



Estudo de Integração Energética para uma Planta de Síntese de Metanol a partir do Biogás

Thalita dos Anjos de Oliveira

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Argimiro R. Secchi, D.Sc.

Eng. Rafael Oliveira dos Santos, M.Sc.

Agosto de 2023

ESTUDO DE INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA DE UMA PLANTA DE SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DO BIOGÁS

Thalita dos Anjos de Oliveira

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovador por:

Ana Mehl, D.Sc.

Roymel Rodríguez Carpio, D.Sc.

Orientada por:

Argimiro R. Secchi, D.Sc.

Rafael Oliveira dos Santos, M.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2023

CIP - Catalogação na Publicação

d278e de Oliveira, Thalita dos Anjos
Estudo de Integração Energética para uma Planta
de Síntese de Metanol a partir do Biogás / Thalita
dos Anjos de Oliveira. -- Rio de Janeiro, 2023.
42 f.

Orientador: Argimiro R. Secchi.
Coorientador: Rafael Oliveira dos Santos.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2023.

1. Integração energética. 2. Pinch. 3. Metanol.
4. Trocadores de calor. I. Secchi, Argimiro R. ,
orient. II. dos Santos, Rafael Oliveira , coorient.
III. Título.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.” (Benjamin Disraeli)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelos amigos, oportunidades e por ter me dado forças para concluir mais uma etapa importante da minha vida.

À minha família pela compreensão e apoio. Especialmente à minha querida mãe que não mediu esforços para que eu chegasse até aqui, me incentivando até nos dias mais difíceis. Ao meu saudoso pai, que sempre acreditou em mim e continua sendo meu exemplo.

Aos meus orientadores Argimiro e Rafael pela orientação dedicada, amizade e empenho.

A todos os professores por me proporcionar todo o conhecimento no processo da minha formação profissional, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

A todos que contribuíram e me incentivaram durante o desenvolvimento deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

ESTUDO DE INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA PARA UMA PLANTA DE SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DE BIOGÁS

Thalita dos Anjos de Oliveira

Orientadores: Prof. Argimiro Resende Secchi

Eng. Rafael Oliveira dos Santos

O aumento do consumo de combustíveis (principalmente fósseis) aliado à demanda energética crescente traz como consequência um aumento da emissão de gases que contribuem para o aquecimento global. Por isso, muito se tem estudado para mitigar problemas ambientais causados por processos industriais. Pesquisas com essa finalidade abrangem diversos campos, desde o uso de novas fontes energéticas até o uso de novas matérias-primas para obter *commodities*. Dessa forma, o presente trabalho avalia a integração energética aplicada a uma planta de síntese de metanol (*commodity* de grande importância para a sociedade moderna) que utiliza biogás (gás proveniente da digestão anaeróbia de matéria orgânica). Ainda não há uma planta que utilize o biogás como fonte geradora de metanol. Nesse trabalho nota-se que não são necessárias muitas modificações do processo tradicional da produção de metanol, sendo uma estratégia possível, evitando o consumo de combustíveis fósseis. Foi utilizado o método heurístico com critério de Rudd, Powers & Sirola (RPS) para avaliar a integração energética da planta. Também foi proposta uma rede de trocadores de calor. O software Hint foi empregado para a construção do diagrama dos intervalos de temperatura e para prever qual a quantidade mínima de trocadores de calor necessária. Os resultados mostraram que é possível fazer a integração energética e que o processo não apresenta um ponto de estrangulamento (pinch). Foi gerada uma rede de trocadores de calor que garante maior eficiência energética. A integração energética reduziu consideravelmente o custo da energia dessa planta (redução de 65% do custo energético).

Palavras chave: integração energética, RPS, metanol, rede de trocadores de calor.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos	1
1.2.1. Objetivo geral	1
1.2.2. Objetivos específicos	1
2. Revisão bibliográfica	2
2.1. Panorama do petróleo	2
2.4. Produção industrial convencional de metanol	4
2.4.1. Reforma a vapor do gás natural	5
2.4.2. Gaseificação do carvão	6
2.4.3 Conversão de gás de síntese à metanol	6
2.5 Produção de Metanol a partir de Biogás	8
2.6 Dessulfurização do biogás	9
2.7 Remoção de outros contaminantes do biogás	10
2.8 Produção de gás de síntese	10
2.9 Conversão de gás de síntese a metanol	11
2.10 Análise do processo	13
2.10.1 Integração energética	13
2.10.2 Análise <i>Pinch</i>	13
2.10.3 Método analítico – Cascata	15
2.10.4 Método gráfico – Curvas Compostas	16
3 Metodologia	17
4 Resultados e discussões	24
5 Conclusão	40
6 Sugestão para trabalhos futuros	41
7 Referências bibliográficas	42
8 Anexo	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Destino mundial do metanol, 2015. Fonte: IHS Chemical Bulletin (2016), modificado.....	4
Figura 2 - Diagrama de blocos para a produção convencional de metanol. a) Rota a partir do gás natural. b) Rota a partir do carvão mineral. Compilação do autor	7
Figura 3 - Diagrama resumido da produção de metanol via biogás. Compilação do autor	8
Figura 4 - Esquema de reações para conversão do biogás a metanol. Fonte: Mota et al. (2013).....	12
Figura 5 - Método das curvas compostas Fonte: Santos, Moraes e Alvarez (2017) .	16
Figura 6 - Fluxograma do processo avaliado. Fonte: Santos (2022) – modificado....	17
Figura 7- Esquema de um trocador de calor casco e tubo com escoamento contracorrente. Fonte: Vedove et al. (2017).....	18
Figura 8 - Opções de escolha dos pares de correntes pelo critério de RPS. Compilação do autor	18
Figura 9 - Algoritmo para encontrar a rede de trocadores de calor. Compilação do autor	20
Figura 10 - Diagrama de cascata térmica. Compilação do autor.....	25
Figura 11 - Curvas compostas. Compilação do autor	26
Figura 12 - Cascata térmica obtida pelo software Hint.....	30
Figura 13 - Rede de trocadores obtida. Compilação do autor	35
Figura 14 - Fluxograma do processo com integração energética (Fonte: própria autora)	37
Figura 15 - Gráfico de custos CAPEX, OPEX e total pela diferença de temperatura mínima	39
Figura 16 - Inicialização do Hint	44
Figura 17 - Interface do software Hint	44
Figura 18 - Projeto no software Hint.....	45
Figura 19 - Opção de visualização da cascata de calor	45

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados. Fonte: Turton et al. (2018).	22
Tabela 2 - Parâmetros para correção de pressão, válidos apenas para a corrente Q ₃ . Fonte: Turton et al. (2018).....	22
Tabela 3 - Parâmetros para cálculo de custo de instalação com correções de pressão e material. Fonte: Turton et al. (2018).	22
Tabela 4 - Custos convencionais para utilidades em indústrias. Fonte: Turton et al. (2018).	23
Tabela 5 - Correntes e suas características. Fonte dos dados: Santos (2022).	24
Tabela 6 - Definição de correntes quentes e frias. Fonte dos dados: Santos (2022).	24
Tabela 7 - Resultados do balanço energético	29
Tabela 8 - CAPEX com integração energética	36
Tabela 9 - CAPEX sem integração energética	37
Tabela 10 - Comparação OPEX, CAPEX com variação de $\Delta T_{\text{mín}}$	38

1. Introdução

1.1. Motivação

O consumo de energia vem crescendo desde a Revolução Industrial (meados do século XVIII). Estima-se que o consumo de energia global cresce anualmente cerca de 2%. No geral, a maior parte dessa energia é derivada principalmente dos combustíveis fósseis, também de usinas hidrelétricas, nucleares e em menor parcela da biomassa (Baird & Cann, 2011).

O petróleo e seus derivados têm causado significativos impactos ambientais, degradando o meio ambiente, contribuindo para o aumento das emissões de gás carbônico (CO₂) e, conseqüentemente, na elevação da temperatura do planeta (Oliveira & Junger, 2020).

Nas décadas recentes, diversas pesquisas foram desenvolvidas com o foco na redução das emissões de CO₂. Algumas formas de mitigar essas emissões são pesquisadas com o objetivo de encontrar combustíveis e fontes energéticas renováveis, como energia eólica e aproveitamento de biomassa residual para produzir combustíveis ou gerar energia (Mota, et al., 2013).

Uma alternativa é a redução do consumo energético das plantas industriais, tornando-as mais eficiente energeticamente. No presente trabalho, é avaliado um método heurístico de integração energética empregado em um processo de produção de metanol a partir de biogás, com o propósito da redução do consumo energético da planta.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Avaliar a integração energética de um processo de produção de metanol a partir do biogás a fim de reduzir o custo energético da planta.

1.2.2. Objetivos específicos

- Calcular os consumos mínimo e máximo de utilidades da planta industrial estudada.
- Projetar uma rede de trocadores de calor para integração energética.
- Verificar se houve economia com a rede de trocadores de calor proposta.

2. Revisão bibliográfica

2.1. Panorama do petróleo

Após a Segunda Revolução Industrial, observou-se um aumento do uso desenfreado do petróleo e seus derivados, empregados em processos industriais e como combustível para veículos. No período após a Segunda Guerra Mundial, a importância da energia fóssil, em especial os derivados do petróleo, cresceu, atingindo o patamar de recurso mais utilizado para gerar energia no mundo a partir dos anos 2000. (Oliveira & Junger, 2020).

No Brasil, a busca por petróleo iniciou-se na última década do século XIX, pelo regime de livre iniciativa. O recurso ganhou grande importância no país, a ponto de ser criado em 1938 o Conselho Nacional do Petróleo. Mas, apenas em 1939, houve a perfuração do primeiro poço de petróleo brasileiro em Lobato (Bahia). Nessa época, acreditava-se que não haveria futuro sem petróleo. Por isso, estabeleceu-se no país uma corrida tecnológica a fim de desenvolver maneiras de se explorar petróleo na plataforma marítima, deste modo haveria maior probabilidade de se encontrar o recurso em escala comercial. Neste cenário, surge a Petrobras criada em outubro de 1953, que viria ser a maior empresa do país, além de representar não somente uma fonte necessária de recursos, do ponto de vista econômico, mas também uma afirmação de nacionalidade e progresso independente do Brasil (Oliveira & Junger, 2020).

Por volta de 1970, o mundo descobriu que o petróleo era uma fonte finita de combustível. Com estimativa de mais 70 anos de extração dos poços, logo seu preço subiu de forma exorbitante, alcançando em poucos meses um aumento de 400%. Na época, houve escassez desse combustível no mundo acarretando em uma grande elevação do seu preço. Nesse período, o governo brasileiro lançou o Proálcool, programa que visava substituir o combustível fóssil por fontes renováveis, como no caso, o álcool combustível produzido através da fermentação da cana-de-açúcar (Deveque, 2019).

2.2. Importância do metanol

O Metanol, cuja fórmula química é CH_3OH , também denominado álcool metílico ou álcool de madeira é um álcool polar, miscível em água, com ponto de fusão de $-97,6^\circ\text{C}$ (líquido a temperatura ambiente), ponto de ebulição de $64,7^\circ\text{C}$ à pressão atmosférica e densidade relativa 0,792 a 20°C (Rauter Química, 2023).

Por muitos anos, essa substância foi obtida exclusivamente pela destilação de madeira a seco na ausência de ar, o que tornou o metanol conhecido como álcool de madeira.

Este insumo é bastante utilizado nas indústrias químicas, uma *commodity* global. O metanol é um importante solvente industrial, apresentando grande eficiência na dissolução de alguns sais, e principalmente, matéria-prima para síntese de diversos produtos químicos, como formaldeído, ácido acético, clorometanos, metil metacrilato, tereftalato dimetílico e metilaminas. Vale destacar que a utilização do metanol como combustível é contestada, pois ele polui o meio ambiente e é muito tóxico. Outro problema é que em casos de incêndios, há dificuldades no controle da chama já que ela é invisível a olho nu (Ribeiro, 2017).

