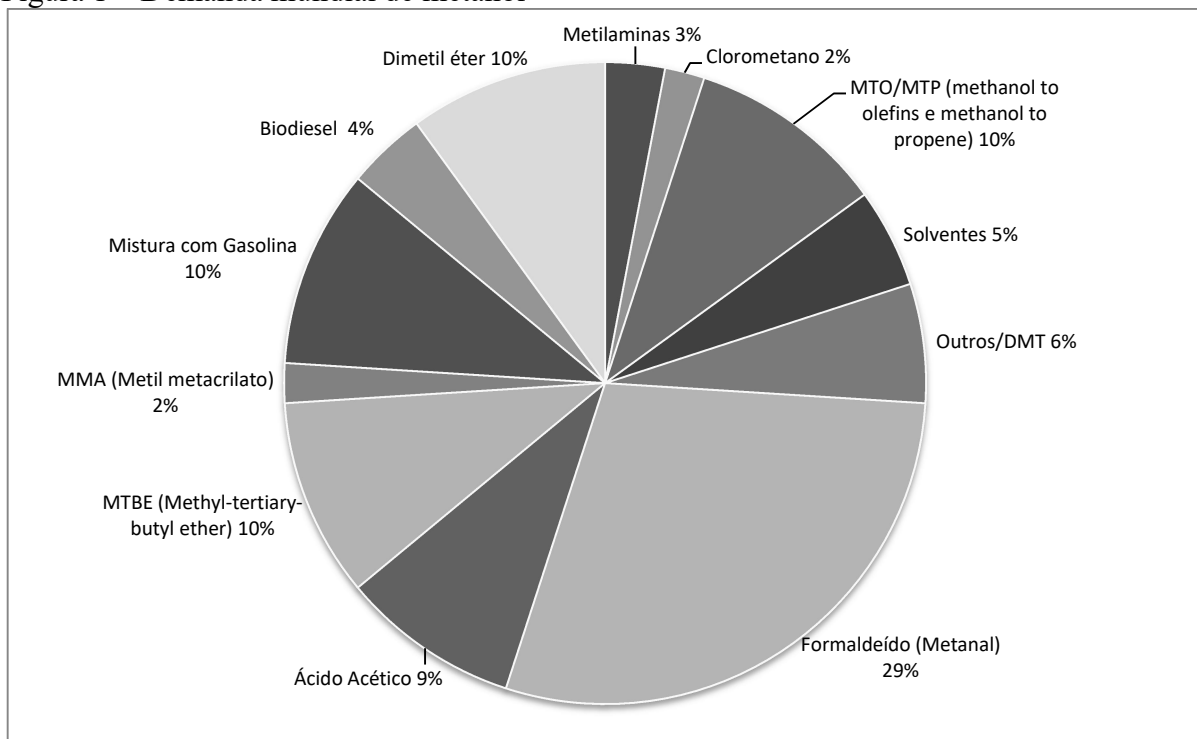
O maior uso do metanol, entretanto, é como matéria-prima para a indústria de plásticos onde é utilizado para a fabricação de metanal que é intermediário de uma variedade de plásticos baseados em reações com fenol, carbamida (ureia) e melamina. Polímeros como os poliésteres e o poli(metil-2-metilpropenoato) usam o metanol como matéria-prima, sendo este também o maior precursor da produção industrial de ácido acético (THE ESSENCIAL CHEMICAL INDUSTRY, 2014).

O metanol também é utilizado como fonte de energia alternativa, sendo usado como combustível quando misturado com gasolina, ou participando do processo de transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel, um biocombustível capaz de reduzir a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa (MACHADO, MEDEIROS E ARAÚJO, 2014).

No Brasil, a demanda de metanol tem sido estimulada significativamente pelo aumento da mistura de biodiesel no diesel convencional. Em março de 2017, entrou em vigor uma resolução do governo federal que aumenta o percentual dessa mistura para 8%, representando um aumento de 14% no consumo do biodiesel, o que equivale a 4,2 bilhões de litros por ano. Além disso, o percentual deve aumentar novamente em 2018 para 9% e em 2019 para 10% (TNPETROLEO, 2017).

A Figura 1 apresenta os principais usos do metanol no que corresponde à demanda mundial.

Figura 1 – Demanda mundial de metanol



Fonte: ALVARADO, 2016.

1.1.1 Principais Derivados

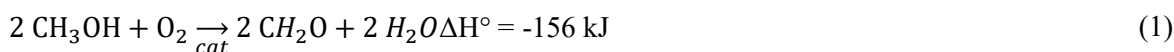
Nesta seção são descritos os principais produtos derivados do metanol, bem como as principais rotas de produção utilizadas.

1.1.1.1 Formaldeído (Metanal)

O formaldeído é um composto orgânico de fórmula química CH_2O , altamente reativo, pertencente ao grupo dos aldeídos e também conhecido pelo nome metanal. Apresenta-se como um gás incolor, tóxico, e facilmente solúvel em água, sendo normalmente distribuído na forma de solução 37%*m/m* (NCI,2017).

Trata-se de um composto versátil e com diversas aplicações, por exemplo, na produção de resinas para uso em produtos à base de madeira como móveis, suportes, moldes, painéis e demais estruturas. As colas e aglomerantes à base de formaldeído são compostos que apresentam alto desempenho com a vantagem do baixo custo. Também apresenta aplicações na indústria de higiene pessoais, prevenindo o crescimento de bactérias e outros agentes patogênicos, proporcionando assim o aumento do tempo de armazenamento dos produtos. Também participante na indústria automobilística, o formaldeído é utilizado para a produção de resinas que são utilizadas em várias partes dos veículos automotores, propiciando assim uma redução do seu peso (CHEMICAL SAFETY FACTS, 2017).

A produção de formaldeído a partir de metanol é realizada através das reações de oxidação e desidrogenação promovidas por um catalisador de prata (SALMAN et al., 2008), conforme descritas a seguir:



1.1.1.2 Ácido Acético

O ácido acético, também conhecido como ácido etanoico, é um composto orgânico de fórmula química CH_3COOH , que se apresenta como líquido incolor, com sabor azedo e odor pungente, muito conhecido por sua presença no vinagre. É considerado um ácido fraco, sendo um reagente largamente utilizado na indústria química.

A principal utilização do ácido acético é na produção do monômero acetato de vinila (VAM), que representa 30% do consumo mundial e é utilizado na produção de polímeros para adesivos e revestimentos. Em 2016, aproximadamente 24% do ácido acético produzido no mundo foi utilizado na produção do ácido tereftálico (TPA), cuja principal aplicação é na produção do polímero polietileno tereftalato (PET), além de resinas e fibras (IHS, 2016).

A produção do ácido acético a partir do metanol é realizada através de uma reação de carbonilação, em que o metanol reage com CO, em um processo industrial bastante conhecido pelo nome da empresa que o desenvolveu, chamado processo Monsanto (QIAN et al., 2016).



1.1.1.3 Dimetiléter (DME)

O DME, também conhecido como metoxi-metano, é um composto orgânico de fórmula química CH_3OCH_3 que se apresenta na forma de gás incolor em condições ambiente. É utilizado na indústria como combustível para geração de energia elétrica e também é utilizado em atividades domésticas como combustível para aquecimento (IDA, 2017). É um composto que tem atraído a atenção mundial, em grande parte, pelo seu potencial como substituto do petróleo, além do seu uso em motores a diesel ter causado reduções na emissão de partículas de fuligem e NO_x (JAMSHIDI et al., 2013).

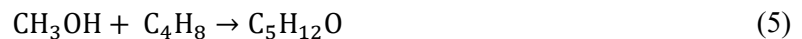
Trata-se de um composto que pode ser produzido a partir de várias fontes, como gás natural, carvão e inclusive de materiais renováveis como a biomassa. Nesse sentido, a principal rota de produção no mundo é através da desidratação do metanol (IDA, 2017), conforme reação a seguir.



1.1.1.4 MTBE (Éter metil terc-butílico)

O MTBE é um composto de fórmula química $C_5H_{12}O$ que se apresenta como um líquido volátil, incolor, inflamável, e miscível em água. Mais de 90% da produção do MTBE é utilizada como aditivo para gasolina, visando aumentar a sua octanagem. Também é utilizado na produção de isobutileno de alta pureza, que é então processado para produzir borrachas butílicas, poliisobutileno e metil metacrilato (MMA) (ICIS MARKET DATA, 2007).

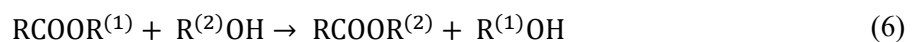
A produção do MTBE a partir do metanol é realizada através da reação deste com o isobuteno, em leito catalítico. Pode ser conduzida por reatores utilizando uma resina de troca iônica operando, tanto em fase líquida, quanto em uma mistura de fases líquida e gasosa, sendo o ácido sulfúrico um catalisador alternativo para o processo. A reação ocorre em uma faixa de temperatura entre 50°C e 90°C, à pressão de 20 bar (ICIS PROCESS, 2017).



1.1.1.5 Biodiesel

O biodiesel é um combustível alternativo, biodegradável e não tóxico, que é produzido a partir de fontes biológicas renováveis, como óleos vegetais e gordura animal (MA e HANNA, 1999). É um tipo de combustível que funciona como substituto do diesel comum derivado de petróleo e que pode ser usado em automóveis ou demais veículos com motor a diesel.

O biodiesel é normalmente produzido a partir de triglicerídeos, através de uma reação química de transesterificação em meio alcalino, na qual um grupo éster e um álcool reagem entre si resultando em um novo éster e um novo álcool, conforme apresentado a seguir:



Os álcoois utilizados com maior frequência nesta reação são o metanol e o etanol. Entretanto a preferência para a produção comercial é pelo primeiro, principalmente devido à reatividade do metanol. Independente do catalisador ou das condições de operação, o metanol apresenta maior eficiência que o etanol, seja em velocidade ou no rendimento final da reação. Além disso, o etanol apresenta a desvantagem de favorecer a formação de emulsões no final da reação, sendo necessário destilar o álcool para se conseguir uma boa separação da glicerina, encarecendo a etapa de purificação do biodiesel (BIODIESELBR, 2017).

Utiliza-se uma razão molar de álcool/triglicerídeo igual ou superior a 3:1 para que se desloque o máximo possível a reação no sentido da formação do éster (MA e HANNA, 1999).

Embora possa ser realizada utilizando catálise ácida ou enzimática, a reação em meio alcalino é muito mais rápida e, portanto, mais utilizada comercialmente. Para que a reação ocorra nestas condições, tanto o triglicerídeo quanto o álcool devem estar livres de água, pois esta faz com que ocorra paralelamente a reação de saponificação. A formação de sabão no meio reacional diminui o rendimento do éster desejado, e dificulta o subsequente processo de separação éster/glicerol (MA e HANNA, 1999).

1.2 Produção do Metanol

A rota comercial de produção industrial do metanol é a partir do gás de síntese, que é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio. O processo completo de produção do metanol é geralmente dividido em três etapas: produção do gás de síntese; conversão do gás de síntese em metanol; e purificação do produto final. As duas primeiras etapas são responsáveis por efetivamente realizar as transformações químicas necessárias para a produção do metanol, enquanto que a terceira trata de levar o produto final ao grau de pureza exigido para que possa ser comercializado.

A primeira etapa do processo é a produção do gás de síntese. Este pode ser produzido a partir de diversas fontes como carvão, biomassa, nafta, correntes de resíduo pesado, ou a mais comum, o gás natural. A rota industrial mais utilizada para a produção de gás de síntese é a reforma a vapor, onde o gás natural reage em meio catalítico a altas temperaturas em presença de vapor d'água (GALADIMA E MURAZA, 2015). As outras duas rotas utilizadas comercialmente são a oxidação parcial e a reforma autotérmica. As três rotas serão apresentadas com maior detalhamento na seção 1.3.

Na segunda etapa do processo, o gás de síntese é convertido em metanol. Esta etapa também é chamada de *loop* de síntese de metanol, devido à necessidade de uma corrente de reciclo devido à limitada conversão por passe. As reações químicas de formação do metanol são apresentadas pelas reações (7) e (8). Simultaneamente, também ocorre a reação (9), que é a reação reversa de deslocamento gás-água (*reverse water gas shift – RWGS*). Desta forma, conforme Chen (2011), duas reações independentes podem ser consideradas das três reações dependentes a seguir.



O CO_2 presente na reação (9) é originado no próprio equilíbrio químico entre as reações apresentadas, e da etapa de reforma que é detalhada mais à frente na Seção 1.3. O gás de síntese é comprimido e levado ao reator de síntese de metanol, que opera a pressões elevadas de modo a permitir o deslocamento do equilíbrio da reação de síntese no sentido dos produtos (GALADIMA E MURAZA, 2015). Como este processo sofre muita influência de fatores termodinâmicos, o equilíbrio da reação limita a conversão por passe no reator, o que se traduz em altas razões de reciclo do gás não reagido. A reação também é exotérmica e, portanto, é necessário o uso de um sistema eficiente de dissipação deste calor gerado (Lange, 2001).

Um fator importante que influencia diretamente na reação de síntese do metanol é a estequiometria do gás de síntese. Conforme observado na reação (7), a razão H_2/CO ideal é igual a 2. Entretanto, como o CO_2 consome uma parte do H_2 do gás de síntese gerando CO através da reação (9), uma forma mais adequada de representar esta razão é através do chamado número estequiométrico, que é determinada pela equação a seguir conforme apresentado por Ornelas (2007).

$$NE = (\text{H}_2 - \text{CO}_2)/(\text{CO} + \text{CO}_2) \quad (10)$$

A equação apresentada é responsável por correlacionar as proporções molares de cada um dos principais componentes presentes no gás de síntese que participam da reação de

síntese de metanol. Portanto, o CO₂ aparece no número estequiométrico pois é responsável por consumir hidrogênio e gerar monóxido de carbono através da reação reversa de deslocamento gás-água (LANGE, 2001), e conforme a estequiometria da reação de síntese, esta razão tem valor ideal igual a 2. A terceira etapa do processo é a purificação do produto. Após a etapa de síntese, a corrente de produto é composta basicamente por metanol e água, denominada metanol bruto. Como os dois componentes apresentam diferença significativa entre os seus pontos de ebulição, a purificação da corrente de produto ocorre por processo de destilação, no qual o metanol é recuperado no destilado e então, enviado para tanques de armazenamento.

Este trabalho tem o seu foco nas duas primeiras etapas do processo de síntese. Nas seções a seguir, serão apresentadas com mais detalhes as principais tecnologias para a produção de gás de síntese previamente citadas, e uma avaliação mais detalhada do processo de síntese de metanol.

1.3 Principais rotas de produção do gás de síntese

A seção a seguir irá tratar dos principais processos industriais de produção do gás de síntese: reforma a vapor (*Steam Reforming* – SR), sendo esta a mais comumente utilizada; reforma autotérmica (*Autothermal Reforming* – ATR); e oxidação parcial (*Partial Oxidation* – POX).

1.3.1 Reforma a Vapor (SR)

A reforma a vapor é a tecnologia mais utilizada para a produção de gás de síntese e se trata da reação de hidrocarbonetos leves com vapor d'água. Atualmente, o gás natural é a matéria-prima mais utilizada para este fim. As reações de reforma dos componentes do gás natural considerados neste trabalho são apresentadas a seguir.





O processo reacional da reforma com vapor envolve uma série de particularidades. Trata-se de uma série de reações endotérmicas, o que significa que é necessário ceder uma grande quantidade de calor ao sistema, além de operar a temperaturas muito elevadas, em torno de 900°C. A energia necessária para manter este processo é proveniente da queima de uma corrente de combustível, muitas vezes o próprio gás natural, o que encarece o processo.

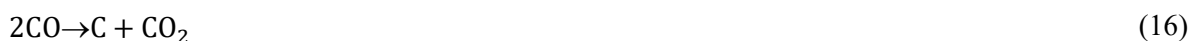
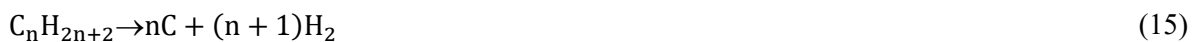
As unidades de reforma a vapor são constituídas basicamente por um forno no qual os tubos presentes em sua zona de radiação são preenchidos com catalisador, em geral, à base de níquel, que é depositado sobre suportes compostos por alumina (ORNELAS, 2007).

Concomitante à reação de reforma, também ocorre a reação de deslocamento gás-água (*water gas shift reaction - WGSR*).



O processo de reforma a vapor produz um gás de síntese com NE bastante elevado, em torno de 2,9, o que indica excesso de hidrogênio na corrente. Para a produção de metanol, o NE ideal é de 2,0 e, portanto, como a reforma do glicerol tende a reduzir o NE comparado à reforma de gás natural somente, este processo é indicado para a proposta do trabalho, pois é possível realizar a substituição de uma parte da alimentação de gás natural por glicerol, de forma que ainda se alcance o NE em torno de 2,0.

A reação de reforma é conduzida, em geral, com uma razão H_2O/C de aproximadamente 3. Este excesso de vapor d'água tem o intuito de deslocar o equilíbrio da reação no sentido da geração do gás de síntese, assim como evitar a formação de coque (equações (15), (16) e (17)) (ORNELAS, 2007).



