



LORENA RIBEIRO DE MELO

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE METANOL PARA
GASOLINA (MTG): USO DO GÁS DE SÍNTESE COMO
MATÉRIA-PRIMA**

LORENA RIBEIRO DE MELO

**SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE METANOL PARA
GASOLINA (MTG): USO DO GÁS DE SÍNTESE COMO
MATÉRIA-PRIMA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Efren James Figueroa

São Luís
2024

de Melo, Lorena Ribeiro.

Simulação do Processo Metanol Para Gasolina mtg: Uso do Gás de Síntese Como Matéria-prima / Lorena Ribeiro de Melo. - 2024.

67 f.

Orientador(a): Jaiver Efren James Figueroa.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

1. Cinética. 2. Hidrocarbonetos. 3. Aspen Plus. 4.
. 5. . I. Efren James Figueroa, Jaiver. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAMES FIGUEROA
Orientador – DEEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. ELMO SENA FERREIRA JUNIOR
DEEQ/CCET/UFMA

Prof^a. Dr^a. MIKELE CANDIDA SOUSA DE SANTANNA
EAER/CCET/UMA

16 de julho de 2024

DADOS CURRICULARES

Lorena Ribeiro de Melo

NASCIMENTO	30/08/2001 – SÃO LUIS / MA
FILIAÇÃO	Leila Maria dos Passos Ribeiro Melo Lourencio Monteiro de Melo
2019/2024	Curso de Graduação Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

***Dedico este trabalho aos meus pais, que nunca
deixaram de acreditar nos meus sonhos.***

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por todas as graças concedidas e a possibilidade de recomeçar todos os dias.

À minha família: Leila, Lourencio e Luana, por torcerem por mim desde o primeiro dia na UFMA. Sem o seu apoio eu não teria chegado tão longe.

Ao meu companheiro Mauricio, que nunca duvidou de mim em nenhum instante, por todas as vezes que suas palavras gentis me encorajaram a seguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jaiver Efren James Figueroa, pela oportunidade de trabalhar com esse projeto e por todos os incentivos e orientações.

Ao Prof. Antônio Freitas, pela orientação com o programa MATLAB e por se mostrar disponível para esclarecimento de dúvidas.

Aos meus amigos Carol, Ítalo, Cristiane, Henrique e Daniela, por todos os sorrisos que vocês me arrancaram em todos os dias que estivemos juntos nesses 6 anos. Meu muito obrigada por cada momento.

Ao apoio da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP nº 54.1.

Ao professor Rubens Maciel Filho, da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP, por ceder o uso do simulador.

***“O mundo será salvo e refeito pelos sonhadores
[...].”***

Sarah J. Maas

DE MELO, Lorena Ribeiro. **Simulação do Processo de Metanol para Gasolina (MTG): uso do Gás de Síntese como Matéria-Prima**. 2024. 67. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

RESUMO

O desenvolvimento de novas tecnologias na sociedade gera uma demanda crescente por energia. Diante da dependência de combustíveis fósseis e de seu impacto ambiental, a busca por combustíveis alternativos ganha destaque. Esses combustíveis podem complementar os fósseis na oferta de energia, além de contribuir para a transição energética e a descarbonização da cadeia de produção de energia. Dessa forma, a biomassa pode ser utilizada para produção de gasolina através da tecnologia *Methanol to Gasoline* (MTG), onde o metanol, oriundo do gás de síntese, é transformado em uma série de hidrocarbonetos que podem variar de C_2 a C_{10} , incluindo parafinas, olefinas e compostos aromáticos. Assim, neste trabalho, pretende-se realizar a simulação e otimização de todas as etapas referentes ao processo MTG usando o gás de síntese como matéria prima. Desse modo, utilizou-se dados de literatura, especificamente composição de gás de síntese oriundo da biomassa para simular a produção de metanol e a produção de DME usando o simulador acadêmico Aspen Plus®. A rota utilizada para produção de metanol a partir do gás de síntese foi a Pré-reforma Adiabática com Resfriamento a Água (APW), com dois reatores adiabáticos e um reator de resfriamento à água que visa maiores rendimentos de metanol e controle de temperatura. A rota de produção do DME incluiu uma etapa de destilação *flash* para remover as impurezas da corrente de alimentação, seguida de um reator para a produção de dimetil-éter e uma coluna de destilação para a separação do produto final. A produção da gasolina foi simulada usando o MATLAB para predizer a composição do produto a partir de dados de rendimentos experimentais e, por último, a sua purificação do produto principal continha um vaso *flash* e uma coluna de destilação, a fim de maximizar as frações pesadas da gasolina. Nesse contexto, foi possível produzir 1253 mol/s de metanol a partir de uma vazão de gás de síntese de 9104,22 mol/s. Percebeu-se que a produção poderia ser maior na primeira etapa desse processo, pois o hidrogênio (H_2) ficou em excesso ao passo que o monóxido de carbono (CO), já havia atingido uma conversão de 98% ao entrar no último reator. Dessa forma, para melhores rendimentos de metanol, seria necessária uma vazão molar de H_2/CO variando de 0,8 a 1,2. na etapa de produção de DME, atingiu-se uma conversão de 99,79% de metanol no reator tubular e houve recuperação total do produto pelo topo da coluna de destilação. A composição da gasolina obtida pelo MATLAB teve baixo desvio no balanço atômico dos componentes e a sua purificação foi bem sucedida, produzindo uma corrente de gasolina com frações molares maiores de hidrocarbonetos pesados, heptano e 1,2,3-trimetilbenzeno. Dessa maneira, a simulação produziu gasolina com um rendimento de 0,066 $kg_{gasolina}/kg_{gás\ de\ síntese}$. As simulações das etapas de produção de gasolina via gás de síntese foram validadas pela semelhança dos resultados aportados na literatura, confirmando sua precisão e, portanto, sua utilidade para fins preditivos.

Palavras-chave: Cinética. Dimetil-éter. Hidrocarbonetos. Aspen Plus.

DE MELO, Lorena Ribeiro. **Simulation of the Methanol to Gasoline (MTG) Process: use of Synthesis Gas as a Raw Material**. 2024. 67 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2024.

ABSTRACT

The development of new technologies in society generates a growing demand for energy. Faced with the dependence on fossil fuels and their environmental impact, the search for alternative fuels is gaining prominence. These fuels can complement fossil fuels in the energy supply, as well as make a significant contribution to the energy transition and decarbonization of the energy production chain. In this way, biomass can be used to produce gasoline through Methanol to Gasoline (MTG) technology, where methanol from synthesis gas is transformed into a series of hydrocarbons that can range from C_2 to C_{10} , including paraffins, olefins and aromatic compounds. The aim of this work is to simulate and optimize all the stages of the MTG process. In this way, data from the literature were used, specifically the composition of synthesis gas from biomass, to simulate the production of methanol and the production of DME using the academic simulator Aspen Plus®. The route used to produce methanol from synthesis gas was the Adiabatic Pre-reforming with Water Cooling (APW), with two adiabatic reactors and a water-cooled reactor for higher methanol yields and temperature control. The DME production route included a flash distillation stage to remove impurities from the feed stream, followed by a reactor to produce dimethyl ether and a distillation column to separate the final product. The production of gasoline was carried out by numerical solution in MATLAB and its purification included a flash vessel and a distillation column in order to maximize the heavy fractions of the gasoline. In this context, it was possible to produce 1253 mol/s of methanol from a synthesis gas flow rate of 9104.22 mol/s. It was noted that production could have been higher in the first stage of this process, as hydrogen (H_2) was in excess, while carbon monoxide (CO) had already reached 98% conversion when it entered the last reactor. Thus, for better methanol yields, a molar flow rate of H_2/CO ranging from 0.8 to 1.2 would be necessary. In the DME production stage, a methanol conversion of 99.79% was achieved in the tubular reactor and there was total recovery of the product from the top of the distillation column. The composition of the gasoline obtained by MATLAB had a low deviation in the atomic balance of the components and its purification was successful, producing a gasoline stream with larger molar fractions of heavy hydrocarbons, heptane and 1,2,3-trimethylbenzene. In this way, the simulation produced gasoline with a yield of 0,066 kg_{gasoline}/kg_{syngas}. The simulations of the gasoline production stages via synthesis gas were validated by the similarity of the results provided in the literature, confirming their accuracy and, therefore, their usefulness for predictive purposes.

Keywords: Kinetics. Dimethyl-ether. Hydrocarbons. Aspen Plus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Reforma em Duas Etapas do Metano.....	19
Figura 2 – Reforma Autotérmica do Metano.....	20
Figura 3 – Produção de Metanol a partir do Gás de Síntese utilizando a rota <i>Adiabatic and Plate Water-cooled Reactors</i>	23
Figura 4 – Produção de Dimetil-Éter via reator de leito fixo com coluna de destilação catalítica (a), via reator de leito fixo e duas colunas de destilação (b) e via coluna de destilação catalítica e uma coluna de destilação comum (c).	25
Figura 5 – Fluxograma da metodologia utilizada.....	30
Figura 6 – Fluxograma da produção de metanol usando gás de síntese como matéria prima via processo <i>Adiabatic and Plate Water-cooled Reactors</i>	36
Figura 7 – Fluxograma da produção de Dimetil-éter a partir de Metanol.....	38
Figura 8 – Fluxograma da purificação da gasolina.	39
Figura 9 – Composição da corrente da primeira separação.....	43
Figura 10 – Vazões de metanol do modelo e do presente trabalho.	44
Figura 11 – Conversão de gás de síntese para o 1º Reator Adiabático (a) e para o 2º Reator Adiabático (b).....	45
Figura 12 – Vazão de Metanol em relação a Pressão do reator de resfriamento à água.	46
Figura 13 – Concentrações molares antes (a) e depois (b) da destilação.	47
Figura 14 – Resultados da Destilação <i>Flash</i>	48
Figura 15 – Resultados Reator e Coluna.	49
Figura 16 – Composição da gasolina.....	50
Figura 17 – Resultados da destilação <i>flash</i> das frações pesadas (a), frações leves (b) e água (c).....	52
Figura 18 – Resultados da coluna de destilação da gasolina das frações pesadas (a), frações leves (b) e água (c).....	53
Figura 19 – Análise de sensibilidade produção de Metanol variando Pressão e Temperatura no reator adiabático.	55
Figura 20 – Análise de sensibilidade da produção de heptano e 1,2,3-trimetilbenzeno variando Número de Estágios e Razão de refluxo na coluna de destilação.	58
Figura 21 – Fluxograma da produção de gasolina via gás de síntese.....	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do gás de síntese.	31
Tabela 2 – Dados das constantes das equações.	32
Tabela 3 – Cinética da produção de DME.....	33
Tabela 4 – Dados das constantes das equações.	34
Tabela 5 – Constantes da taxa da produção de gasolina.....	35
Tabela 6 – Condição operacional dos blocos para produção de metanol.....	37
Tabela 7 – Condições operacionais da produção de DME.	38
Tabela 8 – Pontos de ebulição dos componentes da gasolina.	39
Tabela 9 – Variáveis manipuladas no vaso <i>flash</i>	40
Tabela 10 – Condições de operação da bomba e da coluna de destilação.....	40
Tabela 11 – Rendimento e pureza da simulação de metanol.....	47
Tabela 12 – Rendimentos e purezas da produção de dimetil-éter.	49
Tabela 13 – Rendimentos e balanço atômico.	51
Tabela 14 – Variação de pressão e temperatura no reator de produção de metanol.....	55
Tabela 15 – Rendimentos com a análise de sensibilidade da produção de metanol	56
Tabela 16 – Rendimentos de produção da gasolina para diferentes temperaturas.	56
Tabela 17 – Variação do número de estágios e razão de refluxo na coluna de destilação.	57

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1	PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	17
3.2	GÁS DE SÍNTESE	18
3.3	METANOL	21
3.4	METANOL PARA GASOLINA	23
3.4.1	Dimetil-Éter	24
3.4.2	Gasolina	26
3.5	SIMULAÇÃO DE PROCESSOS	28
4	MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
4.1.1	Composição do gás de síntese	31
4.1.2	Cinética do Metanol	31
4.1.3	Cinética do Dimetil-éter	33
4.1.4	Cinética da Gasolina	34
4.2	SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS REACIONAIS	35
4.2.1	Descrição do Modelo de Produção do Metanol	35
4.2.2	Descrição do Modelo de Produção do Dimetil-Éter	37
4.3	SIMULAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DA GASOLINA	38
4.4	ANÁLISES DE SENSIBILIDADE	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL	42
5.1.1	1º Reator Adiabático e 1º Separador	42
5.1.2	Reator de Resfriamento à Água e 2º Separador	43
5.2	SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE DIMETIL-ÉTER	47
5.2.1	Destilação <i>Flash</i>	47
5.2.2	Reator Tubular e Coluna de Destilação	48
5.3	SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GASOLINA	50
5.3.1	Reator MTG	50
5.4	SIMULAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DA GASOLINA	51
5.5	ANÁLISES DE SENSIBILIDADE	55
5.5.1	Simulação da Produção de Metanol	55
5.5.2	Simulação da Produção de Gasolina	56
5.5.3	Simulação da Purificação da Gasolina	57
6	CONCLUSÃO	59

REFERÊNCIAS	62
APÊNDICE A – PROGRAMA PARA SIMULAR A PRODUÇÃO DE GASOLINA NO MATLAB.....	66

1 INTRODUÇÃO

Combustíveis produzidos por fontes renováveis são alvos de pesquisas pelas últimas décadas devido ao aumento do preço do barril de petróleo e as consequências ambientais causadas pelo uso excessivo dos combustíveis fósseis. Dessa forma, com o crescimento da demanda de energia para o setor de transporte, maiores serão as flutuações no preço e as emissões de CO₂ (Iglesias Gonzalez; Kraushaar-Czarnetzki; Schaub, 2011)

No contexto mundial, o petróleo representava 84% do consumo em 2019, o uso do carvão mineral declinou ao passo que o gás natural aumentou, devido à sua baixa emissão de gases do efeito estufa (GEEs) (Li *et al.*, 2022). Além disso, o domínio das fontes não renováveis tem sua justificativa na sua acessibilidade que proporcionou um crescimento vasto da sociedade e melhoria nos padrões de vida (Heitor *et al.*, 2022).

Em 2018, petróleo, gás natural e carvão mineral ocupavam 81,2% da matriz energética mundial, enquanto os biocombustíveis ocupavam apenas 9,3% da matriz (Heitor *et al.*, 2022). Isso demonstra ainda mais como a sociedade atual se tornou dependente dessa fonte de energia e, atualmente, é alvo de preocupação devido aos seus altos índices de poluição.

O Brasil produz uma média diária de 3 milhões de barris de petróleo, um volume mais que suficiente para atender o consumo doméstico de 2,5 milhões de barris diários (UOL, 2022). Entretanto, sabe-se que mesmo assim o país ainda precisa importar petróleo e alguns derivados, como a gasolina e o diesel, devido à baixa capacidade de processamento das refinarias brasileiras e a falta de investimentos no setor.

Por outro lado, o Brasil vem se destacando cada vez mais no crescente consumo de metanol para o incremento projetado na produção de biodiesel no país. Todavia, todo o metanol utilizado é importado de outros países e a síntese dessa commodity é proveniente do gás de síntese produzido pelo gás natural (GN) em 50% do mundo (EPE, 2019). Cresce então a ideia da utilização de resíduos agroindustriais para produção de combustíveis – como a produção de gás de síntese pela biomassa.

A biomassa é uma fonte de energia neutra, com um impacto ambiental muito pequeno em comparação com os combustíveis não renováveis e está disponível no mundo inteiro (Valizadeh *et al.*, 2022). Dessa forma, ela pode ser submetida a processos Biomassa para Líquidos (BtL) a partir da sua conversão em gás de síntese para ser transformada em biocombustíveis, que são importantes para reduzir a dependência mundial por petróleo e reduzir as emissões de GEEs (Dimitriou; Goldingay; Bridgwater, 2018).

O gás de síntese pode ser produzido pela gaseificação da biomassa e, por essa rota termoquímica, consegue ser mais reativo que o produzido pela reforma do metano (Da Silva, 2016). Desse modo, o gás de síntese pode ser convertido em combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch, que garante maior flexibilidade para produzir diversos tipos de biocombustíveis, ou da rota Metanol para Gasolina (MTG), que se limita a faixa da gasolina e a disponibilidade de metanol.

A rota MTG é capaz de produzir, a partir do metanol, hidrocarbonetos de variação C_2 - C_{10} que contem parafinas, olefinas e compostos aromáticos (Dagle *et al.*, 2014). Desse modo, essa tecnologia emerge como uma alternativa promissora, que utilizando o gás de síntese oriundo da biomassa, pode diversificar a matriz energética e mitigar os impactos ambientais causados pelo uso majoritário de combustíveis fósseis no setor de transporte.

A utilização dessa rota é inteiramente catalítica em todas as etapas e está em constante estudo para seu desenvolvimento, principalmente para realizar reduções de custo no processo. Nesse contexto, torna-se imprescindível o conhecimento dos principais desafios de cada etapa, como catalisadores utilizados, os seus rendimentos para determinar as melhores escolhas que trariam maiores produções da gasolina.

A utilização da ferramenta Aspen Plus ® como simulador de processos apresenta uma vantagem para a análise do processo produtivo da gasolina pelo MTG. Por meio dele, é possível a previsão do comportamento da rota de produção utilizando diversas condições de operação. Dessa forma, é viável estabelecer as condições operacionais ideais para esse processo, a fim de maximizar geração de gasolina por essa via alternativa, tendo em vista que o combustível proveniente de fontes não renováveis ainda é predominante na matriz energética mundial.

2 OBJETIVOS

Para realizar a análise da rota MTG (*Methanol to gasoline*), se faz necessário o conhecimento dos processos que envolvem as etapas de produção da gasolina sintética, como as reações e as condições operacionais dela. Dessa forma, é possível a partir do *software Aspen Plus®* realizar predições do processo produtivo e também realizar otimizações para encontrar as condições ideais para a produção.

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho tem como objetivo realizar a simulação, usando o software acadêmico Aspen Plus®, da produção de gasolina a partir do gás de síntese via rota MTG. O processo foi dividido em três etapas – conversão de gás de síntese para metanol, de metanol para dimetil-éter e dimetil-éter para gasolina.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Fazer o levantamento bibliográfico sobre os principais catalisadores, reações, rendimentos e condições operacionais nas etapas de conversão de gás de síntese em gasolina;
- Simular cada etapa dos processos que envolvem a produção de gasolina usando os dados repostado na literatura, visando realizar a validação;
- Otimizar os parâmetros pressão e temperatura das diferentes etapas do processo almejando maximizar a produção de gasolina.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

As energias renováveis desempenham um papel muito importante no dilema que o mundo atual enfrenta: suprir a crescente demanda por energia e reduzir as emissões de GEEs (Li *et al.*, 2022). Os combustíveis fósseis e seus derivados são as maiores fontes de energia atuais, mas seu uso contínuo vem causando impactos ambientais principalmente no setor de transporte, que é responsável por 20% das emissões de GEEs no mundo (Nordin; Elofsson; Jansson, 2024).