Como este álcool pode ser usado como matéria-prima para muitos processos químicos, este pode ser considerado como fundamental para a vida moderna (Ribeiro, 2017).

2.3. Panorama mundial e nacional do metanol

A demanda mundial anual por metanol, estimada é de aproximadamente 100 milhões de toneladas, onde 1% refere-se à demanda na América Latina (IHS Chemical Bulletin, 2016). Em 2015, o metanol mundial foi destinado para a produção de diversos produtos químicos, conforme mostrado na Figura 1.

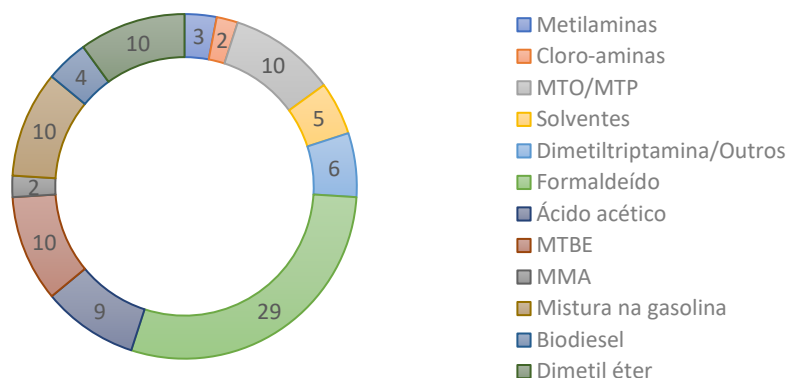


Figura 1 - Destino mundial do metanol, 2015. Fonte: IHS Chemical Bulletin (2016), modificado

A produção mundial de metanol em 2018 foi de 80 milhões de toneladas, de uma capacidade instalada de 128 milhões de toneladas (IHS Chemical Bulletin, 2016).

O Brasil é o maior produtor de biodiesel via rota metílica, portanto, tem um papel importante como ator no mercado consumidor de metanol. O mercado de metanol brasileiro possuía pequena capacidade de produção há algumas décadas atrás, abastecendo menos de um terço do consumo interno de metanol. Desde 2016, não há produção nacional de metanol e o produto é integralmente importado de países como Trinidad e Tobago, Chile e Venezuela. Não há previsão de novos empreendimentos neste segmento devido a dificuldades associadas à disponibilidade, preço do gás natural, à competição internacional, assim como ao volume de investimentos requeridos (EPE - Empresa de Pesquisa Energética, 2019).

É importante destacar que a instalação de novos empreendimentos de metanol pode ser viável. Portanto, é preciso buscar novas tecnologias e tornar esse setor mais competitivo, podendo assim esse panorama ser alterado.

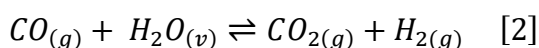
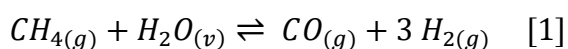
2.4. Produção industrial convencional de metanol

Atualmente, o metanol pode ser produzido a partir de duas matérias-primas principais: o gás natural e o carvão mineral. Para a obtenção do metanol a partir do gás natural, realiza-se o processo de reforma a vapor. Já a partir do carvão mineral realiza-se o processo de gaseificação. Ambos os processos geram o gás de síntese, composto por uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), que

posteriormente é convertido em metanol (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2022).

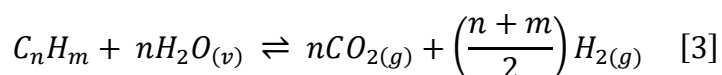
2.4.1. Reforma a vapor do gás natural

Este processo consiste em converter hidrocarbonetos em hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. É o método mais tradicional para a obtenção do gás de síntese. Inicialmente o gás natural (majoritariamente metano – CH₄) é misturado a vapor d'água em elevada temperatura e pressão e, na presença de um catalisador (geralmente à base de níquel), ocorrem as seguintes reações: (Ribeiro, 2017)



A principal reação é a reação [1], que é fortemente endotérmica ($\Delta H_{298K} = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Simultaneamente, há a presença também da reação de deslocamento de água (reação [2]), que é exotérmica ($\Delta H_{298K} = -41 \text{ kJ.mol}^{-1}$), também chamada de *Water Gas Shift* (WGS) (Souza, 2011).

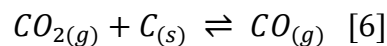
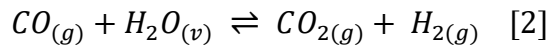
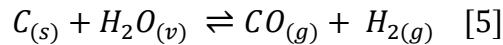
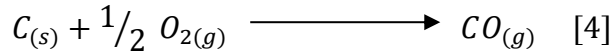
Para a reforma a vapor, podem ser usados diversos tipos de carga: gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, além do próprio gás natural. Vale destacar que compostos com massa molar mais alta que o do metano aumentam a tendência à formação de coque. Apesar de o gás natural ser composto principalmente por metano, podem estar presentes também hidrocarbonetos de cadeia carbônica maiores. Nesse caso a reação que ocorre é endotérmica e pode ser representada conforme a reação [3]:



A reforma a vapor produz um excesso de hidrogênio, que é queimado produzindo calor que pode ser aproveitado para a reforma a vapor ou outro processo. Nota-se que a reforma a vapor é um processo fortemente endotérmico e necessita de muito calor para ocorrer. Parte desse calor pode ser obtido do próprio processo de produção do metanol, mas geralmente a maior parte provém da queima de uma fração do gás natural. O número estequiométrico, uma razão que envolve as composições de H₂/CO, ideal para a obtenção de metanol é por volta de 2 (Ribeiro, 2017).

2.4.2. Gaseificação do carvão

Esse processo é uma combinação entre oxidação parcial e gaseificação em que ocorrem as seguintes reações:



As reações [4] e [2] são exotérmicas ($\Delta H_{298K} = -123,01 \text{ kJ.mol}^{-1}$, $\Delta H_{298K} = -41,00 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente). Já as reações [5] e [6] são endotérmicas ($\Delta H_{298K} = 130,96 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $170,71 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente).

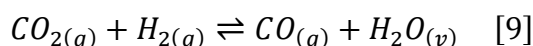
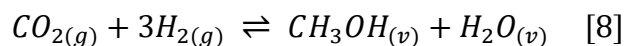
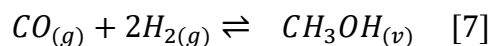
As condições de projeto e processo variam muito dependendo da composição do carvão usado na alimentação. O gás de síntese produzido possui um déficit de hidrogênio e a reação WGS ([2]) precisa ocorrer para aumentar a taxa H_2/CO . Além disso, esse gás de síntese precisa de maior purificação do que aquele produzido a partir do gás natural. Por isso, podem ser realizadas etapas para esse fim após a obtenção do gás de síntese (Ribeiro, 2017).

Para obter o metanol, são realizadas as mesmas reações ([7] e [8]) descritas na seção a seguir.

2.4.3 Conversão de gás de síntese à metanol

A conversão do gás de síntese é limitada pela termodinâmica das reações. Para favorecer a máxima conversão é necessário operar o processo em alta temperatura e baixa pressão (Souza, 2011).

As principais reações que descrevem o sistema reacional são:



As reações [7] e [8] são exotérmicas ($\Delta H_{298K} = -91 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e $\Delta H_{298K} = -49,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente), enquanto a reação [9] é endotérmica ($\Delta H_{298K} = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Nota-se que as reações são reversíveis, logo é importante controlar a temperatura, pressão e composição das espécies (Ribeiro, 2017).

Durante muito tempo, pensou-se que a fonte principal para produção de metanol era proveniente da reação entre monóxido de carbono e hidrogênio (reação [7]). Outra linha de estudo propunha que o dióxido de carbono deveria ser removido do meio reacional. Porém, estudos demonstraram que o CO_2 é o principal composto convertido a metanol, enquanto o CO atua como agente redutor para o oxigênio na superfície do catalisador. Assim, tem-se a presença da reação [8] (WGS) no meio reacional, produz monóxido de carbono a partir do dióxido de carbono (Ribeiro, 2017).

O diagrama de blocos, apresentado na Figura 2 resume o processo da obtenção de metanol a partir de das duas rotas convencionais:

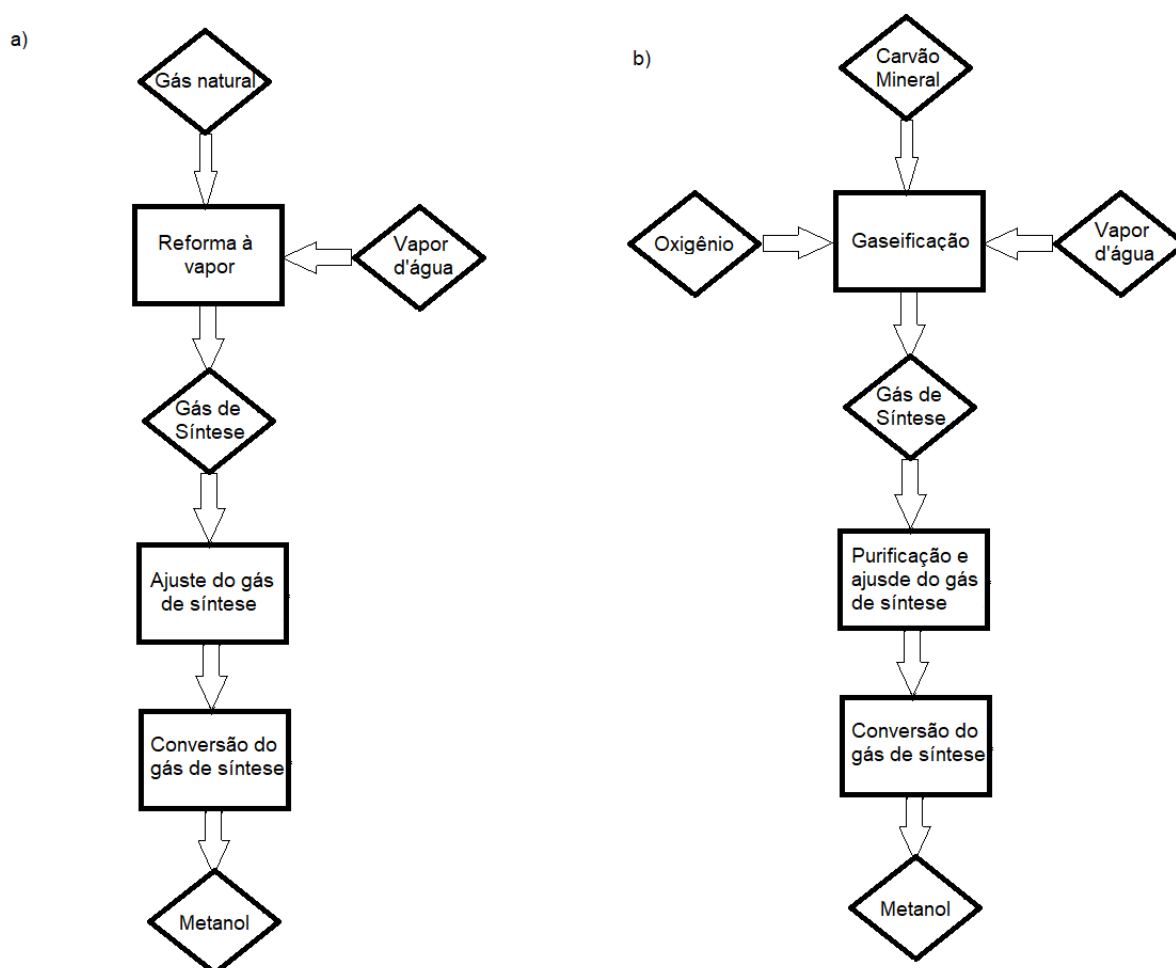


Figura 2 - Diagrama de blocos para a produção convencional de metanol. a) Rota a partir do gás natural. b) Rota a partir do carvão mineral. Compilação do autor

2.5 Produção de Metanol a partir de Biogás

Segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir combustíveis oriundos do petróleo ou gás natural de forma parcial ou total em motores a combustão ou outro tipo de geração de energia.