1.3.2 Oxidação Parcial (POx)

A oxidação parcial é uma tecnologia baseada na combustão parcial de correntes de hidrocarbonetos, como o metano, por exemplo, conforme representado na equação a seguir:



Devido à característica levemente exotérmica da reação, esta pode ser realizada de forma autotérmica. Considerando que a razão $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ é ideal para a maioria dos processos que utilizam o gás de síntese, a oxidação parcial pode ser realizada de forma simples e em apenas uma etapa (AL-SAYARI, 2013).

Este processo é comumente utilizado para produção de gás de síntese a partir hidrocarbonetos pesados, sendo estes pré-aquecidos, e misturados ao oxigênio em um queimador. A reação ocorre a temperaturas elevadas, sendo que o gás de saída normalmente alcança entre 1200 e 1400°C. O gás de síntese produzido é então resfriado e passa por um processo de limpeza para a remoção de impurezas (IAQUANIELLO et al., 2012).

A oxidação parcial pode ser realizada industrialmente com, ou sem o uso de catalisador. Os problemas relatados com o uso do processo homogêneo (não catalítico) se referem à operação a temperaturas extremas, e a formação de coque, o que reduz muito a controlabilidade da reação (AL-SAYARI, 2013).

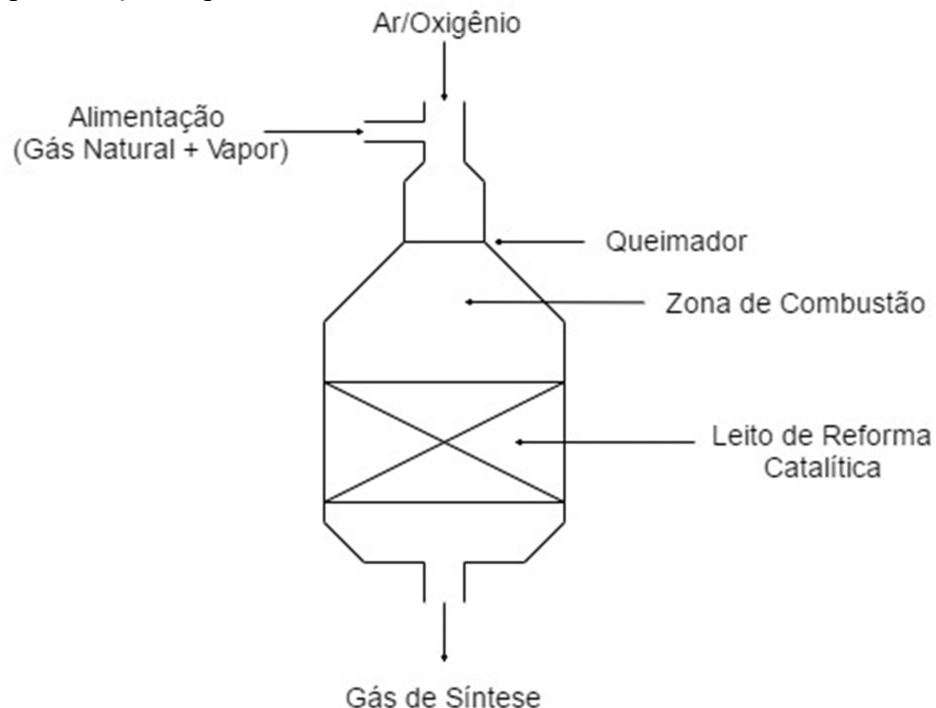
A principal vantagem deste processo frente à reforma a vapor se trata da possibilidade de usar matérias-primas de menor valor agregado como, por exemplo, o coque de petróleo ou até mesmo matérias-primas que contenham enxofre e outros componentes que causam o envenenamento dos catalisadores utilizados na reforma (IAQUANIELLO et al., 2012).

Entretanto, esta rota apresenta duas grandes desvantagens: a primeira se trata da necessidade da operação a altíssimas temperaturas, o que pode causar a degradação do catalisador; e a necessidade da utilização de O_2 puro, o que eleva os custos da planta pela necessidade de uma unidade de separação criogênica do ar. Por conta disso, devido à grande quantidade de N_2 presente no ar, a sua utilização de forma direta levaria à necessidade de equipamentos de maior volume (VASCONCELOS, 2006).

1.3.3 Reforma Autotérmica (ATR)

O conceito de reforma autotérmica combina a oxidação parcial não catalítica e a reação de reforma a vapor em um processo único, utilizando apenas um reator. Uma representação esquemática do reator do processo é apresentada a seguir.

Figura 2 - Representação esquemática do reator de reforma autotérmica



Fonte: O autor.

O reator de reforma autotérmica é constituído por duas seções, sendo composto por um queimador situado sobre um leito catalítico. A corrente de alimentação é misturada com um oxidante em proporções subestequiométricas e queimada no maçarico. Entre o queimador e o leito catalítico há uma região intermediária, cônica, que permite que os gases da combustão continuem reagindo após o queimador. Porém, estes continuam longe do estado de equilíbrio e, por conta disso, os gases resultantes passam pelo leito catalítico na seção de fundo para que a mistura chegue o mais próximo possível do equilíbrio (RICE E MANN, 2007).

A reação de oxidação envolvendo oxigênio faz com que o processo se torne exotérmico, e por demandar um tempo de contato pequeno, o reator pode assumir dimensões reduzidas. Uma vantagem do uso do ATR em comparação com a reforma a vapor é a significativa redução nas emissões de NO_x e CO_2 , chegando a 27% e 25% respectivamente. Outra

vantagem é com relação à economia de energia necessária na condução do processo. Rice e Mann (2007) apresentam um estudo de caso em que uma planta com produção de 1000 metanol STPD (*Short tons per day*) por um sistema de reforma ATR economizaria aproximadamente 20.000 kW de energia comparado a uma planta operando com um sistema de reforma convencional.

A utilização do glicerol como matéria-prima alternativa para a produção de metanol é restringida na reforma autotérmica devido ao gás de síntese produzido estar associado a um menor número estequiométrico. Como a reforma do glicerol junto à alimentação de gás natural causa a diminuição do número estequiométrico do gás de síntese produzido, é necessário que o processo apresente excesso de H_2 . Desta forma, garante-se que a substituição de parte de gás natural por glicerol produzirá gás de síntese com número estequiométrico ainda em torno de 2,0 para a produção de metanol.

1.4 Glicerol

O glicerol é um composto que apresenta diversas utilidades na indústria de alimentos, farmacêutica e cosmética (TAN, AZIZ e AROUA, 2013). Sendo uma molécula orgânica constituída por radicais hidroxilas, é um intermediário químico bastante versátil, sendo capaz de formar derivados como éteres, ésteres, aminas e aldeídos.

Com o aumento da preocupação ambiental, os governos mundiais estão cada vez mais incentivando políticas de aumento de uso de combustíveis alternativos na sua frota de transportes para reduzir a emissão de poluentes. Sendo o biodiesel um dos principais biocombustíveis a receber este incentivo, o aumento da sua produção na última década foi bastante significativo.

O glicerol, que é um subproduto da reação de produção de biodiesel, também apresentou um aumento significativo de sua produção neste período. A produção mundial de bioglicerol a partir do biodiesel aumentou de 200 mil toneladas em 2003 para 600 mil em 2006, chegando a em torno de 2 milhões de toneladas em 2011 (PAGLIARO et al., 2014).

O elevado aumento da produção de glicerol como subproduto do biodiesel implicou na redução dos seus preços e o consequente fechamento das unidades originalmente destinadas à sua produção (PAGLIARO et al, 2014).

Neste cenário, avaliar novas alternativas para o uso consciente do glicerol excedente no mercado é um desafio que está sendo enfrentado por muitos pesquisadores, principalmente quanto ao uso do glicerol cru (antes do estágio de tratamento) que é o subproduto direto da produção de biodiesel, ainda com presença de contaminantes e que não pode ser aproveitado diretamente nas indústrias alimentícias e farmacêuticas, por não apresentar o grau de pureza exigido.

1.4.1 A molécula de glicerol e suas propriedades

O glicerol é um composto orgânico cuja fórmula química é $C_3H_8O_3$ e possui nomenclatura IUPAC de propano-1,2,3 triol. Trata-se de um álcool de baixo peso molecular, composto por três carbonos na sua cadeia principal, cada um deles ligado a um radical hidroxila. À temperatura ambiente se apresenta na forma de um líquido viscoso, adocicado e de aspecto claro, incolor, sem odor, e apresenta baixa toxicidade ao meio ambiente.

Por apresentar três radicais hidroxilas em sua cadeia, a molécula é completamente miscível em água e álcoois, além de apresentar caráter higroscópico, sendo também totalmente imiscível em hidrocarbonetos. Em sua forma pura e anidra, o glicerol tem massa específica de 1,26 g/ml, ponto de fusão de 18,2°C e ponto de ebulição de 290 °C em condições padrões de pressão. Durante o processo de aquecimento, a molécula pode sofrer decomposição térmica. A Tabela 2 mostra algumas propriedades físico-químicas do glicerol.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do Glicerol a 20 °C

Fórmula Química	$C_3H_5(OH)_3$
Massa Molar (g/mol)	92,093
Massa Específica (g/cm ³)	1,261
Viscosidade (Pa.s)	1,5
Ponto de fusão (°C)	18,2
Ponto de ebulição (°C)	290
Ponto de fulgor (°C)	160
Tensão superficial (mN/m)	64,00

Fonte: ROSSI E PAGLIARO, 2008.

O glicerol também é comumente chamado de glicerina, embora este seja um termo mais utilizado no âmbito comercial, referindo-se às suas soluções com pureza acima de 95%. Possui larga utilização na indústria de produtos de consumo, particularmente na indústria de cosméticos, farmacêutica, higiene pessoal e alimentícia (PAGLIARO et al., 2014).

Utilizado de forma extensa na indústria farmacêutica, o glicerol é empregado na manufatura de remédios e drogas, como agente umectante para pílulas e também empregado no aumento da viscosidade de medicamentos líquidos. Na indústria de higiene pessoal é utilizado principalmente como lubrificante e umectante para cremes de pele e cabelo, além de ser um ingrediente de grande importância na produção de cremes dentais, sendo responsável por quase um terço do uso de glicerol neste mercado. Na indústria alimentícia, o glicerol é comumente utilizado como solvente, adoçante e conservante de alimentos em extratos de chá, café e outras substâncias vegetais, sendo utilizado também como amaciante em bolos, pães, carnes e queijos.

1.4.2 O biodiesel e o mercado de glicerol

A preocupação com o meio ambiente tem motivado cada vez mais os governos ao redor do mundo a implantar políticas de redução de poluentes, assim como liberar incentivos para a utilização de matérias-primas e desenvolvimento de processos mais limpos.

Nos últimos anos, a produção de biodiesel tem aumentado consideravelmente. No Brasil, por exemplo, em 2005 a produção anual de biodiesel puro era de 736 m³, já em 2015 a produção foi de 3,9 mil m³, representando um crescimento de 435% em 10 anos (ANP, 2017).

O principal motivo para este crescimento foi o incentivo governamental de modo a favorecer a produção e o uso do biodiesel no país. Em dezembro de 2004, ocorreu o lançamento do marco regulatório do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB). Quanto aos atos legais, foram estabelecidos os percentuais de mistura do biodiesel ao diesel de petróleo, a rampa de mistura, além da forma e da tributação da utilização, tendo como diretrizes: a implantação sustentável da produção e do uso do biodiesel; a inclusão social; a garantia da qualidade e de preços competitivos frente a outros combustíveis; e a produção a partir de diferentes matérias-primas em diferentes regiões (FOSCHIERA, 2010).

O processo de transesterificação responsável pela produção do biodiesel pode ser conduzido em equipamentos de operação em batelada ou de operação contínua. Durante o

progresso da reação, duas fases distintas são formadas por diferença de polaridade e densidade entre as moléculas: uma fase rica em biodiesel (camada superior, apolar) e uma rica em glicerol (camada inferior, polar) (TAN, AZIZ e AROUA, 2013). Devido a essa distinção entre as fases, o glicerol é comumente separado do biodiesel por processo de decantação e posteriormente, enviado para uma etapa de purificação.

A produção de glicerol por transesterificação de óleos e gorduras na indústria do biodiesel foi a fonte de glicerol majoritária no mundo até o ano de 2013, responsável por aproximadamente 63% do mercado (BIODIESEL MAGAZINE, 2017). Nesta rota de produção, estima-se que a produção de 100 kg de biodiesel produz, aproximadamente, 10 kg de glicerol cru, com pureza em torno de 50-55% (TAN, AZIZ e AROUA, 2013), apresentando altas concentrações de sais e álcool não reagido.

Em um cenário mundial, onde a estimativa de produção de biodiesel apresenta fortes sinais de crescimento, a geração de glicerol como subproduto deste processo está começando a preocupar as principais produtoras. Sua produção permaneceu relativamente estável e baixa desde o fim da década de 1990 até 2003. Porém, após o aumento da produção de biodiesel, verifica-se que já em 2004 houve um aumento na produção de glicerol e, a partir daí, a produção de biodiesel cresceu drasticamente o que acarretou, também, uma grande produção de glicerol (ADBULLAH, 2012).

Considerando o cenário atual, identificam-se dois tipos distintos de mercado: o de glicerol cru e o de refinado. Quando purificado, o glicerol passa a ser de grande interesse comercial. Entretanto, atingir este grau de pureza exige um processo de purificação bastante caro e, em geral, inviável economicamente para as plantas de biodiesel de pequenas e médias escalas. Estes processos envolvem a filtração, adição de componentes químicos e destilação fracionada a vácuo, fornecendo o produto final puro a diversos graus de pureza comercial (THOMPSON, 2005).

Para que possa ser utilizado na indústria alimentícia e farmacêutica, o glicerol cru precisa ser purificado de modo a não apresentar contaminantes. O glicerol refinado é geralmente vendido na faixa de 99,5% a 99,7% de pureza, já o glicerol cru pode ser encontrado com pureza de até 80% e, neste estado, não pode ser utilizado nas refinarias oleoquímicas tradicionais, pois iria danificar as tubulações e o equipamento de armazenagem.

1.4.3 Alternativas para utilização do glicerol na literatura

Como forma de promover o uso do glicerol excedente na indústria, nos últimos anos o número de pesquisas buscando novas aplicações para o glicerol em seus diversos graus de pureza tem aumentado.

Algumas linhas de pesquisa encontradas na literatura envolvem diversas abordagens para estas aplicações, como por exemplo, o seu uso em processos fermentativos. Yazdani e Gonzalez (2007) apresentaram um trabalho utilizando um processo fermentativo anaeróbico para metabolizar o glicerol e gerar etanol. Silva, Mack e Contiero (2009) também apresentaram uma pesquisa envolvendo a metabolização microbiana do glicerol, neste caso para a produção de componentes de maior valor agregado, como, por exemplo, o ácido succínico, o ácido propiônico, o 1-3 propanodiol e a di-hidroxiacetona.

Outros trabalhos encontrados na literatura citam o uso do glicerol como combustível com o objetivo de geração de energia através da sua queima. Quispe, Coronado e Carvalho Jr. (2013) demonstram essa abordagem, também citando algumas dificuldades desta abordagem, muito por conta do baixo poder calorífico do glicerol (incapacitando a manutenção de uma chama estável), o alto ponto de auto-ignição e elevada viscosidade do glicerol à temperatura ambiente, o que dificulta a sua atomização.

O uso do glicerol na alimentação de animais data da década de 1970, sendo que o fator limitante era a disponibilidade. Considerando o recente aumento da produção, esta possibilidade é novamente apresentada como alternativa para incentivar o consumo de glicerol. Conforme apresentado por Yang, Hanna e Sun (2012), o glicerol tem alta taxa de absorção e pode ser convertido em glicose para a produção de energia no fígado de animais pela enzima glicerol quinase, podendo ser utilizado como substituto do milho. Na dieta de animais não ruminantes, pode-se utilizar até 9% do glicerol cru para se obter uma performance semelhante à alimentação apenas de milho e soja em porcos, e até 6% em galinhas. Em animais ruminantes, essa porcentagem chega a até 15% para ovelhas, por exemplo, sendo aplicado em até 8% nas dietas de vacas em estado de lactação.

Entretanto, boa parte dos trabalhos produzidos focam na utilização e reaproveitamento do glicerol através de processos químicos industriais para a geração de produtos com maior valor agregado. Pagliaro et al. (2009) apresentam uma série de alternativas para a utilização do glicerol, muitas delas envolvendo a sua utilização em processos de conversão catalítica por processos químicos de oxidação seletiva, eterificação, hidrogenólise e desidratação.

Para este trabalho, a alternativa explorada é a reforma a vapor do glicerol, para geração de gás de síntese rico em H_2 . Slinn et al. (2009) também estudaram esta abordagem, utilizando a produção de H_2 a partir da reforma para a geração de energia através de células combustíveis ou turbinas a gás, com a vantagem de também reaproveitar o calor dissipado como fonte de energia para o próprio processo de reforma, reduzindo a quantidade necessária de combustível no reformador.