Os biocombustíveis são considerados como fontes renováveis de energia, um setor em que o consumo cresce vigorosamente no contexto mundial (Li *et al.*, 2022). Eles podem ser produzidos através de conversões bioquímicas e/ou termoquímicas de plantas, algas e substâncias orgânicas. Dessa forma, (Ye *et al.*, 2024) apresentam a sua classificação em quatro categorias:

- Primeira geração: produzidos a partir de espécies vegetais agrícolas;
- Segunda geração: produzidos a partir de resíduos vegetais, florestais, animais e madeira;
- Terceira geração: produzidos a partir de algas;
- Quarta geração: produzidos a partir de algas geneticamente modificadas, que ainda está em estudo.

Países que se encontram na linha de frente na produção de biocombustíveis são os EUA, o Brasil, a China e a Índia, movidos pela busca da segurança energética e desenvolvimento do setor agrícola (Heitor *et al.*, 2022). A União Europeia foi a que iniciou a transição energética mais cedo, pois já passou por duas crises de petróleo que deixaram os países atentos a necessidade de implementação de energias renováveis (Li *et al.*, 2022).

Os processos termoquímicos para conversão de biomassa mais comuns são a gaseificação e a pirólise, que, por meio do controle da oxidação e do aquecimento do meio, as ligações da matéria-prima são quebradas para convertê-la em *biochar*, bio-óleo e gás de síntese (Ye *et al.*, 2024). A digestão anaeróbica é utilizada para produção de biogás, através da degradação de resíduos orgânicos para produzir H_2O , CH_4 e CO_2 , assim garantindo a estabilização dos resíduos (Singh *et al.*, 2023).

A fermentação de resíduos orgânicos por meio de enzimas, que atuam como catalisadores, e de microrganismos produz biocombustíveis (Nirmala *et al.*, 2023). As

fermentações podem ser classificadas de duas formas: fermentação escura e foto fermentação, que se diferenciam pela necessidade ou não de luz para que ocorra a fermentação (Ye *et al.*, 2024).

O desenvolvimento e expansão das energias renováveis demonstrou que a transformação da cadeia energética pode alcançar as mais ambiciosas metas de mitigação de impactos ambientais (Li *et al.*, 2022). Dessa forma, são importantes o reforço de flexibilização do sistema de geração de energia, as políticas públicas para impulsioná-las e também a procura dos consumidores por essas opções alternativas.

Nesse caso, com a grande demanda por combustíveis, a produção de gasolina por rotas alternativas se torna imprescindível para equilibrar a demanda e a cadeia de suprimentos (Chakraborty; Singh; Maity, 2021). Dessa forma, a tecnologia MTG apresenta uma rota catalítica de conversão de metanol em um *range* de olefinas à aromáticos. O metanol, por sua vez, pode ser obtido a partir da biomassa, uma fonte renovável de carbono, fazendo com que seja uma rota atrativa de produção de gasolina renovável (Chakraborty; Singh; Maity, 2021).

3.2 GÁS DE SÍNTESE

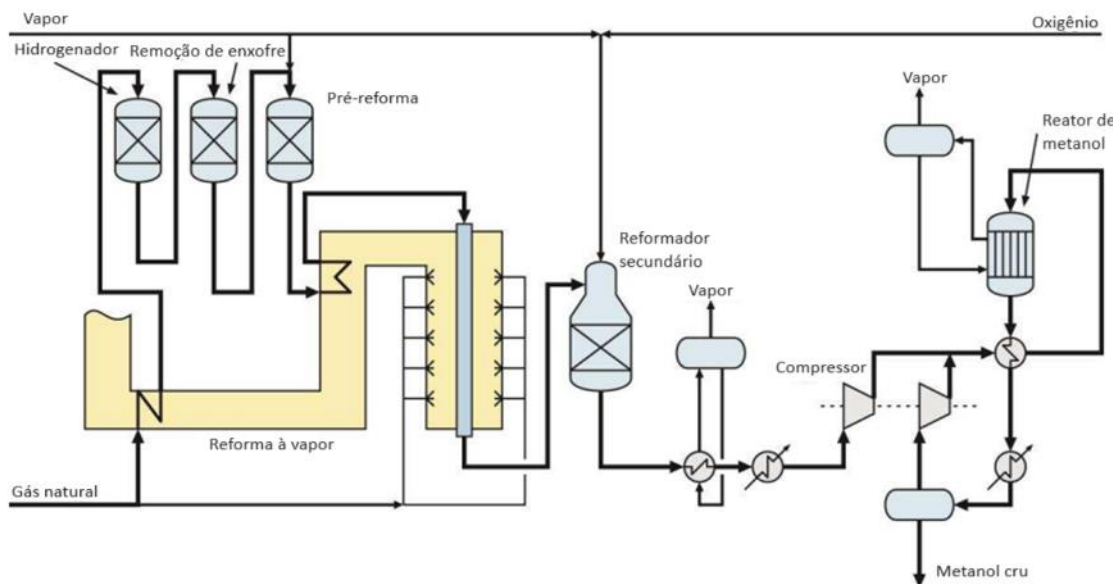
Para realizar a produção da gasolina via metanol, se faz necessário o estudo primário das rotas de produção de metanol por meio do gás de síntese. O gás de síntese é uma mistura de gases (principalmente H_2 , CO , CO_2 e CH_4) que possui diferentes rotas de produção. A produção através da reforma do metano é a única atualmente economicamente viável (Da Silva, 2016) e a produção através da gaseificação traz maior enriquecimento de H_2 e CO na composição do gás de síntese (Valizadeh *et al.*, 2022).

A rota tradicional de reforma para produção de gás de síntese conta com um reator primário para realizar a reforma a vapor do metano, injeta-se oxigênio e vapor d'água no reator secundário para realizar a reforma do metano que ainda não reagiu, produzindo assim uma mistura de H_2 e CO em equilíbrio (Da Silva, 2016). Nas duas etapas posteriores, vapor é injetado novamente nos reatores para a reação de shift para poder ajustar a razão molar H_2/CO .

O grupo Topsøe desenvolveu a “Reforma em Duas Etapas” com o objetivo de realizar um projeto mais eficiente e eliminar os obstáculos causados pelo custo muito alto relacionado a produção de metanol a partir de gás de síntese em larga escala (Da Silva, 2016). Dessa forma, essa rota possui uma etapa de remoção de enxofre para evitar envenenamento dos catalisadores, um reator para pré-reforma adiabática, um reator tubular para reforma e injeção de oxigênio para combustão interna de hidrocarbonetos (Dahl *et al.*, 2014). Além disso, o processo

integraliza um reator para produzir metanol. O layout do processo pode ser observado na Figura 1.

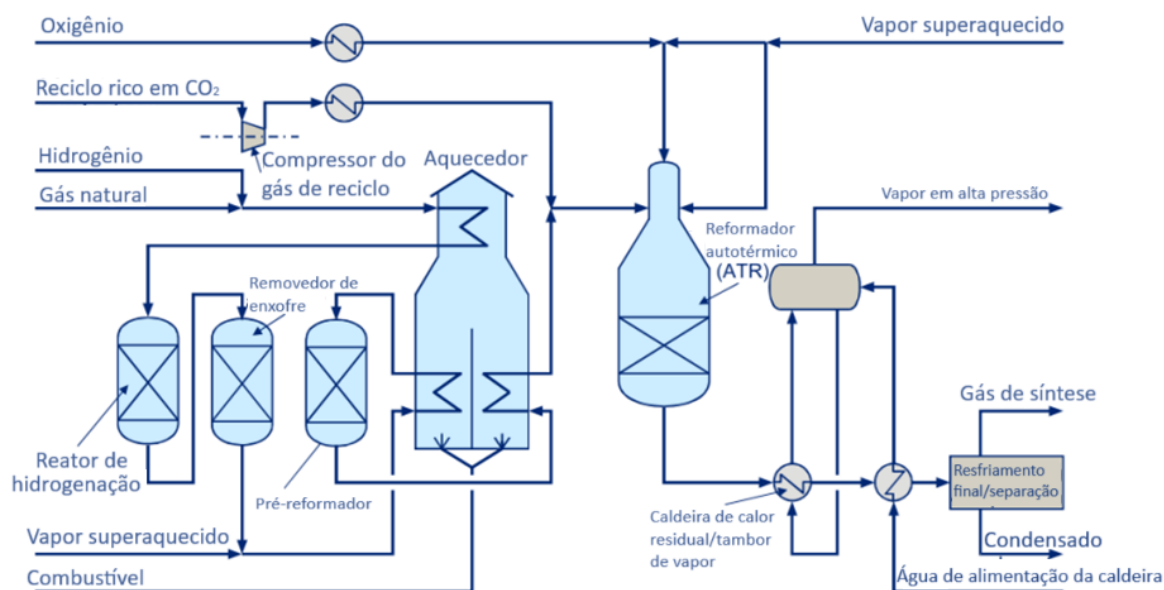
Figura 1 – Reforma em Duas Etapas do Metano.



Fonte: Adaptado de Dahl *et al.* (2014).

A reforma autotérmica foi a responsável por substituir a reforma em duas etapas do grupo Topsøe (Dahl *et al.*, 2014). O gás natural passa pela etapa de pré-reforma e é direcionado para um reator de leito fixo onde acontece as reações de reforma. Nesse processo, como não há necessidade de um reformador tubular, a quantidade de vapor d'água na alimentação é menor. A denominação “autotérmica” é dada devido fato de que a reação de reforma é exotérmica, então durante a pré-reforma parte do metano é oxidado para produzir calor suficiente para sustentar a reação global, sem a necessidade de fornecimento externo do calor, como pode-se observar na Figura 2.

Figura 2 – Reforma Autotérmica do Metano.

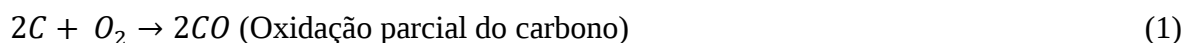


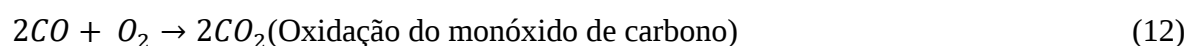
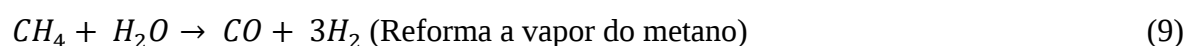
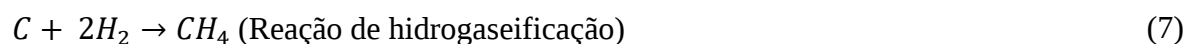
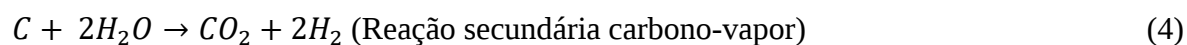
Fonte: Adaptado de Dahl *et al.* (2014).

Nesse contexto, o gás de síntese produzido pela reforma autotérmica consegue ser mais reativo que a reforma em duas etapas, no entanto é menos reativo que o produzido pela gaseificação (Da Silva, 2016). A gaseificação é um processo termoquímico de conversão de matéria-prima carbonácea em um combustível gasoso – o gás de síntese. Nesse caso, a gaseificação da biomassa se tornou um destaque por esse produto ser uma fonte de energia neutra em carbono, com baixo impacto ambiental em relação aos combustíveis fósseis e muito diversa em relação a sustentabilidade e disponibilidade (Valizadeh *et al.*, 2022).

A gaseificação é mais popular que os outros métodos de extração de energia da biomassa pois consegue fornecer um gás de síntese com um valor calórico maior e com a produção de outros químicos, como o metanol, dimetil-éter, etanol e hidrogênio (Cao; Bai; Du, 2021). A composição do gás de síntese proveniente da biomassa depende de dois fatores inerentes ao processo: o agente gaseificador utilizado e o sistema do reator utilizado. Dessa forma, essas tecnologias são desenvolvidas para enriquecer a quantidade de H₂ e CO no combustível (Valizadeh *et al.*, 2022).

Dentro do gaseificador a biomassa passa por 4 etapas: secagem, pirólise, oxidação parcial e redução. A primeira etapa é responsável por retirar a umidade da biomassa, a pirólise obtém o char (carbono puro) e as duas últimas etapas é aonde as principais reações envolvendo o agente gaseificador acontecem (Valizadeh *et al.*, 2022). Assim, a seguir estão essas reações químicas da gaseificação que acontecem sequencialmente.





A partir das equações apresentadas, é possível observar a influência dos agentes gaseificantes têm ao decorrer do processo. Por exemplo, uso de vapor como agente induz a reação de shift e, conseqüentemente, maiores proporções de H_2 no gás de síntese (Liu *et al.*, 2022). O uso de ar como agente gaseificante aumenta a ocorrência de reações de oxidação (por causa do O_2) e o CO_2 aumenta as reações de Boudouard (Valizadeh *et al.*, 2022).

A conversão de gás de síntese em metanol ou dimetil-éter vem recebendo grande atenção devido a possibilidade de misturá-los com combustíveis, utilizá-los como matéria prima ou como componentes intermediários chaves no processo Metanol para Gasolina (MTG) (Liu *et al.*, 2021).

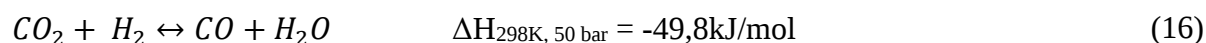
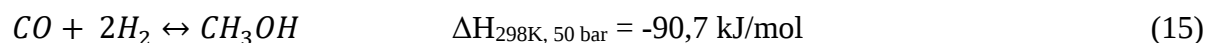
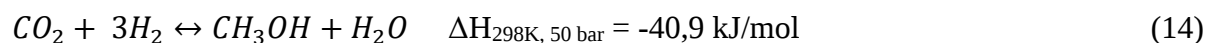
3.3 METANOL

O metanol foi produzido pela primeira vez na BASF na Alemanha em 1923 através de “uma mistura gasosa contendo CO e H_2 (Tijm, Waller e Brown, 2001). Ele ainda é produzido a partir de gás de síntese, mas esse é produzido majoritariamente a partir da reforma do gás natural. No entanto, esse processo provoca impactos ambientais devido as emissões de CO_2 resultantes da queima de combustível fóssil e ar para prover o calor necessário para a reação endotérmica (Osman *et al.*, 2021).

Nesse contexto, o metanol possui uma gama diversa de aplicações: produção de pigmentos, plásticos, tintas e biodiesel, na geração de eletricidade através do acionamento de turbinas, na desnitrificação de águas e como um derivado chave da indústria petroquímica

(Galadima e Muraza, 2015). Atualmente, a rota MTG é uma frente catalítica ainda em exploração.

As reações de produção de metanol a partir do gás de síntese estão descritas nas equações (14), (15) e (16).



Percebe-se que todas as reações são altamente exotérmicas, implicando que o processo deve ocorrer em temperaturas controladas e altas pressões para que obtenha-se maiores conversões de metanol (Dahl *et al.*, 2014). Nas equações (14) e (15) pode-se observar que existe maiores número de mols nos reagentes que nos produtos, por isso o aumento da pressão é necessário para deslocar o equilíbrio da reação na direção da produção de metanol.

No simulador Aspen Plus®, a modelagem do reator consegue ser melhor aplicada quando se utiliza as equações das taxas cinéticas dentro da sua configuração. Dessa forma, os autores Graaf e Stamhuis (1988) propõem uma maneira de determinar a cinética das reações considerando dois caminhos simultâneos para a produção: a partir de CO e do CO₂. Neste trabalho, como foi utilizado o catalisador Cu-Zn-Al, a reação de deslocamento gás-água também toma importância e foi levada em consideração.

Além da cinética das reações de síntese do metanol, outro aspecto importante a ser definido dentro do processo é o reator ou conversor, que tem o principal objetivo de controlar a temperatura da reação (Tijm; Waller; Brown, 2001). Reatores com múltiplos leitos catalíticos são mais apropriados para esse tipo de controle, pois a massa de catalisador pode ser dividida em seções com dispositivos de resfriamento entre elas. Outrossim, o tamanho do leito também é dimensionado para que a reação do metanol chegue ao equilíbrio.

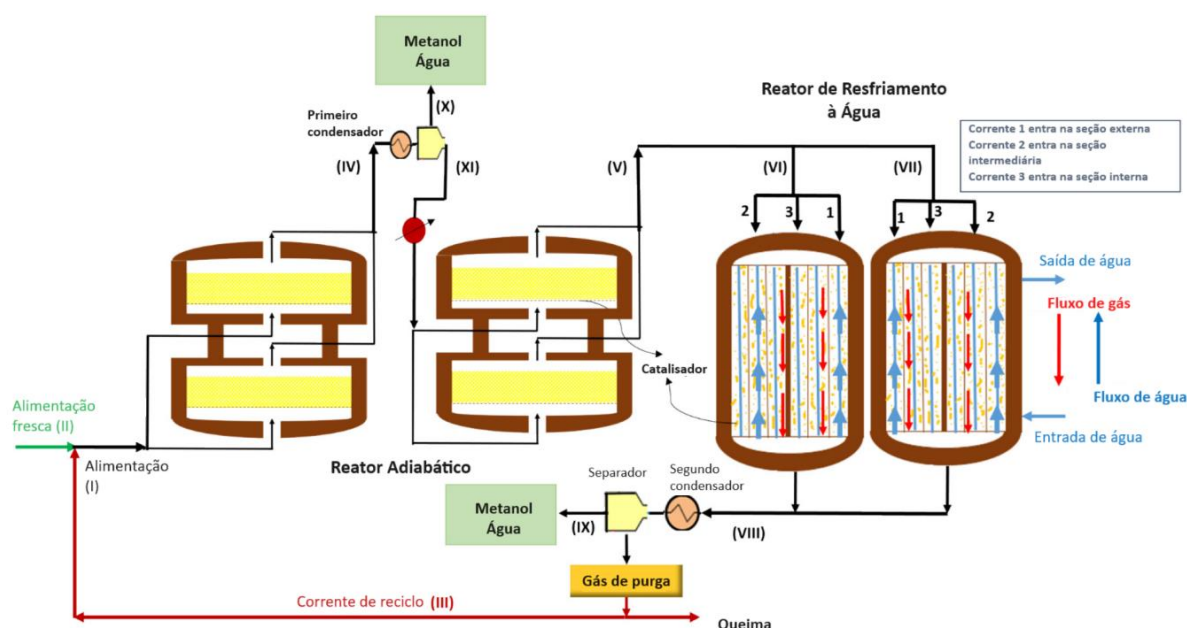
Dentro das tecnologias de reatores com múltiplos leitos, Tijm, Waller e Brown (2001) apontam os reatores adiabáticos em série de Kellog, Brown e Root. Os reatores são de leito fixo, com cada camada de catalisadores acomodada numa seção do reator com refrigeradores em cada reator. Nesse design, o gás de make-up pode ser alimentado diretamente na alimentação do primeiro reator, aumentando a força motriz da cinética da reação e diminuindo assim o volume de catalisador necessário.

A tecnologia convencional de conversão para conversão de grandes quantidades de metanol é a de Lurgi (Rahmatmand; Rahimpour; Keshavarz, 2019). O método desenvolvido se baseia em um sistema de conversão de duas etapas: o primeiro conversor opera em velocidades espaciais e temperaturas mais altas para alcançar a conversão parcial do gás de síntese em

metanol, permitindo que o primeiro conversor seja menor e haja produção de vapor em alta pressão (Tijm; Waller; Brown, 2001). O gás da saída do primeiro estágio vai para o segundo que opera em taxas de reações mais baixas, reduzindo a temperatura do leito catalítico e manter a força motriz de equilíbrio da reação.

Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019) apresentam uma nova configuração como uma alternativa ao método convencional chamada de *Adiabatic and Plate Water-cooled Reactors* (APW). Nesse processo, existem dois reatores adiabáticos em série com dois leitos catalíticos paralelos cada e um reator de resfriamento à água. Os leitos catalíticos dos reatores adiabáticos foram otimizados para maximizar a produção de metanol e para que a queda de pressão seja irrelevante. No reator de resfriamento à água, existem pratos distribuídos em três seções (externa, intermediária e interna) por onde o gás ira passar para ser convertido em metano. Entre essas seções existe a passagem de água para remover o excesso de calor produzido pela reação. O processo está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Produção de Metanol a partir do Gás de Síntese utilizando a rota *Adiabatic and Plate Water-cooled Reactors*.



Fonte: Adaptado de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019).

3.4 METANOL PARA GASOLINA

A gasolina é a *commodity* com mais aplicações quando se trata de combustível para máquinas de combustão interna (Galadima e Muraza, 2015). A rota *Methanol to Gasoline* (MTG) foi desenvolvida por Mobil no fim da década de 70 (Dagle *et al.*, 2014) que apresenta uma gasolina com propriedades de octanagem compatíveis e livre de impurezas. Nesse processo,

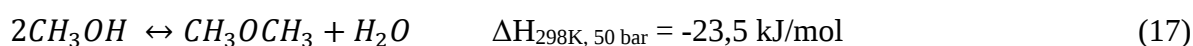
o metanol ou o DME (seu derivado desidratado) reage com a zeólita ZSM-5 produzindo uma série de hidrocarbonetos no *range* da gasolina e também de compostos mais leves (Phillips; Tarud; Biddy, 2011).

3.4.1 Dimetil-Éter

De acordo com Galadima e Muraza (2015), para que a reação ocorra com sucesso é necessário separar o processo em duas etapas: primeiro o metanol é convertido em dimetil-éter (DME) e água e depois essa mistura é convertida em hidrocarbonetos e água. Essa separação faz com que 15% do calor seja eliminado na 1ª etapa, o que é muito vantajoso haja vista que as reações do MTG são exotérmicas (Yurchak, 1988).

O dimetil-éter pode ser produzido de forma indireta e direta, dependendo da matéria-prima do processo (Lotfollahzade Moghaddam; Hazlett, 2023). No método indireto utiliza-se o metanol como matéria-prima e no método direto utiliza-se o gás de síntese. Os autores relatam que para o método direto utilizando dois reatores, a razão molar $H_2/CO = 1$ foi a que entregou melhores conversões, enquanto para o método indireto o aumento dessa razão causou impactos negativos na produção de DME.

Semmel *et al.* (2023) afirmam que a produção de DME convencional consiste na evaporação de metanol e em seguida o pré-aquecimento para a sua desidratação a 220-360 °C e pressão 1-20 bar absoluta. A equação (17) descreve a desidratação de metanol em dimetil-éter e água.

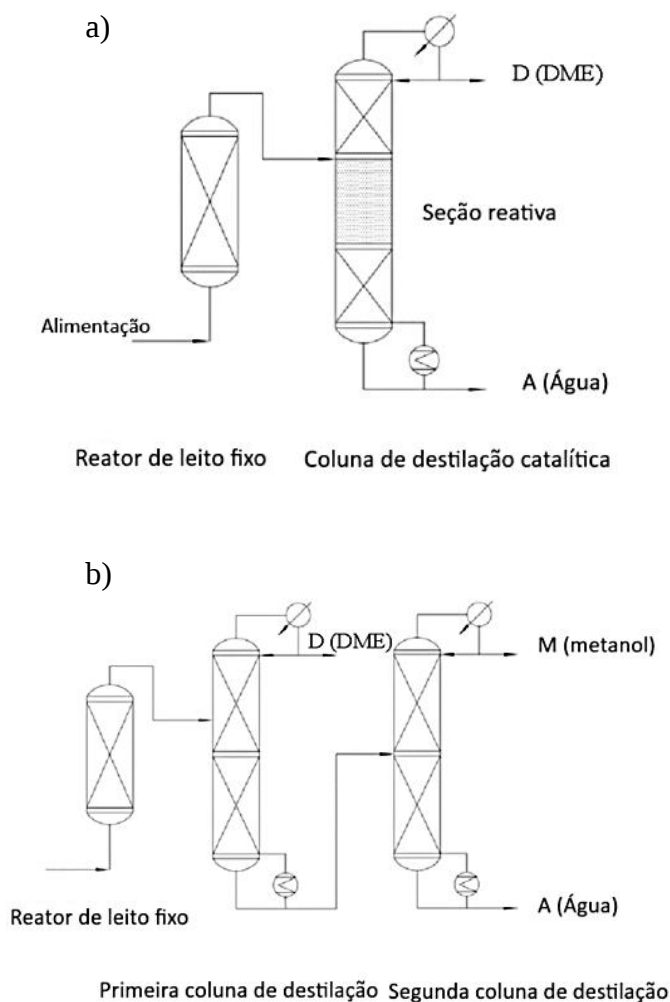


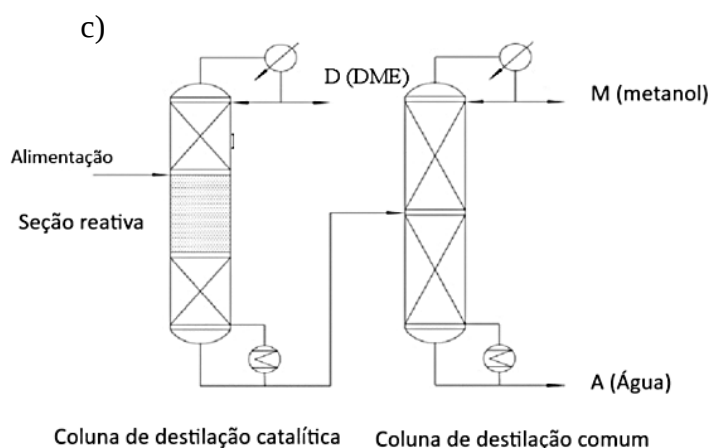
A modelagem cinética da reação apresentada utilizando a abordagem de Hougen-Watson com os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal. Dessa forma, para o primeiro mecanismo as duas moléculas de metanol seriam adsorvem em dois sítios ativos adjacentes do catalisador e para o segundo assume que há a adsorção de uma molécula de metanol em um sítio ativo que depois irá reagir com a outra molécula de metanol (Semmel *et al.*, 2023).

Lu, Teng e Xiao (2004) apresentam o estudo da produção de dimetil-éter em um reator de leito fluidizado em escala laboratorial para comparar a produção de DME com os reatores de leito fixo ou de leito de lama. A partir disso, inferiu-se que a tecnologia do de leito fluidizado era muito mais eficiente na síntese de DME a partir do metanol, com conversão de CO de 48,5% e seletividade de dimetil-éter de 97%, comparado com 17% e 70% em reator de leito de lama e com 10,7% e 91,9% em leito fixo sob as mesmas condições operacionais.

Lei *et al.* (2011) realizou a comparação do seu modelo cinético em três processos diferentes: (a) reator de leito fixo e uma coluna de destilação catalítica; (b) reator de leito fixo com duas colunas de destilação e (c) um reator de leito fixo com uma coluna de destilação catalítica e uma coluna de destilação comum. Foi possível observar que maiores conversões foram alcançadas nas rotas que tinham reatores de leito fixo em conjunto com as colunas, no entanto todos os três processos conseguiram produzir dimetil-éter com a mesma pureza de 99,55%. As três rotas estão apresentadas na Figura 4.

Figura 4 – Produção de Dimetil-Éter via reator de leito fixo com coluna de destilação catalítica (a), via reator de leito fixo e duas colunas de destilação (b) e via coluna de destilação catalítica e uma coluna de destilação comum (c).





Fonte: Adaptado de Lei *et al.* (2011).

3.4.2 Gasolina

Após a conversão de metanol em dimetil-éter e água, esses dois produtos formam olefinas leves que serão transformadas em olefinas pesadas, parafinas e aromáticos resultantes das reações de policondensação e alquilação (Chakraborty; Singh; Maity, 2021). Esse processo é puramente catalítico e os catalisadores mais utilizados são do tipo zeólita, em especial o ZSM-5.

Diante disso, Li *et al.* (2015) aborda a utilização de uma zeólita ZSM-5 modificadas com ferro e preparadas com método hidrotérmico para a utilização na conversão de metanol para gasolina. A partir disso, observou-se que a atividade e a estabilidade do catalisador H[Fe,Al]ZSM-5 foram melhoradas, além de uma diminuição da concentração de compostos aromáticos e isoparafinas, levando a uma maior vida útil do catalisador.

O mecanismo da reação de produção de gasolina a partir do metanol também é muito complexo e objeto de debate por bastante tempo, principalmente para explicar como se forma a primeira ligação C-C (Chakraborty; Singh; Maity, 2021). Assim, existem dois grupos de modelagem cinética do MTG: o modelo detalhado e o simplificado (Choe *et al.*, 2021).

O modelo detalhado foi proposto por Mihail, Muscat e Straja (1983) com 53 reações individuais. Nesse mecanismo existem componentes intermediários, como os carbenos, dienos e ciclodienos, onde os carbenos são responsáveis pelas formações das olefinas leves e olefinas pesadas que posteriormente se transformam em parafinas e aromáticos.

O trabalho de Choe *et al.* (2021) apresenta a modelagem cinética de um modelo simplificado, utilizando do conceito de “aglomerados” de compostos da mesma classe para diminuir o número de equações. Nesse caso, os oxigenados foram as olefinas leves, as olefinas

leves reagem com oxigenados para formar olefinas pesadas. As olefinas leves se convertem em 1 mol de aromáticos e 3 mol de parafinas e as parafinas pesadas se decompõem em olefinas e parafinas leves. As equações que representam esse mecanismo são as (18), (19), (20) e (21).



Onde:

- A: oxigenados;
- B: olefinas leves;
- C: olefinas pesadas;
- D: parafinas leves;
- E: parafinas pesadas;
- F: aromáticos.

Além das propriedades dos catalisadores e da cinética das reações, o tipo de reator utilizado no processo faz diferença na produção de gasolina. Dessa forma, Chakraborty, Singh e Maity (2021) constataram que reatores de leito fluidizado oferecem maiores rendimentos na produção de gasolina do que os reatores de leito fixo. Outrossim, Sanz-martínez *et al.* (2022) apresentou um estudo experimental detalhado a respeito da utilização de um reator de leito fluidizado com duas zonas [*Two Zone Fluidized Bed Reactor (TZFBR)*] para o processo de MTG comparando com um reator de leito fluidizado convencional, onde foi possível observar que existe uma maior rendimento de olefinas leves e uma maior estabilidade no processo, o que confirma a viabilidade do uso de TZFBR para processos de conversão de metanol em gasolina.

A separação da gasolina também é uma operação a ser levada em consideração no processo de produção. Nesse contexto, Phillips, Tarud e Bidy (2011) mostram que a separação da gasolina no processo MTG é muito similar ao utilizado nas refinarias. Assim, a primeira etapa consiste em remover os hidrocarbonetos mais leves em uma coluna de destilação. O produto sai pelo fundo e é levado para uma coluna de estabilização para remover os butanos e em seguida para outra coluna que separa as frações de gasolina leve e gasolina pesada. A gasolina pesada passa por um reator de isomerização para converter o dureno em 1,2,3,5-tetrametilbenzeno, pois quando a sua concentração passa de 5% em volume ele cristaliza e o seu isômero tem um ponto de cristalização mais baixo (Phillips; Tarud; Bidy, 2011).

Com base nas informações apresentadas anteriormente, pode-se deduzir que o processo de obtenção de gasolina a partir de gás de síntese é altamente complexo, envolvendo várias etapas e dependendo de diversas variáveis. Portanto, realizar qualquer tipo de análise do processo, análise de sensibilidade e/ou otimizações torna-se inviável sem o auxílio de uma ferramenta computacional, como a simulação de processos.

3.5 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação é a tentativa de replicar ou imitar formas de comportamento de um sistema através de uma modelagem matemática realizada em um computador (Vieira, 2006). Nesse sentido, a simulação de processos industriais pode ser utilizada para prever comportamentos de sistemas de produção, realizar otimizações, aumentar a eficiência e também realizar escalonamento de processos. Todas essas operações necessitam do conhecimento sobre a influência que as condições operacionais possuem sobre a performance da planta (Puig-Gamero *et al.*, 2018).

Dessa forma, “laboratórios virtuais” são criados para ensino, pesquisa e desenvolvimento através de simuladores feitos para analisar e conhecer melhor processos industriais (Vieira, 2006). Os simuladores existentes são capazes de modelar processos químicos e resolver termodinâmicas complexas, sendo capaz de gerar informações importantes sobre algum processo e evitar investigações experimentais difíceis ou impossíveis (McBride; Sundmacher, 2019).

O simulador acadêmico Aspen Plus® contém uma coleção de modelos matemáticos para diferentes tipos de equipamentos de processos químicos (Adams II, 2017). Dessa forma, ele permite o usuário utilizar modelos pré-prontos e inserir os dados chaves para a simulação (temperatura, pressão, vazão, composição) e o modelo irá computar as informações que faltam (conversões, eficiência, energia utilizada, custos). Para que isso seja possível, Adams II (2017) confirma que o Aspen possui uma variedade de algoritmos que são eficientes na resolução de equações, de maneira rápida e precisa.

O simulador funciona a partir de um fluxograma sequencial-modular, separando o sistema em diversos módulos para testá-los separadamente antes de integrar o processo, assim o usuário é capaz de criar o fluxograma do que será analisado e inserir os dados de massa e energia necessários para os cálculos da simulação.

Diferentemente da produção de metanol, existe uma escassez em pesquisas publicadas acerca do processo MTG (Phillips; Tarud; Bidy, 2011). A rota proposta é inteiramente

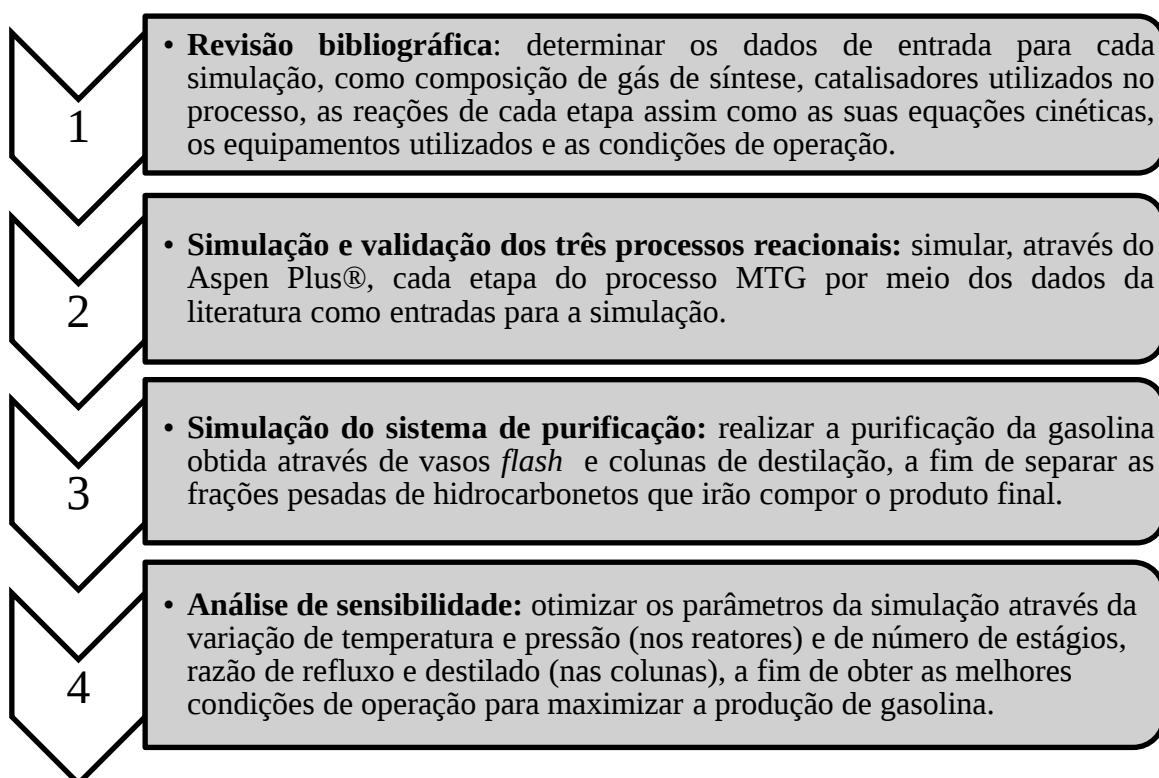
catalítica, de tal forma que a cinética das reações envolvidas tem grande importância para determinação dos rendimentos dos produtos. Nesse contexto, os modelos cinéticos e termodinâmicos do Aspen Plus® podem ser utilizados para realizar as predições da produção de gasolina em um processo catalítico com elevadas temperaturas e pressões, assim como realizar otimizações para buscar as melhores condições operacionais que possam melhorar a eficiência da rota.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para realizar a simulação da produção de gasolina a partir do metanol oriundo de gás de síntese, será empregado o simulador Aspen Plus[®] versão 8.8, um software que permite a construção de modelos de processos e depois simulá-los por meio de cálculos mais complexos. Existem muitas vantagens em utilizar o software, desde a criação de novos processos como também na otimização dos existentes, determinando as melhores condições para maximizar as produções. A escolha do simulador acadêmico Aspen Plus[®] foi devido à parceria do Laboratório de Engenharia de Processos Químicos e Biotecnológicos – LEPQBio do DEEQ/UFMA com o Laboratório de Otimização, Projeto e controle avançada – LOPCA da FEQ/UNICAMP.

Para realizar a construção da rota MTG via gás de síntese dentro do Aspen Plus[®] foi necessário seguir as etapas listadas no fluxograma apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Fluxograma da metodologia utilizada.



Fonte: Próprio autor (2024).

4.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1.1 Composição do gás de síntese

Para realizar a simulação da produção de metanol via gás de síntese, foi necessário realizar uma revisão de literatura para determinar a melhor composição de gás de síntese para ser utilizada na alimentação do processo. Dessa forma, diferentes tipos de gás de síntese foram catalogados, a partir de trabalhos experimentais, para que a simulação da produção de metanol fosse reproduzida.

Assim, o trabalho de Liu *et al.* (2022) apresentou um gás de síntese produzido por gaseificação de loop químico da biomassa de arroz *husk* proveniente de Jiangsu na China. Esse foi o gás de síntese utilizado para poder atestar que o processo simulado era verdadeiro. O transportador de oxigênio utilizado na gaseificação foi o CaFe_2O_4 e as composições estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição do gás de síntese.