Por definição, biogás é o gás originário da digestão anaeróbia de matéria orgânica, é composto majoritariamente por metano e dióxido de carbono, podendo conter outros componentes como hidrogênio, ácido sulfídrico e monóxido de carbono (Agência Nacional do Petróleo, 2022).

Para produzir metanol partindo-se do biogás são necessárias as seguintes etapas mostradas no diagrama da Figura 3.

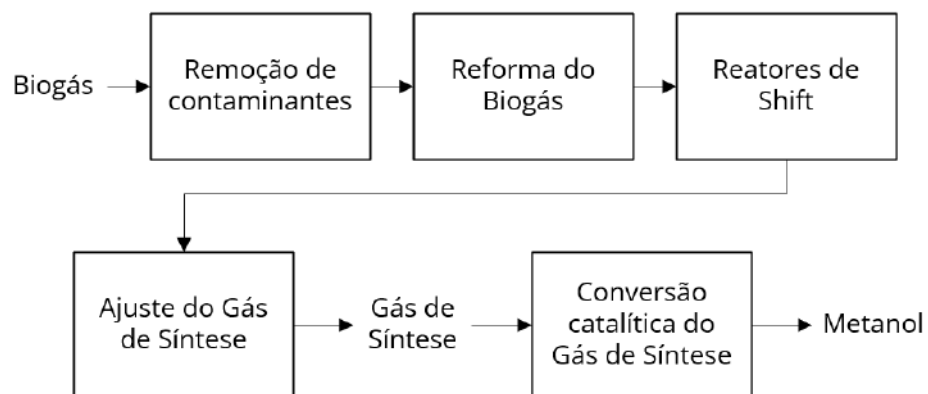


Figura 3 - Diagrama resumido da produção de metanol via biogás. Compilação do autor

No momento não há uma planta que converta biogás em metanol no Brasil. Uma das maiores dificuldades é o custo de produção do metanol a partir de matéria prima renovável (como resíduos agroindustriais) em relação à produção convencional. O aumento no custo pode chegar de 1,5 até 4 vezes o valor do metanol proveniente do gás natural. Isso porque a matéria prima exige alguns processos durante na produção. Apesar de atualmente o processo de obtenção de metanol por biomassa apresentar custo de produção maior, há estimativas para que em um futuro próximo,

com a escassez de recursos não renováveis, haja uma vantagem competitiva na produção de metanol por essa rota (Eichler, et al., 2015).

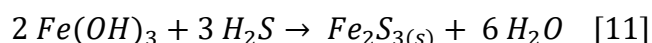
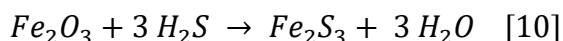
2.6 Dessulfurização do biogás

Apesar de presentes em menor quantidade, o biogás também pode conter: sulfeto de hidrogênio (H₂S), nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂), traços de oxigênio (O₂), amônia (NH₃), monóxido de carbono (CO) e até mesmo outros compostos orgânicos voláteis. A composição do biogás varia dependendo do tipo e concentração de matéria orgânica a ser digerida, além da presença de ânions como nitratos e sulfatos (Becker, 2013).

Por esse motivo, o biogás precisa passar por um pré-tratamento antes de ser convertido a metanol. Gases de enxofre (em especial o H₂S) e nitrogênio são prejudiciais para o processo, podendo inclusive causar danos à planta de produção.

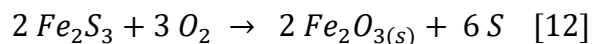
O H₂S é tóxico, possui um odor desagradável e em presença de vapor d'água pode reagir e formar ácido sulfúrico (H₂SO₄) gerando problemas de corrosão. Existem vários métodos para remover sulfeto de hidrogênio. Um dos processos mais aplicados é a remoção com óxido de ferro, que permite realizar a dessulfurização do biogás removendo também outros gases de enxofre potencialmente contaminantes, como os mercaptanos (Becker, 2013).

Esse método é feito através da adsorção (processo onde moléculas – líquidas ou gasosas – ficam retidas na superfície de um sólido) empregando materiais contendo óxidos ou hidróxidos de ferro, os quais capturam sulfeto de hidrogênio em sua superfície, formando água e sulfeto de ferro, conforme mostram as reações [10] e [11] (Becker, 2013):



Essas reações são levemente endotérmicas, por isso é necessário que a temperatura do meio reacional seja de no mínimo 12 °C (Becker, 2013).

É comum empregar o óxido de ferro, sendo possível fazer a regeneração do mesmo. Isso é feito através da admissão de ar que oxida parte do sulfeto de ferro gerado, regenerando o óxido de ferro, conforme a reação [12], que é exotérmica:



2.7 Remoção de outros contaminantes do biogás

A remoção de outros contaminantes do biogás como vapor de água, amônia, dióxido de carbono, hidrocarbonetos halogenados e compostos orgânicos de silício (siloxanos) pode ser necessária. A forma mais simples de remover vapor de água é por refrigeração, condensando o vapor. Entretanto, processos de adsorção e absorção também podem ser utilizados. Dentre os processos utilizados para remoção de CO₂ estão processos de: absorção, adsorção e separação por membranas. Amônia pode ser removida por adsorção em carvão ativado e também em algumas unidades de remoção de CO₂. Compostos halogenados e de silício são removidos por adsorção em carvão ativado (Schultz, 2014).

2.8 Produção de gás de síntese

Para a produção de gás de síntese a partir do biogás podem ser empregados diversos processos de reforma de metano: reforma a vapor, a reforma seca, a oxidação parcial e a reforma autotérmica. Algumas variações desses processos também são encontradas na literatura, como a reforma que emprega vapor de água e CO₂, chamada de bi-reforma, e a reforma com vapor de água, O₂ e CO₂, chamada de tri-reforma ou reforma autotérmica do biogás (Schultz, 2014).

Neste trabalho é avaliado o processo proposto por Santos (2022) que utiliza a reforma autotérmica do metano. Esse tipo de reforma tem como vantagem ser indicado para produção de gás de síntese em larga escala. Além disso, os reformadores autotérmicos não requerem fonte externa de calor ou trocadores de calor indiretos, assim os reformadores autotérmicos são mais simples e compactos que reformadores à vapor. Esse tipo de reforma se trata da combinação de reforma a vapor com o processo de oxidação parcial (Soares, 2014).

A reforma autotérmica é considerada como a principal opção para produção de gás de síntese em grande escala. O coração do processo é o reformador autotérmico, que consiste de um queimador, uma câmara de combustão e um leito de catalisador em vaso de pressão. O reformador autotérmico não necessita de fonte externa de calor ou trocadores de calor indiretos. Isso torna os reformadores autotérmicos mais simples e mais compactos do que os reformadores a vapor. Esse tipo de equipamento é interessante, pois pode ter menor custo de investimento. Em um reformador autotérmico todo o calor gerado pela reação de oxidação parcial é usado para conduzir a reação de reforma a vapor. Assim, estes reformadores normalmente oferecem eficiências maiores do que sistemas de oxidação parcial, nos quais o excesso de calor não é facilmente recuperado. Para produção de hidrogênio, esse processo, e também a oxidação parcial, necessita de uma unidade de separação de oxigênio, a qual é considerada complexa e cara. Sem essa unidade, o hidrogênio estará diluído com nitrogênio, o que diminui, por exemplo, a eficiência de células de combustível (Becker, 2013).

Atualmente, existem dois tipos de sistemas de reforma autotérmica. O primeiro sistema é compacto e útil para aplicações em células de combustível. Nesse sistema há apenas um leito catalítico, no qual as reações de combustão e reforma a vapor ocorrem simultaneamente. O segundo sistema possui duas seções separadas. Na primeira seção ocorre a oxidação parcial não catalítica com o uso de um queimador, já as reações de reforma ocorrem em um leito catalítico. Esse último sistema é apropriado para conversão de gás natural ou biogás em combustíveis líquidos (gas to liquid – GTL) (Schultz, 2014).

2.9 Conversão de gás de síntese a metanol

Para converter o gás de síntese a metanol são utilizados catalisadores a base de cobre (Cu) e zinco (Zn), normalmente suportados em óxidos de alumínio. A síntese do metanol é exotérmica. Atualmente essa reação é realizada operando-se o sistema a uma temperatura na faixa de 200 – 300 °C. Utiliza-se uma pressão próxima a 100 bar para garantir a máxima conversão de CO e elevada seletividade (> 99%) a metanol (Mota et al., 2013; Santos, 2022).

Este processo é bem consolidado em todo o mundo, tendo como principais licenciadores de tecnologia: BASF, Lurgi, Mitsubishi, Johnson Matthey, CCI e Haldor Topsoe (Mota, et al., 2013).

O mecanismo da reação para a produção de metanol a partir do gás de síntese é resumido no esquema da Figura 4.

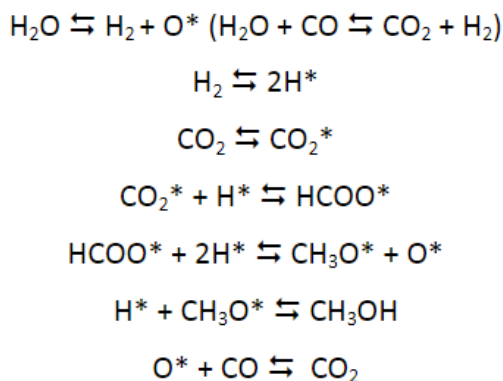


Figura 4 - Esquema de reações para conversão do biogás a metanol. Fonte: Mota et al. (2013)

A água é formada pela reação do hidrogênio tanto com o oxigênio adsorvido em sítios de cobre quanto com o oxigênio oriundo da estrutura do catalisador, causando sua redução. Esta água, por meio da reação de deslocamento (WGS) produz dióxido de carbono e hidrogênio. Dependendo da razão de CO e CO₂ na composição do gás de síntese, a presença de oxigênio adsorvido pode atingir até 30% da superfície do cobre reduzido. Este é o sítio preferencial para a adsorção do CO₂, que reage com hidrogênio adsorvido formando o radical formiato adsorvido no sítio ativo (HCOO*) como intermediário. Posteriormente, o formiato é reduzido a metóxido adsorvido, que pode então gerar o metanol por interação com hidrogênio adsorvido. O mecanismo descrito sugere que o CO₂ (e não o CO) é o principal reagente a ser hidrogenado na produção do metanol, a partir do gás de síntese, sobre catalisadores de óxidos de Cu e Zn (Mota, et al., 2013).

Devido ao potencial de oxirredução destes óxidos metálicos, os sítios ativos do catalisador podem ser o cobre metálico ou parcialmente oxidado (Cu⁺), ou ainda vacâncias aniônicas formadas na interface entre o Cu e ZnO. Esta configuração superficial facilitaria a adsorção do CO₂ e a contínua produção do mesmo no meio reacional pela reação de deslocamento (WGS) ou oxidação do CO pelo oxigênio

adsorvido, seguindo um esquema de reação em cadeia (Mota et al., 2013; Santos, 2022).

2.10 Análise do processo

2.10.1 Integração energética

Quando um processo apresenta correntes quentes e frias, tem-se um potencial para realizar a integração energética das correntes. Define-se como corrente quente a corrente que precisa ser resfriada. Do mesmo modo, a corrente fria é aquela que precisa ser aquecida.

A integração energética pode ser definida como uma forma de rearranjar às correntes quentes e frias de um processo, a fim de aproveitar a energia térmica das mesmas. Esta opção pode ser utilizada desde que temperaturas das correntes permitam a troca de calor entre si, de acordo com a segunda Lei da Termodinâmica. Neste procedimento, apenas são empregadas utilidades (aquecedores ou resfriadores, por exemplo) após esgotadas as possibilidades de troca entre correntes do processo (PROPEQ, 2020).

Esta metodologia tem como objetivo principal a redução do consumo de utilidades. Conseqüentemente, há uma redução de poluentes, efluentes e de custos de operação. Dessa forma uma maior eficiência energética é alcançada (PROPEQ, 2020), (Deveque, 2019).