Um dos trabalhos mais recentes a considerar a alternativa de produção de metanol a partir de uma mistura de gás de síntese e glicerol foi apresentado por Ramachandran et al. (2013). No estudo, que além do glicerol considera também uma injeção de CO_2 na produção de metanol, é realizada uma análise técnico-econômica visando o projeto de uma unidade de reforma a vapor e uma estimativa do capital necessário para o investimento e dos custos deste processo. Entretanto, a análise não considera o custo com o gás natural combustível utilizado pela unidade que é, em parte, reaproveitado do próprio processo, e cuja composição se altera com a injeção de glicerol na corrente de alimentação. A consideração deste custo na análise técnico-econômica é uma das principais contribuições deste trabalho.

1.4.4 Visão geral da literatura e resumo da contribuição

Nos trabalhos da literatura, verifica-se que o foco do reaproveitamento do glicerol na indústria é voltado para sua transformação em componentes de maior valor agregado, ou para a produção de energia. O uso do glicerol neste trabalho também segue em linha com essa tendência, apresentando como objetivo final a produção de metanol. Devido à queda dos preços do glicerol frente ao gás natural, este se apresenta como uma opção vantajosa para o processo à primeira vista.

Entretanto, conforme mencionado, o glicerol entra na corrente de alimentação substituindo uma parte do gás natural para a produção de gás de síntese. Como decorrência direta desta substituição, o excesso de hidrogênio na corrente de gás de síntese é reduzido, e com isso, o processo perde parte da sua capacidade de integração energética, levando ao aumento do consumo de gás natural combustível nesta etapa.

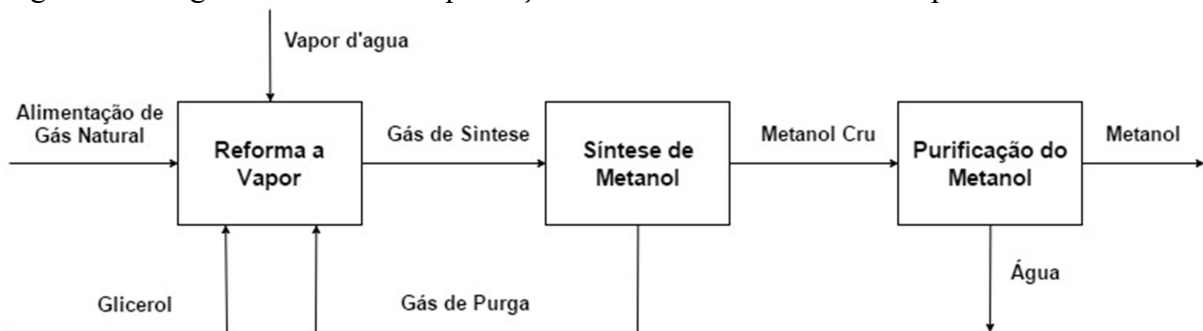
Neste cenário, o estudo da viabilidade econômica desta abordagem de reaproveitamento do glicerol deve levar este impacto em consideração. Tal questão, apesar de importante, geralmente é ignorada em trabalhos da literatura.

Neste trabalho, a estratégia de análise utilizada foi a comparação entre dois cenários de mesma produção final de metanol, sendo o primeiro com uso apenas de gás natural na alimentação e o segundo com substituição de parte da alimentação por glicerol. A avaliação de cada alternativa é baseada em uma simulação simplificada da planta capaz de determinar os principais impactos no balanço de massa e energia do processo. Os resultados desta dissertação foram previamente publicados na forma de um artigo científico no periódico *Clean Technologies and Environmental Policy* (FRANÇA et al., 2017) e os resultados da validação do modelo do reator Lurgi (Seção 3.1) foram apresentados no XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) no trabalho sob o nome “Modelagem e Simulação do Loop de Síntese de Metanol Através de uma abordagem orientada a Equações.

2 METODOLOGIA

A Figura 3 a seguir apresenta um esquema simplificado das principais etapas da produção de metanol a partir da reforma do gás natural.

Figura 3 – Diagrama de blocos da produção de metanol via reforma a vapor



Fonte: O autor

Conforme apresentado no diagrama, a corrente de alimentação do sistema é constituída de gás natural (aqui considerado como uma mistura de metano e etano) que passa pelo processo de reforma a vapor junto com vapor d'água e glicerol vaporizado e é convertido em gás de síntese, que constitui a alimentação da etapa de síntese de metanol. O detalhamento do processo de vaporização da corrente de glicerol não é abordado neste trabalho, porém o custo desta etapa será incluído mais a frente na, Seção 2.3, onde é considerado o uso de gás natural como combustível desta etapa para avaliação da viabilidade do processo.

Na etapa seguinte, o gás de síntese passa por um reator multitubular em que os tubos são recheados com catalisador. Durante esta etapa, para aumentar o rendimento da reação realiza-se o reciclo da corrente de produto do reator. Ao fazer isso, propicia-se o acúmulo de impurezas no sistema que são removidas através de uma corrente de purga, esta ainda rica em hidrogênio, e que é aproveitada na etapa de reforma como combustível para o queimador.

Ao final do processo, é gerada uma corrente contendo metanol, água e compostos não reagidos. Esta corrente segue então para a unidade de destilação, na qual a água é separada e o metanol puro é estocado.

A modelagem do processo descrito concentrou-se na etapa de reforma a vapor e a de síntese de metanol, estimando uma recuperação fixa de 99% para a etapa de purificação

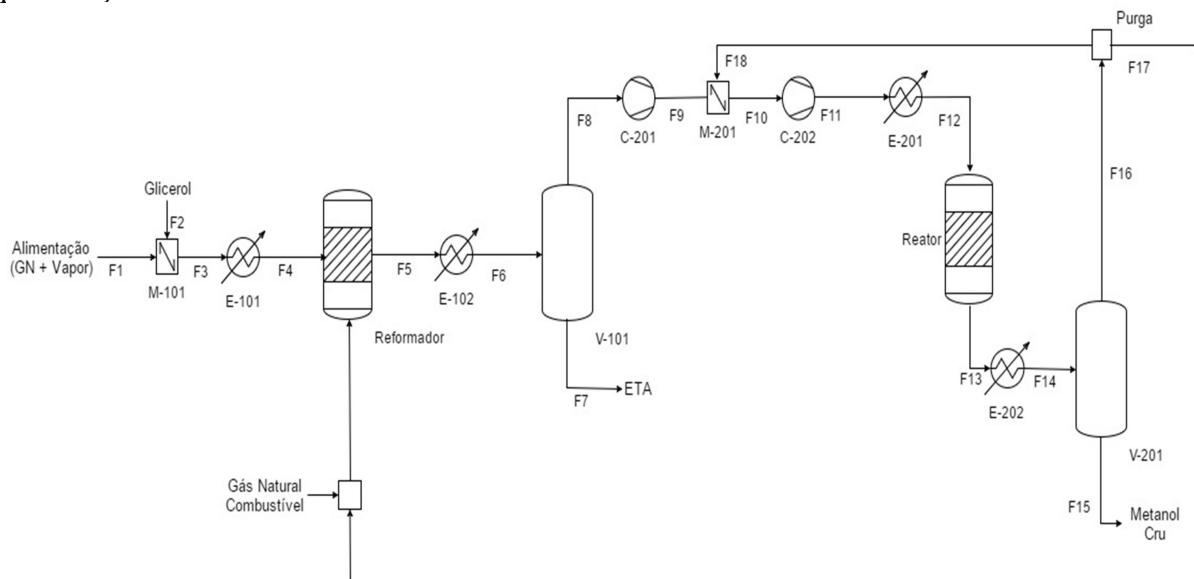
(UHDE, 2003). Esta é uma consideração razoável, tendo em vista que o estudo da injeção do glicerol irá impactar a produção de metanol nas etapas de reforma e de síntese.

Todo equacionamento que é descrito a seguir foi implementado utilizando o software SCILAB, na versão 5.5.2. Todas as rotinas utilizadas para organização da estrutura da modelagem assim como as rotinas de cálculo da estimativa inicial e de avaliação do modelo final também foram desenvolvidas para uso neste trabalho.

2.1 Descrição do processo

A Figura 4 representa de modo geral as duas seções abordadas neste capítulo através de um fluxograma com os principais equipamentos considerados e as principais correntes do processo. O fluxograma descrito não contém todos os detalhes relativos a uma planta real, porém contém a representação dos principais equipamentos presentes de forma a descrever o balanço de massa e energia na planta de forma adequada.

Figura 4 – Fluxograma simplificado da planta de produção de metanol sem a seção de purificação



Legenda: ETA - Estação de tratamento de água;

M – Misturador;

E – Trocador de calor;

C – Compressor;

V – Vaso de separação.

Fonte: O autor.

2.1.1 Seção de reforma a vapor

O processo se inicia com uma corrente de gás natural misturada com vapor d'água a 285°C e 20 bar, em uma razão molar vapor/carbono (V/C) de 3:1. Esse excesso de vapor é necessário para prevenir a formação de coque no leito reacional durante o processo de reforma devido às altas temperaturas do processo, conforme já descrito.

A corrente de alimentação é enviada para um misturador onde é adicionada a corrente de glicerol vaporizado também a 285°C e 20 bar. O glicerol é adicionado como substituto de parte do gás natural, visando assim potencialmente reduzir os custos associados ao consumo de matéria-prima.

Após a mistura, a corrente resultante passa por um trocador de calor que é responsável por aumentar a temperatura da corrente até a entrada do processo de reforma, em torno de 550° C.

Em seguida, a corrente é encaminhada ao reformador. A reação ocorre no interior dos tubos catalíticos com a temperatura de saída da corrente de gás de síntese do forno a 850°C. A energia necessária para a reação é oriunda da queima de uma mistura de gás natural com gás de purga no forno.

Antes que o gás de síntese seja enviado para a seção de síntese de metanol, a corrente passa por uma etapa de separação da água presente na forma de vapor d'água. Para isso, a corrente de saída do reformador é resfriada até 40°C com separação da água condensada. Finalmente, o gás de síntese seco segue para a seção de síntese de metanol.

2.1.2 Seção de síntese de metanol

Esta seção se inicia com a compressão do gás de síntese proveniente da etapa de remoção de água. A síntese de metanol ocorre a 55 bar e, portanto, é necessário comprimir a corrente de alimentação em duas etapas. Para isso são utilizados dois compressores em série e, entre eles, mistura-se a corrente de gás de síntese fresco com uma corrente de reciclo vinda do final da seção, contendo ainda componentes não reagidos.

A corrente de reciclo é adicionada à alimentação fresca como uma forma de aumentar o rendimento global de metanol da seção de síntese, e por ter sido encaminhada do final do processo, precisa ser novamente comprimida antes de retornar ao reator.

Após a compressão, a mistura de gás de síntese fresco e reciclo é enviada para outro trocador de calor que eleva a temperatura da corrente até 240°C, para que seja encaminhada ao reator.

O processo de síntese é conduzido em um reator multitubular de leito fixo, em que os tubos são recheados por catalisador, por onde a corrente de alimentação percorre para que a reação de síntese ocorra. Para este trabalho, foi escolhido o reator modelo Lurgi, no qual os tubos estão em contato com água em ebulição de forma a remover o calor liberado na reação, gerando assim uma corrente de vapor saturado que pode ser utilizado em outras seções e equipamentos da planta. Desta forma, a corrente dentro dos tubos primeiro sofre um aumento de temperatura até um ponto de máximo (o calor gerado pela reação é maior que o calor removido pela água) e em seguida, a temperatura sofre queda devido à retirada do calor. No saldo geral, a temperatura de saída do reator ainda é maior que a de entrada, porém, menor que o máximo atingido dentro dos tubos.

O produto de saída do processo de síntese é uma mistura de metanol, água e componentes não reagidos que deixam o reator a 250 °C e 52bar. Devido a limitações termodinâmicas, a conversão por passe no reator é relativamente baixa. Desta forma, uma solução é separar o metanol produzido e retornar os componentes da corrente de gás de síntese não reagidos à corrente de alimentação da seção. A separação do metanol (e da água) presentes do restante da corrente é realizado através da sua condensação e posterior separação em um vaso.

Assim, a corrente de saída do reator é então resfriada até 40°C, sendo então encaminhada para um vaso de separação, onde o metanol produzido e a água da corrente são

separados e saem pela corrente de fundo, e a corrente de topo é encaminhada de volta para o início da seção para ser misturada à corrente de gás de síntese fresco.

Para evitar o acúmulo de determinados componentes no *loop* de síntese (basicamente inertes, metano e nitrogênio, e o componente da matéria-prima em excesso, H_2) a corrente de reciclo passa por uma etapa de purga, antes de retornar à alimentação do reator.

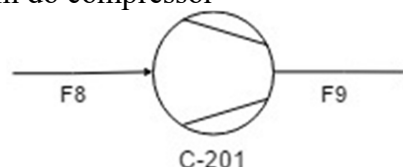
2.2 Modelagem dos Equipamentos

Esta seção irá tratar da modelagem dos equipamentos considerados no processo de produção de metanol descrito. A discussão sobre cada um dos equipamentos será tratada separadamente trazendo um diagrama simplificado das correntes que compõem o modelo e as equações que o representam.

Entretanto, o método de resolução do modelo não é aplicado a cada bloco de cálculo ou equipamento separadamente. Conforme detalhado na Seção 2.2.8, o método de cálculo aplicado a este trabalho constitui-se de uma abordagem orientada a equações, de forma que todos os modelos são resolvidos simultaneamente através da organização de suas equações em um grande sistema não linear.

2.2.1 Modelagem da variação de pressão e compressor

Figura 5 - Diagrama da modelagem do compressor



Fonte: O autor.

Antes de iniciar o detalhamento de cada um dos equipamentos relacionados diretamente com o cálculo das composições e temperaturas do processo é importante ressaltar que, neste trabalho, os equipamentos não apresentarão modelagem para cálculo da queda de pressão

associada à sua operação. Para efeitos de simplificação, esta foi especificada para cada um dos equipamentos.

Outro ponto importante para ressaltar é a desconsideração da queda de pressão no trajeto das correntes por entre os equipamentos. Considerou-se que os principais equipamentos inclusos na modelagem deste processo apresentam perda de carga fixa, e esta é considerada no perfil de pressão do processo. Desta forma, o modelo adotado para os compressores é responsável por especificar a pressão da corrente de saída, de modo a compensar a queda de pressão associada a cada equipamento e permitir que a corrente alcance a entrada do equipamento seguinte com a pressão especificada para o processo.

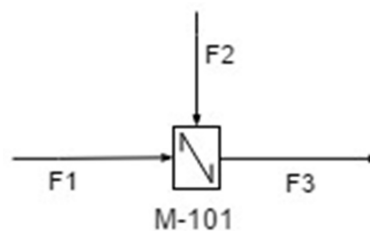
$$P_9 = P_{\text{especificada}} \quad (19)$$

$P_{\text{especificada}}$: Pressão desejada para compensar as quedas de pressão dos equipamentos do processo.

2.2.2 Modelagem do misturador de correntes

A representação da abordagem utilizada na modelagem do misturador é apresentada pela Figura 6 a seguir.

Figura 6 – Diagrama da modelagem do misturador de correntes



Fonte: O autor.

O modelo de misturador utilizado neste trabalho realiza a mistura de duas correntes de entrada resultando em uma corrente de saída. Como a temperatura de saída não é relevante no contexto específico da função deste bloco no processo, uma vez que as correntes posteriores ao bloco (F_3 e F_{10}) se tratam de correntes de transporte de material e não participam

diretamente do estudo da proposta apresentada, o balanço de energia não é modelado, sendo a temperatura de saída fixa. Em relação à pressão, desconsidera-se a queda de pressão. A partir destas premissas, o modelo matemático é representado pelas equações de balanço de massa, conforme apresentado a seguir:

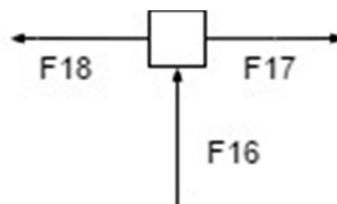
O balanço de massa é representado pela Equação 20a seguir e considera a conservação de matéria das duas correntes de entrada, a inexistência de reações químicas e mudanças de fase.

$$F_{1,i} + F_{2,i} = F_{3,i} , \quad i = \text{Componentes} \quad (20)$$

2.2.3 Modelagem da purga

O conjunto de equações que constituem o equipamento de purga deste trabalho é responsável por dividir a corrente de entrada em duas: o reciclo do sistema e a corrente de gás de purga, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Diagrama da modelagem da purga



Fonte: O autor.