Temperatura (°C)	Composição (% vol)			
	H_2	CO	CH_4	CO_2
700	63,0	1,0	0,0	35,0
750	65,0	3,0	0,5	31,0
800	64,0	5,0	0,5	29,0
850	63,0	6,0	0,6	28,0

Fonte: Liu *et al.* (2022).

4.1.2 Cinética do Metanol

As equações da cinética das reações da produção do metanol do trabalho de Graaf e Stamhuis (1988) são baseadas no mecanismo de sítio duplo de Langmuir-Hinshelwood, onde CO e CO_2 são adsorvidos competitivamente no primeiro sítio e, no segundo sítio, H_2 e H_2O são adsorvidos competitivamente. Nesse caso, admitiu-se que as reações de adsorção são elementares e estão em equilíbrio. O catalisador utilizado na cinética da produção de metanol foi o $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.

As equações que estão descritas a seguir foram inseridas no Aspen Plus®.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} \left(f_{CO} f_{H_2}^{3/2} - \frac{f_{CH_3OH}}{f_{H_2}^{1/2} K_{P_1}} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad (22)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2} - \frac{f_{H_2O} f_{CO}}{K_{P_2}} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{H_2O}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad (23)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} \left(f_{CO_2} f_{H_2}^{3/2} - \frac{f_{CH_3OH} f_{H_2O}}{f_{H_2}^{1/2} K_{P_3}} \right)}{(1 + K_{CO} f_{CO} + K_{CO_2} f_{CO_2}) \left[f_{H_2}^{1/2} + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} \right) f_{H_2O} \right]} \quad (24)$$

Onde:

- r_i : taxa de reação;
- k_i : constante cinética;
- f_i : fugacidade;
- K_i : constante de adsorção;
- K_{pi} : constante de equilíbrio.

As constantes da taxa, de adsorção e de equilíbrio das reações de síntese do metanol estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados das constantes das equações.

Constantes da taxa		
$k = A \exp \left(\frac{B}{RT} \right)$	A	B
k_1	4,89E+07	-63000
k_2	9,64E+11	-152900
k_3	1,09E+05	-87500
Constantes de absorção		
$K = A \exp \left(\frac{B}{RT} \right)$	A	B
K_{CO_2}	7,05E-07	61700
$K_{H_2O}/K_{H_2}^{1/2}$	6,37E-09	84000
K_{CO}	2,16E-05	46800
Constantes de equilíbrio		
$K_p = 10^{\left(\frac{A}{T-B} \right)}$	A	B
K_{p1}	2,39E-13	11833
K_{p2}	9,35E-03	-4773
K_{p3}	2,56E-11	7060

Fonte: Graaf e Stamhuis (1988).

Os valores de temperatura e pressão utilizados para a cinética da reação foram o dos reatores da produção de metanol na simulação dentro do Aspen Plus®.

4.1.3 Cinética do Dimetil-éter

Para a cinética da reação de produção do DME a partir do metanol, Semmel *et al.* (2023) apresenta as equações para três etapas de acordo com o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood: a adsorção, a reação na superfície e a dessorção com o catalisador *Amberlyst 36*. As equações estão descritas na Tabela 3.

Tabela 3 – Cinética da produção de DME.

Etapa	Equação cinética	
Adsorção de Metanol	$r_{DME} = \frac{k \cdot \left[y_{MeOH} - \left(\frac{y_{DME} \cdot y_{H_2O}}{K_{eq}} \right)^{0,5} \right]}{\left(\frac{y_{DME} \cdot y_{H_2O}}{K_{eq}} \right)^{0,5} + K_{ads} \cdot y_{H_2O}}$	(25)
Reação na Superfície	$r_{DME} = \frac{k \cdot \left(y_{MeOH}^2 - \frac{y_{DME} \cdot y_{H_2O}}{K_{eq}} \right)}{(y_{MeOH} + K_{ads} \cdot y_{H_2O})^2}$	(26)
Dessorção de Água	$r_{DME} = \frac{k \cdot \left(K_{eq} \frac{y_{MeOH}^2}{y_{DME}} - y_{H_2O} \right)}{K_{ads} \cdot y_{MeOH} + K_{eq} \frac{y_{MeOH}^2}{y_{DME}}}$	(27)

Fonte: Semmel *et al.* (2023).

Onde:

- r_i : taxa de reação cinética;
- k_i : constante cinética;
- K_{eq} : constante de equilíbrio;
- K_{ads} : constante de adsorção;
- y_i : fração molar.

Apesar da possibilidade de inserção das três equações no Aspen Plus®, considerou-se que a reação na superfície seria a etapa mais lenta do mecanismo e, portanto, a lei de velocidade limitante. Dessa forma, a equação que foi inserida na configuração dos reatores foi a equação (26). Os valores de temperatura e fração molar utilizados na Equação (26) foram o

As constantes utilizadas da taxa e de equilíbrio das reações de síntese do dimetil-éter estão apresentadas na Tabela 5. Segundo Semmel *et al.* (2023), o valor de K_{ads} se aproximou do valor de 0, podendo ser eliminado da equação e simplificando-a.

Tabela 4 – Dados das constantes das equações.

Constantes da taxa		
$k = A \exp \left(\frac{B}{RT} \right)$	A	B
k	$8,09 \times 10^9$	91,6
K_{EQ}	1,00	33414

Fonte: Semmel *et al.* (2023).

Os valores de temperatura e fração molar utilizados na Equação (26) foram os definidos para o reator de produção de dimetil-éter na simulação da conversão de metanol em DME.

4.1.4 Cinética da Gasolina

O modelo cinético utilizado nessa etapa tem uma abordagem diferente dos modelos utilizados nas duas simulações anteriores. Nesse contexto, utiliza-se o modelo proposto por Choe *et al.* (2021) com o catalisador HZSM-5 e que utiliza o enfoque simplificado para determinar as reações químicas do processo MTG – o uso de aglomerados. Dessa forma, as mais de 50 reações foram simplificadas e as suas respectivas equações encontram-se abaixo.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A^2 - k_2 C_A C_B \quad (28)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = 0,5 k_1 C_A^2 - k_2 C_A C_B - k_3 C_A^2 C_B^3 + k_4 C_E \quad (29)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_A C_B - \frac{3}{2} k_3 C_A^2 C_B^3 \quad (30)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = 0,5 k_3 C_A^2 C_B^3 + k_4 C_E \quad (31)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_3 C_A^2 C_B^3 - k_4 C_E \quad (32)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = 0,5 k_3 C_A^2 C_B^3 \quad (33)$$

Onde:

- A: oxigenados;
- B: olefinas leves;
- C: olefinas pesadas;
- D: parafinas leves;
- E: parafinas pesadas;
- F: aromáticos;
- C_i : concentração;
- k_i : constante da taxa cinética;
- t: tempo.

As constantes das taxas de cada equação podem ser observadas na Tabela 7.

Tabela 5 – Constantes da taxa da produção de gasolina

Constantes da taxa $k = A \exp \left(\frac{B}{RT} \right)$	A	B
k_1	$0,36 \times 10^5$	48136
k_2	$0,2 \times 10^8$	63414
k_3	$0,18 \times 10^{10}$	76884
k_4	$0,49 \times 10^5$	69039

Fonte: Choe *et al.* (2021).

As equações diferenciais ordinárias foram solucionadas através da *ode23s* do MATLAB, uma ordem inferior ao *ode45* devido à rigidez das equações utilizadas. Por meio da composição resultante do produto no programa, será possível determinar os seus rendimentos para inserir no Aspen Plus®. Além disso, como o simulador apresenta uma solução não muito simples para inserção de aglomerados (conjunto de vários componentes), portanto, algumas aproximações foram necessárias: tratar de cada aglomerado com um componente modelo. Dessa maneira, Choe *et al.* (2021) determinou, com base no peso molecular médio de cada glomerado, que o dimetil-éter representaria os oxigenados (A), buteno as olefinas leves (B), penteno as olefinas pesadas (C), propano as parafinas leves (D), heptano as parafinas pesadas (E) e C_9H_{12} os aromáticos (F).

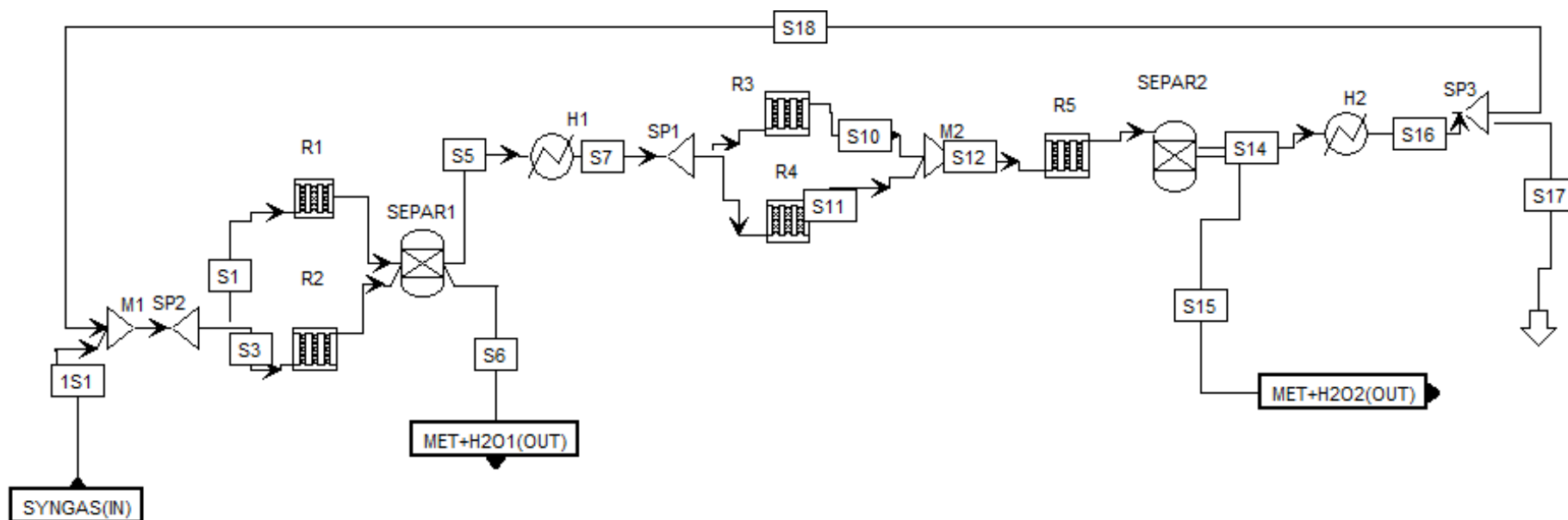
Dessa forma, a simulação do reator de produção de gasolina através do metanol pode realizada dentro do MATLAB utilizando a cinética da reação, não sendo necessário uma segunda simulação dentro do Aspen para repetir os resultados. Assim, com os dados de rendimentos obtidos, realiza-se a purificação da corrente para separar as frações leves e pesadas da gasolina.

4.2 SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS REACIONAIS

4.2.1 Descrição do Modelo de Produção do Metanol

A Figura 6 exibe o fluxograma do processo dentro do Aspen Plus® para a produção de metanol via gás de síntese. Esse processo tem a denominação APW, que consta com dois reatores adiabáticos e um reator de resfriamento à água. Os reatores adiabáticos possuem dois leitos catalíticos paralelos em cada. O fluxograma modelo do processo utilizado foi baseado no trabalho de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019).

Figura 6 – Fluxograma da produção de metanol usando gás de síntese como matéria prima via processo *Adiabatic and Plate Water-cooled Reactors* .



Fonte: Próprio autor (2024).

O processo inicia com a entrada de gás de síntese (1S1) de acordo com a composição apresentada na Tabela 1. O gás de síntese é misturado com a corrente de reciclo do processo (S18) para alimentar o primeiro reator adiabático. No processo original, a corrente de alimentação era subdividida para entrar paralelamente nos dois leitos catalíticos do reator. Dessa forma, o primeiro reator foi dividido em dois blocos de reação (R1 e R2) para simular os leitos catalíticos paralelos do processo.

A unidade SEPAR1 funcionou como um bloco de destilação flash, utilizando as proporções do trabalho de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019) para a primeira separação de metanol e água, que sai na corrente S6. A corrente S5 segue para o segundo reator adiabático, sendo subdividida novamente e entrar nos leitos catalíticos (R3 e R4).

Após isso, há a passagem pelo reator de resfriamento à água (R5) e, por fim, uma separação total de metanol e água (SEPAR2). Os outros reagentes não consumidos serão divididos entre a corrente de reciclo (95%) e a corrente de queima S17 (5%), de acordo com o processo original de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019).

As condições operacionais dos reatores do processo descrito anteriormente estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 – Condição operacional dos blocos para produção de metanol.

Condições	1º Reator Adiabático	2º Reator Adiabático	Reator com resfriamento à água
Temperatura (K)	513	513	513
Pressão (Pa)	$7,5 \times 10^6$	$7,5 \times 10^6$	$7,5 \times 10^6$
Densidade do leito catalítico (kg/m ³)	1140	1140	1140
Fração de vazios	0,39	0,39	0,39
Diâmetro do reator (m)	5	5	5,668
Altura do leito catalítico (m)	1,7	1,7	8,4

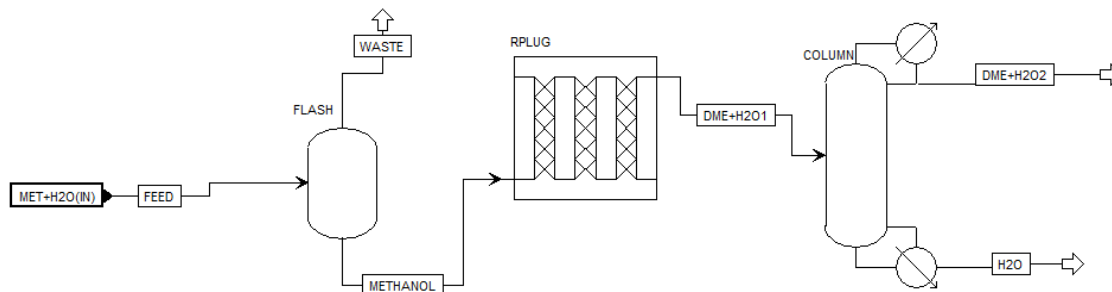
Fonte: Adaptado de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019).

4.2.2 Descrição do Modelo de Produção do Dimetil-Éter

Para a produção de dimetil-éter, o fluxograma do processo utilizado está apresentado na Figura 7. Nessa etapa, existe um bloco de destilação *flash* para retirar os reagentes não consumidos da etapa anterior, depois um reator tubular onde ocorre a reação de conversão de

metanol em dimetil-éter e, por fim, uma coluna de destilação para separar a maior parte da água da corrente do produto, haja vista que ela é um subproduto desde a produção de metanol.

Figura 7 – Fluxograma da produção de Dimetil-éter a partir de Metanol.



Fonte: Próprio autor (2024).

Nesse processo, a corrente de alimentação (*FEED*) entra na coluna de destilação *flash* onde irá separar a corrente com maioria dos reagentes não consumidos (*WASTE*) da corrente com o metanol e água mais puro (*METHANOL*). Após isso, o metanol é convertido em DME no reator RPLUG e uma corrente com água e dimetil-éter (*DME+H2O1*) segue para a coluna de destilação. Na coluna, a corrente do topo contém o dimetil-éter que seguirá para o resto do processo MTG (*DME+H2O2*) e a corrente do fundo é composta por água (*H2O*). As condições de operação do processo foram retiradas dos trabalhos de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), Lu, Teng e Xiao (2004) e Lei *et al.* (2011) e podem ser observadas na Tabela 6.

Tabela 7 – Condições operacionais da produção de DME.

Condições	Coluna de destilação <i>flash</i>	Reator Tubular	Coluna de destilação
Temperatura (K)	316	403	-
Pressão (Pa)	3×10^5	2×10^6	9×10^5
Altura (m)	-	3	-
Diâmetro (m)	-	0,026	-
Razão de refluxo	-	-	2,5
Razão destilado/alimentação	-	-	0,5
Número de estágios	-	-	15
Estágio de alimentação	-	-	13

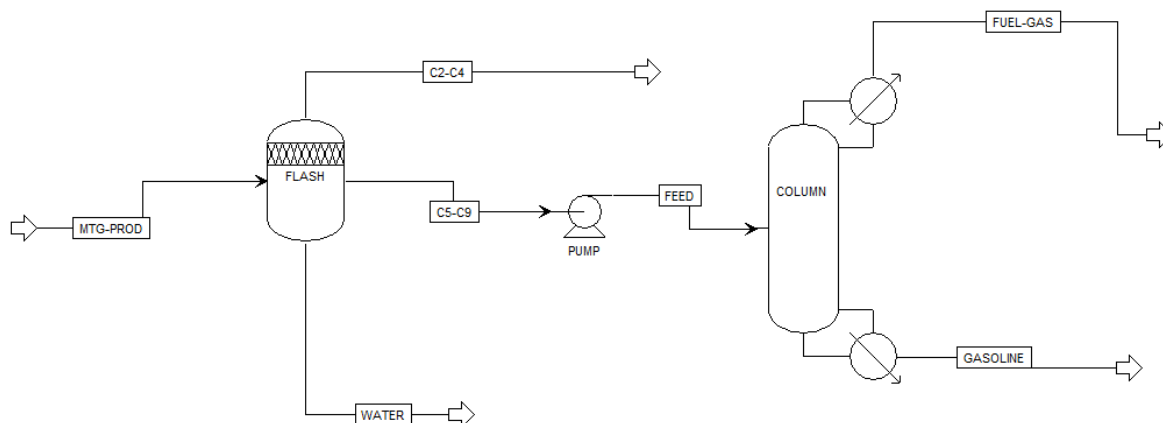
Fonte: Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), Lu, Teng e Xiao (2004) e Lei *et al.* (2011).

4.3 SIMULAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DA GASOLINA

A partir da composição da gasolina encontrada por meio do programa no MATLAB, é possível realizar a purificação dos hidrocarbonetos obtidos, a fim de separar as frações mais pesadas que formarão o produto final do processo. Assim, utilizou-se uma sequência de blocos

de separação para purificar o produto obtido no reator. O fluxograma do processo pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma da purificação da gasolina.



Fonte: Próprio autor (2024).

A corrente MTG-PROD foi inserida manualmente a partir dos rendimentos encontrados no MATLAB. O primeiro bloco de separação é uma destilação *flash* que possui 3 correntes de saída, onde a do topo é uma corrente no estado gasoso e as outras duas no estado líquido. Dessa forma, produz-se uma corrente com hidrocarbonetos leves (C2-C4), outra com maiores composições de hidrocarbonetos pesados (C5-C7) e uma corrente de água (WATER). A corrente C5-C7 é bombeada para uma coluna de destilação para poder retirar os hidrocarbonetos leves e a água ainda presentes, a fim de obter a corrente *GASOLINE* pura.

Para iniciar a simulação da purificação, foi necessário primeiramente realizar a análise do ponto de ebulição dos componentes inseridos na simulação, que estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Pontos de ebulição dos componentes da gasolina.

Componente	Ponto de ebulição (°C)
C ₃ H ₈	-42,8
C ₂ H ₆ O	-24,8
C ₄ H ₈	-1,3
C ₅ H ₁₀	35
C ₇ H ₁₆	98
H ₂ O	100
C ₉ H ₁₂	176,1

Fonte: CAS (2024).