2.10.2 Análise *Pinch*

Existem vários métodos que podem ser utilizados para realizar uma integração energética. Os que se destacam são os métodos de programação matemática e a análise *pinch*. Esse método encontra, com boa acurácia, soluções de baixo custo para problemas de rede de trocadores de calor, produzindo projetos simples com o mínimo de unidades, por isso esta abordagem foi escolhida.

A análise *pinch* foi desenvolvida durante um período de crise do petróleo, com a finalidade de economia de energia nas indústrias. A estrutura do método leva em

consideração a Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica, partindo do princípio de que a energia deve ser conservada. É basicamente composto de duas etapas: primeiramente, determinam-se metas de consumo mínimo e depois, a determinação da rede de trocadores de calor que satisfaça as metas da primeira etapa. Esse é um método heurístico muito empregado para realizar a integração energética entre correntes de um processo. Dados como temperatura, capacidade calorífica, composição química, vazão das entradas e saídas de fluidos dos equipamentos e calor gerado ou consumido em cada etapa são importantes para aplicação da análise (PROPEQ, 2020; Deveque, 2019).

Um parâmetro muito relevante para a análise *pinch* é o conceito de diferença mínima de temperatura (ΔT_{\min}), que garante uma força motriz para transferência de calor. Este valor deve ser escolhido de modo a evitar que a área de troca térmica seja muito elevada. Após definir a diferença mínima de temperatura, começa-se o estudo de metas de consumo mínimo de utilidades, com o principal objetivo, o uso eficiente da energia de cada corrente do processo.

O ponto de *pinch* (ou ponto de estrangulamento) é o ponto crítico no qual qualquer troca térmica entre as correntes passando por ele, acarreta em consumo adicional de utilidades quente e fria, violando o consumo mínimo de utilidades pretendido. Assim, o ponto *pinch* divide a análise em duas partes termicamente independentes, pois não há fluxo de calor através dele, formando uma região acima do *pinch* (troca calor com utilidades quentes) e abaixo do *pinch* (troca calor com utilidades frias) (Santos, et al., 2017). Os princípios básicos de aplicação do método para garantir o consumo mínimo de utilidades são:

Não inserir utilidades frias na região acima do *pinch*;

Não inserir utilidades quentes na região abaixo do *pinch*;

Não transferir calor através do ponto *pinch*.

Apenas quando as trocas térmicas entre as correntes não são possíveis ou desejáveis, são empregadas utilidades externas quentes e frias (usualmente vapor e água respectivamente) para suprir a demanda energética restante. A obtenção das metas referenciais para análise *pinch* se dá através do método analítico (cascata térmica), e do método gráfico (curvas compostas) referente a um ΔT_{\min} , pré-

determinado entre as correntes envolvidas. Por isso, é muito importante definir uma diferença mínima de temperatura entre as correntes (ΔT_{\min}), que deve ser ajustada de modo a estabelecer um equilíbrio econômico entre recuperação de calor e consumo de utilidades. Geralmente adota-se $\Delta T_{\min} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$ (Santos, et al., 2017).

Dessa forma, pode-se realizar um rearranjo na planta industrial de forma a cruzar correntes específicas de fluidos (as que passam por trocador de calor), a fim de reutilizar o calor produzido no próprio processo, reduzindo o consumo de fontes externas de energia, como descrito anteriormente. Esse rearranjo é realizado acima e abaixo do ponto *pinch* (PROPEQ, 2020),

2.10.3 Método analítico – Cascata

Linnhoff e Flower (1978) desenvolveram esse método analítico para determinar o consumo mínimo de utilidades e o ponto *pinch*, a partir do qual se define a denominada cascata térmica. Determina-se os intervalos de temperaturas nos quais as correntes quentes e frias do processo podem trocar calor entre si, para manter a diferença mínima de temperatura (ΔT_{\min}) pré-estabelecida e as temperaturas de cada intervalo são ajustadas, somando-se um valor de ΔT_{\min} para as temperaturas das correntes frias e subtraindo-se ΔT_{\min} para as temperaturas das correntes quentes (Santos, et al., 2017).

Nesse método, é feito um balanço de energia para cada intervalo de temperatura. Calcula-se também o fluxo de calor que vai de um nível superior para o nível inferior da cascata térmica, com a hipótese inicial de que não há nenhuma fonte de energia externa proveniente de utilidade quente. Uma violação da Segunda Lei da Termodinâmica (que determina que o calor flui de um corpo quente para um corpo frio e não ao contrário) pode ocorrer se uma cascata térmica inviável for obtida. Assim, uma nova cascata térmica viável deve ser desenvolvida, identificando o maior valor negativo referente ao fluxo de energia (cascata inviável), que deve ser atribuído ao consumo mínimo de utilidade quente para o cálculo de uma nova cascata térmica viável. A posição do ponto *pinch* é identificada pela temperatura na qual o fluxo de calor é igual a zero, e o consumo mínimo de utilidades frias é indicado a partir do fluxo de calor que deixa o último intervalo de temperatura (Santos, et al., 2017).

2.10.4 Método gráfico – Curvas Compostas

Além dos métodos descritos anteriormente, há o método gráfico de curvas compostas, que também permite a determinação das metas para a análise *pinch*. Introduzido por Umeda et al. (1978), as curvas compostas são a combinação das correntes quentes do processo em uma curva, e das correntes frias em outra.

Essas curvas são obtidas através da soma de todas as capacidades térmicas disponíveis em cada intervalo de temperatura comum. A região vertical compreendida entre as curvas (região onde as curvas estão sobrepostas), conforme mostra a Figura 5, é onde pode ocorrer a integração energética.

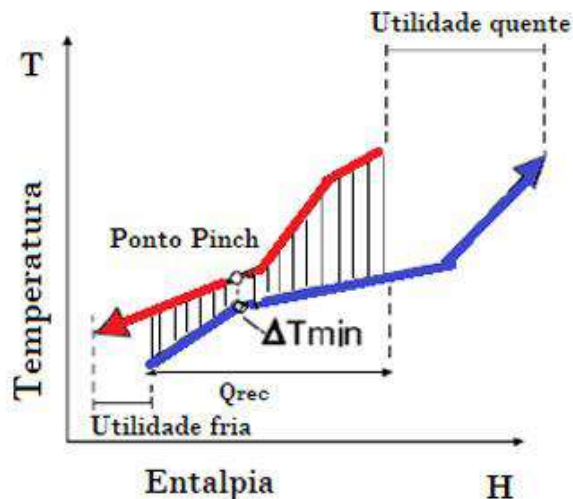


Figura 5 - Método das curvas compostas Fonte: Santos, Moraes e Alvarez (2017)

Essas curvas representam a possibilidade de recuperação de energia (Q_{rec}) entre elas através da transferência de calor entre as correntes quentes e frias, sem demandar utilidades. A região onde a curva composta quente não está sobreposta pela curva composta fria indica necessidade de utilidades frias. Da mesma forma, para a curva composta fria, há a indicação da necessidade de utilidades quentes. O ponto onde as curvas apresentam a menor distância é identificado como ponto *pinch* (Santos, et al., 2017).

3 Metodologia

No presente trabalho, é avaliada a integração energética do processo de produção do metanol a partir do biogás através da reforma autotérmica para a geração do gás de síntese. O fluxograma do processo e os dados foram obtidos da pesquisa de Santos (2022). O fluxograma do processo é mostrado na Figura 6.

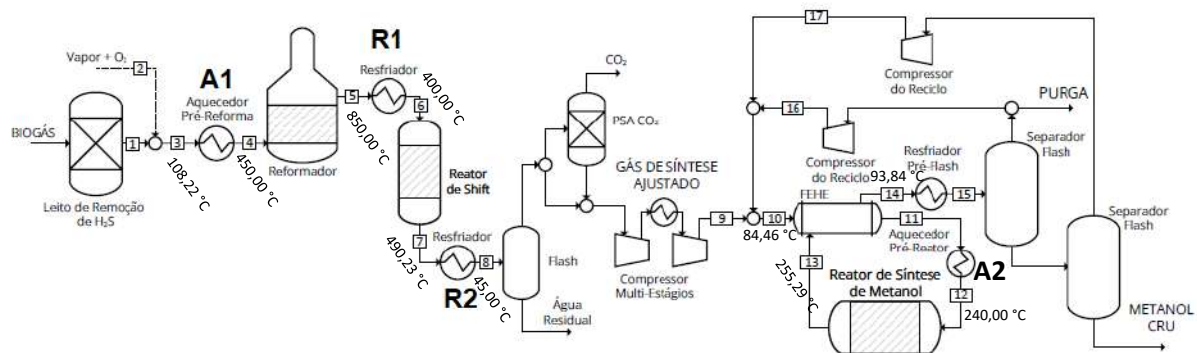


Figura 6 - Fluxograma do processo avaliado. Fonte: Santos (2022) – modificado.

Destaca-se que na Figura 6, as legendas são: A1 = Aquecedor 1, A2 = Aquecedor 2, R1 = Resfriador 1, R2 = Resfriador 2 e FEHE = Trocador de calor com mudança de fase.

Primeiramente foram avaliadas as temperaturas de todas as correntes numeradas mostradas na Figura 6. A partir destes dados, foram definidas as correntes quentes e frias. Como o processo não necessita de um controle com alta acurácia da temperatura e para evitar intervalos muito pequenos de temperatura, o valor de algumas temperaturas das correntes avaliadas foi arredondado.

A partir do método heurístico para o projeto de redes de trocadores de calor, são considerados na integração energética realizada nesse trabalho que os trocadores de calor são de passo simples do tipo casco e tubo com escoamento contracorrente do tipo específico de tubo duplo, pois geralmente são os mais eficientes. A representação genérica desse trocador de calor é mostrada na Figura 7.

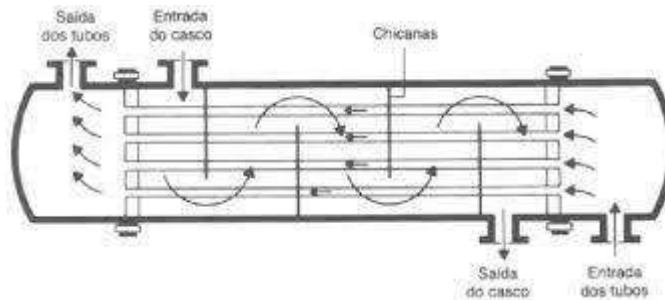


Figura 7- Esquema de um trocador de calor casco e tubo com escoamento contracorrente. Fonte: Vedove et al. (2017).

Define-se que:

TEQ = Temperatura de entrada da corrente quente

TSQ = Temperatura de saída da corrente quente

TSF = Temperatura de saída da corrente fria

TEF = Temperatura de entrada da corrente fria

A = Área de troca térmica

Nesse trabalho foi aplicado o método heurístico do critério de Rudd, Powers & Sirola (RPS). Que consiste em escolher os pares de correntes para que se realize a integração energética. Segundo esse critério, podem ser escolhidos os pares indicador na Figura 8.

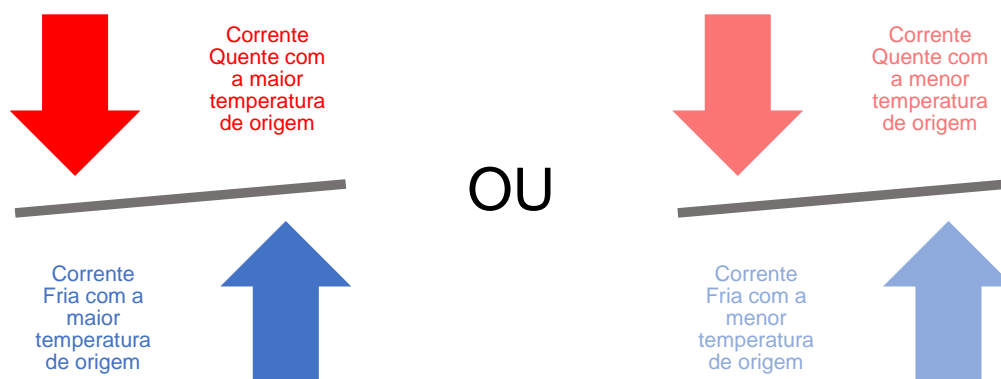


Figura 8 - Opções de escolha dos pares de correntes pelo critério de RPS. Compilação do autor

Foi adotada a opção de integração da corrente quente com maior temperatura de origem com a corrente fria de maior temperatura de origem.