Seguindo a mesma premissa com relação ao balanço de energia no misturador, a temperatura de saída para a purga é fixa. Quanto ao balanço material, a relação entre as vazões deve obedecer às restrições de balanço, complementadas pela condição que garante que a composição das correntes de saída são iguais às da corrente de entrada. As equações correspondentes ao modelo adotado são apresentadas a seguir:

$$F_{18} = F_{16} - F_{17} , \quad (21)$$

$$T_{16} = T_{17} = T_{18} \quad (22)$$

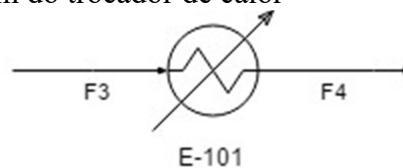
Como o objetivo da simulação é avaliar o comportamento de uma planta já existente, considera-se que o reciclo é governado pela capacidade do compressor responsável por comprimir a corrente de reciclo + carga fresca, sendo esta constante de acordo com os limites do equipamento. O parâmetro que caracteriza este comportamento é denominado razão de reciclo (RR). A razão de reciclo é a razão entre a vazão molar de reciclo e a vazão de carga fresca, conforme representado pela equação 23.

$$RR = \frac{F_{18}}{F_{12}} \quad (23)$$

2.2.4 Modelagem do trocador de calor

A Figura 8 a seguir representa o diagrama da modelagem dos trocadores de calor utilizados nos processos relativos a serviços sem mudança de fase. Por questões de simplificação, o design do equipamento e as suas características como, por exemplo, o tipo de trocador, coeficiente global, área de troca térmica e perda de carga do sistema, não foram inclusos na modelagem.

Figura 8 - Diagrama da modelagem do trocador de calor



Fonte: O autor.

O balanço de massa do equipamento é realizado assim como no misturador, considerando-se a conservação de matéria da corrente de entrada, a inexistência de reações e mudança de fase.

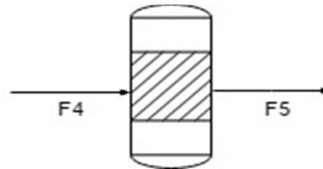
$$F_4 = F_3, \quad (24)$$

Neste trabalho, para o balanço de energia deste modelo, foi adotada a simplificação em que a temperatura da corrente de saída é especificada.

2.2.5 Modelagem do reformador

A Figura 9 a seguir representa um diagrama simplificado do processo de reforma a vapor. A corrente de alimentação de gás natural se junta à corrente de glicerol e vapor d'água e é encaminhada ao forno reformador, onde passa por tubos recheados com catalisador.

Figura 9 – Representação do reformador



Fonte: O autor.

Como dito anteriormente, nesta modelagem o gás natural é considerado como uma mistura contendo 90% de metano e 10% de etano. Na entrada do reformador, a corrente de glicerol já foi previamente adicionada ao gás natural assim como o vapor d'água, este, em uma razão molar H_2O/C de 3:1.

O método escolhido para representar o processo reacional foi o cálculo das constantes de equilíbrio químico das reações para determinação da fração molar da corrente de saída. Como nos reformadores a composição da corrente de saída é próxima do equilíbrio (*approach*), esta abordagem é adequada ao processo.

As constantes de equilíbrio K_j das reações que ocorrem no reformador são determinadas através da equação (30), que utiliza a variação da energia de Gibbs padrão (ΔG°) a uma dada temperatura (T) de cada reação, sendo calculadas pela Equação (29), conforme apresentado por Smith, van Ness e Abbott (2007). Esta equação utiliza-se dos parâmetros ΔA , ΔB , ΔC e ΔD que são determinados pela Equação (25) (cujos valores dos parâmetros utilizados encontram-se na Tabela 3), dos valores de ΔH°_{298} e ΔG°_{298} da Tabela 5 e das integrais das Equações (26) e (27)

$$\Delta\theta = \sum_i \nu_i \theta_i, \quad \text{onde } \theta = A, B, C, D \quad (25)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT = (\Delta A)T_0(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_0}\left(\frac{\tau - 1}{\tau}\right) \quad (26)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} = \Delta A \ln \tau + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \right] (\tau - 1) \quad (27)$$

$$\tau = \frac{T}{T_0} \quad (28)$$

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{RT} dT \quad (29)$$

$$\ln K_j = -\frac{\Delta G_j^o}{RT}, \quad \text{em que } j = 1, \dots, n \text{ (número de reações)} \quad (30)$$

A expressão que relaciona a constante de equilíbrio K_j com a fração molar dos componentes é:

$$\prod_i (y_i \phi_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\nu_j} K_j \quad (31)$$

A equação 31 representa a relação entre as frações molares dos componentes (y_i), os coeficientes de fugacidade (ϕ_i), a pressão total do sistema (P), a pressão padrão ($P_0 = 1$ bar) e a constante de equilíbrio químico (K_j) a uma dada temperatura e os índices i e j referem-se aos componentes e reações, respectivamente.

Os coeficientes de fugacidade de cada componente são determinados através da equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), a partir das condições de temperatura, pressão e composição do sistema, conforme a Equação (32):

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{b_i}{b_m} (Z - 1) - \ln \frac{P(V - b_m)}{RT} + \frac{a_m}{b_m RT} \left(\frac{b_i}{b_m} - \frac{2}{a_m} \sum_{j=1}^N y_j a_{ij} \right) \ln \left(1 + \frac{b_m}{V} \right) \quad (32)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (33)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (34)$$

onde: i: Índice dos componentes;

V: Volume molar;

P: Pressão do sistema;

Z: Fator de compressibilidade

y: Fração molar;

a_m : Parâmetro da equação

b_m : Parâmetro da equação

Para utilizar a Equação (32), também é necessária uma expressão que relacione a fração molar e o grau de avanço da reação (ε_j), que é a variável do processo. Esta expressão é apresentada na Equação (35) a seguir:

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_0 + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (35)$$

Em que: $v_{i,j}$: Número estequiométrico da espécie i na reação j;

v_j : Número estequiométrico total das espécies na reação j, ou seja, $v_j = \sum_i v_{i,j}$

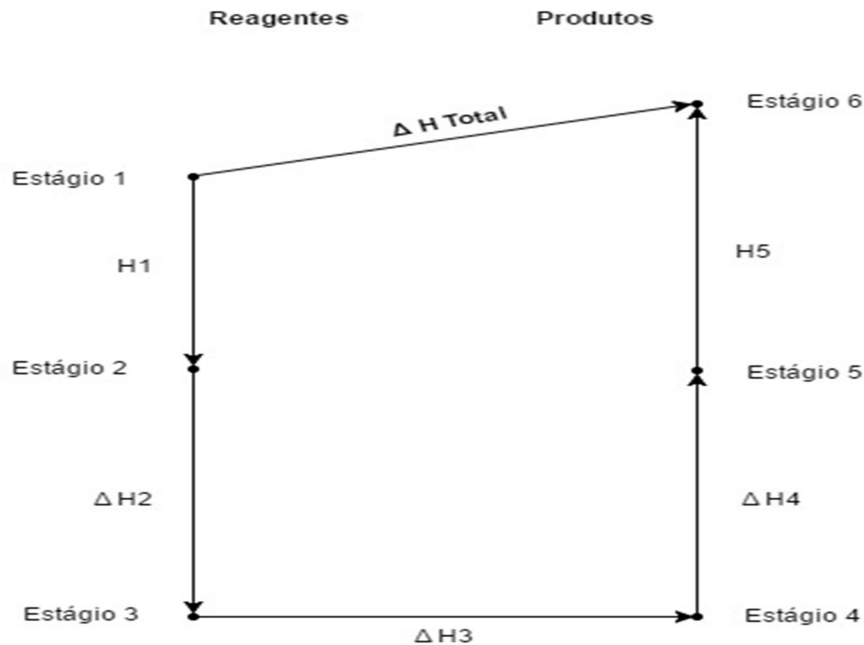
Com o conjunto de equações apresentado, o modelo é capaz de realizar o balanço de massa do equipamento, de modo a determinar a composição e vazão molar da corrente de saída.

O balanço de energia do modelo é realizado através da diferença de entalpia entre as correntes de entrada e saída, seguindo o a representação clássica demonstrada na Figura 10.

Importante ressaltar aqui que essas equações referentes ao balanço de energia não fazem parte do modelo da simulação e são empregadas após a geração do resultado, como um pós-processamento. Considerando que o modelo apresenta a maior parte das temperaturas já previamente especificadas, a importância deste cálculo é demonstrada na Seção 2.3, na qual,

através do calor absorvido no reformador, determina-se o consumo de gás natural utilizado como combustível no queimador.

Figura 10 – Representação das etapas de cálculo da variação de entalpia no trocador



- Legenda: Estágio 1: Corrente de reagentes em estado de gás real;
 Estágio 2: Corrente de reagentes em estado de gás ideal;
 Estágio 3: Corrente de reagentes em estado de gás ideal à temperatura padrão;
 Estágio 4: Corrente de produtos em estado de gás ideal à temperatura padrão;
 Estágio 5: Corrente de produtos em estado de gás ideal;
 Estágio 6: Corrente de produtos em estado de gás real.

Fonte: O autor.

A representação da Figura 10, ilustra o princípio termodinâmico considerado, em que a energia necessária para levar a corrente do estágio 1 ao estágio 6 é independente do caminho do processo, sendo portanto, passível de ser representada pelo somatório das energias das transições entre os estágios inicial e final, ou os estágios intermediários 2,3,4e 5.

Desta forma, o ΔH total entre o estágio inicial (1)e final (6) pode ser representado pelo somatório das entalpias das transições descritas a seguir, resultando na Equação(36):

- 1-2 e 5-6: Se referem à entalpia residual entre o estado de gás real e gás ideal;
- 2-3 e 4-5: Variação de entalpia entre a corrente em estado de gás ideal na temperatura especificada e estado de gás ideal na temperatura padrão;
- 3-4: Variação de entalpia entre os produtos e os reagentes da reação de reforma, em estado de gás ideal a 298 K.

$$\Delta H_{Total} = H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + H_5 \quad (36)$$

Seguindo a representação da Figura 10, as etapas de variação de entalpia em estado de gás ideal são representadas pela Equação (37), em que n corresponde à vazão molar total da corrente de entrada e o cálculo da integral da capacidade calorífica a pressão constante (C_p) é realizado através da equação adimensional de C_p^{gi}/R (Equação (39)) em que C_p^{gi} corresponde à capacidade calorífica a pressão constante para gás ideal. Os valores dos parâmetros A, B, C e D para a maioria dos componentes são apresentados na Tabela 3. Para o glicerol, utilizou-se a Equação (40) conforme Coker (2011).

$$\Delta H_2, \Delta H_4 = nR \int_{T_{entrada}}^{T_{saida}} \Delta C_p^{gi} dT \quad (37)$$

$$\Delta C_p^{gi} = \sum_i v_i C_{p,i}^{gi} \quad (38)$$

$$\frac{C_{p,i}^{gi}}{R} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^{-2} \quad , \text{ para } i \text{ espécies (Tabela 3)} \quad (39)$$

$$C_{p,glicerol}^{gi} = 9,656 + 4,2826 \times 10^{-1} T - 2,6797 \times 10^{-4} T^2 + 3,1794 \times 10^{-8} T^3 + 2,7745 \times 10^{-11} T^4 \quad (40)$$

Tabela 3 – Parâmetros A, B, C e D para cálculos de entalpia

Componente	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
CH ₄	1,700	9,081	-2,164	0
H ₂ O	3,470	1,450	0	0,121
CO	3,376	0,557	0	-0,031
CO ₂	5,457	1,045	0	-1,157
H ₂	3,249	0,422	0	0,083
C ₂ H ₆	1,131	19,25	-5,561	0

Fonte: SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007.

Para o cálculo da entalpia residual (H_1 e H_5), o modelo utiliza a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK), conforme representado na Equação (41) (SMITH, VAN NESS e ABBOTT, 2007). Esta equação é utilizada por permitir a extensão da abordagem de cálculo a faixas de temperatura mais elevadas (para uso, por exemplo, na corrente de entrada do reformador).

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln(T_r)} - 1 \right] qI \quad (41)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (42)$$

Onde: Z: Fator de compressibilidade;

q: Constante de cálculo do Z;

I: Constante de cálculo do Z;

T_r : Temperatura reduzida.

As constantes q e I são representadas pelas Equações (43)a (44):

$$q = \frac{a_m}{b_m RT} \quad (43)$$

$$I = \frac{1}{\sigma - \epsilon} \ln \left(\frac{Z + \sigma\beta}{Z + \epsilon\beta} \right) \quad (44)$$

O termo $\alpha(T_r)$ pode ser reescrito a partir da expressão apresentada pela Equação (45) e o termo da derivada pela Equação (47):

$$\alpha(T_r) = \left[1 + m \left(1 - T_r^{1/2} \right) \right]^2 \quad (45)$$

$$m = (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \quad (46)$$

$$\frac{d \ln \alpha(T_r)}{d \ln T_r} = \frac{T_r}{\alpha(T_r)} \frac{d \alpha(T_r)}{d T_r} \quad (47)$$

$$\frac{d\alpha(T_r)}{dT_r} = m(m - mT_r^{-0,5} - T_r^{-0,5}) \quad (48)$$

A equação de SRK é uma equação de estado cúbica que utiliza o fator acêntrico (ω) como parâmetro. Entretanto, para o cálculo dos demais termos da Equação (41) através da aplicação da equação SRK, utilizam-se os valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da equação de SRK

Parâmetro	Valor
σ	1
ϵ	0
Ψ	0,42748
Ω	0,08664

Fonte: SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007.

Estes valores são aplicados no cálculo dos termos representados nas Equações (49) e (50) abaixo:

$$a_i = \frac{\psi R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \quad (49)$$

$$b_i = \frac{\Omega R T_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (50)$$

Substituindo as Equações de (45) à (48) na Equação (41), temos:

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + \left[\frac{mT_r}{\alpha(T_r)} (m - mT_r^{-0,5} - T_r^{-0,5}) - 1 \right] qI \quad (51)$$

Como o sistema é formado por diversos componentes que constituem uma mistura, utilizam-se regras de combinação e de mistura para adaptar a Equação (51). Definindo-se δ_i como uma nova variável, temos:

$$\delta_i = \frac{mT_r}{\alpha(T_r)} (m - mT_r^{-0,5} - T_r^{-0,5}) \quad (52)$$

$$\delta_{i,j} = \sqrt{\delta_i \delta_j} \quad (53)$$

Onde: i=Número de componentes;

J=Número de componentes -1.

$$\delta_m = \sum_i \sum_j y_i y_j \delta_{i,j} \quad (\text{regra de mistura}) \quad (54)$$

Onde: y= Composição molar.

Com estas substituições, a Equação (51) para misturas, se torna a Equação (55).

$$\frac{H^R}{RT} = Z - 1 + [\delta_m - 1]qI \quad (55)$$

Através do uso de regras de mistura e de combinação, é possível estender o uso das expressões de componentes puros para correntes com mais de um componente. As Equações (57) e (58) representam a aplicação de uma regra de mistura linear para o parâmetro b e uma regra quadrática para o parâmetro a , para que possam ser utilizadas na determinação da entalpia residual. Este conjunto de equações é conhecido como regras de combinação e mistura clássicas.

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} \quad (56)$$

$$a_m = \sum_i \sum_j y_i y_j a_{ij} \quad (57)$$

$$b_m = \sum_i y_i b_i \quad (58)$$

Através dos parâmetros determinados pelas regras de mistura, o fator de compressibilidade (Z) para a corrente é calculado através da Equação (59) e o parâmetro β é determinado através da Equação (60). Como a expressão para Z é uma equação cúbica, faz-se uso do método de resolução iterativo e utiliza-se uma estimativa inicial de gás ideal ($Z=1$). Visto que a reação se dá sempre em fase gasosa, busca-se apenas a raiz de Z para o vapor.

$$Z^3 - Z^2 + Z(q\beta - \beta - \beta^2) - q\beta^2 = 0 \quad (59)$$

$$\beta = \frac{b_m P}{RT} \quad (60)$$

O cálculo do ΔH da reação (ΔH_3) é realizado através da diferença entre as entalpias padrão de formação da corrente de saída e da corrente de entrada a 298 K. Os valores de entalpia padrão utilizados para o cálculo são apresentados na Tabela 5.

$$\Delta H_3 = \sum_i^{\text{saídas}} \nu_i \Delta H^{\circ}_{298,i} - \sum_i^{\text{entradas}} \nu_i \Delta H^{\circ}_{298,i} \quad (61)$$

Tabela 5 – Entalpia e energia de Gibbs padrão de formação a 298K para os componentes do processo de reforma

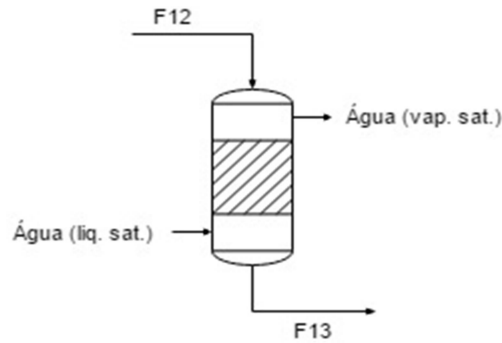
Componente	ΔH°_{298} (J/mol)	ΔG°_{298} (J/mol)
CH ₄	-74520	-50460
H ₂ O	-241818	-228572
CO	-110525	-137169
CO ₂	-393509	-394359
H ₂	0	0
C ₂ H ₆	-83820	-31855
N ₂	0	0
C ₃ H ₈ O ₃	-582800	-448490

Fonte: SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 2007.

2.2.6 Modelagem do reator de síntese de metanol

A Figura 11 representa o reator de síntese de metanol avaliado na modelagem deste trabalho. Conforme apresentado na descrição do processo, trata-se de um reator multitubular de leito fixo modelo Lurgi, onde o calor gerado na reação de síntese dentro dos tubos é absorvido pela água em ebulição do lado do casco para a geração de vapor.