Dessa forma, pela ordem crescente de pontos de ebulição, foi possível separar quais seriam os componentes mais leves para serem eliminados na corrente gasosa da coluna *flash* e quais seriam os destinados as duas outras correntes líquidas. Assim, propano, dimetil-éter e buteno corresponderiam aos produtos obtidos pelo topo da destilação e penteno, heptano, água e 1,2,3-trimetilbenzeno pelas correntes do fundo.

A água torna-se problemática devido ao seu ponto de ebulição estar abaixo do C_9H_{12} e a sua eliminação é necessária para não comprometer a qualidade da gasolina, que deve conter apenas os hidrocarbonetos. Dessa maneira, utiliza-se de uma análise de sensibilidade para maximizar a separação da água nas correntes líquidas, variando pressão e temperatura simultaneamente para encontrar o ponto de operação ideal. Na Tabela 9 é possível perceber os valores utilizados para a análise dentro do Aspen Plus®.

Tabela 9 – Variáveis manipuladas no vaso *flash*.

Bloco	Variável manipulada	Limites	
FLASH	Temperatura	Começo	30°C
		Fim	60°C
	Pressão	Começo	1 bar
		Fim	5 bar

Fonte: Próprio autor (2024).

Após a coluna de destilação *flash*, utilizou-se uma coluna de destilação e uma bomba para alimentar a corrente de entrada, pois a pressão de saída do fluido na saída do *FLASH* estava menor que a pressão de operação da coluna. As condições de operação da bomba e da coluna podem ser vistas na Tabela 10. A coluna utilizada foi adaptada do processo de destilação do DME de Lei *et al.* (2011).

Tabela 10 – Condições de operação da bomba e da coluna de destilação.

Condições	Bomba	Coluna de destilação
Pressão de saída do fluido (Pa)	9×10^5	-
Pressão (Pa)	-	9×10^5
Razão de refluxo	-	2,0
Razão destilado/alimentação	-	0,5
Número de estágios	-	30
Estágio de alimentação	-	5

Fonte: Próprio autor (2024).

4.4 ANÁLISES DE SENSIBILIDADE

A análise de sensibilidade é uma ferramenta disponível dentro do Aspen Plus® que pode ser utilizada para realizar a otimização de um processo. A partir dela, é possível realizar alterações nas variáveis de um bloco da simulação, seja ele reacional ou de separação, e observar os comportamentos na saída do processo analisado. Dessa forma, é possível analisar

a influência dos parâmetros escolhidos sobre o processo e escolher os que trariam resultados mais adequados com os objetivos da otimização.

As análises foram realizadas somente nos blocos de reação de cada etapa e na coluna de destilação da purificação da gasolina. Dessa forma, nos reatores de produção de metanol, dimetil-éter e no reator MTG foram realizadas parametrizações variando temperatura e pressão, a fim de maximizar as vazões dos produtos. Na coluna de destilação, o prato de alimentação foi fixo e variou-se o número de estágios, a razão de refluxo e a vazão de destilado, com o intuito de realizar a maior eficiência na separação da faixa de hidrocarbonetos referente a gasolina.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A simulação da produção de gasolina a partir do gás de síntese foi realizada em três blocos separadamente – a produção de metanol, a produção de dimetil-éter e a produção de gasolina. Enquanto as simulações do metanol e do dimetil-éter foram realizadas completamente no Aspen Plus®, o reator de produção da gasolina foi simulado utilizando o MATLAB e a purificação do produto foi feita no Aspen Plus®, de acordo com a Figura 5.

5.1 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL

A produção de metanol acontece em três reatores – dois adiabáticos e um de resfriamento à água. Além disso, existem duas etapas de separação, onde uma corrente com metanol e água é separada do processo. Dessa forma, os resultados dos reatores e das unidades de separação simuladas no Aspen Plus® foram comparados com o processo original de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019).

5.1.1 1º Reator Adiabático e 1º Separador

A simulação inicia-se com a determinação da corrente fresca de gás de síntese (1S1) que foi retirado do trabalho de Liu *et al.* (2022). Os valores utilizados em porcentagens volumétricas foram H₂ (63,0); CO (6,0); CH₄ (0,6), CO₂ (28,0) e o resto foi considerado como nitrogênio (2,4). Além disso, devido as altas pressões necessárias para realizar a produção do metanol, o modelo termodinâmico de Redlich-Kwong (SRK) foi utilizado na simulação.

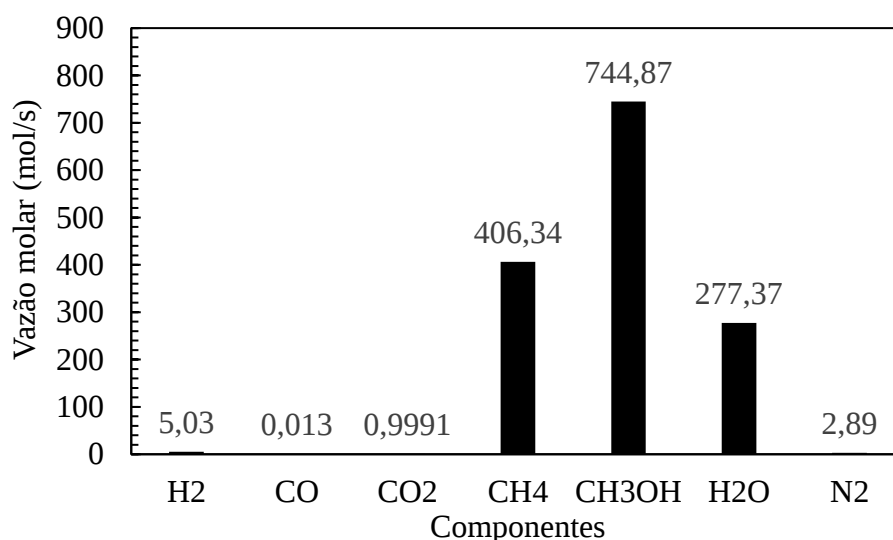
Nesse contexto, a fim de que a vazão de saída do primeiro reator adiabático (R1 e R2) se equiparasse ao trabalho de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), utilizou-se a ferramenta *Design Specs* do Aspen Plus® para determinar qual a vazão de alimentação necessária, conforme apresentado na Figura 10. Dessa maneira, estabeleceu-se o objetivo de vazão de metanol em kmol/h, variando a vazão de alimentação de gás de síntese em mol/s. Assim, foi possível obter uma vazão de 9104,22 mol/s de gás de síntese na alimentação para obter uma vazão de metanol de 824,05 mol/s no primeiro bloco de reação.

No primeiro reator adiabático também foi observado que a conversão de CO atingiu 96,6%, as vazões de N₂ e CO₂ permaneceram inalteradas em 2158 mol/s e 537 mol/s respectivamente, devido à seletividade do catalisador utilizado. Além disso, percebeu-se a produção de 288 mol/s de água no reator, em virtude da reação de *shift* considerada na modelagem do processo. Percebeu-se que o CH₄ sofreu uma variação, entrando no reator com

15471,3 mol/s e saindo com 15183,3 mol/s, levando a acreditar que esteja reagindo com a água por reforma a vapor para produzir mais CO devido à sua baixa quantidade.

A vazão de metanol que é separada e a que volta para entrar no segundo reator adiabático são informadas no trabalho original, correspondentes a 744,89 mol/s e 82,16 mol/s respectivamente. Dessa forma, obteve-se as frações de separação dos componentes a partir dos valores de entrada e saída do separador e elas foram implementadas no bloco de separação (SEPAR1). Obteve-se assim uma vazão de saída de metanol de 744,87 mol/s e de volta para o processo de 79,15 mol/s, bem próximas dos valores encontrados na literatura. A composição da corrente de saída (S6) está apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Composição da corrente da primeira separação.



Fonte: Próprio autor (2024).

No primeiro bloco da produção de metanol, observou-se que a vazão produzida pelo primeiro reator adiabático e a que foi separada são muito próximas do trabalho original de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), no entanto a vazão que entra no segundo reator adiabático sofreu um desvio de 3,01 mol/s em relação à literatura. O trabalho original não cita quais foram as vazões encontradas na produção de metanol no 2º reator adiabático (R2 e R3), então seus resultados foram analisados em conjunto com o reator de resfriamento à água (R5) e a 2ª separação, a fim de validar a simulação.

5.1.2 Reator de Resfriamento à Água e 2º Separador

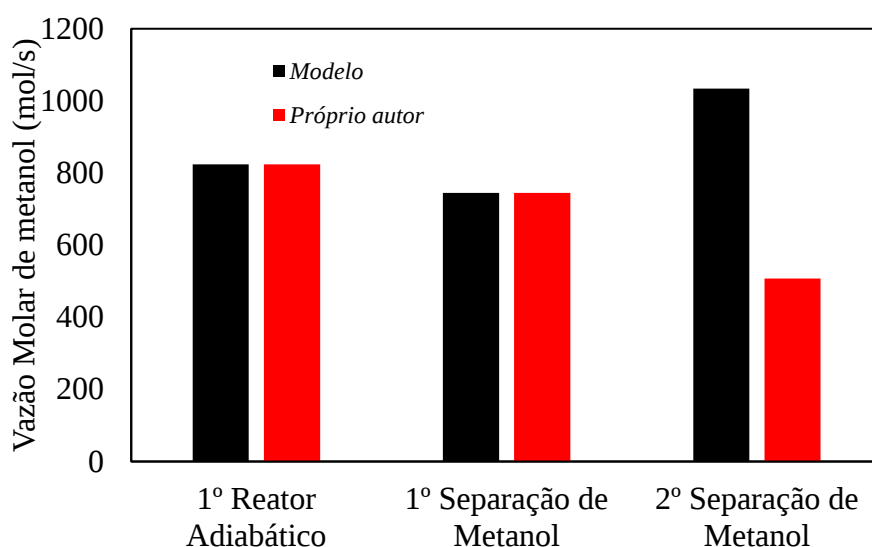
O reator de resfriamento à água de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019) segue uma configuração de pratos que não foi possível reproduzir no Aspen Plus®. Dessa forma, o bloco de reação R5 foi um reator PFR isotérmico, a fim de manter a temperatura da reação em 513 K, que é a proposta do reator original. Além disso, a literatura não evidenciou

todos os componentes as correntes e entrada e saída na 2ª separação, apenas qual foi a vazão de metanol. Dessa forma, considerou-se que todo o metanol produzido foi separado nessa etapa.

Percebeu-se que o 2º reator adiabático (R1 e R2) e o de resfriamento à água (R5) não apresentaram tantas diferenças. A vazão de hidrogênio entrou em R5 com 25209,6 mol/s e saiu em 25187,3 mol/s, o mesmo pode ser observado com o monóxido de carbono que entrou com 9,7 mol/s e saiu em 9,1 mol/s. Além disso, notou-se que essa diferença nas vazões desses dois reagentes implicou diretamente na produção de metanol nesse reator, que saiu do reator adiabático com 499,9 mol/s e após o reator de resfriamento subiu somente para 507,5 mol/s.

Outrossim, foi perceptível que a produção de água nessa etapa foi superior ao primeiro reator adiabático, chegando a 429,7 mol/s. Nesse caso, compreende-se que a maior produção está ligada ao deslocamento de equilíbrio da reação de *shift* para a direção do CO e H₂O, que estavam em baixas quantidades. Além do mais, o nitrogênio manteve-se inerte, com uma vazão de 2155 mol/s. O metano teve uma leve alteração, entrando em R5 com 14364,8 mol/s e saindo com 14357,9 mol/s.

Figura 10 – Vazões de metanol do modelo e do presente trabalho.



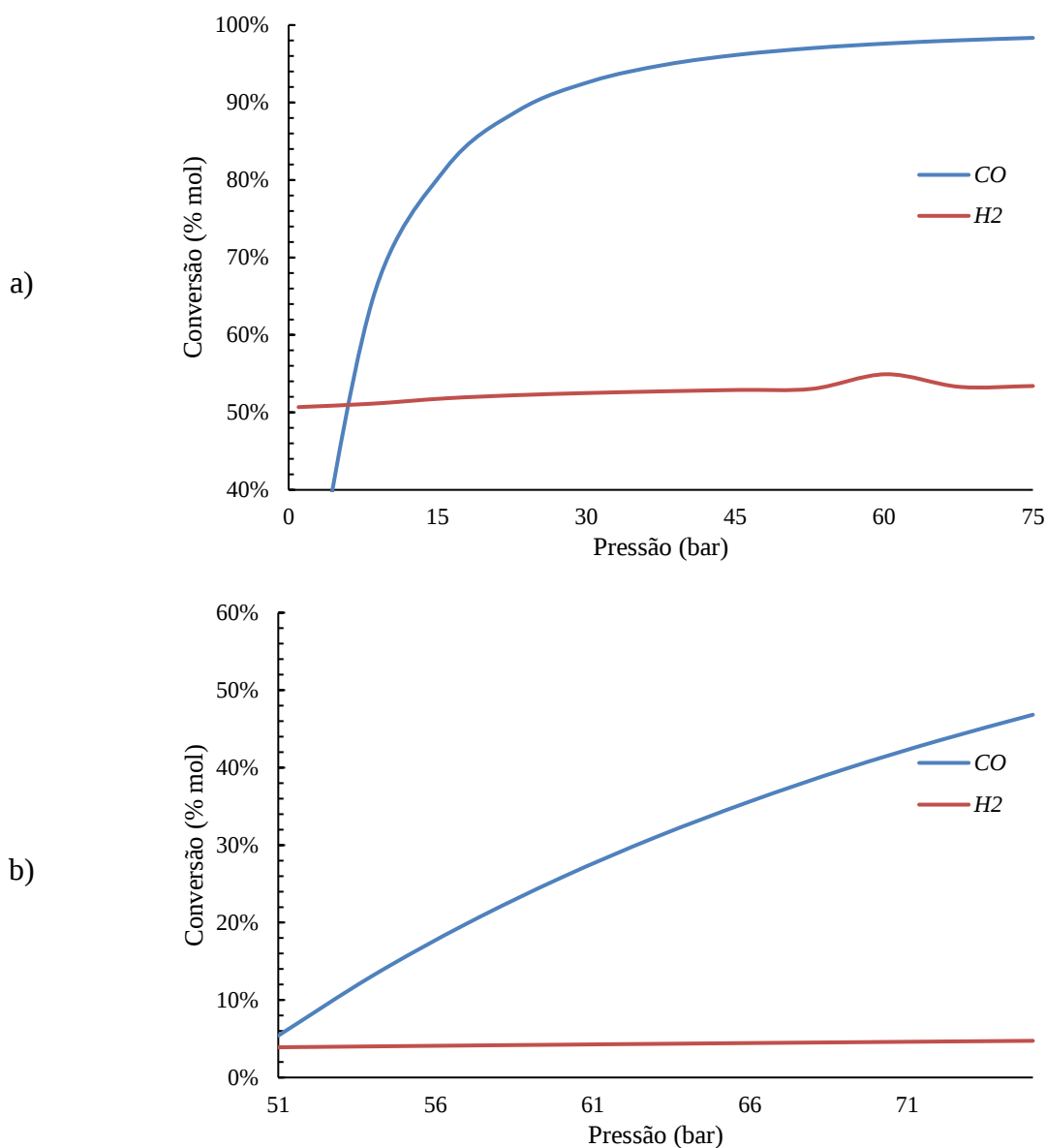
Fonte: Próprio autor (2024).

A partir da Figura 10, observa-se que a vazão obtida para o metanol na última separação teve um grande desvio da obtida no processo original. Enquanto no trabalho de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019) a vazão obtida foi de 1034,14 mol/s, a que foi obtida na simulação foi 49% abaixo – 507,5 mol/s. Acredita-se que essa diferença tem origem no início do processo, com a composição de gás de síntese selecionada.

Com o gás de síntese utilizado na reação, observou-se que a conversão de CO é quase completa logo no primeiro reator adiabático. Dessa forma, o hidrogênio ficou em excesso em

relação ao monóxido de carbono e a reação não conseguiu converter todo o hidrogênio disponível com as condições operacionais estabelecidas e com a composição escolhida.

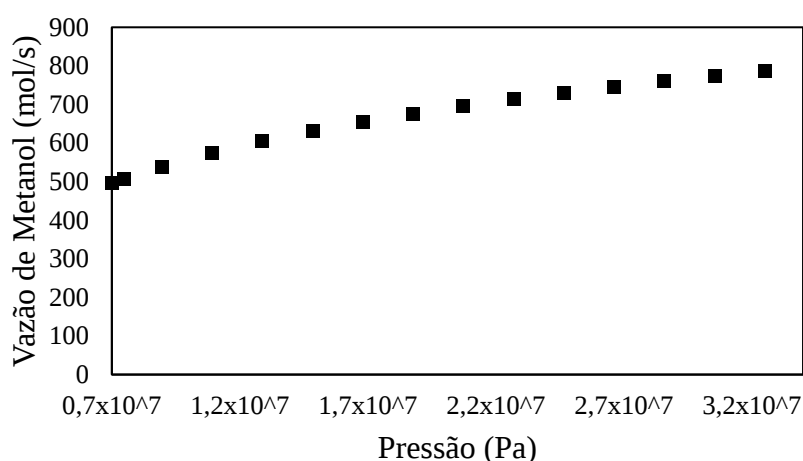
Além dessa opção de composição, foi analisado o gás de síntese definido por(Cao, Bai e Du (2021) com % volumétricas de 28,36 de H_2 , 41,68 CO, 21,73 CH_4 e 7,97 de CO_2 . Nessa condição, observou-se a situação contrária: a quantidade de CO no último reator estava em excesso em relação ao H_2 e a quantidade de metanol produzida foi muito inferior, sendo igual a 268,3 mol/s. A Figura 11 apresenta as diferenças de conversão de gás de síntese nos dois reatores adiabáticos, onde o 2º reator apresentou maior dificuldade em converter o CO e o H_2 . Figura 11 – Conversão de gás de síntese para o 1º Reator Adiabático (a) e para o 2º Reator Adiabático (b).



Fonte: Próprio autor (2024).

Nesse contexto, realizou-se uma análise de sensibilidade no último reator (R5) em relação a sua pressão de operação, a fim de analisar qual a pressão necessária para alcançar o valor de produção de metanol definida na literatura. Assim, como a pressão da produção industrial pode variar de $2,1 \times 10^7$ Pa à $3,4 \times 10^7$ Pa (Galadima; Muraza, 2015), utilizou-se a variação da pressão desde o valor utilizado no processo até o máximo possível – de $7,5 \times 10^6$ Pa até $3,4 \times 10^7$ Pa. Os resultados estão apresentados na Figura 12.

Figura 12 – Vazão de Metanol em relação a Pressão do reator de resfriamento à água.



Fonte: Próprio autor (2024).

Observou-se que essa variável tem grande influência na conversão de gás de síntese em metanol. Dessa forma, a vazão atingiu um valor de 798,64 mol/s, 57% superior à vazão atingida com a pressão especificada pelo trabalho original. No entanto, ainda não estaria próximo da vazão encontrada pelos autores de 1034,14 mol/s devido ao problema na composição do gás de síntese.