Com esses parâmetros definidos, a quantidade de calor necessária para o trocador de calor foi determinada estabelecendo um $\Delta T_{\min} = 10 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse valor é usualmente adotado como um bom compromisso entre custo de investimento e custo operacional. Escolher um valor muito pequeno de ΔT_{\min} acarreta em trocadores com área de troca térmica muito grande. Enquanto valores muito elevados de ΔT_{\min} geram custo de utilidades mais elevados.

Segundo o critério RPS, enquanto houver uma temperatura de corrente quente de origem maior que uma temperatura de corrente fria de destino, é possível fazer a integração energética.

Foram calculadas as oferta e demanda das correntes do par escolhido através das seguintes equações:

$$\textit{Oferta} = WC_{p_Q}(TEQ - TSQ)$$

$$\textit{Demanda} = WC_{p_F}(TSF - TEF)$$

Em que:

W = Vazão molar ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)

C_{p_Q} = Calor específico à pressão constante da corrente quente ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

C_{p_F} = Calor específico à pressão constante da corrente fria ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)

TEQ = Temperatura de entrada da corrente quente (K)

TSQ = Temperatura de saída da corrente quente (K)

TSF = Temperatura de saída da corrente fria (K)

TEF = Temperatura de entrada da corrente fria (K)

Oferta = Quantidade de calor ofertada pela corrente quente (W)

Demanda = Quantidade de calor demandada pela corrente fria (W)

Para definir a quantidade de calor trocada, basta escolher o valor mínimo entre a oferta e a demanda:

$$Q = \text{Mínimo}(\text{Oferta}, \text{Demanda})$$

Inicialmente, não se sabe quais as temperaturas que as correntes terão ao final da troca térmica, por isso utiliza-se o seguinte algoritmo mostrado na figura 9:

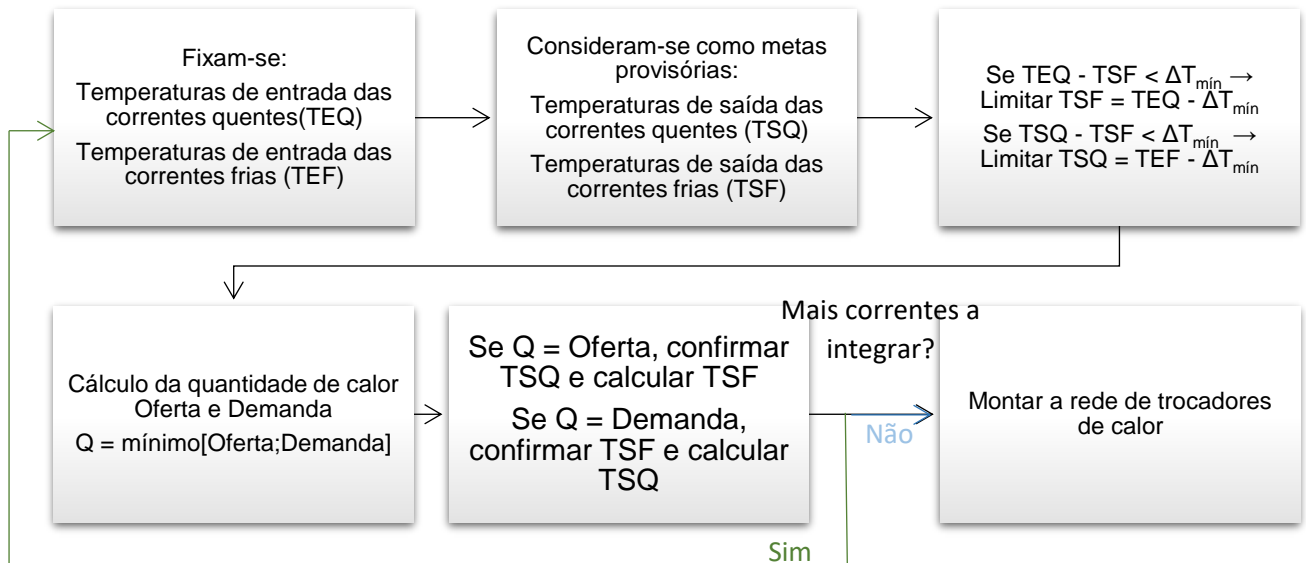


Figura 9 - Algoritmo para encontrar a rede de trocadores de calor. Compilação do autor

Construiu-se também um diagrama de cascata térmica que auxilia a determinar o número de intervalos presentes, além de mostrar de forma mais visual as possíveis trocas térmicas. Para elaborar esse diagrama, deve-se utilizar as temperaturas corrigidas, isto é, subtrai-se o valor de ΔT_{\min} das correntes quentes para gerar um intervalo e para as correntes frias, deve-se somar o valor de ΔT_{\min} . Estabelece-se a escala de temperatura em um mesmo diagrama para correntes quentes e frias defasadas entre si pelo valor de ΔT_{\min} . Além disso, foi plotada uma curva composta para avaliar o processo.

Posteriormente, são traçados os dados das correntes na forma de setas, cujas pontas representam as temperaturas de destino e os inícios correspondem às temperaturas de origem das correntes. Utilizando os intervalos de temperaturas estabelecidos neste diagrama, cria-se uma cascata de calor, e para cada intervalo é feito um balanço de energia. O resultado da união da cascata de intervalos de

temperatura com os balanços de energia, é a cascata de calor. Com todos os dados coletados, foram feitos os cálculos para a rede de trocadores de calor a ser utilizada.

Para o cálculo do custo energético da rede de trocadores foram utilizadas as seguintes fórmulas:

- Cálculo da média logarítmica (ΔT_{lm})

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln(\Delta T_2 / \Delta T_1)}$$

Como os trocadores avaliados são do tipo contracorrente, ΔT_1 = Diferença de temperatura da corrente quente na saída do trocador e a temperatura da corrente fria na entrada do trocador. Já ΔT_2 = Diferença de temperatura da corrente quente que entra no trocador de calor e a temperatura da corrente fria que sai do trocador de calor.

- Cálculo da área do trocador de calor

De acordo com a literatura (Turton, et al., 2018), a área pode ser calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{lm}}$$

Onde

A = Área do trocador de calor (m²)

Q = Calor trocado (W)

U = Coeficiente global de transferência de calor (W.m⁻².°C⁻¹)

O custo base (C_p) pode ser calculado pela seguinte correlação (Turton, et al., 2018):

$$\log_{10} C_p = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

Os valores de K_i variam de acordo com o tipo de equipamento, para o presente trabalho utilizaram-se os seguintes valores descritos na Tabela 1:

Tabela 1 - Parâmetros utilizados. Fonte: Turton et al. (2018).

Equipamento	K_1	K_2	K_3
Trocador de calor	4,3247	-0,303	0,1634
Fornalha (Corrente 3 → 4)	7,3488	-1,1666	0,2028

O custo de equipamento (C_{BM}) foi calculado para corrigir efeitos de pressão, o material também influencia nessa avaliação. Para esse trabalho considerou-se que o material dos trocadores empregados é aço carbono, assim o fator de correção (F_M) é igual a 1. A fórmula utilizada foi (Turton, et al., 2018):

$$C_{BM} = C_p[B_1 + B_2F_pF_M]$$

Os valores de B_i dependem do tipo de equipamento. F_p é o fator de pressão, que pode ser calculado por (Turton, et al., 2018):

$$\log_{10}F_p = C_1 + C_2\log_{10}(P) + C_3[\log_{10}(P)]^2$$

Onde P é a pressão dada em bar e C_i são coeficientes que dependem do tipo de equipamento. Nesse trabalho, apenas a corrente Q_3 sofre influência da pressão, assim, tem-se os valores da Tabela 2:

Tabela 2 - Parâmetros para correção de pressão, válidos apenas para a corrente Q_3 . Fonte: Turton et al. (2018).

Parâmetro	Valor
C_1	0,6072
C_2	-0,912
C_3	0,3327

Para esse trabalho foram considerados trocadores de calor do tipo casco e tubo com mais de dois tubos, assim tem-se os dados da Tabela 3:

Tabela 3 - Parâmetros para cálculo de custo de instalação com correções de pressão e material. Fonte: Turton et al. (2018).

Parâmetro	Trocador casco e tubo	Fornalha
B_1	1,74	0
B_2	1,55	2,13
F_M	1	1

Para calcular o custo anual da indústria que utilizar essa planta foi assumido que a indústria opera 8000 horas por ano, um valor convencional encontrado na literatura (Turton, et al., 2018). Os custos com utilidades podem ser calculados com base nos valores presentes na Tabela 4:

Tabela 4 - Custos convencionais para utilidades em indústrias. *Fonte: Turton et al. (2018).*

Custos de Utilidade		
Água de resfriamento	15,70	\$/1000m ³
Vapor	5,66	\$/GJ
Gás Natural	3,16	\$/GJ

4 Resultados e discussões

Após analisar todas as correntes do fluxograma mostrado na Figura 6, com os dados das correntes definiram-se as correntes quentes e frias, conforme disposto na Tabela 5. Vale destacar que os dados dispostos na Tabela 5 foram obtidos da pesquisa de Santos (2022).

Tabela 5 - Correntes e suas características. *Fonte dos dados: Santos (2022).*

Corrente origem	T _o (°C)	P (bar)	Vazão (mol.s ⁻¹)	Corrente destino	T _d (°C)	P (bar)	Vazão (mol.s ⁻¹)
3	108,22	5	3000,02	4	450,00	5	3000,02
5	850,00	5	4406,04	6	400,00	5	4406,64
7	490,23	5	4406,65	8	45,00	5	4406,65
10	84,46	5	15767,48	12	240,00	5	15767,48
13	255,29	80	14176,72	14	93,84	80	14176,72

É importante ressaltar que as correntes 14 e 15 mostradas na Figura 6 apresentam uma diferença de temperatura muito pequena. Por isso não foi considerada na integração energética.

Dessa forma, as correntes foram definidas e as temperaturas, vazões e WC_p foram arredondados para melhor análise de dados. Isso porque, quando for avaliado o diagrama de cascata, como algumas correntes possuem temperaturas relativamente próximas, seriam gerados intervalos térmicos com ΔT muito pequenos, o que não é adequado. Os dados utilizados são mostrados conforme mostra a Tabela 6.

Tabela 6 - Definição de correntes quentes e frias. *Fonte dos dados: Santos (2022).*

	T _o (°C)	T _d (°C)	P (bar)	Vazão (mol.s ⁻¹)	Q (MW)	WC _p (mW.°C ⁻¹)
Q ₁	850,00	400,00	5,00	4406,04	70,25	0,16
Q ₂	490,00	45,00	5,00	4407,65	98,15	0,22
Q ₃	250,00	94,00	80,00	14177,72	76,74	0,49
F ₁	108,00	450,00	5,00	3000,02	46,73	0,14
F ₂	84,00	240,00	5,00	15767,48	79,17	0,51

O valor de Q disposto na Tabela 6 foi obtido de Santos (2022). Entretanto WC_p foi calculado a partir da fórmula:

$$\frac{Q}{\Delta T} = WC_p$$

Sendo:

Q_1 = Corrente Quente 1

Q_2 = Corrente Quente 2

Q_3 = Corrente Quente 3

F_1 = Corrente Fria 1

F_2 = Corrente Fria 2

WC_p = Produto da vazão molar com o calor específico ($MW \cdot ^\circ C^{-1}$)

Vale destacar que uma corrente é dita quente quando sua temperatura de origem é maior que sua temperatura de destino. Ou seja, a corrente precisa ser resfriada. Já uma corrente é dita fria quando sua temperatura de origem é menor que sua temperatura de destino. Isto é, a corrente precisa ser aquecida.