Figura 11 – Representação do reator de síntese de metanol modelo Lurgi



Legenda: Liq.Sat: Líquido Saturado;

Vap.Sat.: Vapor Saturado.

Fonte: O autor.

A corrente que sai do reator do *loop* de síntese apresenta composição com afastamento considerável em relação à composição do equilíbrio. Devido a isso, a modelagem do reator utilizando as condições de equilíbrio termodinâmico, tal como adotado para a reação de reforma, não é adequada.

Desta forma, como alternativa, utiliza-se um modelo cinético que seja capaz de representar o sistema. Torna-se necessário a proposição de um sistema de equações diferenciais para descrever o perfil das vazões molares e temperatura ao longo do reator, utilizando um modelo cinético adequado para as reações presentes.

Na realização da modelagem proposta para o reator, algumas hipóteses foram adotadas: fluxo homogêneo e unidirecional com velocidade uniforme no interior dos tubos; condução e dispersão axiais desprezíveis; efetividade uniforme do catalisador ao longo do leito; Assim como nos demais modelos, o balanço de energia mecânica não foi incluído na modelagem.

As equações diferenciais de balanço de massa e energia consideradas para o reator são mostradas a seguir pelas Equações (62) e (64).

$$\frac{dF_i}{dz} - \left(\sum_j v_{ij} r_j \eta_j \right) \tilde{\alpha} \rho_B A_c = 0 \quad (62)$$

$$\rho_B = \rho_{p,cat} (1 - \theta), \quad (63)$$

onde: θ : Porosidade do leito;

$\rho_{p,cat}$: Massa específica da partícula de catalisador

$$GCp_m \frac{dT}{dz} - \left[\sum_j (-\Delta H_r)_j r_j \eta_j \right] \tilde{a} \rho_B + \frac{U\pi d_e (T - T_w)}{A_c} = 0 \quad (64)$$

onde: i : índice dos componentes;

j : índice das reações;

F : Vazão molar;

ν : Coeficiente estequiométrico

r : Taxa de reação;

η : Efetividade do catalisador

\tilde{a} : Atividade do catalisador

ρ_B : Massa específica do leito de catalisador;

A_c : Área da seção reta do conjunto de tubos do reator;

G : Fluxo mássico no tubo do reator;

Cp_m : Capacidade calorífica média mássica

l : Comprimento do tubo reator

U : Coeficiente global de troca térmica

d_e : Diâmetro externo do tubo do reator;

T_w : Temperatura da água em ebulição em contato com o exterior dos tubos do reator;

z : Posição axial dentro do reator.

A expressão para o cálculo da entalpia da reação é apresentada na Equação (65), a partir do valor correspondente nas condições padrão.

$$(\Delta H_r)_j = (\Delta H^{\circ}_r)_j + \int_{T_{ref}}^T \sum_i \nu_i Cp_i dT \quad (65)$$

O modelo cinético para a determinação das taxas de reação foi proposto por Bussche e Froment (1996) e é representado pelas Equações (66)(síntese) e(67) (shift) e que se referem às reações (8) e (9) apresentadas na seção 1.2, com os parâmetros do modelo representados pelos termos “ k ” e “ K ”. É importante observar que, do ponto de vista reacional, este modelo descreve a síntese a partir da conversão do CO_2 .

$$r_{MeOH} = k_d P_{CO} P_{H_2} \left(1 - \left(\frac{1}{K_1^{eq}} \right) \left(\frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^3 P_{CO_2}} \right) \right) / \left(1 + \frac{k_c P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_a \sqrt{P_{H_2}} + k_b P_{H_2O} \right)^3 \quad (66)$$

$$r_{RWGS} = k_e P_{CO_2} \left(1 - K_2^{eq} \left(\frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2} P_{CO_2}} \right) \right) / \left(1 + \frac{k_c P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_a \sqrt{P_{H_2}} + k_b P_{H_2O} \right)^3 \quad (67)$$

As constantes de equilíbrio das reações anteriores são calculadas através das equações 68e 69a seguir, e os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela 6.

$$\log_{10} K_1^{eq} = \left(\frac{3066}{T} \right) - 10,592 \quad (68)$$

$$\log_{10} \left(\frac{1}{K_2^{eq}} \right) = \left(\frac{-2073}{T} \right) + 2,029 \quad (69)$$

Tabela 6 – Expressões para cálculo dos parâmetros “k” da taxa de reação

Parâmetro	Expressão
k_a	$0,499e^{(17197/RT)}$
k_b	$6,62 \times 10^{-11} e^{(124119/RT)}$
k_c	$3,45338 \times 10^3$
k_d	$1,07 e^{(36696/RT)}$
k_e	$1,22 \times 10^{10} e^{(-94765/RT)}$
K_1	$10^{(3066/(T-10,592))}$
K_2	$1/10^{(-2073/(T+2,029))}$

Fonte: BUSSCHE E FROMENT, 1996.

Para permitir a inserção das equações diferenciais no modelo da planta como um todo, estas foram aproximadas por um conjunto de equações algébricas obtidas a partir das equações originais através do método das diferenças finitas.

Na aplicação do método, as derivadas nos pontos localizados no interior do domínio foram aproximadas via diferenças finitas centrais de segunda ordem (Equações 70 e 71). As condições de contorno do sistema são apresentadas nas Equações (72) e (73). Para o último ponto da discretização, a derivada foi aproximada por diferenças finitas regressivas de

segunda ordem, o que manteve o erro associado na mesma ordem de grandeza do erro da aproximação por diferenças centrais (Equações 74 e 75).

$$\frac{(F_{i,k+1} - F_{i,k-1})}{2h} - \left(\sum_j v_{ij} r_j \eta_j \right) \tilde{\alpha} \rho_B A_c = 0, \quad k = 2, 3, \dots, N - 1 \quad (70)$$

$$GCp_m \frac{(T_{k+1} - T_{k-1})}{2h} - \left[\sum_j (-\Delta H_r)_j r_j \eta_j \right] \tilde{\alpha} \rho_B + \frac{U\pi d_e (T - T_w)}{A_c} = 0 \quad (71)$$

$$z = 0; \quad T_i = T_{Entrada} \quad (72)$$

$$z = 0; \quad F_i = F_{Entrada} \quad (73)$$

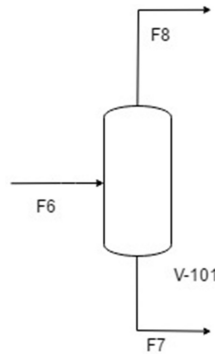
$$\frac{(F_{i,k-2} - 4F_{i,k-1} + 3F_{i,k})}{2h} - \left(\sum_j v_{ij} r_j \eta_j \right) \tilde{\alpha} \rho_B A_c = 0, \quad k = N \quad (74)$$

$$GCp_m \frac{(T_{k-2} - 4T_{k-1} + 3T_k)}{2h} - \left[\sum_j (-\Delta H_r)_j r_j \eta_j \right] \tilde{\alpha} \rho_B + \frac{U\pi d_e (T - T_w)}{A_c} = 0 \quad (75)$$

2.2.7 Modelagem dos vasos de flash

Na modelagem do sistema, os vasos de *flash* são utilizados para efetuar a separação dos componentes condensados do restante da corrente. A Figura 12 representa um diagrama no vaso de flash com as principais correntes consideradas neste modelo.

Figura 12 – Diagrama do vaso de flash



Fonte: O autor.

Devido a altas pressões da etapa de síntese de metanol e também à presença de componentes em condições acima de seus pontos críticos quando puros, escolheu-se a abordagem phi-phi para a modelagem da separação de fases (equação 76) e a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para o cálculo do coeficiente de fugacidade dos componentes, conforme apresentado por Smith, Van Ness e Abbott (2007) na Equação (32).

$$y_i \widehat{\phi}_i^V = x_i \widehat{\phi}_i^L, \text{ para } i=1, \dots, n \text{ (N}^\circ \text{ de componentes)} \quad (76)$$

O conjunto de equações a seguir representa o modelo utilizado. A constante de equilíbrio é calculada a partir dos coeficientes de fugacidade das fases líquida e vapor, e o termo ζ é determinado através da Equação (78). As composições molares das correntes de topo e fundo são calculadas a partir das Equações (79) e (80).

$$K_{f,i} = \frac{\widehat{\phi}_i^L}{\widehat{\phi}_i^V} \quad (77)$$

$$\sum_i \frac{z_i (K_{f,i} - 1)}{1 + \zeta (K_{f,i} - 1)} = 0 \quad (78)$$

$$y_i = \frac{z_i K_{f,i}}{1 + \zeta (K_{f,i} - 1)} \quad (79)$$

$$x_i = \frac{z_i}{1 + \zeta (K_{f,i} - 1)} \quad (80)$$

Como os coeficientes de fugacidade ($\widehat{\phi}_i^L$ e $\widehat{\phi}_i^V$) dependem das composições das fases às quais se referem, estas equações precisam ser resolvidas simultaneamente, ou de forma iterativa. Nesta dissertação, optou-se pela resolução simultânea de todas as equações do modelo, conforme apresentado no próximo item.

2.2.8 Resolução do Modelo Matemático

Após o equacionamento do sistema, foi escolhida a abordagem orientada a equações para a resolução do modelo. Este método de resolução se baseia em estruturar todas as equações em um grande sistema não linear e resolver todas as variáveis de forma simultânea, através de um método de resolução de sistema de equações, como por exemplo, o método de Newton-Raphson.

2.2.8.1 Método de Newton-Raphson Multivariado

Considerando um vetor de variáveis, conforme descrito pela Equação (81):

$$F_i(x_1, x_2, \dots, x_N) = 0, \quad i = 1, 2 \dots N \quad (81)$$

Assumindo que \mathbf{x} represente o vetor de variáveis e que \mathbf{F} represente o vetor de funções, nas vizinhanças do valor de \mathbf{x} , cada uma das funções componentes do vetor \mathbf{F} pode ser expandida em série de Taylor de acordo com a Equação (82) a seguir.

$$F_i(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = F_i(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \delta x_j + O(\delta x^2) \quad (82)$$

A matriz de derivadas parciais representada na Equação (83) a seguir é a matriz Jacobiana do sistema. A partir desta consideração, a Equação (82) pode ser reescrita em notação matricial, resultando na Equação (84).

$$J_{ij} = \frac{\partial F_i}{\partial x_j} \quad (83)$$

$$F(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}) + J(\mathbf{x})\delta\mathbf{x} + O(\delta\mathbf{x}\delta\mathbf{x}^T) \quad (84)$$

Ao realizar o truncamento da série no primeiro termo, e definindo $F(\mathbf{x} + \delta\mathbf{x}) = \mathbf{0}$, é obtido um conjunto de equações lineares para o valor de $\delta\mathbf{x}$ que direciona o valor de cada uma das funções para mais próximo de zero simultaneamente, conforme é mostrado pela Equação (85).

$$J(\mathbf{x}) \delta\mathbf{x} = -F(\mathbf{x}) \quad (85)$$

A equação 85 pode ser resolvida através de uma técnica adequada para resolução de sistemas lineares, e o vetor de correções é então adicionado ao vetor solução (Equação 86), configurando um processo iterativo até a convergência do algoritmo. O processo se encerra quando a soma das magnitudes das funções F_i for menor que uma tolerância pré-definida ou quando a soma dos valores absolutos da correção $\delta\mathbf{x}$ for menor que a tolerância.

$$\mathbf{x}_{novo} = \mathbf{x}_{antigo} + \delta\mathbf{x} \quad (86)$$

2.2.8.2 Geração da estimativa inicial

A utilização do método de Newton Raphson, como apresentado na seção anterior, parte de uma estimativa inicial para as variáveis do problema, a partir da qual o método calcula os deslocamentos e prossegue de forma iterativa para determinação do resultado final, dentro da tolerância pré-estabelecida.

Tratando-se de um método de resolução de sistemas não lineares no qual todas as equações são resolvidas simultaneamente, a estimativa inicial é parte primordial para a obtenção dos resultados, uma vez que uma estimativa muito distante da raiz da função pode fazer com que o método não convirja (Press et al., 2007).

Considerando a importância desta etapa na avaliação do modelo por esta abordagem, foi criada neste trabalho uma rotina para geração do vetor de variáveis iniciais de forma automatizada, a partir da resolução de modelos simplificados de cada um dos principais equipamentos do processo e especificação das suas condições de operação. Através desta rotina, a cada início de simulação o modelo gera um vetor de estimativas iniciais mais próximo do resultado final automaticamente e segue para a resolução do modelo, diminuindo a interferência necessária para reestimar novos valores iniciais.

Para a estimativa inicial dos valores de temperatura e pressão foram utilizadas duas abordagens: as correntes de entrada dos principais equipamentos foram especificadas com as condições desejadas conforme a descrição do processo; as demais correntes foram especificadas como sendo a temperatura e pressão da corrente de alimentação da seção de reforma (corrente 1).

As vazões molares por componente foram estimadas através de uma rotina que resolve uma versão simplificada do modelo apresentado, seguindo uma abordagem sequencial modular. Esta estratégia de cálculo permite que a estimativa da corrente de saída de um equipamento seja usada no cálculo da estimativa dos equipamentos seguintes, reduzindo o desvio entre o valor da estimativa e do resultado final, ajudando na convergência do método iterativo.

Os modelos simplificados do reformador e do reator foram elaborados a partir da estimativa da conversão do reagente limitante para cada uma das reações químicas que ocorrem nos equipamentos, individualmente. As reações foram elencadas em ordem (exemplo: reação 1 - reforma de metano; reação 2 - reforma de etano) e o cálculo da corrente de saída foi realizado considerando o balanço de massa (utilizando vazão molar por componente na corrente de entrada e a conversão de cada uma das reações) como se estas ocorressem sequencialmente. A

Tabela 7 apresenta a conversão estimada e o reagente limitante considerado para cada uma das reações do reformador e do reator.

Tabela 7 – Estimativa de conversão para os modelos simplificados do reator e do reformador

Equipamento	Reação	Conversão	Reagente limitante
Reformador	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	60%	CH_4
	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	100%	CO_2
	$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 5\text{H}_2$	100%	C_2H_6
	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 7\text{H}_2$	100%	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$
Reator	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	6%	CO_2
	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	25%	CO

Fonte: O autor.

No caso do modelo discretizado do reator, cada um dos pontos da malha tem como estimativa inicial a vazão da corrente de entrada de cada um dos componentes, conforme calculado acima.

Os cálculos de flash foram realizados utilizando a Lei de Raoult para a separação binária metano/água na separação pós reforma a vapor, e a separação metanol/água na separação pós-síntese de metanol.

Algumas variáveis do modelo completo não são calculadas nesta etapa, sendo especificadas como um valor arbitrário, com o objetivo de dar início ao procedimento de resolução. Estas variáveis são:

- O grau de avanço das quatro reações do reformador, definidos como a vazão molar de entrada do reagente limitante da reação.
- A composição da fase líquida (x) nos vasos de separação, especificada como 1.
- A composição da fase vapor(y) nos vasos de separação, especificado como um valor arbitrário entre 0,01 e 0,1.
- A fração vaporizada nos vasos de separação, especificado como um valor arbitrário entre 0,5 e 1.

2.2.8.3 Controle de Passo

Com a montagem do vetor de estimativas iniciais, o método de Newton Raphson pode ser aplicado para a resolução do sistema não linear referente ao modelo da planta. Entretanto,

a aplicação direta da Equação (86) pode fazer com que o método não seja capaz de convergir para a raiz do problema. Por se tratar de um conjunto muito grande de equações (o número de equações também aumenta conforme aumenta o número de pontos de discretização no reator) e por estas apresentarem ordens de grandeza muito diferentes entre si, o método diverge com grande facilidade, dificultando a sua resolução.

Para contornar este problema, utiliza-se um parâmetro de controle de passo (τ) para limitar a velocidade do método de resolução, conforme apresentado a seguir:

$$x_{novo} = x_{antigo} + \tau \delta x \quad (87)$$

Esta abordagem apresenta como vantagem o controle do andamento da resolução, permitindo que esta caminhe mais devagar e seja capaz de convergir ao resultado final. Porém, se mantido de forma estática, o controle de tamanho de passo tende a limitar muito a velocidade do método, fazendo com que este demore mais tempo para a resolução do sistema de equações.

Buscando um melhor desempenho computacional, neste trabalho foi adotada uma estratégia adaptativa de controle de passo, ou seja, o método pode caminhar mais devagar ou mais rapidamente, conforme a necessidade.

A identificação da necessidade do método é feita através da diferença entre as normas dos vetores resíduo da equação de Newton Raphson de duas iterações sucessivas, conforme os seguintes critérios:

- Caso a diferença entre as normas seja positiva, o método está caminhando em sentido de afastamento do resultado final e o valor do parâmetro de controle se reduz para que o método caminhe mais devagar e possa ajustar a sua trajetória, favorecendo a convergência;
- Caso a diferença seja negativa, o método está caminhando no sentido desejado de minimização do desvio do resultado, e o valor do parâmetro de controle aumenta, permitindo que o método volte a caminhar a passos maiores, alcançando o resultado final mais rapidamente.