A relação H_2/CO na composição escolhida para alimentação do processo foi de 10,5 e a da segunda opção analisada foi de 0,68. Assim, entende-se que para que não ocorra a situação de um reagente ficar em excesso em relação ao outro e não conseguir converter-se em produto, uma relação mais igualitária das composições seria necessária, variando H_2/CO de 0,8 a 1,2.

O rendimento e a pureza de metanol do trabalho original de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019) e os encontrados neste trabalho podem ser observados na Tabela 11. Nesse caso, fica explícita que o rendimento de metanol conseguiu ser superior no processo original e a sua pureza, indicando uma maior eficiência nas etapas de separação do produto final dos reagentes do gás de síntese.

Tabela 11 – Rendimento e pureza da simulação de metanol.

Componente	Este trabalho		Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019)	
	Rendimento	Pureza	Rendimento	Pureza
	(% mol)	(% mol)	(% mol)	(% mol)
CH ₃ OH	4,60	52,76	16,84	77,51

Fonte: Próprio autor (2024).

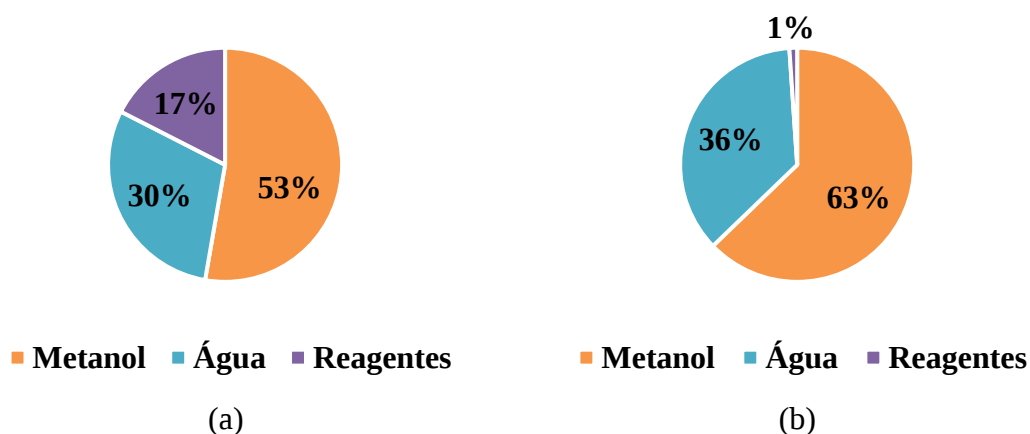
5.2 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE DIMETIL-ÉTER

A simulação da produção de dimetil-éter a partir do metanol foi realizada utilizando o modelo cinético utilizando o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood proposto por Semmel *et al.* (2023), uma unidade de destilação *flash* para eliminar reagentes não consumidos do processo anterior, um reator tubular onde a reação de produção dimetil-éter acontece e uma coluna de destilação para separar o produto final.

5.2.1 Destilação *Flash*

Notou-se que, mesmo com duas etapas de separação no processo de produção de metanol, ainda havia muito reagente não consumido na corrente que iria alimentar o reator de DME. Dessa forma, utilizando as mesmas condições operacionais das etapas de separação do trabalho de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), implementou-se um bloco de destilação *flash* antes do reator para realizar essa purificação da corrente. Os resultados foram apresentados na Figura 13.

Figura 13 – Concentrações molares antes (a) e depois (b) da destilação.

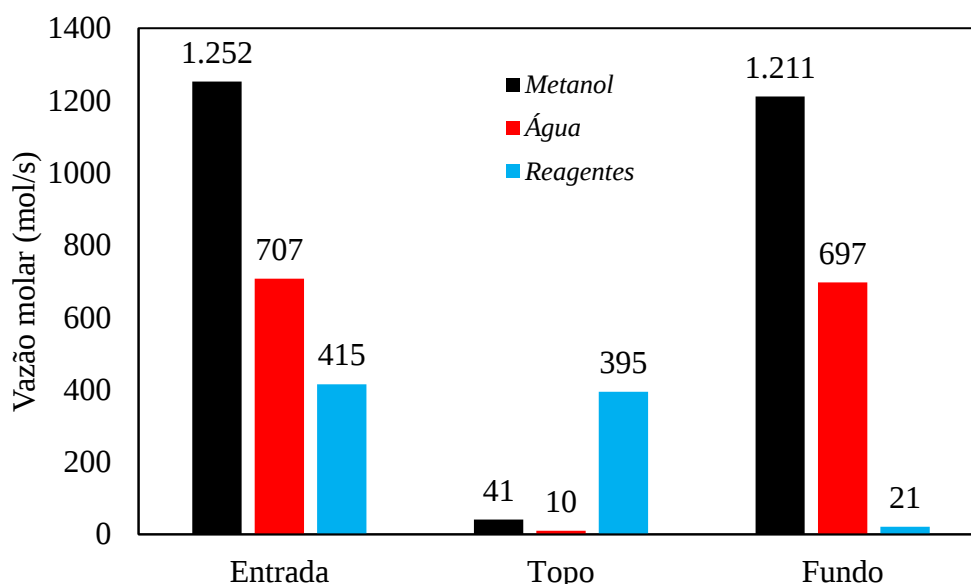


Fonte: Próprio autor.

Nesse contexto, a corrente de entrada na destilação continha 415,27 mol/s de reagentes não consumidos. Desse valor, a corrente do topo continha uma vazão de 395 mol/s e a do fundo 21 mol/s. assim, essa etapa foi responsável por remover 83% dos reagentes, fazendo com que só 1% de impurezas esteja presente na corrente de saída do destilador. Dessa forma, uma corrente de alimentação mais pura diminuirá a ocorrência de reações secundárias e facilitará na purificação posterior do DME ou da gasolina.

O metanol entrou no destilador com uma vazão de 1252 mol/s e saiu na corrente do fundo com 1211 mol/s, o que resultou em uma perda de 3,3% durante a destilação. A água entrou com 707 mol/s e saiu com uma vazão de 697 mol/s na corrente do fundo. Dessa forma, a concentração de CH_3OH na corrente de alimentação do reator aumentou 10%. O resumo dos resultados nesse bloco de simulação está apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Resultados da Destilação *Flash*.



Fonte: Próprio autor (2024).

5.2.2 Reator Tubular e Coluna de Destilação

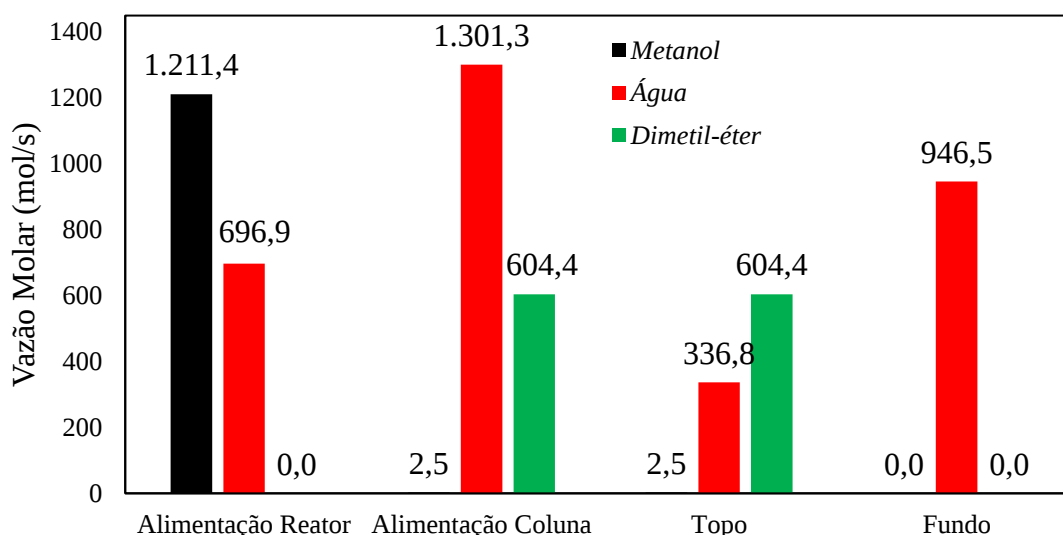
No reator tubular foi inserido a cinética da reação de desidratação de metanol de Semmel *et al.* (2023) e as condições operacionais de Lu, Teng e Xiao (2004). Dessa forma, a vazão de metanol que entrou no reator correspondeu a 1211,4 mol/s e saiu em um valor de 2,5 mol/s, resultando em uma conversão de 99,79% do reagente. A produção de DME no reator foi de 604,4 mol/s assim como a de H_2O , subproduto da reação.

Seguido do reator tem a coluna de destilação, que previamente era uma coluna reativa no trabalho de Lei *et al.* (2011), mas como a reação já havia chegado à uma conversão muito alta de CH_3OH a simulação seguiu com uma coluna sem reação. Além disso, os autores

consideraram o estágio de alimentação como o 3, mas na simulação foi adotado o estágio 13 para alimentação pois a corrente de alimentação se encontrava no estado gasoso. Dessa forma, a fase gasosa teria como percorrer toda a coluna e ter uma maior transferência de massa com a fase líquida.

Assim, foi possível recuperar completamente o dimetil-éter na corrente do topo da coluna, com 604,4 mol/s de alimentação. A água também foi reduzida na corrente do topo, onde 1301,3 mol/s entraram na coluna e somente 336,8 mol/s estavam presentes na corrente com o produto final, eliminando assim 73% de H₂O que já era um subproduto desde a síntese do metanol. O resumo das vazões obtidas nessa etapa pode ser encontrado na Figura 15.

Figura 15 – Resultados Reator e Coluna.



Fonte: Próprio autor (2024).

Os rendimentos e as purezas encontradas para a simulação de DME nesse trabalho e no trabalho de Lei *et al.* (2011) estão expostos na Tabela 12. Nota-se que os rendimentos obtiveram valores muito semelhantes, mas as purezas estão distintas. Isso aconteceu pois o trabalho original contém uma alimentação constituída somente de metanol, enquanto o simulado no Aspen Plus® possui ainda algumas impurezas e a água provenientes da simulação anterior.

Tabela 12 – Rendimentos e purezas da produção de dimetil-éter.

Componente	Este trabalho		Lei <i>et al.</i> (2011)	
	Rendimento (% mol)	Pureza (% mol)	Rendimento (% mol)	Pureza (% mol)
CH ₃ OCH ₃	49,90	60,31	49,78	99,55

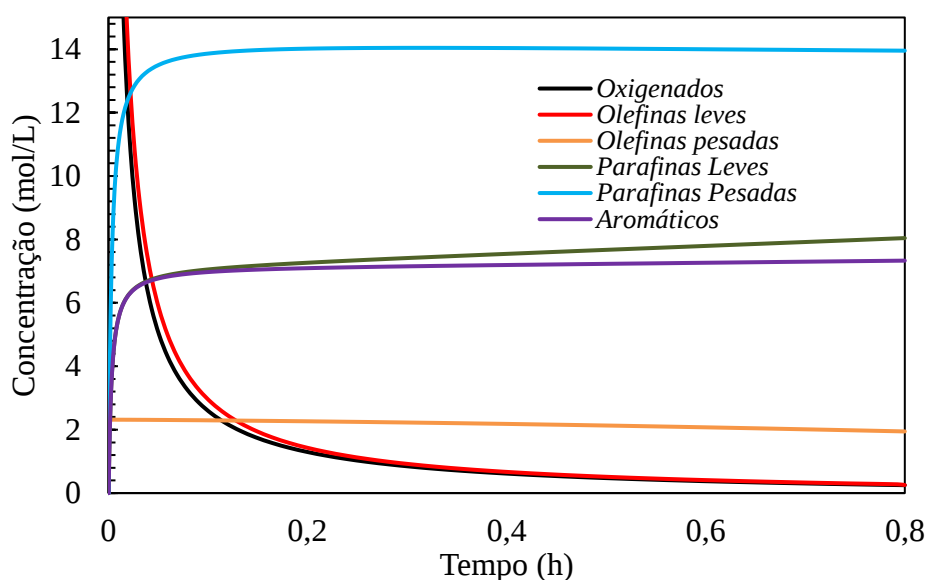
Fonte: Próprio autor (2024).

5.3 SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GASOLINA

5.3.1 Reator MTG

A primeira etapa da produção da gasolina foi realizada através da resolução das EDO's para determinação da composição do produto final. Dessa forma, o reator de produção de hidrocarbonetos foi simulado utilizando o MATLAB, com uma temperatura de 673 K e os limites de integração par resolução das equações foi de 0 a 0,8 horas utilizando o *ode23s*. Dessa maneira, foi possível obter os resultados expressos na Figura 16.

Figura 16 – Composição da gasolina.



Fonte: Próprio autor (2024).

Nota-se que o consumo dos reagentes acontece muito rápido, antes dos 12 minutos de reação. Isso aconteceu devido aos constantes da taxa do processo que são muito elevadas, fazendo com que a reação aconteça muito rápido. Entretanto, manteve-se o limite de 0,8 horas, pois o processo entra em estado estacionário ao final desse intervalo.

Observa-se a predominância de parafinas pesadas e aromáticos no produto, que devem ser os componentes principais na gasolina. Além disso, a presença parafinas e olefinas leves possibilita a produção de gás GLP nas etapas de purificação do produto obtido. Nesse contexto, com as concentrações de cada aglomerado definidas, foi possível realizar o balanço atômico de acordo com os compostos especificados por Choe *et al.* (2021).

Tabela 13 – Rendimentos e balanço atômico.

Componente	Rendimento (% massa)
C ₂ H ₆ O	0,00
C ₄ H ₈	0,19
C ₅ H ₁₀	0,38
C ₃ H ₈	22,39
C ₇ H ₁₆	35,30
C ₉ H ₁₂	3,11
H ₂ O	38,63
Soma	100,00

Balanço atômico			
Componente	Alimentação (g)	Saída do Reator (g)	Desvio
C	52,17	51,26	0,96
H	13,04	14,40	1,36
O	34,78	34,34	0,44

Fonte: Próprio autor (2024).

Na Tabela 13, percebe-se que o somatório dos rendimentos dos produtos que foram obtidos no MATLAB não é igual 100%, pois não há uma restrição no programa de que a somatória das concentrações dos produtos seja igual ao valor da concentração inicial na alimentação do processo. Dessa forma, como a água também é um produto da reação MTG, considerou-se que a % restante seria contemplada por ela.

Assim, com os modelos de cada aglomerado sendo dimetil-éter (A), buteno (B), penteno (C), propano (D), heptano (E) e C₉H₁₂ (F), realizou-se o balanço atômico para comparar a quantidade, em massa, de carbono, hidrogênio e oxigênio na entrada e na saída do reator. Os valores na alimentação utilizados foram resultantes das frações mássicas obtidas na corrente do topo da coluna de destilação da simulação do DME.

Dessa maneira, observa-se que a saída teve desvios, mesmo que pequenos, em relação com a alimentação. O balanço ideal seria que toda a quantidade dos elementos presentes na alimentação fosse igual aos valores da saída, mas houveram diferenças já que se utilizou componentes modelos que se aproximavam, em média, do peso molecular de aglomerados que representavam diversos componentes.

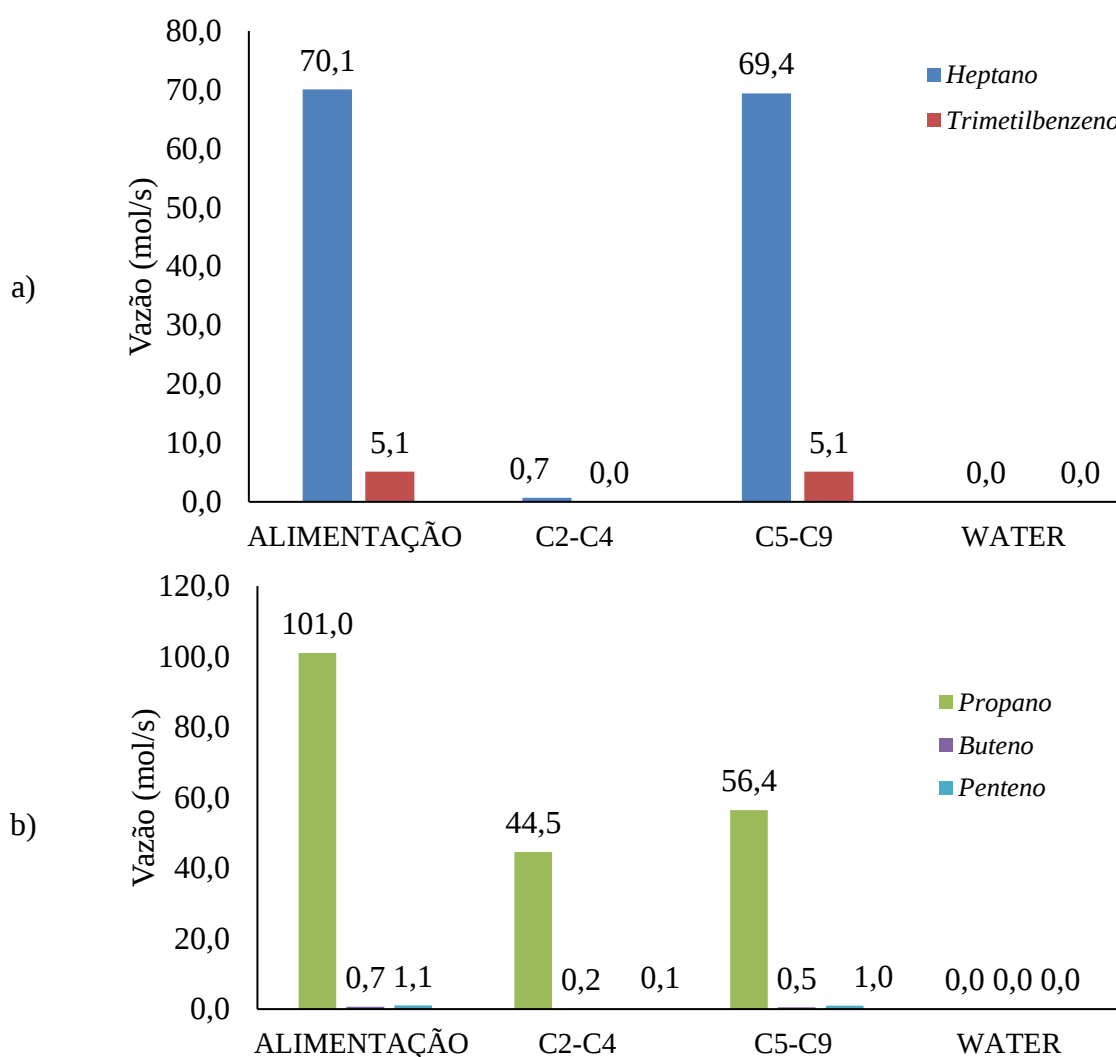
5.4 SIMULAÇÃO DA PURIFICAÇÃO DA GASOLINA

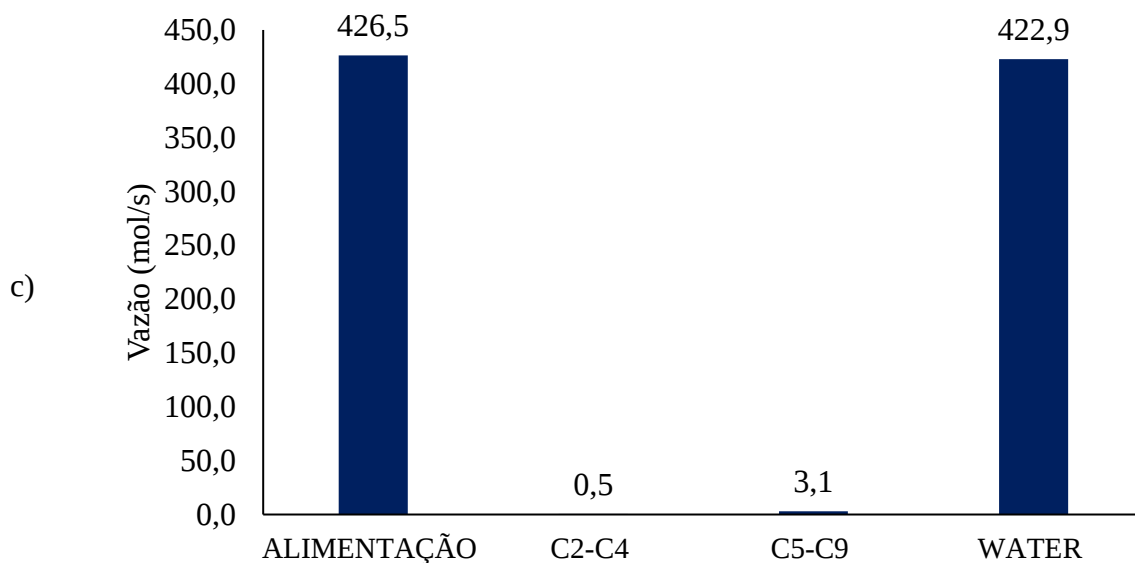
Para realizar a separação dos componentes da gasolina, realizou-se primeiramente a análise de sensibilidade para a coluna *flash*, a fim de obter a temperatura e a pressão adequados para retirar o máximo de água possível da corrente. Dessa forma, os resultados da análise indicaram que a coluna à 36,42 °C e em uma pressão de 5×10^5 Pa poderia retirar 422,89 mol/s,

correspondendo à 99,2% da quantidade de água que foi produzida pelo processo MTG. Essa água foi recuperada na segunda corrente líquida (*WATER*).