A partir dos dados coletados, foi gerado um diagrama de cascata térmica conforme ilustrado na Figura 10.

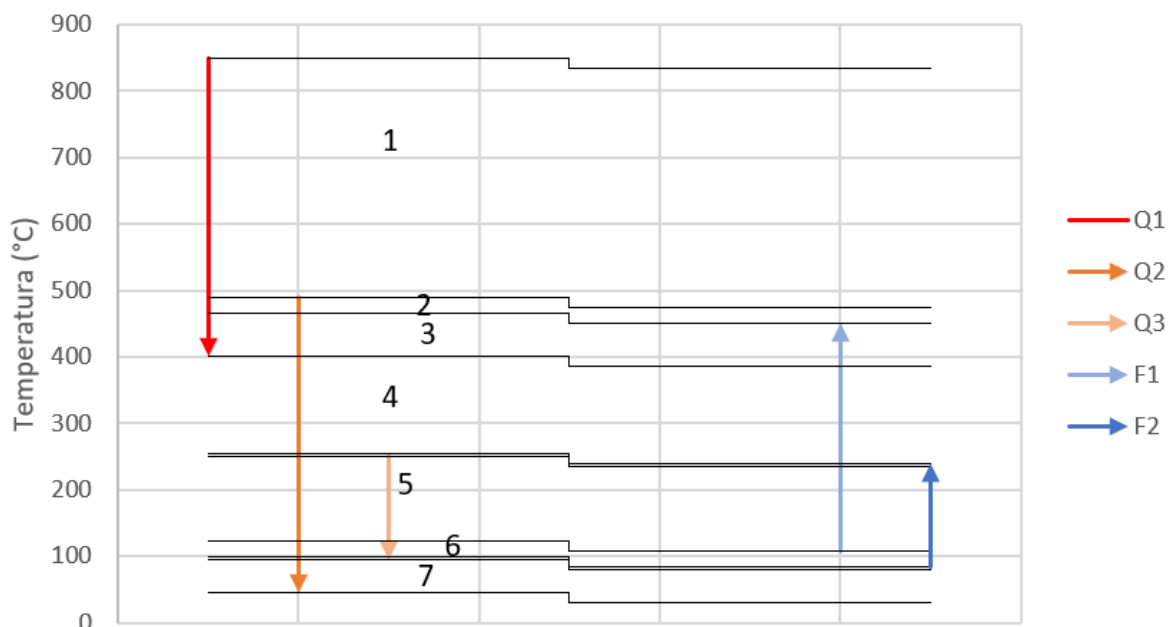


Figura 10 - Diagrama de cascata térmica. Compilação do autor

Percebe-se que as correntes frias não precisam ser aquecidas até temperaturas tão elevadas. Isso pode indicar que o processo não terá necessidade

de aquecimento, mas provavelmente irá precisar de utilidades para resfriamento. Pelo diagrama mostrado na Figura 10, observam-se 7 intervalos.

As curvas compostas são apresentadas na Figura 11:

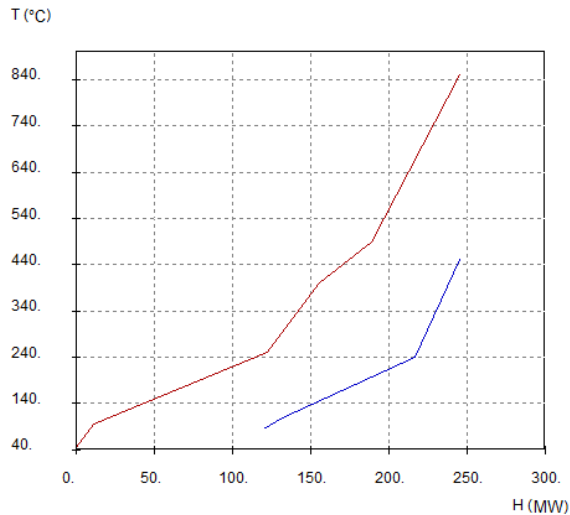


Figura 11 - Curvas compostas. Compilação do autor

Pela Figura 11, nota-se que serão necessárias utilidades frias para suprir à quantidade de calor do processo.

O balanço energético foi realizado para cada intervalo definido pelo diagrama da Figura 10. Os cálculos são mostrados abaixo:

- Intervalo 1:

Nesse intervalo, nota-se que há apenas uma corrente quente (Q_1). Logo:

$$Oferta = W \cdot C_{p_{Q1}} (\Delta T_{intervalo1})$$

$$Oferta = 0,16 \cdot (850,00 - 490,00) = 56,20 \text{ MW}$$

Nesse intervalo não há correntes frias. Logo, Demanda = 0,00 MW.

$$Saldo = Oferta - Demanda$$

$$Saldo = 56,20 \text{ MW}$$

- Intervalo 2:

Nota-se que há duas correntes quentes (Q₁ e Q₂), assim:

$$Oferta = W \cdot C_{P_{Q1}}(\Delta T_{intervalo2}) + W \cdot C_{P_{Q2}}(\Delta T_{intervalo2})$$

$$Oferta = 0,16(490,00 - 460,00) + 0,22(490,00 - 460,00) = 11,30 \text{ MW}$$

Novamente não há correntes frias. Logo, Demanda = 0,00 MW.

$$Saldo = 56,20 + 11,30 \text{ MW} = 67,50 \text{ MW}$$

- Intervalo 3:

Há a presença de duas correntes quentes (Q₁ e Q₂), dessa forma:

$$Oferta = W \cdot C_{P_{Q1}}(\Delta T_{intervalo3}) + W \cdot C_{P_{Q2}}(\Delta T_{intervalo3})$$

$$Oferta = 0,16(460,00 - 400,00) + 0,22(460,00 - 400,00) = 22,60 \text{ MW}$$

Nota-se que há uma corrente fria (F₁). Portanto:

$$Demanda = W \cdot C_{P_{F1}}(\Delta T_{intervalo3})$$

$$Demanda = 0,14 \cdot (460,00 - 400,00) = 8,20 \text{ MW}$$

$$Saldo = 67,50 + 22,60 - 8,20 \text{ MW} = 81,90 \text{ MW}$$

- Intervalo 4:

Há a presença de uma corrente quente (Q₂), dessa forma:

$$Oferta = W \cdot C_{P_{Q2}}(\Delta T_{intervalo4})$$

$$Oferta = 0,22 \cdot (400,00 - 250,00) = 33,08 \text{ MW}$$

Nesse caso há a presença de uma corrente fria (F_1), assim:

$$Demanda = W \cdot C_{P_{F_1}}(\Delta T_{intervalo4})$$

$$Demanda = 0,14 \cdot (400,00 - 250,00) = 20,50 \text{ MW}$$

Assim o saldo será:

$$Saldo = Oferta - Demanda$$

$$Saldo = 94,49 \text{ MW}$$

- Intervalo 5:

Há a presença de duas correntes quentes (Q_2 e Q_3), dessa forma:

$$Oferta = W \cdot C_{P_{Q_2}}(\Delta T_{intervalo5}) + W \cdot C_{P_{Q_3}}(\Delta T_{intervalo5})$$

$$Oferta = 0,22 \cdot (250,00 - 118,00) + 0,49 \cdot (250,00 - 118,00) = 94,05 \text{ MW}$$

Nesse caso há a presença de duas correntes frias (F_1 e F_2), assim:

$$Demanda = W \cdot C_{P_{F_1}}(\Delta T_{intervalo5}) + W \cdot C_{P_{F_2}}(\Delta T_{intervalo5})$$

$$Demanda = 0,14(250,00 - 118,00) + 0,51(250,00 - 118,00) = 85,03 \text{ MW}$$

Assim o saldo será:

$$Saldo = Oferta - Demanda$$

$$Saldo = 103,51 \text{ MW}$$

- Intervalo 6:

Existem duas correntes quentes (Q_2 e Q_3), dessa forma:

$$Oferta = W \cdot C_{P_{Q_2}}(\Delta T_{intervalo6}) + W \cdot C_{P_{Q_3}}(\Delta T_{intervalo6})$$

$$Oferta = 0,22(118,00 - 94,00) + 0,49(118,00 - 94,00) = 17,10 \text{ MW}$$

Nota-se que há a presença de uma corrente fria (F₂), assim:

$$Demanda = W \cdot C_{P_{F_2}}(\Delta T_{intervalo6})$$

$$Demanda = 0,51(118,00 - 94,00) = 12,18 \text{ MW}$$

Assim o saldo será:

$$Saldo = Oferta - Demanda$$

$$Saldo = 108,43 \text{ MW}$$

- Intervalo 7:

Nota uma corrente quente (Q₂), dessa forma:

$$Oferta = W \cdot C_{P_{Q_2}}(\Delta T_{intervalo7})$$

$$Oferta = 0,22(94,00 - 45,00) = 10,81 \text{ MW}$$

Não há presença de correntes frias, assim:

$$Demanda = 0,00 \text{ MW}$$

Assim o saldo será:

$$Saldo = Oferta - Demanda$$

$$Saldo = 119,24 \text{ MW}$$

A Tabela 7 resume os valores encontrados para os cálculos discutidos acima.

Tabela 7 - Resultados do balanço energético

Resíduo (MW)	Oferta (MW)	Demanda (MW)	Saldo (MW)
0,00	56,20	0,00	56,20
56,20	11,30	0,00	67,50
67,50	22,60	8,20	81,90
81,90	33,08	20,50	94,49
94,49	94,05	85,03	103,51
103,51	17,10	12,18	108,43
108,43	10,81	0,00	119,24

Observa-se que não há um ponto *pinch*, visto que não houve demanda suficiente para zerar o saldo em algum intervalo, por isso será empregado o método RPS. O sistema terá uma demanda energética de 119,24 MW que deve ser suprida com água de resfriamento (consumo mínimo de utilidade).

Com esses dados pode-se gerar o diagrama de blocos com as quantidades de calor resultantes. O mesmo cálculo foi feito no Hint, um software gratuito desenvolvido como ferramenta educacional para projeto de rede de trocadores de calor (Martín & Mato, 2008). Observa-se que o resultado foi o mesmo, validando os resultados obtidos anteriormente. O software também faz uma previsão de quantos trocadores de calor serão necessários para a integração energética. Segundo o software, o número mínimo de trocadores de calor necessário é 6. A cascata térmica obtida através do software Hint é apresentada na Figura 12.