A Tabela 8 apresenta a estratégia de implementação da variável de controle de passo e os valores definidos na sua utilização. Neste trabalho não foi realizado um estudo mais aprofundado dos valores ótimos para o uso desta variável, abrindo espaço para a melhoria do método no futuro.

Tabela 8 – Valores do parâmetro de controle de passo no método de Newton-Raphson

Condição	Parâmetro (τ)
Valor inicial	0,5
Limite mínimo	0,2
Limite máximo	1,0
Varição de redução do passo	0,4
Varição de aumento do passo	0,05

Fonte: O autor.

Com a inserção do controle de passo, o método é capaz de efetuar a simulação do modelo proposto para a planta de produção descrita. Após a geração dos resultados (que são apresentados no Capítulo 3), é realizada uma análise econômica comparando os dois cenários avaliados, para estudo da viabilidade da substituição de parte do metanol por glicerol.

2.3 Análise Técnico-econômica

A análise técnico-econômica realizada neste trabalho tem como objetivo avaliar a viabilidade da substituição de parte do gás natural, utilizado como matéria-prima na alimentação do processo de uma planta já existente, por glicerol. A metodologia implementada nesta análise consiste na comparação de dois cenários: um com uso apenas de gás natural como alimentação e outro com uso de gás natural + glicerol. A produção de metanol será considerada igual para os dois cenários (5 ton/dia), ou seja, a mesma receita. Desta forma, a comparação será focada na diferença dos custos de operação da planta quando a alimentação muda devido à injeção de glicerol.

O custo total de operação (C_{tot}) considerado na análise é constituído pelos custos do consumo do gás natural (C_{GN}) e do glicerol (C_{Gli}), ambos expressos em dólares por tonelada de metanol (US\$/t MeOH), conforme apresentado na Equação (88).

$$C_{tot} = C_{GN} + C_{Gli} \quad (88)$$

O custo de consumo do gás natural é calculado como o produto entre preço do gás natural (P_{GN} , em US\$/Nm³) pelo consumo de gás natural (em m³/t MeOH) a 20°C e 1 atm. O

consumo total de gás natural leva em consideração o consumo como matéria-prima na corrente de alimentação ($F_{GN,alim}$), e como combustível no reformador ($F_{GN,comb}$) e na vaporização do glicerol ($F_{GN,vap}$).

$$C_{GN} = P_{GN}(F_{GN,alim} + F_{GN,comb} + F_{GN,vap}) \quad (89)$$

O consumo do gás natural na alimentação é obtido diretamente da simulação através do valor da corrente de entrada, uma vez que esta varia conforme a produção desejada de metanol. Como a estratégia utilizada neste trabalho é a substituição de parte do gás natural pelo glicerol, a carga da alimentação de gás natural depende do quanto de metanol é produzido pela planta e se o glicerol está ou não em uso.

Considerando o cenário de operação contínua de uma planta já existente, essa substituição é realizada de modo a manter a produção final de metanol constante e também a vazão da carga combinada da corrente que passa pelos compressores, uma vez que, estes estariam operando na sua capacidade máxima.

O consumo de gás natural como combustível no reformador depende da carga térmica do reformador e da composição e vazão do gás de purga. A partir do valor da carga térmica absorvida na reação de reforma através do balanço de energia no reformador, a carga térmica fornecida ao equipamento pode ser calculada a partir da eficiência da zona de radiação (considerada constante em todos os casos estudados):

$$Q_{fornecido} = \frac{Q_{absorvido}}{\lambda} \quad (90)$$

onde: $Q_{fornecido}$: Carga térmica fornecida;

$Q_{absorvido}$: Carga térmica absorvida pelo reformador;

λ : Eficiência da zona de radiação.

A carga térmica fornecida ao reformador é proveniente da queima de uma corrente de combustível composta pelo gás de purga e complementada com gás natural combustível. Desta forma, o consumo de gás natural na operação do reformador pode ser determinado através da seguinte equação normalizada pela produção de metanol (PROD):

$$\frac{Q_{fornecido}}{PROD} = F_{GN,comb}PCI_{GN} + F_{GP,síntese}PCI_{GP} \quad (91)$$

$$PCI_{GN} = \sum_i PCI_i y_{i,F_1}, \text{ sendo } i = \text{componentes da corrente } F_1 \quad (92)$$

$$PCI_{GP} = \sum_i PCI_i y_{i,F_{17}}, \text{ sendo } i = \text{componentes da corrente } F_{17} \quad (93)$$

onde: $F_{GN,comb}$: Vazão molar de gás natural combustível;

PCI_{GN} : Poder calorífico inferior do gás natural;

$F_{GP,síntese}$: Vazão molar do gás de purga da etapa de síntese;

PCI_{GP} : Poder calorífico inferior do gás de purga da etapa de síntese;

y_i : Fração molar do componente i .

O consumo de gás natural para a vaporização do glicerol também engloba o pré-aquecimento da carga da temperatura ambiente até à temperatura de saturação. Como o glicerol precisa ser purificado antes de ser utilizado no processo e esta etapa não é contemplada neste trabalho, fez-se uma estimativa do custo associado ao processo de purificação e, para o custo total do glicerol puro, considera-se a contribuição de duas parcelas (Equação 94):

- Custo de aquisição do glicerol cru;
- Custo da purificação do glicerol cru.

$$C_{Gli,puro} = P_{Gli,cru} F_{Gli} + P_{Gli,purif} F_{Gli} \quad (94)$$

onde: F_{Gli} : Vazão molar do glicerol (em t de glicerol puro/t MeOH);

$P_{Gli,cru}$: Preço de compra do glicerol cru (em US\$/t glicerol cru);

$P_{Gli,purif}$: Preço de purificação do glicerol (em US\$/t glicerol);

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes da resolução do modelo para a avaliação dos cenários, foi realizada a validação do reator de síntese, que é o principal equipamento do processo de produção de metanol. A Seção 3.1 a seguir apresenta as condições de operação e os resultados da simulação em comparação com os artigos em que os modelos foram baseados. A Seção 3.2 apresenta as condições de operação e resultados dos cenários de injeção de glicerol avaliados no estudo deste trabalho e a Seção 3.3 apresenta o resultado da análise técnico-econômica para a determinação da viabilidade da proposta apresentada.

3.1 Validação do Modelo do Reator

A validação do modelo do reator foi realizada através da reprodução de resultados da literatura, com foco em dois aspectos da modelagem: validação do modelo cinético das taxas de reação; e validação do modelo de reator Lurgi.

3.1.1 Validação do modelo das taxas de reação

O modelo da taxa de reação foi validado através da reprodução dos dados do artigo de Bussche e Froment (1996), considerando o modelo cinético para as taxas de reação de síntese de metanol. A seguir são apresentados os dados de entrada e condições de processo.

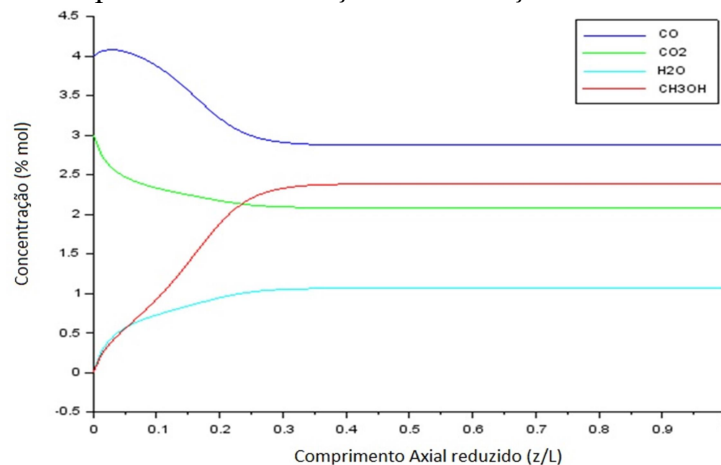
Tabela 9 - Condições de operação da validação da taxa de reação

Condições	Valor
Massa Específica do catalisador (kg/m^3)	1775
Porosidade do catalisador ($\text{m}_g^3/\text{m}_s^3$)	0,5
Massa de catalisador (g)	34,8
Diâmetro do reator (m)	0,016
Comprimento do reator (m)	0,15
Temperatura de operação (K)	493,2
Pressão de operação (bar)	50
Vazão de entrada (10^{-5} kg/s)	2,8
Composição da Alimentação (mol%)	
CO	4,00
H ₂ O	0,00
CH ₃ OH	0,00
H ₂ O	82,00
CO ₂	3,00
Inerte	1,00

Fonte: O autor.

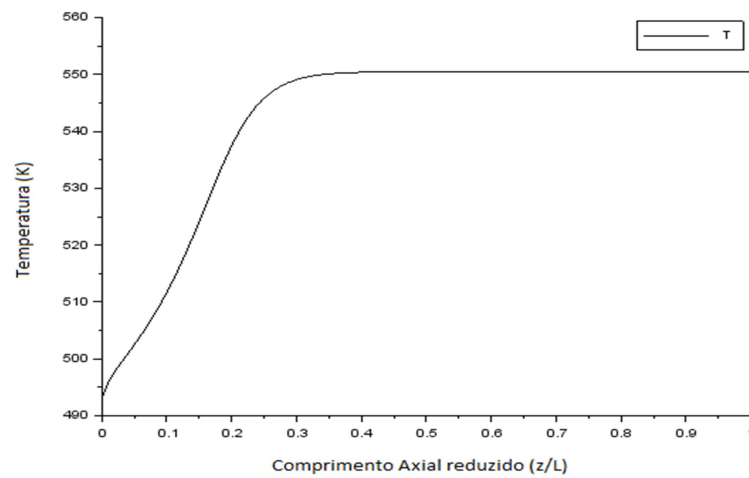
A seguir, são apresentados os resultados da simulação utilizando o código desenvolvido. A Figura 13 apresenta os perfis de concentração dos produtos e reagentes ao longo do reator e a Figura 14 apresenta o perfil de temperatura. Ambos os gráficos consideram o eixo x como a grandeza adimensional comprimento reduzido, que é a razão entre a posição dentro do reator (z) e o seu comprimento total (L). Para permitir comparação entre os resultados, a validação foi realizada utilizando uma versão do código que considera o reator trabalhando de forma adiabática, igual ao reator descrito pelo artigo original.

Figura 13 - Resultado do perfil de concentração da simulação



Fonte: O autor.

Figura 14 - Resultado do perfil de temperatura da simulação



Fonte: O autor.

Utilizando o programa “Pega-Ponto” (J.A Oliveira, R.Gambetta e J.C. Pinto; 2006), fez-se a extração dos dados do gráfico de resultado do artigo no ponto $z/L=1$ (saída do reator). As tabelas comparativas entre os resultados são apresentas a seguir.

Tabela 10 - Validação do perfil de concentração do modelo das taxas de reação

Componente	Froment (1996)	Simulação	Erro (%)
H ₂ O	1,0513	1,0636	1,17%
CO ₂	2,0513	2,0794	1,37%
CH ₃ OH	2,3333	2,3833	2,14%
CO ₂	2,8718	2,8709	-0,03%

Fonte: O autor.

Tabela 11 - Validação do perfil temperatura do modelo das taxas de reação

Froment (1996)	Simulação	Erro (%)
557,14	550,50	-1,19%

Fonte: O autor.

A Tabela 10 apresenta boa concordância entre os dados, com o maior erro associado para o Metanol, em 2,14%. A Tabela 11 também demonstra concordância aceitável entre as temperaturas de saída do artigo e da simulação.

3.1.2 Validação do reator modelo Lurgi

A validação da modelagem referente ao reator Lurgi foi realizada através da reprodução dos dados do artigo de Chen et al. (2011). A seguir são apresentados os dados de entrada e condições de processo.

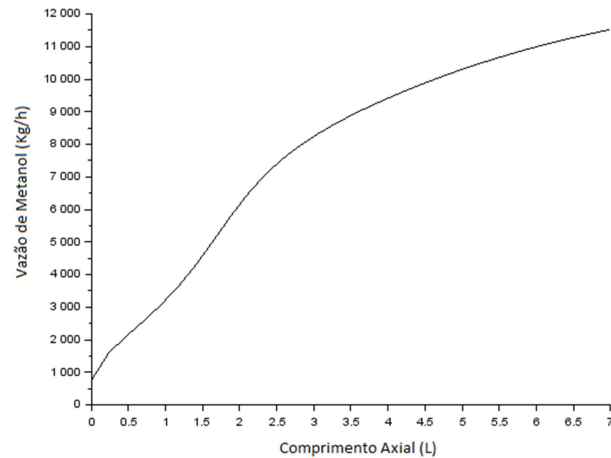
Tabela 12 – Condições de operação da validação do modelo do reator Lurgi

Condições de operação	Valor
Diâmetro do tubo do reator (m)	0,04
Comprimento do reator (m)	7
Número de tubos	1620
Diâmetro da partícula de catalisador (mm)	5,4
Massa específica do catalisador (kg/m ³)	1190
Porosidade do leito catalítico	0,285
Coefficiente de troca térmica (J/sKm ²)	118,44
Temperatura da água de resfriamento (°C)	220
Temperatura de entrada da alimentação (°C)	225
Pressão do sistema (bar)	69,7
Vazão mássica por componente (kg/h)	
CO	10727,9
CO ₂	23684,2
H ₂	9586,5
H ₂ O	108,8
CH ₃ OH	756,7
Inertes (CH ₄)	12418,7

Fonte: O autor.

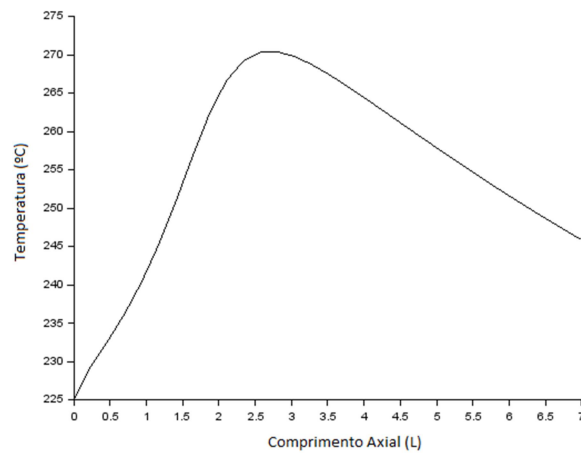
A seguir, são apresentados os resultados da simulação utilizando o código que foi desenvolvido para a avaliação dos cenários de estudo deste trabalho. A Figura 15 representa o perfil da vazão mássica de metanol (kg/h) ao longo do comprimento do reator de síntese e a Figura 16 representa o perfil de temperatura do reator.

Figura 15 – Perfil de vazão de metanol dentro do reator Lurgi



Fonte: O autor.

Figura 16 – Perfil de temperatura dentro do reator Lurgi



Fonte: O autor.

A Tabela 13 e Tabela 14 apresentam a comparação entre os resultados da vazão mássica por componente e da temperatura na saída do reator.

Tabela 13 - Validação do perfil de vazão do reator Lurgi

Componente	Chen (2011)	Simulação	Erro (%)
CO	4899	4577	-6,55%
CO2	18350	18562	1,16%
H2	8015	8010	-0,07%
H2O	2296	2205	-3,97%
MeOH	11284	11521	2,10%
Inerte	12440	12405	-0,28%

Fonte: O autor.

Tabela 14 – Validação do perfil de temperatura do reator Lurgi

Chen (2011)	Simulação	Erro (%)
256,1	245,85	-4,00%

Fonte: O autor.

Verifica-se que o maior erro associado nas duas tabelas é referente à vazão de CO (-6,55%), mas que os demais componentes e a temperatura de saída apresentam boa concordância entre os resultados, todos abaixo de 5% de erro. Desta forma, entende-se que este erro acima do desejado para a vazão de CO é pontual e não irá comprometer os demais resultados da modelagem.

3.2 Estudo dos Cenários de Injeção de Glicerol

Neste trabalho, dois cenários foram considerados para avaliação: a operação da planta com alimentação apenas de gás natural; e a operação com substituição parcial do gás natural por glicerol. A intenção desta abordagem é representar uma planta existente que funcione com alimentação apenas de gás natural e que, em determinado momento, decide-se por utilizar o glicerol como matéria-prima alternativa para substituir uma parte do gás natural, mantendo a mesma produção de metanol.

A injeção de glicerol é realizada de forma a se atingir um número estequiométrico de 2,1, próximo ao limite estequiométrico (a pequena folga foi adotada considerando uma margem para flutuações operacionais), este que conforme mencionado na seção 1.3.1 determina a injeção máxima de glicerol permitida pelo excesso de hidrogênio na corrente de entrada.

A planta é composta por dois reatores de síntese iguais e em paralelo, e cujas especificações são apresentadas na Tabela 15. O preço do gás natural é fixado em 10,14 US\$/MMbtu, que é a média do preço do gás natural no Brasil para o seguimento industrial na faixa de maior consumo diário no ano de 2017, conforme a Tabela 16 a seguir. (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2018).

Tabela 15 – Especificação dos reatores de síntese de metanol

Parâmetro	Valor
Diâmetro dos tubos (m)	0,04
Comprimento dos tubos (m)	9
Número de tubos	9400
Massa específica do catalisador (kg/m ³)	1154
Volume total de catalisador (m ³)	106

Fonte: O autor.