Nessas condições, foi possível obter na corrente no estado gasoso (C2-C4) uma vazão de 44,54 mol/s de propano, enquanto os outros componentes apresentaram vazões baixas. Na primeira corrente líquida (C5-C9), houve uma vazão de heptano de 69,4 mol/s e todo o 1,2,3-trimetilbenzeno que entrou na alimentação foi recuperado nessa corrente. Nesse contexto, a corrente C5-C9 obteve maiores frações molares hidrocarbonetos pesados e a que será a gasolina produzida pela simulação do processo MTG. Entretanto, 56,44 mol/s de propano ainda estava presente na corrente, indicando a necessidade de uma segunda purificação para eliminação desse gás. Na Figura 17 está apresentado os resultados da primeira separação.

Figura 17 – Resultados da destilação *flash* das frações pesadas (a), frações leves (b) e água (c).

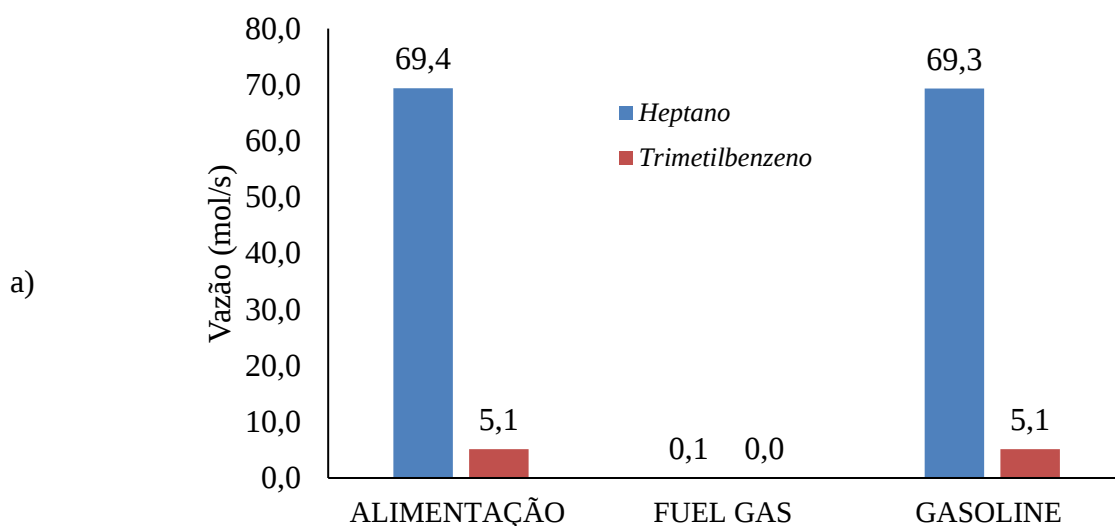


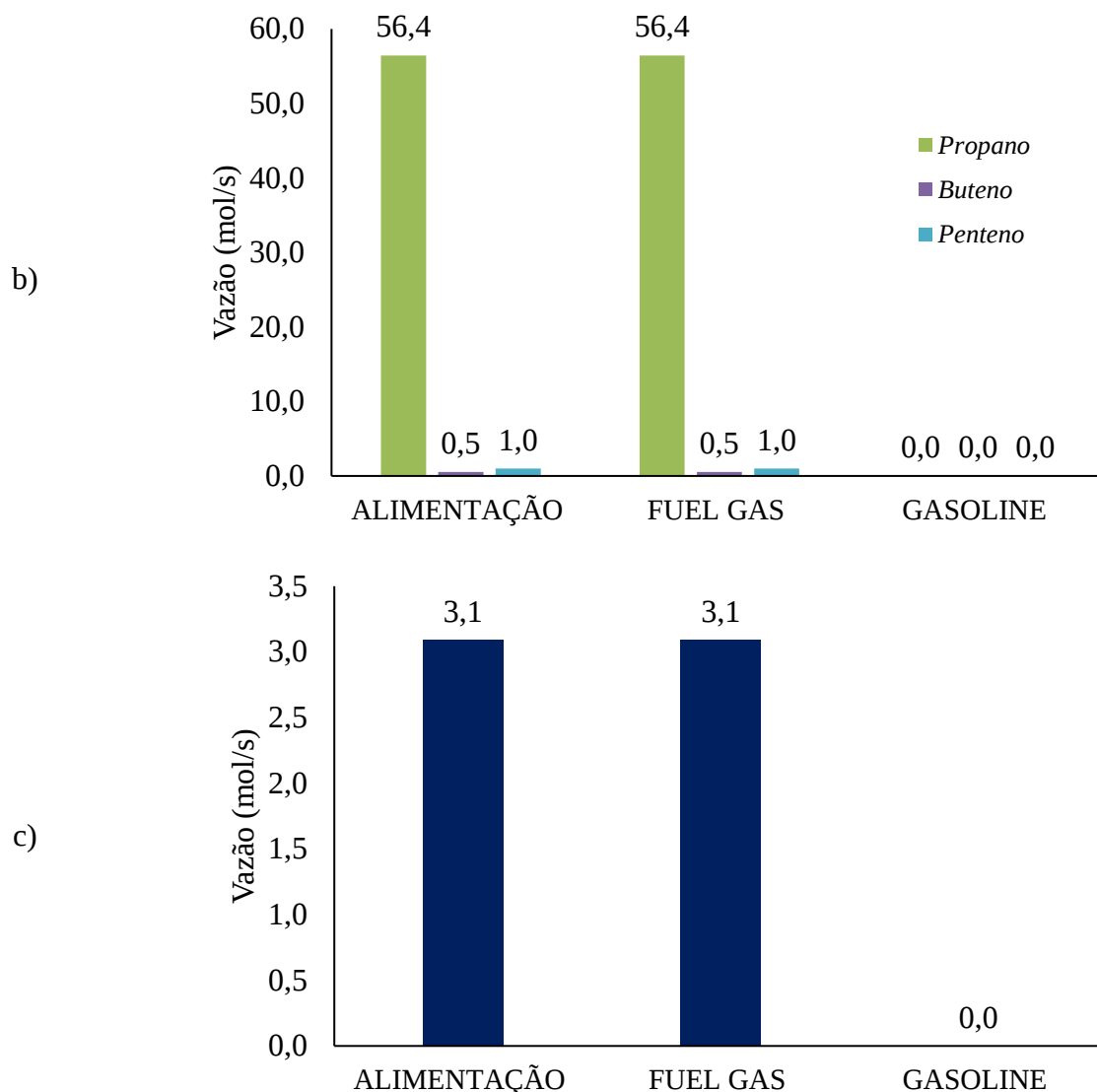


Fonte: Próprio autor (2024).

Para a coluna de destilação, utilizou-se a somatória das vazões de buteno, penteno, propano e água na corrente C5-C9 como taxa de destilado para a coluna de destilação, para que fossem eliminados pela corrente do topo. O condensador utilizado foi parcial, de modo que a corrente do topo da coluna está no estado vapor e a corrente do fundo no estado líquido. Dessa maneira, os resultados obtidos podem ser observados na Figura 18.

Figura 18 – Resultados da coluna de destilação da gasolina das frações pesadas (a), frações leves (b) e água (c).





Fonte: Próprio autor (2024).

Observa-se que a corrente *FUEL GAS* existe a presença de todos os hidrocarbonetos leves e da água. Dessa maneira, foi possível realizar a purificação completa da corrente com o heptano e o 1,2,3-trimetilbenzeno, que nesse caso representam os aglomerados de parafinas pesadas e aromáticos. A corrente gasosa pode ser misturada com a corrente obtida na coluna *flash* e utilizada posteriormente como o gás de cozinha (gás liquefeito de petróleo – GLP).

Assim, na corrente *GASOLINE*, houve a vazão de 69,32 mol/s de parafinas pesadas e 5,14 mol/s de aromáticos. Em termos de massa, a simulação da produção de gasolina foi capaz de produzir 27.229,2 kg/h de gasolina a partir do processo MTG, utilizando o gás de síntese da gaseificação de biomassa como matéria prima.

5.5 ANÁLISES DE SENSIBILIDADE

5.5.1 Simulação da Produção de Metanol

De acordo com os resultados da simulação de metanol, percebeu-se que o 3º reator não estava convertendo efetivamente o gás de síntese devido ao excesso de H₂ em relação ao CO. dessa forma, realizou-se a otimização do processo através da análise de sensibilidade nos 2 reatores adiabáticos. Dessa forma, variou-se a pressão de 70×10⁵ Pa à 220×10⁵ Pa e a temperatura de 473K à 573K, que são faixas de operação da produção de metanol na indústria (GALADIMA; MURAZA, 2015), como está apresentado na Tabela 14.

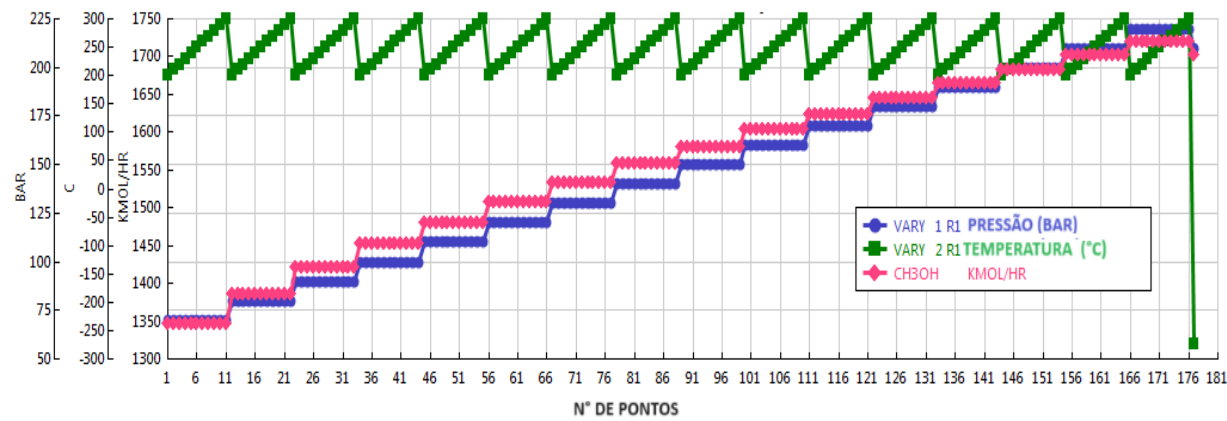
Tabela 14 – Variação de pressão e temperatura no reator de produção de metanol.

Bloco	Variável manipulada	Limites	
R1	Temperatura	Começo	473 K
		Fim	573 K
	Pressão	Começo	70×10 ⁵ Pa
		Fim	220×10 ⁵ Pa

Fonte: Próprio autor (2024).

Com a parametrização realizada, obteve-se o gráfico apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Análise de sensibilidade produção de Metanol variando Pressão e Temperatura no reator adiabático.



Fonte: Próprio autor (2024).

Percebe-se que a variação da temperatura não alterou a vazão de metanol, pois as reações não precisam de energia para acontecerem, mas liberam muito calor e assim o processo deve se manter em temperaturas mais controladas. Então, decidiu-se manter a temperatura de operação do processo em 513K. Em relação a pressão, sua variação altera a produção de metanol, então adotou-se a pressão para manter os reatores adiabáticos no valor de 210×10⁵ e retirou-se o reator de resfriamento a água do processo. Assim, a produção de metanol teve 17%

de aumento, chegando à uma vazão de 1470,97 mol/s ao fim do processo com apenas 2 reatores adiabáticos. A Tabela 15 apresenta os novos valores de rendimento para o processo.

Tabela 15 – Rendimentos com a análise de sensibilidade da produção de metanol

Componente	Rendimento	
	Anterior	Atual
CH ₃ OH	4,60%	5,08%

Fonte: Próprio autor (2024).

A simulação de conversão de metanol em dimetil-éter obteve ótimos resultados de conversão de reagente e de recuperação do produto pela coluna. Dessa forma, não foi necessário a realização de mais análises nessa etapa para maximizar a produção de DME, mesmo com os novos valores obtidos com a otimização da etapa de produção de metanol.

5.5.2 Simulação da Produção de Gasolina

Em relação a produção de gasolina, utilizou-se as temperaturas especificadas por (CHOE *et al.*, 2021) de 643K para verificar os rendimentos da composição do produto na resolução pelo *ode23s* dentro do MATLAB. Dessa forma, foi possível encontrar os resultados expressos na Tabela 16.

Tabela 16 – Rendimentos de produção da gasolina para diferentes temperaturas.

Componente	Rendimento (% massa)	
	673K	643K
C ₂ H ₆ O	0,00	0,11
C ₄ H ₈	0,19	0,03
C ₅ H ₁₀	0,38	1,37
C ₃ H ₈	22,39	19,33
C ₇ H ₁₆	35,30	35,95
C ₉ H ₁₂	3,11	2,96
H ₂ O	38,63	40,26
Soma	100,00	100,00
Balanço atômico		
Componente	Desvio	
	673K	643K
C	0,96	2,25
H	1,36	1,21
O	0,44	1,04

Fonte: Próprio autor (2024).

Com a temperatura menor, obteve-se valores menores de rendimento para as frações mais leves da gasolina, aumentando os percentuais de olefinas e parafinas pesadas e dos aromáticos. Entretanto, com esses rendimentos os desvios do balanço atômico dos componentes foram maiores que a temperatura original. Dessa forma, optou-se por continuar com a produção

de gasolina em 673K, haja vista que o aumento das frações pesadas de hidrocarbonetos não foi tão expressivo.

5.5.3 Simulação da Purificação da Gasolina

Para a purificação da gasolina, realizou-se a análise de sensibilidade somente na coluna de destilação. Dessa maneira, manteve-se fixo o prato de alimentação e realizou-se as alterações de acordo com a Tabela 17.

Tabela 17 – Variação do número de estágios e razão de refluxo na coluna de destilação.

Bloco	Variável manipulada	Limites	
COLUMN	Número de estágios	Começo	20
		Fim	35
	Razão de refluxo molar	Começo	1,5
		Fim	2,5

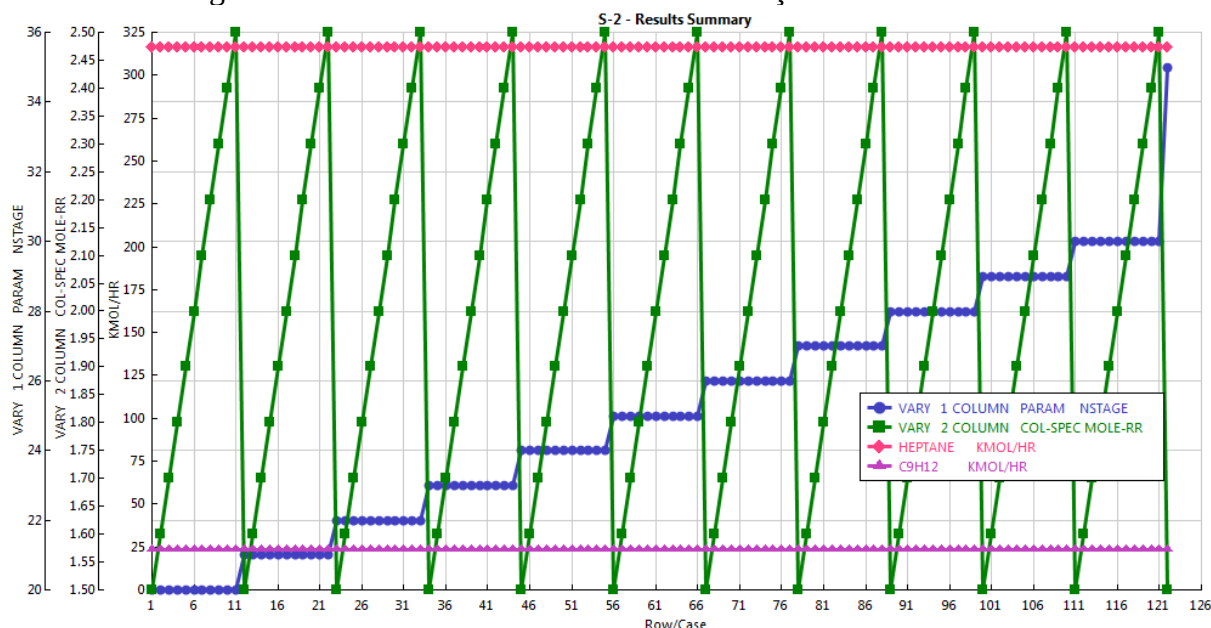
Fonte: Próprio autor (2024).

Percebeu-se que a alteração na vazão de destilado não seria atrativa pois com vazões menores, frações de hidrocarbonetos pesados seriam perdidas para a corrente do topo e, com vazões maiores, frações mais leves contaminariam a corrente do produto final. Dessa forma, a vazão de destilado utilizada a partir das alterações que ocorreram com a otimização da etapa de produção de metanol foi de 77,5 mol/s.