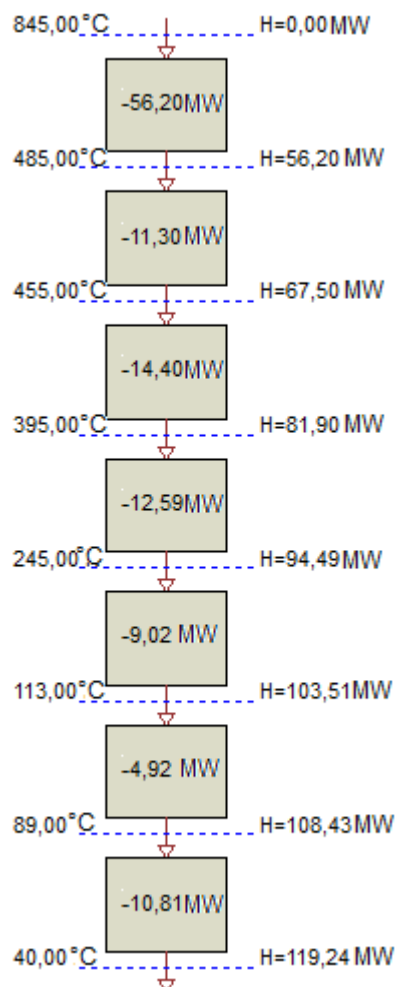


Figura 12 - Cascata térmica obtida pelo software Hint

A partir desses dados é possível projetar uma Rede de Trocadores de Calor (RTC) para realizar a integração energética. Os cálculos realizados estão dispostos abaixo, vale destacar que se utilizou o método RPS:

Pelo critério RPS, foi escolhido o par $Q_1 \times F_1$:

Temperaturas fixadas:

$$TEQ = 850,00 \text{ } ^\circ C$$

$$TEF = 108,00 \text{ } ^\circ C$$

Temperaturas provisórias:

$$TSQ = 400,00 \text{ } ^\circ C$$

$$TSF = 450,00 \text{ } ^\circ C$$

Cálculo da oferta:

$$Oferta = 0,16 (850,00 - 400,00)$$

$$Oferta = 70,25 \text{ } MW$$

Cálculo da demanda:

$$Demanda = 0,14(450,00 - 108,00)$$

$$Demanda = 46,73 \text{ } MW$$

Definindo o calor da integração:

$$Q = \text{Mín}[Oferta, Demanda]$$

$$Q = Demanda$$

Assim, confirma-se a TSF e calcula-se TSQ:

$$Q = WC_{p_{Q1}} (TEQ - TSQ)$$

$$TSQ = TEQ - \frac{Q}{WC_{p_{Q1}}}$$

$$TSQ = 550,66 \text{ } ^\circ C$$

Como a temperatura da corrente Q_1 ainda não será alcançada e ainda há correntes frias disponíveis, pode-se realizar uma nova integração energética:

Integração $Q_1 \times F_2$

Temperaturas fixadas:

$$TEQ = 550,66 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TEF = 84,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

Temperaturas provisórias:

$$TSQ = 400,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TSF = 240,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

Cálculo da oferta:

$$Oferta = 0,16 (550,66 - 400,00)$$

$$Oferta = 23,52 \text{ MW}$$

Cálculo da demanda:

$$Demanda = 0,51 (240,00 - 84,00)$$

$$Demanda = 79,17 \text{ MW}$$

Definindo o calor da integração:

$$Q = \text{Mín}[Oferta, Demanda]$$

$$Q = Oferta$$

Assim, confirma-se a TSQ e calcula-se TSF:

$$Q = WC_{p_{F2}} (TSF - TEF)$$

$$TSF = TEF + \frac{Q}{WC_{p_{F2}}}$$

$$TSF = 130,34 \text{ }^\circ\text{C}$$

Como a temperatura da corrente Q_1 já foi alcançada e a corrente F_2 ainda possui energia disponível, pode-se realizar uma nova integração energética:

Integração $Q_2 \times F_2$

Temperaturas fixadas:

$$TEQ = 490,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TEF = 130,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

Temperaturas provisórias:

Nesse caso, Q_2 precisa ser resfriada até $45 \text{ }^\circ\text{C}$, Entretanto, a temperatura de saída da corrente quente não pode ser inferior à temperatura de entrada da corrente fria. Para respeitar esse critério e manter o valor de $\Delta T_{\text{mín}}$, ajustou-se TSQ para $140,00 \text{ }^\circ\text{C}$ ($TEF + \Delta T_{\text{mín}}$).

$$TSQ = 140,00 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$TSF = 240 \text{ }^\circ\text{C}$$

Cálculo da oferta:

$$Oferta = 0,22 (490,00 - 140,00)$$

$$Oferta = 77,00 \text{ MW}$$

Cálculo da demanda:

$$Demanda = 0,51 (240,00 - 130,34)$$

$$Demanda = 55,65 \text{ MW}$$

Definindo o calor da integração:

$$Q = \text{Mín}[Oferta, Demanda]$$

$$Q = Demanda$$

Assim, confirma-se a TSF e calcula-se TSQ:

$$Q = WC_{p_{Q_2}} (TEQ - TSQ)$$

$$TSQ = TEQ - \frac{Q}{WC_{p_{Q2}}}$$

$$TSQ = 237,69 \text{ } ^\circ C$$

Como a temperatura da corrente Q₂ e Q₃ ainda não serão alcançadas e não havendo mais correntes frias disponíveis é necessário empregar utilidades:

O cálculo da quantidade de energia necessária para atingir as temperaturas desejadas é mostrado a seguir:

Energia necessária para resfriar Q₂ até a temperatura desejada:

$$Q = WC_{p_{Q2}} (TEQ - TSQ)$$

$$Q = 0,22 (237,69 - 45,00)$$

$$Q = 42,50 \text{ MW}$$

Energia necessária para resfriar a corrente Q₃:

$$Q = WC_{p_{Q3}} (TEQ - TSQ)$$

$$Q = 0,49(250,00 - 94,00)$$

$$Q = 76,74 \text{ MW}$$

Somando a quantidade total de energia necessária com a integração energética, encontra-se 119,240 MW. Nota-se que este é o mesmo valor do consumo mínimo de utilidades encontrado na cascata térmica. Serão necessários 5 trocadores de calor ao total, assim como previsto pelo software Hint.

A RTC obtida está disposta na Figura 13.

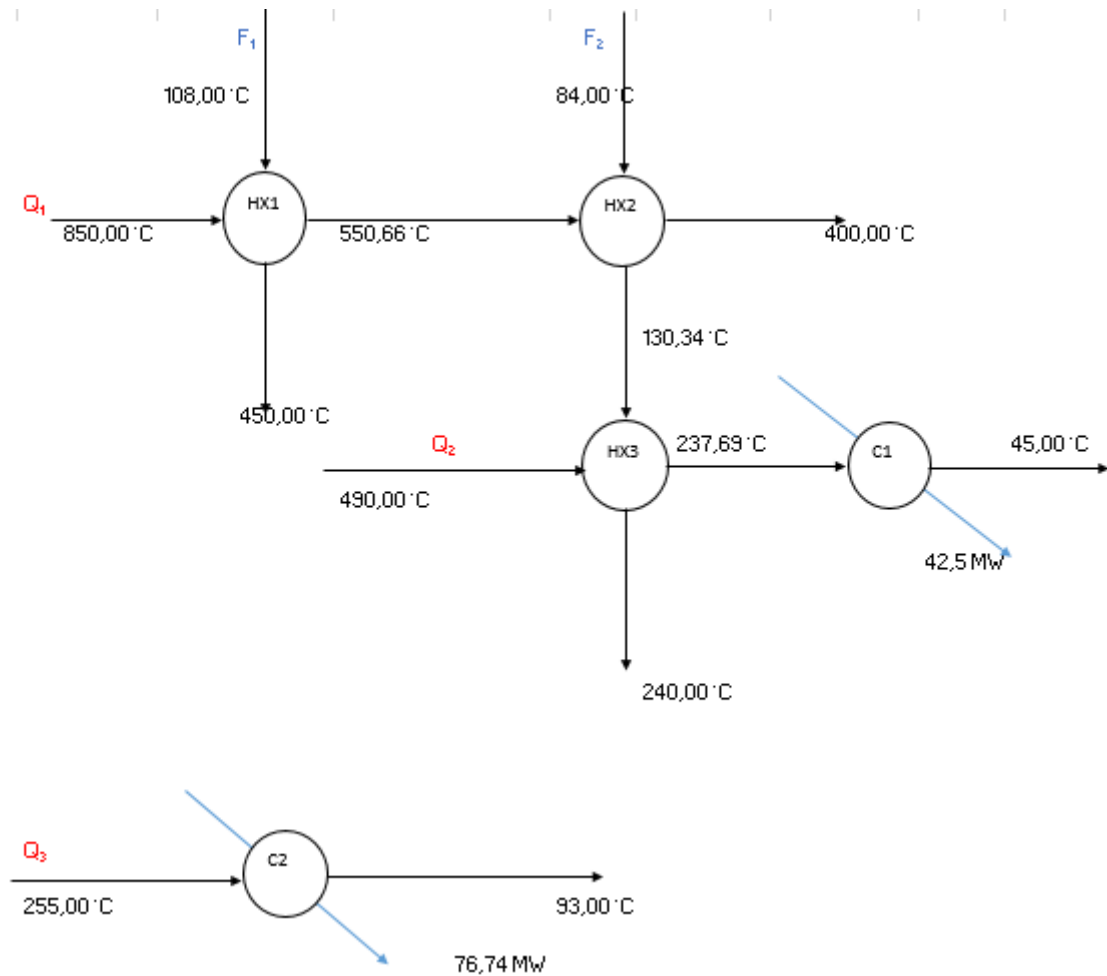


Figura 13 - Rede de trocadores obtida. Compilação do autor

Para fazer a avaliação de custos, foram utilizadas fórmulas citadas na seção 3. Para os trocadores de calor (HX₁, HX₂ e HX₃) foram assumidos o valor de $U = 170 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$. Esse valor é comumente assumido para coeficiente global de troca térmica entre gás-gás (Luyben, 2011).

Já para os resfriadores (C₁ e C₂), foram usados os valores de U iguais a $200 \text{ W.m}^{-2}.\text{°C}^{-1}$, pois é um valor encontrado na literatura para coeficiente global de troca térmica de calor entre gás-água de resfriamento (Luyben, 2011).

Vale destacar que a temperatura de entrada da água para os resfriadores C₁ e C₂ foram de 30 °C pois é um valor tipicamente encontrado na literatura (Perlingeiro, 2005) e as temperaturas de saída foram calculadas respeitando $\Delta T_{\text{mín}}$. Assim as temperaturas de saída da água para C₁ e C₂ foram de 35 °C e 70 °C respectivamente.

Os resultados encontrados com a integração energética propostos estão dispostos na Tabela 8:

Tabela 8 - CAPEX com integração energética

Trocador de calor	Q Médio (MW)	MLDT	Área (m²)	C_{base} (\$)	C_{equipamento} (\$)
HX ₁	46,73	421,13	652,72	58.398,89	192.132,33
HX ₂	23,52	365,99	378,02	42.586,77	140.110,49
HX ₃	55,65	145,16	2255,11	139.931,94	460.376,10
C ₁	42,50	72,09	2947,79	173.922,24	572.204,17
C ₂	76,74	122,10	3142,61	183.473,60	658.434,78
Total					2.023.257,87

Foram feitos os cálculos para a planta sem integração energética. Nesse caso, os valores de U para os resfriadores (R₁ e R₂) empregados foi de 200 W.m⁻².°C⁻¹, pois é um valor encontrado na literatura para coeficiente global de troca térmica de calor entre gás-água de resfriamento (Luyben, 2011). Foi assumida que a temperatura de entrada da água de resfriamento é de 30 °C, já a temperatura de saída da água foi calculada para respeitar o valor de ΔT_{\min} .

Já para o aquecedor 1 (A₁), na verdade se trata de uma fornalha. Como o fator dimensionante desse equipamento é o calor trocado, a área e a média logarítmica das temperaturas não são relevantes. Os dados do aquecedor 2 (A₂) foram obtidos da pesquisa de Santos (2022). Sendo Q = 2,43 MW, a temperatura da corrente de entrada é de 254,00 °C e a de saída é de 235,29 °C. utilizado o valor de U igual a 280 W.m⁻².°C⁻¹, pois é um valor tipicamente encontrado para coeficiente global de troca térmica para correntes gás-vapor, é utilizado gás natural para realizar esse aquecimento (Luyben, 2011).

Para o trocador de calor com mudança de fase (FEHE), foi considerado o uso de um vapor saturado, por isso utilizou-se U = 170 W.m⁻².°C⁻¹ (Luyben, 2011), considerando o vapor de água e a temperatura como sendo de 100 °C. Os resultados estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9 - CAPEX sem integração energética

Trocador de calor	Q Médio (MW)	MLDT	Área (m ²)	C _{base} (\$)	C _{equipamento} (\$)
R ₁	70,25	564,86	621,84	56.688,34	186.504,63
R ₂	98,15	457,46	1072,77	80.745,49	265.652,67
FEHE	76,74	155,93	2894,94	171.331,33	614.859,59
A ₁	46,73	-	-	2.105.372,10	4.484.442,57
A ₂	2,43	16,24	534,35	51.764,75	262.680,61
Total					5.814.140,07

A economia de custo é bastante significativa:

$$Economia\ de\ custo = \left(\frac{5.814.140,07 - 2.023.257,87}{5.814.140,07} \right) 100$$

$$Economia\ de\ custo = 65,20 \%$$

Em relação à economia energética tem-se que o gasto energético para o sistema com integração energética é de 119,24 MW, já sem integração energética seria de 294,3 MW. Isso representa uma economia de 59,48 %.