Tabela 16 – Preço médio anual do gás natural para consumidor industrial na faixa de maior consumo diário nos últimos 5 anos

Ano	Preço Médio (US\$/MMbtu)
2013	14,90
2014	15,10
2015	11,83
2016	11,19
2017	13,14

Fonte: O autor.

Para uso como matéria-prima, o glicerol proveniente do processo de produção do biodiesel precisa ser purificado. Neste trabalho, não será avaliado o processo de tratamento e purificação do glicerol, contudo, o custo desta etapa é incluído na avaliação econômica, pois se trata de uma demanda inerente ao uso do glicerol no processo. Desta forma, o custo de purificação foi considerado igual a 0,1574 US\$/L (POSADA, RICÓN e CARDONA, 2012).

Os principais parâmetros adotados para a simulação dos dois cenários são apresentados na Tabela 17 e na Tabela 18.

No Apêndice A, são apresentados os resultados da simulação, obtidos para cada uma das correntes de acordo com a Figura 4 nos dois cenários avaliados. No cenário base, a corrente de alimentação do reformador é constituída apenas por gás natural. No cenário com glicerol, considera-se a injeção da corrente de glicerol vaporizado na alimentação em substituição a parte do gás natural, visando à manutenção da produção final de metanol.

Tabela 17 – Parâmetros de operação da reforma a vapor

Parâmetro	Valor
Composição do gás natural	90% metano, 10% etano
Razão vapor/carbono na entrada do reformador	3,0
Pressão de operação (bar)	20
Temperatura da entrada (°C)	550
Temperatura de saída (°C)	850
Eficiência da zona de radiação (λ) (%)	60

Fonte: O autor.

Tabela 18 - Parâmetros de operação da síntese de metanol

Parâmetro	Valor
Vazão de alimentação do reator (kmol/h)	9775
Temperatura da entrada (°C)	240
Temperatura de saturação da água (°C)	235
Pressão (bar)	55
Atividade do catalisador (\tilde{a})	1
Efetividade do catalisador (η)	0,85
Temperatura de separação do metanol cru (°C)	40
Pressão de separação do metanol cru (bar)	52

Fonte: O autor.

3.2.1 Resultados da simulação da etapa de reforma

Os resultados da reforma a vapor para ambos os casos (com e sem injeção de glicerol) são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados da simulação do reformador

Variável	Gás Natural	Gás Natural + Glicerol
Vazão da alimentação de GN (kmol/h)	2348	1130
Vazão da alimentação de Glicerol (kmol/h)	0,0	355,0
Vazão de GN combustível (kmol/h)	82,8	533,3
Carga térmica do reformador(kJ)	277,8	199,3
Número estequiométrico (N)	2,9	2,1
Composição do gás de síntese (%)		
H ₂	49,0	43,0
CO	9,0	9,0
CO ₂	6,0	8,0
H ₂ O	33,0	39,0
CH ₄	3,0	1,0

Fonte: O autor.

Os resultados mostram que a injeção de glicerol implica uma mudança considerável no balanço de massa e de energia do reformador. O consumo de gás natural na alimentação se reduz em cerca de 50%, assim como, a carga térmica do reformador, que se reduz em 28,2%.

Entretanto, comparando os dois cenários, verifica-se que o consumo de gás natural combustível aumenta em cerca de seis vezes. Este aumento pode ser explicado pela mudança da composição do gás de síntese que, quando produzido pela reforma apenas do gás natural, tem um excesso considerável de hidrogênio (N=2,9), que é também utilizado como combustível no reformador. Quando o glicerol é injetado como matéria-prima, o excesso de hidrogênio na reforma é praticamente eliminado (N=2,1) e, por conta disso, uma quantidade maior de combustível é necessária para compensar essa perda, mesmo frente à redução da carga térmica do reformador.

Investigações prévias envolvendo o uso de matérias-primas alternativas para a produção de metanol ignoraram esta correlação entre alimentação e combustível em plantas de metanol (Rahimpour et al, 2003; Lim et al, 2010). Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que essa abordagem deve ser sempre avaliada de uma forma mais ampla, visto que a redução do gás natural na alimentação foi de 50%. Porém, considerando o consumo de combustível, a redução do gás natural como um todo é bem menor, em torno de 32%.

3.2.2 Resultados da simulação da síntese de metanol

Os resultados da etapa de síntese de metanol, incluindo as vazões de *make-up* e reciclo, a conversão por passe do reator (Equação (95)), a eficiência de carbono (Equação (96)) e o poder calorífico do gás de purga são apresentados na Tabela 20. A vazão de carbono nessa tabela representa o somatório das vazões dos dois óxidos de carbono e fornece uma indicação da vazão do reagente limitante.

$$X_{pp} = F_{15,MeOH} / (F_{8,CO} + F_{8,CO_2}) \quad (95)$$

$$\lambda_C = ((F_{12,CO_2} + F_{12,CO}) - (F_{13,CO_2} + F_{13,CO})) / (F_{12,CO_2} + F_{12,CO}) \quad (96)$$

Tabela 20 – Resultados da simulação do reator de síntese de metanol

Variável	Gás Natural	Gás Natural + Glicerol
Vazão do <i>make-up</i> de carbono (kmol/h)	2583	2307
Vazão do reciclo de carbono (kmol/h)	9004	15577
Conversão por passe (%)	40,5	28,8
Eficiência de Carbono (%)	90,3	94,0
Vazão do gás de purga (kmol/h)	3038	834
PCI do gás de purga (kcal/kg)	12219	9778

Fonte: O autor.

A Tabela 20 mostra que a injeção de glicerol também influencia o balanço de massa do *loop* de síntese. A conversão por passe do reator é menor no cenário gás natural + glicerol. Isso ocorre porque o excesso de hidrogênio no cenário sem glicerol promove o deslocamento do equilíbrio e aumenta a taxa de reação. Entretanto, a eficiência de carbono no cenário gás natural + Glicerol é maior e isso se deve à redução da vazão de hidrogênio. Uma vez que a vazão total de alimentação do reator é mantida constante em ambos os cenários (representando uma capacidade constante do compressor), a vazão de reciclo de carbono é maior e, com isso, o rendimento total aumenta mesmo com uma conversão por passe inferior.

Observando a vazão e o poder calorífico do gás de purga, observa-se que no cenário apenas com gás natural, devido a maior concentração de hidrogênio no gás de síntese (maior número estequiométrico) apresenta vazão molar e poder calorífico maior que no cenário gás

natural + glicerol. Isso ocorre, pois, conforme mencionado na seção 1.3.3, o excesso de hidrogênio é consumido pela reforma de glicerol, causando uma diminuição do número estequiométrico na corrente de saída de gás de síntese.

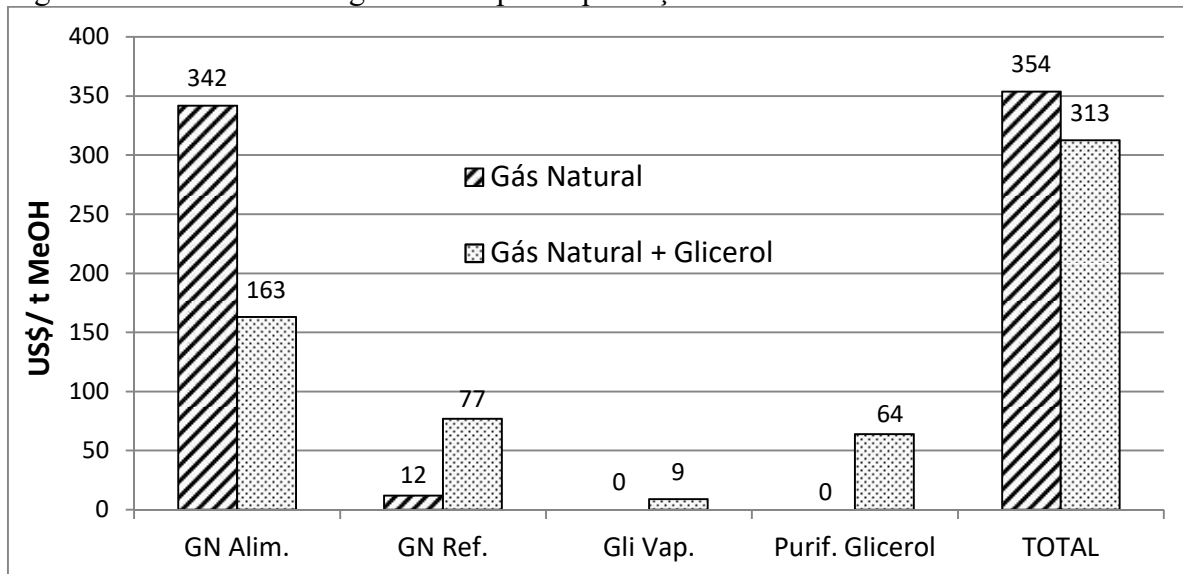
Conforme mencionado, este excesso de hidrogênio é o que permite a substituição de parte da alimentação de gás natural, e como consequência, o PCI do gás de purga diminui. Por conta da corrente de purga ser reaproveitada no queimador do reformador, esta diminuição torna necessário compensar essa energia com o aumento do consumo de gás natural.

3.3 Avaliação da viabilidade técnico-econômica

A avaliação econômica dos cenários apresentados foi realizada considerando que o preço do glicerol pode sofrer grandes oscilações. As informações de preço do glicerol nos últimos anos mostram que este varia de 0 até 250 US\$/t (Quispe, Coronado e Carvalho, 2013; Pagliario et al., 2014) e devido a essa grande flutuação, a análise econômica foi organizada em duas etapas: avaliação geral dos diferentes custos associados à injeção de glicerol, excetuando-se a parcela dos custos relativos ao glicerol cru, e a análise do ponto de *breakeven* do preço máximo do glicerol.

Para a primeira etapa de análise, todos os custos foram avaliados para os dois casos: o gás natural utilizado como matéria-prima na alimentação (gás natural Alim.); o gás natural combustível no reformador (gás natural Ref.) e na vaporização do glicerol (gás natural Vap.); e o gás natural no processo de purificação do glicerol (Purif. Glicerol). Esses resultados (Figura 17) mostram uma visão geral de como a planta de metanol responde economicamente à modificação da corrente de alimentação.

Figura 17 – Custo total de gás natural para a produção de metanol

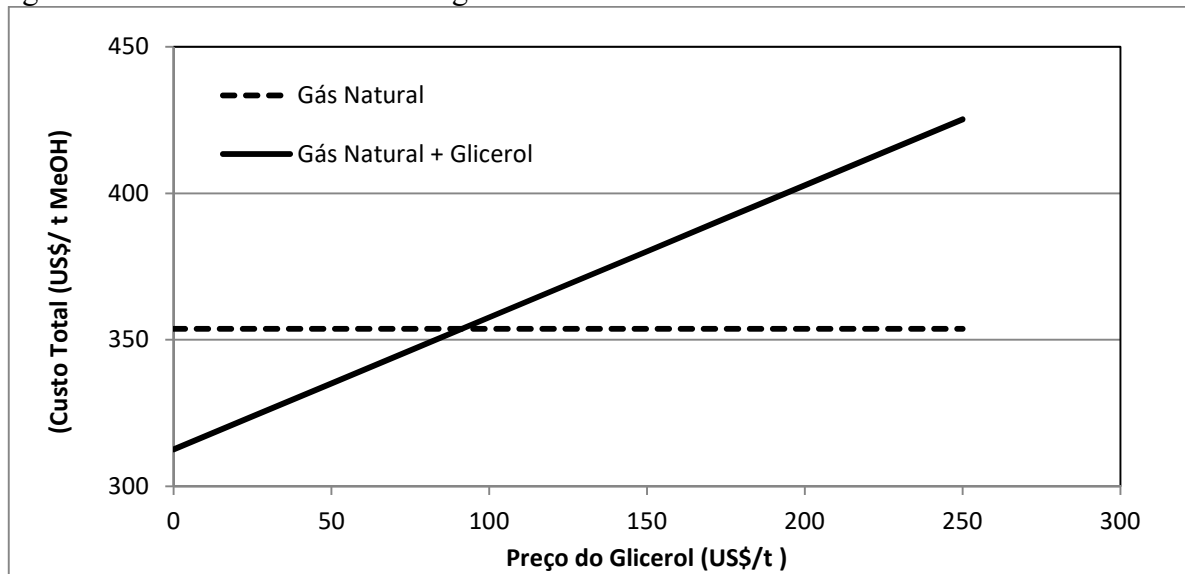


Fonte: O autor.

Conforme apresentado, a diferença entre o custo total do gás natural nos dois cenários indica que a força motriz econômica é inversamente proporcional ao preço do glicerol cru. Verifica-se também que o custo da purificação do glicerol, conforme estimado neste trabalho, é responsável por 20% do custo total de gás natural da operação.

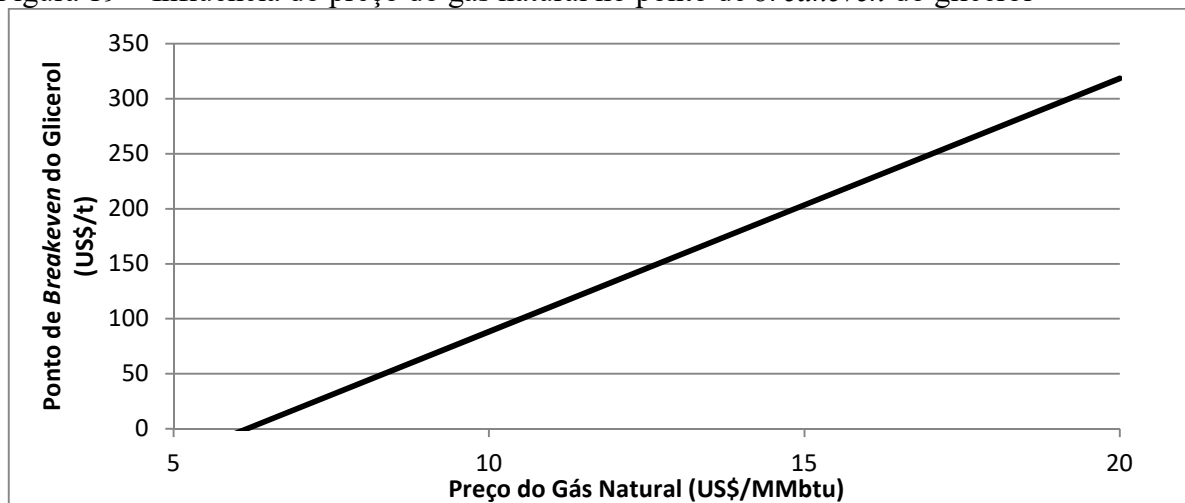
Ainda na Figura 17, verifica-se que a injeção de glicerol reduz pela metade o custo do processo associado ao consumo do gás natural na alimentação. Entretanto, o seu impacto no número estequiométrico e na composição do gás de síntese aumenta em seis vezes o custo associado ao gás natural combustível no reformador quando comparado com o processo convencional. Ressalta-se que o custo do gás natural necessário para a vaporização do glicerol representa apenas 2,9% do custo total da rota alternativa.

A segunda análise realizada é relativa à determinação do ponto de *breakeven*, para identificar o preço máximo do glicerol cru que justificaria o seu uso como matéria-prima alternativa no processo. O resultado é apresentado na Figura 18, onde é possível observar que o preço limite para o uso do glicerol é 91,3 US\$/t de glicerol puro, e o valor correspondente ao glicerol cru seria de 80,3 US\$/t (assumindo a pureza de 88% m/m, conforme considerado por Posada, Rincón e Cardona (2012)).

Figura 18 – Ponto de *breakeven* do glicerol

Fonte: O autor.

Uma consideração importante sobre esta análise é que este ponto de *breakeven* depende do preço do gás natural. A Figura 19 apresenta o impacto do preço do gás natural nos resultados, representando a variação do preço de *breakeven* do glicerol em relação ao preço do gás natural.

Figura 19 – Influência do preço do gás natural no ponto de *breakeven* do glicerol

Fonte: O autor.

Um exemplo ilustrativo é que um aumento de 10% no preço do gás natural pode aumentar o preço de *breakeven* do glicerol em 26%, aumentando a possibilidade da sua

utilização. Entretanto, para preços de gás natural abaixo de 6,16 US\$/MMbtu a utilização de glicerol é inviável, independentemente do preço do gás natural.

Desta forma, considerando as oscilações previamente mencionadas sobre o mercado do gás natural, é possível propor uma planta de metanol com modo de operação flexível, em que a corrente de alimentação é uma mistura de matérias-primas, cuja composição é passível de ser ajustada de acordo com os preços das diferentes alternativas.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Conclusões

Esta dissertação foi desenvolvida com o objetivo de avaliar o impacto da utilização do glicerol como matéria-prima em substituição parcial ao gás natural no processo de produção de metanol. Para tal, foi desenvolvida uma rotina computacional orientada a equações em ambiente SCILAB, capaz de representar uma planta de metanol abrangendo a etapa de produção do gás de síntese e a etapa de produção de metanol, partindo de um modelo matemático desenvolvido para permitir a simulação do comportamento da planta em diferentes situações.