Além disso, foi possível determinar que a mesma vazão de destilado pode ser obtida com um número menor de estágios e de razão de refluxo, como pode ser observado na Figura 20. Observa-se que a vazão de heptano e 1,2,3-trimetilbenzeno se mantiveram constantes com as variações, mas notou-se que, para manter a vazão de destilado constante, as vazões dos outros hidrocarbonetos e da água diminuía com o aumento de estágios e da razão de refluxo.

O aumento do número de estágios não se tornou atrativo pois as vazões encontradas de propano, buteno, penteno e água estavam em valores na casa de 10^{-9} à 10^{-5}

Figura 20 – Análise de sensibilidade da produção de heptano e 1,2,3-trimetilbenzeno variando Número de Estágios e Razão de refluxo na coluna de destilação.



Fonte: Próprio autor (2024).

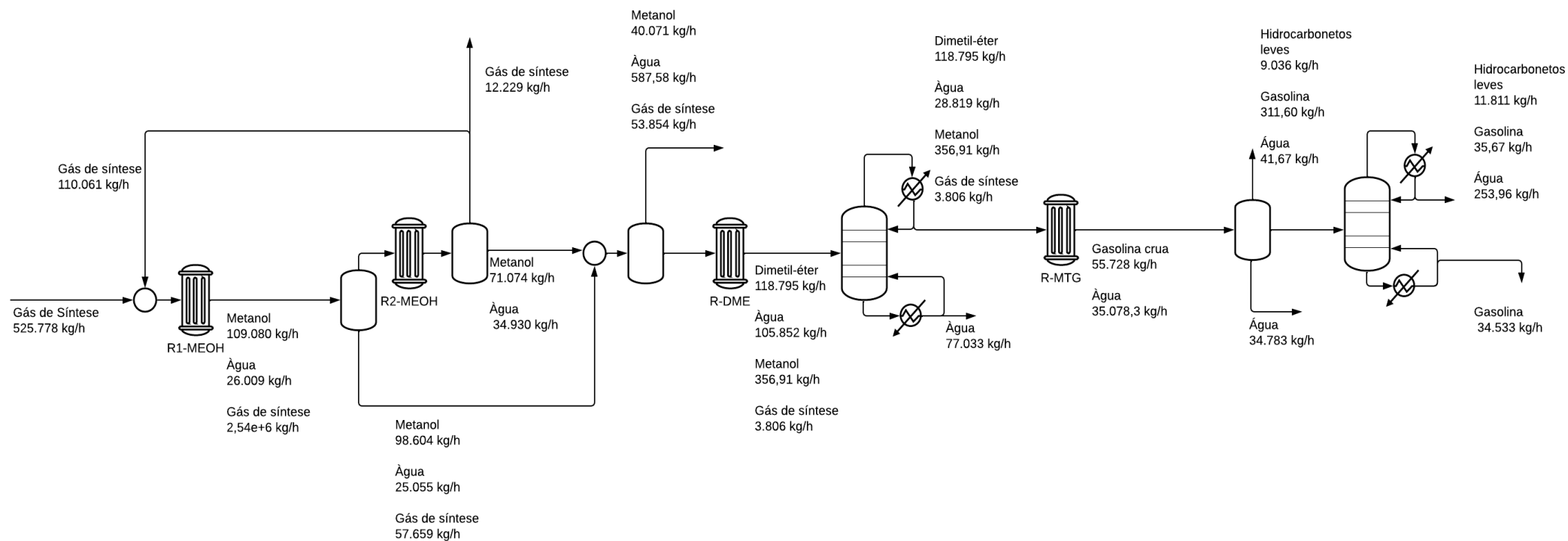
A fim de certificar que os mesmos resultados poderiam ser encontrados com razões de refluxo e número de estágios menores, variou-se a coluna para operar de 10 à 20 estágios com razões de 1,0 a 1,5. Nesse caso, percebeu-se que as vazões de heptano e 1,2,3-trimetilbenzeno diminuíram enquanto a presença de água, propano, buteno e penteno aumentou.

Assim, utilizou-se a coluna de destilação com 20 estágios e uma razão de refluxo de 1,5 e obteve-se uma vazão de gasolina, livre de frações leves de hidrocarbonetos e de água, com valor de 34.533,4 kg/h.

De acordo com a resolução Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) nº 807/2020, a composição em volume da gasolina deve conter, no máximo, 35% de aromáticos e 25% de olefínicos. Dessa forma, a gasolina obtida por esse processo após a sua otimização possui 6%, em volume, de aromáticos e sem olefínicos, o que a enquadra na resolução da ANP.

O fluxograma do processo após das análises de sensibilidades e as novas vazões mássicas está apresentado na Figura 21.

Figura 21 – Fluxograma da produção de gasolina via gás de síntese.



Fonte: Próprio autor (2024).

6 CONCLUSÃO

Através da simulação do processo de produção de gasolina utilizando a tecnologia Metanol para Gasolina (MTG), foi possível obter resultados significativos que contribuem para o avanço do conhecimento na área. Os dados obtidos demonstraram a viabilidade e eficiência desse processo, evidenciando a importância da utilização do gás de síntese como matéria-prima na produção de gasolina.

Nesse contexto, o primeiro reator adiabático obteve vazões similares de CH_3OH as do processo original de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), podendo afirmar que a simulação foi validada. A água chegou as vazões maiores nos últimos reatores devido ao deslocamento do equilíbrio da reação de *shift* pela escassez de CO , que alcançou uma conversão de 96% no primeiro reator adiabático. Os gases CO_2 e N_2 mantiveram-se inertes ao longo da simulação com suas vazões constantes.

Outrossim, a rota proposta para a produção de dimetil-éter obteve resultados satisfatórios: a destilação flash removeu 95% dos reagentes não consumidos, reduzindo sua concentração para 1% na corrente que entra no reator de DME. Foi possível atingir uma conversão de 99,79% de metanol no reator tubular e a coluna de destilação conseguiu recuperou todo o dimetil-éter produzido no reator pela corrente do topo e separou 73% da água, um subproduto tanto da produção de metanol quanto da de DME. Dessa maneira, os resultados apresentados dispensaram a necessidade de realizar análises de sensibilidade para essa etapa da simulação.

A produção de gasolina atingiu resultados significantes de rendimentos mássicos das frações hidrocarbonetos produzidos. Obteve-se um balanço atômico com desvios baixos, que se justificam pois os componentes modelos foram selecionados por aproximações de massa molar. Assim, a partir da purificação da gasolina, foi possível separar todas as frações mais leves e toda a água presente na corrente de saída do reator MTG com o uso de um vaso *flash* e uma coluna de destilação em seguida.

As análises de sensibilidade mostraram que, com o aumento da pressão nos reatores adiabáticos, foi possível superar em 17% a produção de metanol sem a necessidade do reator de resfriamento à água. Dessa forma, como no processo original a vazão informada de saída é a soma da do 2º reator adiabático e do de resfriamento à água, a partir dessa simulação com dados experimentais de gás de síntese percebeu-se que o 3º reator da produção de metanol pôde ser desconsiderado.

Além do mais, a parametrização na coluna de purificação da gasolina constatou que os mesmos resultados de vazão de destilado puderam ser obtidos a partir de número de estágios e razão de refluxo menores do que os retirados da literatura. Outrossim, notou-se que alterações na vazão do destilado traziam mudanças na composição do produto “gasolina” e, por isso, esse parâmetro não foi alterado na análise de sensibilidade.

A partir da simulação realizada no presente trabalho, percebeu-se a falta de trabalhos experimentais sobre cada uma das etapas de produção de gasolina pelo processo MTG. Assim, sem os trabalhos experimentais para embasar as simulações feitas, não seria possível validar os resultados obtidos para que pudessem ser utilizados para fins preditivos. Dessa forma, existe a necessidade da produção de trabalhos experimentais para produção de gasolina através do gás de síntese pela rota MTG.

Dessa maneira, a simulação da obtenção de gasolina via gás de síntese alcançou uma produção de 34,5 toneladas por hora de gasolina, com rendimento de $0,066 \text{ kg}_{\text{gasolina}}/\text{kg}_{\text{gás de síntese}}$. Assim, esse trabalho reforça a importância da tecnologia MTG na produção de gasolina a partir de fontes renováveis, destacando suas vantagens e possibilidades. Além disso, reforça a necessidade de aprofundar-se em aspectos específicos, buscando aprimorar a eficiência e sustentabilidade desse processo.

REFERÊNCIAS

ADAMS II, Thomas A. *Learn Aspen Plus in 24 Hours*. 2017. v. 01. Acesso em: 2 Jan. 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Resolução ANP nº 807, de 23 de janeiro de 2020. *Estabelece requisitos técnicos e administrativos relacionados ao transporte de petróleo, seus derivados e biocombustíveis por meio de dutos e terminais marítimos*. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 jan. 2020.

CAO, Yan; BAI, Yu; DU, Jiang. Air-steam gasification of biomass based on a multi-composition multi-step kinetic model: A clean strategy for hydrogen-enriched syngas production. *Science of the Total Environment*, v. 753, p. 141690, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141690>>. Acesso em: 1 Fev. 2023

CAS. *Common Chemistry*. Disponível em: <<https://commonchemistry.cas.org/>>. Acesso em: 25 jun. 2024.

CHAKRABORTY, Jyoti Prasad; SINGH, Satyansh; MAITY, Sunil K. Advances in the conversion of methanol to gasoline. *Hydrocarbon Biorefinery: Sustainable Processing of Biomass for Hydrocarbon Biofuels*, p. 177–200, 2021. Acesso em: 21 Dez. 2024.

CHOE, Jina *et al.* Novel kinetic modelling of methanol-to-gasoline (MTG) reaction on HZSM-5 catalyst: Product distribution. *Journal of the Indian Chemical Society*, v. 98, n. 2, 2021. Acesso em: 31 Jan. 2024.

DA SILVA, Marcio Jose. Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM). *Fuel Processing Technology*, v. 145, p. 42–61, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.023>>. Acesso em: 19 Dez. 2022.

DAGLE, Robert A. *et al.* Syngas conversion to gasoline-range hydrocarbons over Pd/ZnO/Al₂O₃ and ZSM-5 composite catalyst system. *Fuel Processing Technology*, v. 123, p. 65–74, 2014. Acesso em: 3 Ago. 2022.

DAHL, Per *et al.* Proven autothermal reforming technology for modern large-scale methanol plants. *Proven autothermal reforming technology for modern large-scale methanol plants*, p. 1–12, 2014. Acesso em: 14 Mai. 2024.

DIMITRIOU, Ioanna; GOLDINGAY, Harry; BRIDGWATER, Anthony V. Techno-economic and uncertainty analysis of Biomass to Liquid (BTL) systems for transport fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 88, n. February, p. 160–175, 2018. Acesso em:

24 Jan. 2024.

GALADIMA, Ahmad; MURAZA, Oki. 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. Acesso em: 20 Dez. 2022.

GRAAF, H; STAMHUIS, E J. Kinetics of Low Pressure Methanol Synthesis. *Chemical Engineering Science*, v. 43, n. 12, p. 3185–3195, 1988. Acesso em: 24 Mar. 2023.

HEITOR, Marlon *et al.* Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel | Huch Duarte | Meio Ambiente (Brasil). v. 068, p. 50–68, 2022. Disponível em: <<https://www.meioambientebrasil.com.br/index.php/MABRA/article/view/185>>. Acesso em: 29 Jun. 2024.

IGLESIAS GONZALEZ, Maria; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, Bettina; SCHAUB, Georg. Process comparison of biomass-to-liquid (BtL) routes Fischer-Tropsch synthesis and methanol to gasoline. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 1, n. 4, p. 229–243, 2011. Acesso em: 24 Jan. 2024.

LEI, Zhigang *et al.* Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 14, p. 3195–3203, 2011. Acesso em: 21 Ago. 2023.

LI, Jianqing *et al.* Hydrothermal synthesis of nanocrystalline H[Fe, Al]ZSM-5 zeolites for conversion of methanol to gasoline. *Energy Conversion and Management*, v. 93, p. 259–266, 2015. Acesso em: 22 Dez. 2022.

LI, Li *et al.* Review and outlook on the international renewable energy development. *Energy and Built Environment*, v. 3, n. 2, p. 139–157, 2022. Acesso em: 29 Jan. 2024.

LIU, Chenlong *et al.* Hydrogen-rich syngas production from biomass char by chemical looping gasification with Fe/Ca-based oxygen carrier. *Separation and Purification Technology*, v. 300, n. August, p. 121912, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121912>>. Acesso em: 3 Ago. 2022.

LIU, Liang *et al.* Conversion of syngas to methanol and DME on highly selective Pd/ZnAl₂O₄ catalyst. *Journal of Energy Chemistry*, v. 58, p. 564–572, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.10.003>>. Acesso em: 20 Jan. 2024.

LOTFOLLAHZADE MOGHADDAM, Alireza; HAZLETT, Melanie Jane. Methanol dehydration catalysts in direct and indirect dimethyl ether (DME) production and the beneficial role of DME in energy supply and environmental pollution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 3, p. 110307, 2023. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110307>>. Acesso em: 14 Jun. 2023.

LU, Wen Zhi; TENG, Li Hua; XIAO, Wen De. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 22–23, p. 5455–5464, 2004. Acesso em: 14 Jun. 2023.

MCBRIDE, Kevin; SUNDMACHER, Kai. Overview of Surrogate Modeling in Chemical Process Engineering. *Chemie-Ingenieur-Technik*, v. 91, n. 3, p. 228–239, 2019. Acesso em: 5 Jul. 2024.

MIHAIL, R; MUSCAT, G; STRAJA, S. A KINETIC MODEL FOR METHANOL CONVERSION TO HYDROCARBONS. *Chemical Engineering Science*, v. 38, n. 9, p. 1581–1591, 1983. Acesso em: 31 Jan. 2024.

NIRMALA, Narasiman *et al.* A review on biological biohydrogen production: Outlook on genetic strain enhancements, reactor model and techno-economics analysis. *Science of the Total Environment*, v. 896. 2023. Acesso em: 1 Jul. 2024.

NORDIN, Ida; ELOFSSON, Katarina; JANSSEN, Torbjörn. Cost-effective reductions in greenhouse gas emissions: Reducing fuel consumption or replacing fossil fuels with biofuels. *Energy Policy*, v. 190, n. April, 2024. Acesso em 29 Jun. 2024.

OSMAN, Mogahid *et al.* Pressurized chemical looping methane reforming to syngas for efficient methanol production: Experimental and process simulation study. *Advances in Applied Energy*, v. 4, n. April, p. 100069, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.adapen.2021.100069>>. Acesso em: 19 Dez. 2022.

PHILLIPS, Steven D; TARUD, Joan K; BIDDY, Mary J. Gasoline from Wood via Integrated Gasification , Synthesis , and Methanol-to- Gasoline Technologies. *Energy*, n. January, 2011. Disponível em: <www.nrel.gov>. Acesso em: 6 Fev. 2024.

PUIG-GAMERO, M. *et al.* Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis. *Energy Conversion and Management*, v. 177, n. September, p. 416–427, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.088>>. Acesso em: 2 Ago. 2022.

RAHMATMAND, Behnaz; RAHIMPOUR, Mohammad Reza; KESHAVARZ, Peyman. Introducing a novel process to enhance the syngas conversion to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 193, n. November 2018, p. 159–179, 2019. Acesso em: 26 Abr. 2024.

SANZ-MARTÍNEZ, A. *et al.* Methanol to gasoline (MTG): Parametric study and validation of the process in a two-zone fluidized bed reactor (TZFBR). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 113, p. 189–195, 2022. Acesso em: 21 Dez. 2022.

SEMMEEL, M. *et al.* Catalyst screening and reaction kinetics of liquid phase DME synthesis under reactive distillation conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 455, n. November 2022, p. 140525, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140525>>. Acesso em: 24 Ago. 2023.

SINGH, Amit *et al.* Anaerobic digestion as a tool to manage eutrophication and associated greenhouse gas emission. *Science of the Total Environment*, v. 861, n. August 2022, 2023.

TIJM, P. J.A.; WALLER, F. J.; BROWN, D. M. Methanol technology developments for the new millennium. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1–2, p. 275–282, 2001. Acesso em: 16 Mai. 2024.

VALIZADEH, Soheil *et al.* Valorization of biomass through gasification for green hydrogen generation: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, v. 365, n. August, p. 128143, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128143>>. Acesso em: 19 Dez. 2022.

VIEIRA, Guilherme. Uma revisão sobre a aplicação de simulação computacional em processos industriais. *Simpósio de Engenharia de Produção*, 2006. Acesso em: 1 Jul. 2024.

YE, Yuanyao *et al.* Biofuel production for circular bioeconomy: Present scenario and future scope. *Science of the Total Environment*, v. 935. 2024. Acesso em: 29 Jun. 2024.

YURCHAK, S. *Development of mobil's fixed-bed methanol-to-gasoline (MTG) process*. 1988. v. 36. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60521-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60521-8)>. Acesso em: 17 Mai. 2024.

APÊNDICE A – PROGRAMA PARA SIMULAR A PRODUÇÃO DE GASOLINA NO MATLAB

```

clear all
close all
clc

global T k1 k2 k3 k4 CA0

T=673; %K
k1= 0.36*10^5*exp(-48136/(8.314*T));%1/h
k2= 0.23*10^8*exp(-63414/(8.314*T));%1/h
k3=0.18*10^10*exp(-76884/(8.314*T));%1/h
k4=0.49*10^5*exp(-69039/(8.314*T));%1/h
CA0=100;%mol/L
CB0 = 0;%mol/L
CC0 = 0;%mol/L
CD0 = 0;%mol/L
CE0 = 0;%mol/L
CF0= 0;%mol/L

TEMPO = [0 0.8];

CC = [CA0 CB0 CC0 CD0 CE0 CF0];

[t,y]=ode23s(@mtgsimples, TEMPO, CC);

CA= y(:,1);
CB= y(:,2);
CC= y(:,3);
CD= y(:,4);
CE=y(:,5);
CF=y(:,6);

figure (1)
grid on
plot(t,CA, 'linewidth', 1.5)
hold on
plot(t,CB, 'linewidth', 1.5)
plot(t,CC, 'linewidth', 1.5)
plot(t,CD, 'linewidth', 1.5)
plot(t,CE, 'linewidth', 1.5)
plot(t,CF, 'linewidth', 1.5)
xlabel ('Tempo (min)')
ylabel ('Concentração (mol/L)')
legend ('C_A', 'C_B', 'C_C', 'C_D', 'C_E')
hold off

function dydt=mtgsimples(t,y)
global T k1 k2 k3 k4 CA0

CA=y(1);
CB=y(2);
CC=y(3);
CD=y(4);
CE=y(5);
CF=y(6);

```

```

dydt(1)=-k1*CA*CA-k2*CA*CB;
dydt(2)=0.5*k1*CA*CA-k2*CA*CB-k3*CB*CB*CC*CC*CC+k4*CE;
dydt(3)=k2*CA*CB-(3/2)*k3*CB*CB*CC*CC*CC;
dydt(4)=0.5*k3*CB*CB*CC*CC*CC+k4*CE;
dydt(5)=k3*CB*CB*CC*CC*CC-k4*CE;
dydt(6)=0.5*k3*CB*CB*CC*CC*CC;

dydt=[dydt(1);dydt(2);dydt(3);dydt(4);dydt(5);dydt(6)];
end

```