Considerando dois cenários com a mesma produção final de metanol para fins comparativos (um cenário sem o uso de glicerol, e o outro com uso do glicerol com a substituição de parte do gás natural), utilizou-se a rotina desenvolvida para realizar o cálculo das variáveis e, conseqüentemente, a geração dos resultados referentes ao desempenho das unidades de reforma do gás natural e da síntese de metanol (admite-se como hipótese que o impacto na destilação não seria significativo).

Os resultados da simulação foram empregados para a análise da viabilidade técnico-econômica da substituição parcial do gás natural por glicerol, de forma a identificar a relevância na aplicação desta abordagem em plantas já em operação.

Os resultados obtidos demonstram que a injeção do glicerol tem impacto considerável nos balanços de massa e energia do processo. Dentre estes impactos estão a redução do consumo de gás natural na alimentação e da carga térmica do reformador. Entretanto, há também o aumento do consumo do gás natural combustível em aproximadamente seis vezes, e desta forma, a redução no consumo total do gás natural gira em torno de 32% na etapa de reforma.

Na etapa de síntese, verifica-se que a injeção de glicerol é responsável por reduzir a conversão por passe e por aumentar a eficiência de carbono no reator, assim como, reduzir o poder calorífico da corrente de gás de purga.

Por fim, os resultados da análise técnico-econômica demonstram que a injeção de glicerol reduz em 13% o custo total associado ao gás natural na produção do metanol. Também é apresentado que, considerando o preço típico de 10,14US\$/MMbtu para o gás

natural, o preço de *breakeven* do glicerol puro é de 91,3 US\$/t e do glicerol cru (88% pureza) é de 80,3 US\$/t. e que este breakeven está diretamente relacionado ao preço do gás natural, sendo que com preços de gás natural abaixo de 6,16 US\$/MMbtu a utilização do glicerol como substituto é economicamente inviável.

Sugestões

Para os próximos trabalhos, a principal sugestão é investigar outras matérias-primas alternativas ao gás natural, visando a redução dos custos de produção. Um caso específico que segue esta linha é a utilização do CO₂ junto à corrente de gás natural, ou mesmo junto à mistura gás natural +glicerol. Uma outra alternativa seria o aproveitamento de biomassa para a produção de gás de síntese.

Com relação ao modelo desenvolvido, uma das principais vantagens da abordagem orientada a equações é a facilidade de aplicação de técnicas de otimização aos possíveis cenários industriais. Desta forma, outra sugestão para os próximos trabalhos é explorar essa possibilidade.

Devido ao foco na análise técnico-econômica proposta neste trabalho, algumas simplificações foram adotadas no desenvolvimento do modelo, tais como o uso de pressões e temperaturas especificadas e a desconsideração, por exemplo, do calor de mistura entre as correntes, e a queda de pressão no reator ao longo do processo de síntese. Mais uma sugestão para os trabalhos futuros, é estudo do impacto que estas simplificações no modelo causam no resultado final.

Este trabalho apresenta o glicerol como alternativa sustentável ao consumo de gás natural, visando o ganho econômico e também a redução de impactos ao meio ambiente. Por conta disto, uma sugestão para futuros trabalhos é o uso da ferramenta de Gestão de Ciclo de Vida (Life Cycle Assessment – LCA), que permitirá o estudo do impacto de todas as etapas de produção envolvidas no processo e uma estimativa do impacto cumulativo final, de forma a entender o real impacto desta proposta ao meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ABDULLAH, A. Z.; AYOUB, M. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, p. 2671-2686, May 2012.

AL-SAYARI, S.A. Recent developments in the partial oxidation of methane to syngas: *The Open Catalysis Journal*, v.6, p.17-28, 2013.

ALVARADO, M. The Changing face of the Global methanol industry. *IHS Chemical Bulletin*. ed.3, 2016. Disponível em: <<https://cdn.ihs.com/www/pdf/IHS-Chemical-Bulletin-2016-Issue-3.pdf>>. Acesso em: 20 de Out. de 2017.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Dados sobre o histórico da produção brasileira de biodiesel. Disponível em: <www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=8740>. Acesso em: 13 de out. 2017.

BIODIESELBR. Aspectos Econômicos do Biodiesel. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/biodiesel.htm>>. Acesso em: 13 de Out. 2017.

BIODIESELBR. Aspectos Econômicos do Biodiesel. Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/suarez/metanol-ou-etanol-consideracoes-20-02-08.htm>>.

BIODIESEL MAGAZINE. Informações sobre o mercado mundial de biodiesel. Disponível em: <<http://www.biodieselmagazine.com/articles/152591/global-glycerol-market-expected-to-reach-2-52-billion-by-2020>>. Acesso em: 22 de Out. de 2017.

BUSSCHE, K. M. V.; 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 Catalysis*, Gent, v.161, p.1-10, 1996.

CHEMICAL SAFETY FACTS. *Informações sobre compostos químicos essenciais para aplicações no dia a dia*. Disponível em: <<https://www.chemicalsafetyfacts.org/formaldehyde/>>. Acesso em: 12 de Out. 2017.

CHEN, L.; JIANG, Q.; SONG, Z.; POSARAC, D.; Optimization of a methanol yield from a Lurgi reactor. *Chemical Technology Engineering*, WILEY-VCH, v. 34, n.5, p. 817-822, 2011

COKER, A.K. Ludwig's applied process design for chemical and petrochemical plants. 4 ed. Gulf Professional Publishing, 2011.

FONTES, S. Copenor suspende produção de metanol na Bahia. *Valor Econômico*, 13 de Jul. de 2016. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/4632549/copenor-suspende-producao-de-metanol-na-bahia>>. Acesso em: 20 de Out. de 2017.

FOSCHIERA, I. P.; *O programa nacional de produção e uso de biodiesel: impactos e perspectivas*. 2008.73f. Monografia (Bacharel em Ciências Sociais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FRANÇA, R. G. D.; SOUZA, P. A.; LIMA, E. R. A.; COSTA, A. H. C.; An Extended techno-economic analysis of the utilization of glycerol as an alternative feedstock for methanol production. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Springer, v.19, n.7, p.1855-1865, 2017.

GALADIMA, A.; MURAZA, O.; From synthesis gas production to methanol synthesis and potential upgrade to gasoline range hydrocarbons: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.25, p.303-316, 2015.

IAQUANIELLO, G.; ANTONETTI, E.; CUCCHIELLA, B.; PALO, E.; SALLADINI, A.; GUARINONI, A.; LAINATI, A.; BASINI, L.; Natural gas catalytic partial oxidation: A way to syngas and bulk chemicals production, em *Natural Gas: Extraction to end use*. Gupta SB (Ed.), InTech, cap.12, DOI: 105772/2582. Disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/natural-gas-extraction-to-end-use>>. Acessado em Out, 2017.

ICIS MARKET DATA. *Usos do MTBE e dados de mercado*. 05 de Nov. 2007. Disponível em: <<https://www.icis.com/resources/news/2007/11/05/9076054/methyl-tertiary-butyl-ether-mtbe-uses-and-market-data/>>. Acesso em: 13 de Out. 2017

ICIS PROCESS. *Dados de Produção do MTBE e Processo de Manufatura*. 05 de nov. 2007. Disponível em: <<https://www.icis.com/resources/news/2007/11/05/9076055/methyl-tertiary-butyl-ether-mtbe-production-and-manufacturing-process/>>. Acesso em: 13 de Out. 2017

IDA. International DME Association. *Informações sobre o composto DME*. Disponível em:

<<https://www.aboutdme.org/index.asp?sid=48>>. Acesso em: 13 de Out. 2017

IHS. Informações sobre o mercado mundial de ácido acético. *Chemical Economics Handbook*, 2016. Disponível em: <<https://www.ihs.com/products/acetic-acid-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 13 de Out. 2017.

JAMSHIDI, L.C.LA.; BARBOSA, C.M.B.M.; NASCIMENTO, L. RODBARI, J.R. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) using the $A_{162,2}Cu_{25,3}Fe_{12,5}$ quasicrystalline alloy. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, v. 4, ed. 5, 2013.

KOUSI, K.; CHOURDAKIS, N.; MATRALIS, H.; KONTARIDES, D.; PAPADOPOULOU, C.; VERYKIOS, X. *Glycerol steam reforming over modified Ni-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, Elsevier, 2016.

LANGE, J.P.; Methanol synthesis: a short review of technology improvements. *Catalysis Today*, v.64, p.3-8, 2001.

LIM, H. W.; JUN, H. J.; PARK, M.J.;KIM, H. S.; BAE, J. W.; HA, K. S.; CHAE, H. J.; JUN, K.W. Optimization of methanol synthesis reaction on Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ catalyst using genetic algorithm: Maximization of the synergetic effect by the optimal CO₂ fraction. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v.27, n.6, p. 1760-1767, 2010.

LIU, T.; TEMUR, H.; VESER, G. Autothermal reforming of methane in a reverse-flow reactor. *Chemical Engineering Technology*. Wiley-VCH, v.32, p.1358-1366, 2009.

MA, F.; HANNA, M.A. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology*, Elsevier, v.70, p. 1-15, 1999.

MACHADO, C.F.R.; MEDEIROS, J. L. ARAÚJO, O. F. Q. *A comparative analysis of metanol production routes: synthesis gas versus CO₂ hydrogenation*. Bali, Indonesia, jan. 2014. Proceedings of the 2014 International Conference on Industrial Engineering and Operations Management.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Departamento de gás natural. *Boletim mensal de acompanhamento da indústria de gás natural*. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/petroleo-gas-natural-e-combustiveis>>

renovaveis/publicacoes/boletim-mensal-de-acompanhamento-da-industria-de-gas-natural>. Acesso em: 01 de Abril de 2018.

NCI – National Cancer Institute. *Terminologias e propriedades sobre o componente Formaldeído*. Disponível em: <<https://ncit.nci.nih.gov>>. Acesso em: 12 de Out. 2017.

ORNELAS, D. L. Modelagem, Simulação e Otimização Operacional de Unidades de Síntese de Metanol. 2007. 143f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, Brasil.

PAGLIARO, M. et al. *From glycerol to value-added products*. Weinheim: Wiley-VCH, v. 46 p. 4434-4440, September 2007. DOI: 10.1002/anie.200604694.

PAGLIARO, M. et al. Understanding the Glicerol Market. *European Journal of Lipid Science and Technology*. Aceito para publicação: DOI10.1002/ejlt.201400229. June 2014.

PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Química Nova*, v.21, n.6, p.744-754, 1998.

POSADA, J.A.; RINCÓN, L.E.; CARDONA, C.A. Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing the glycerol problem. *Bioresource Technology*, Elsevier, v.111, p. 282-293, 2012.

PRESS, W.H; TEUKOLSKY, S. A; VETTERLING, W. T.; FLANNERY. B.P. *Numerical Recipes in FORTRAN 77: The art of scientific computing*. 2 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.

PUBCHEM. Open Chemistry Database. Compound Summary for CID 887. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methanol#section=Top>>. Acesso em: 01 Out. 2017.

QIAN, Q.; ZHANG, J.; CUI, M.; HAN, B.; Synthesis of acetic acid via methanol hydrocarboxylation with CO₂ and H₂. *Nature Communications*, Mai. 2016. DOI: 10.1038/ncomms11481. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/ncomms11481>>. Acesso em: 13 de Out. 2017.

QUISPE, C. A. G.; CORONADO, C. J. R.; CARVALHO JR, J. A.; Glycerol: production, consumption, prices, Characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Review*. Elsevier, v.27 p. 475 – 493, 2013.

RAHIMPOUR, M.R.; GHADER, S.; BANIADAM, M.; KALAJAHI, J. F.; Incorporation of flexibility in the design of a methanol synthesis loop in the presence of catalyst deactivation. *Chemical Engineering Technology*, Weinheim. Wiley-VCH, v.26, n. 6, p. 672 – 678, 2003.

RAMACHANDRAN, R.; OUDENHOVEN, S.; KERSTEN, S.; VAN ROSSUM, G.; VAN DER HAM, A.; Techno-economic analysis of biomethanol production via hybrid steam reforming of glycerol with natural gas. *Energy Fuels*. American Chemical Society, v.27, p. 5962-5974, 2013.

RICE, S. F; MANN, D. P. Autothermal reforming of natural gas to synthesis gas. Albuquerque, New Mexico: *Sandia National Laboratories*, Abril, 2007. 50 p. Relatório Técnico.

ROWSHANZAMIR, S.; NEZHAD, M. Z.; EIKANI, M. H.; Autothermal reforming of methane to synthesis gas: modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, p. 1292-1300, 2009.

SALMAN, M.; ANWAR, J.; ZAMAN, W. SHAFIQUE, M.U.; HUSSAIN, S.M. Synthesis and characterization of formaldehyde by catalytic oxidation of methanol. *Journal of Scientific Research*, Lahore, v.38, n.2, Dec. 2008.

SANTANGELO, D. L. O.; AHÓN, V.R.R.; COSTA, A.L.H. Optimization of methanol synthesis loops with quench reactors. *Chemical Engineering Technology*. Wiley, v.31, n.12, p.1767-1774, 2008.

SHAO, S.; SHI, A.W.; LIU, C. L.; YANG, R.Z.; DONG, W.S. Hydrogen production from steam reforming of glycerol over Ni/CeZrO catalysts. *Fuel Processing Technology*, v.125, p.1-7, 2014.

SILVA, G.P.; MACK, M.; CONTIERO, J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology. *Biotechnology Advances*. Elsevier, v.27 p. 30-39, 2009.

SLINN, M.; KENDALL, K.; MALLON, C.; ANDREWS, J. Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen; *Bioresource Technology*, v.99, p.5851-5858, 2008.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7. ed. Rio de Janeiro, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2017.

TAN, H.W.; AZIZ, A.R.; TAN, H.W.; AROUA, M.K. Glycerol production and its applications as a raw material: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Kuala Lumpur, Elsevier, v. 27, p. 118-127, jun. 2013.

TNPETROLEO. Nova tecnologia pode viabilizar a retomada da produção de metanol no Brasil. Apresenta informações sobre petróleo e seus derivados, 14 de Jun. de 2017. Disponível em: <<http://www.tnppetroleo.com.br/noticia/nova-tecnologia-pode-viabilizar-a-retomada-da-producao-de-metanol-no-brasil/>>. Acesso em: 20 de Out. de 2017.

THE ESSENCIAL CHEMICAL INDUSTRY. *Biblioteca com referências aos principais produtos químicos industriais no mundo*. 06 abr. 2014. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/methanol.html>>. Acesso em 01 de Abr. 2017.

THOMPSON, J. C.; HE, B. B.; *Charecterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks*. Applied Engineering in Agriculture. v.22, p. 261-265, Dec. 2005.

UHDE; *Methanol Folder*. Thyssenkrupp Technologies. Germany. DO/Hi: F1100e/1500 03/2003. Mar, 2003.

VASCONCELOS, N.; *Reforma a vapor do metano em catalisadores à base de níquel promovidos com nióbia*. 2006. 94f. Dissertação (Mestrado – Programa de Pós Graduação em Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil.

YANG, F.; HANNA, M.A.; SUN, R.; Value-added uses for crude glycerol – a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, p.5-13, 2012.

YAZDANI, S.S.; GONZALEZ, R. Anaerobic fementation of glycerol: a path to economic viability for the buifuels industry. *Current Opinion in Biotchenology*, v.18, p. 213-219, Jun 2007.

Tabela 22 – Resultados da simulação do caso base (continuação)

	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18
Vazão molar (kmol/h)	$5,87 \cdot 10^4$	$5,87 \cdot 10^4$	$5,87 \cdot 10^4$	$5,47 \cdot 10^4$	$5,47 \cdot 10^4$	$2,75 \cdot 10^3$	$5,19 \cdot 10^4$	$3,04 \cdot 10^3$	$4,89 \cdot 10^4$
T (°C)	40	40	240	252	40	40	40	40	40
P (bar)	52	55	55	52	52	52	52	52	52
Porcentagem Molar (%)									
CH ₄	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,00	0,13	0,13	0,13
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,27	0,00	0,00	0,00
CO	0,04	0,04	0,04	0,02	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02
CO ₂	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,01	0,03	0,03	0,03
H ₂	0,80	0,80	0,80	0,77	0,77	0,00	0,81	0,81	0,81
C ₂ H ₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ OH	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,72	0,01	0,01	0,01

Tabela 24 – Resultados da simulação com injeção de glicerol (continuação)

	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18
Vazão molar (kmol/h)	$5,83 \cdot 10^4$	$5,83 \cdot 10^4$	$5,83 \cdot 10^4$	$5,43 \cdot 10^4$	$5,43 \cdot 10^4$	$2,94 \cdot 10^3$	$5,14 \cdot 10^4$	$8,34 \cdot 10^2$	$5,05 \cdot 10^4$
T (°C)	40	40	240	252	40	40	40	40	40
P (bar)	52	55	55	52	52	52	52	52	52
Porcentagem Molar (%)									
CH ₄	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,00	0,21	0,21	0,21
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,30	0,00	0,00	0,00
CO	0,05	0,05	0,05	0,03	0,03	0,00	0,03	0,03	0,03
CO ₂	0,07	0,07	0,07	0,06	0,06	0,01	0,07	0,07	0,07
H ₂	0,69	0,69	0,69	0,65	0,65	0,00	0,68	0,68	0,68
C ₂ H ₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C ₃ H ₈ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₃ OH	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04	0,68	0,01	0,01	0,01