A partir da metodologia descrita na seção anterior, foram calculados os gastos com e sem integração energética da planta em estudo operando por um ano.

O novo fluxograma proposto com a integração energética é mostrado na Figura 14.

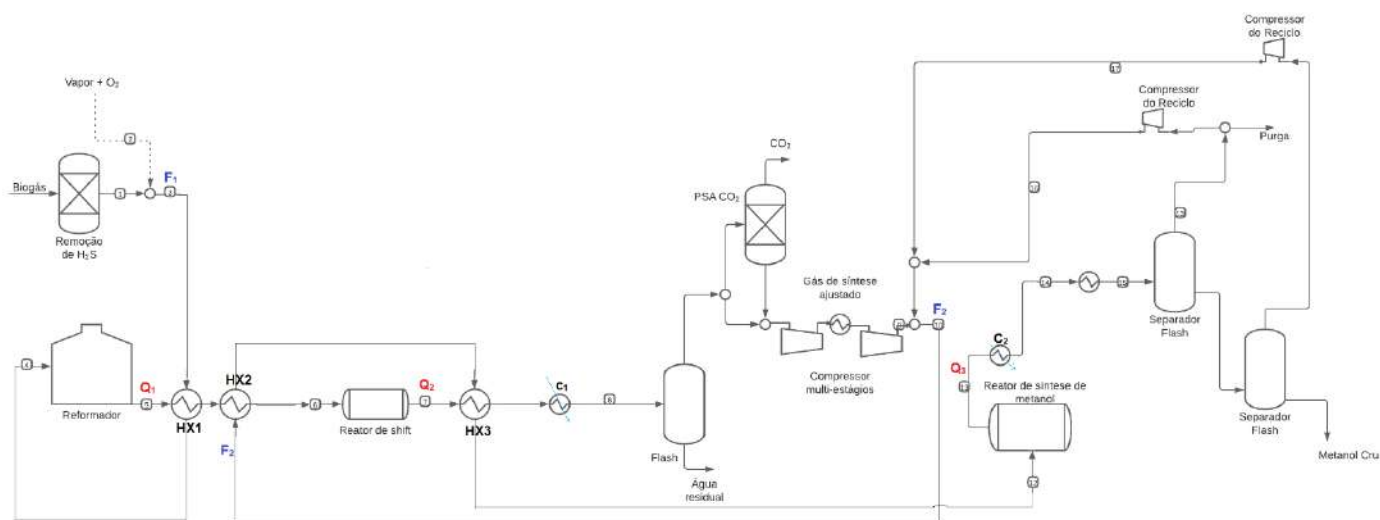


Figura 14 - Fluxograma do processo com integração energética (Fonte: própria autora)

Nota-se que a integração energética é muito vantajosa, que mostra que o processo com integração energética reduz consideravelmente os custos com equipamento e utilidades. Houve uma economia considerável do custo da instalação da rede de trocadores de calor (redução de 65,20% do custo em comparação com a planta sem integração energética). Isso porque a maioria dos trocadores de calor do processo podem ser aproveitados para fazer a integração energética, inclusive o trocador do tipo FEHE inicialmente no projeto, poderia ser substituído. É importante destacar que o custo anual com utilidades também se mostra bastante vantajoso quando a integração é aplicada. Isso pode ser explicado com a grande economia que se alcança, visto que com a integração energética não é necessário utilizar nem vapor nem gás natural. Insumos esses que podem ser aproveitados para outras funções, reduzindo o custo com essas utilidades.

Para avaliar o comportamento dos custos de equipamentos e utilidades com a variação de ΔT_{\min} , foram testados vários valores, os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Comparação OPEX, CAPEX com variação de ΔT_{\min}

ΔT_{\min} (°C)	CAPEX (\$)	OPEX (\$)	Custo total (\$)
5	2.181.498,30	855.802,51	3.037.300,82
7	2.131.293,95	902.729,99	3.034.023,94
10	2.079.340,93	1.008.316,80	3.087.657,73
12	2.053.350,31	1.122.702,51	3.176.052,83
15	2.022.116,31	1.465.859,66	3.487.975,97

É possível notar que quando ΔT_{\min} aumenta o custo de instalação de equipamentos (CAPEX) se reduz. Isso ocorre porque quanto maior ΔT_{\min} , menor a média logarítmica das diferenças de temperatura. Conseqüentemente maior será a área e assim maior será o custo de instalação. Entretanto, não é vantajoso selecionar um ΔT_{\min} extremamente elevado para ter o menor custo com equipamento, pois o custo com utilidades (OPEX) se eleva, conforme ilustrado Figura 15. Isso ocorre pois quanto maior o ΔT_{\min} maior é o consumo de utilidades necessário.

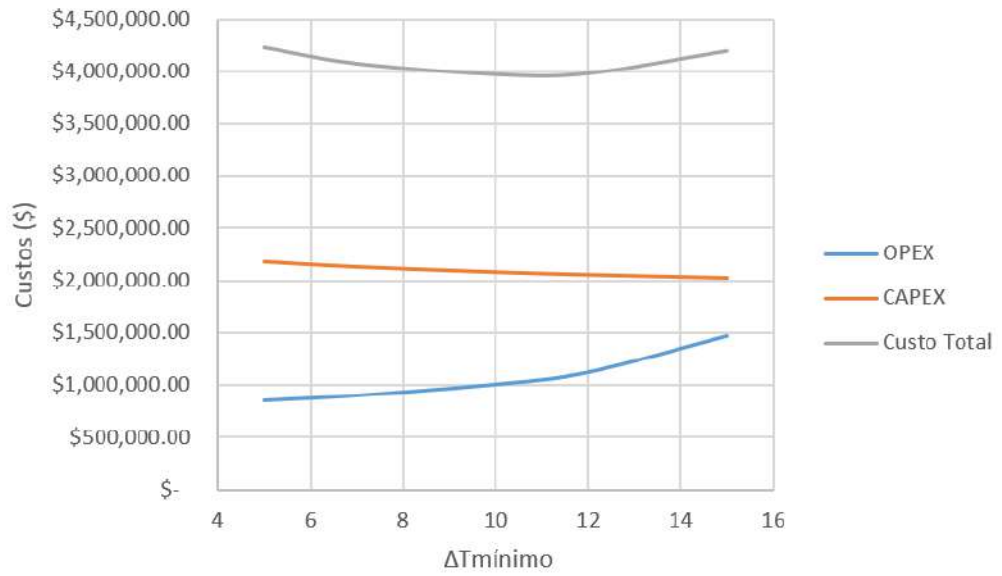


Figura 15 - Gráfico de custos CAPEX, OPEX e total pela diferença de temperatura mínima

A partir dos dados a Figuras 15 e da Tabela 10, nota-se que o valor de $\Delta T_{\text{mínimo}}$ ótimo está próximo a 10 °C, conforme o modelo heurístico previa.

5 Conclusão

De acordo com os dados avaliados, nota-se que é um processo com muitas correntes quentes. Em contrapartida não há tantas correntes frias e as que existem, não têm uma amplitude térmica tão pronunciada quanto às ofertas de calor do processo. Isso é bem observado nos dados apresentados, visto de forma mais clara a partir do diagrama de cascata térmica realizado, por isso a importância de construí-lo para realizar uma análise mais visual.

O balanço energético realizado evidencia que o processo apresenta mais oferta que demanda de calor. Inclusive não havendo – como esperado pelo motivo apresentado acima – um ponto de estrangulamento (*pinch*), conforme mostrado pelo balanço energético e cascata térmica apresentados.

Pelas características do problema, o método pinch não foi necessário e o método RPS apresentou resultado satisfatório. É importante lembrar que o método heurístico RPS não garante que se encontre uma solução ótima. Mesmo assim foi possível encontrar o consumo mínimo para a planta avaliada. Isso foi evidenciado através da cascata térmica e balanços energéticos realizados.

Tanto os cálculos quanto a solução encontrada pelo *software* Hint convergiram para os mesmos resultados. Sendo possível montar uma RTC contendo 5 trocadores de calor, o que era previsto pelo Hint. Inclusive muitos trocadores de calor do processo inicial foram mantidos (trocadores das correntes 3 → 4, 5 → 6, 7 → 8)

Vale destacar que a integração energética se mostra bastante vantajosa, visto que utilizando o método heurístico, pôde-se montar uma RTC capaz de reduzir o custo em 59,15% com energia. Isto é uma economia significativa para ser considerado em um estudo de viabilidade econômica.

A análise da influência de ΔT_{\min} nos custos do processo mostrou o comportamento esperado, sendo uma relação inversa entre o custo de equipamentos e o custo de utilidades. Os resultados obtidos mostraram o ΔT_{\min} ótimo se encontra próximo a 10 °C.

6 Sugestão para trabalhos futuros

Com base nos resultados encontrados neste trabalho, propõe-se que futuros estudos que avaliem qual o melhor valor de ΔT_{\min} para alcançar a melhor economia energética, o melhor tipo de trocador de calor a ser utilizado, seu custo de instalação e fazer uma avaliação econômica do processo como um todo. Também é interessante avaliar a integração energética no processo de produção de biogás.

7 Referências bibliográficas

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. Biometano, 2022. Disponível em: <[AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Metanol, 2022. Disponível em: <\[BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4°. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.\]\(https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/metanol> . Acesso em: 15 setembro 2022.</p></div><div data-bbox=\)](https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-e-fornecimento-de-biocombustiveis/biometano#:~:text=Por%20sua%20vez%2C%20o%20biog%C3%A1s,de%20carbono%20(CO2).> . Acesso em: 17 novembro 2022.</p></div><div data-bbox=)

BECKER, H. R. Remoção de H₂S por meio de adsorção em óxido de ferro granular. **Universidade Federal de Santa Catarina. Dissertação de mestrado para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental**, Florianópolis, 2013. 110.

DEVEQUE, R. Aplicação da Metodologia Pinch de Integração. **Trabalho de Conclusão de curso para obtenção do título de Engenharia Química**, Paraná, 2019. 45.

EICHLER, P. et al. PRODUÇÃO DO BIOMETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA. **Química Nova**, v. 38, n. 06, Julho 2015.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Estudo de Caso na Indústria do Metanol**. Ministério de Minas e Energia. [S.l.]. 2019. (No EPE-DEA-IT-005/2019).

IHS CHEMICAL BULLETIN, 2016. ISSN 3. Disponível em: <<https://cdn.ihs.com/www/pdf/IHS-Chemical-Bulletin-2016-Issue-3.pdf>>. Acesso em: 20 agosto 2022.

LUYBEN, W. **Principles and Case Studies of Simultaneous Design**. 1. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

MARTÍN, A., MATO, F. Hint: An educational software for heat exchanger network design with the pinch method. **Education for Chemical Engineers**, Junho 2008.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Resenha Energética Brasileira, 2019. Disponível em: <[https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN_Metanol%20\(002\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/Documents/EPE-DEA-IT-05-19%20-%20GN_Metanol%20(002).pdf)>. Acesso em: 31 agosto 2022.

MOTA, C. J. A. et al. O Dióxido de Carbono como Matéria-Prima para a Indústria Química. Produção do Metanol Verde. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44-59, Março 2013.

NG SOLAR. Preço da energia elétrica CPFL 2022, 2022. Disponível em: <[42](https://www.ngsolar.com.br/single-post/preco-kwh-cpfl#:~:text=A%20tarifa%20A4%20comercial%20e,R%240%2C62%20por%20kWh.> . Acesso em: 06 maio 2023.</p></div><div data-bbox=)

OLIVEIRA, R. C.; JUNGER, A. P. Utilização de combustíveis fósseis no Brasil e suas consequências ambientais. **Research, Society and Development**, ago. 2020. 16.

PERLINGEIRO, C. . A. . G. **Engenharia de Processos**. Rio de Janeiro: Blucher, 2005.

PROPEQ. Integração energética: o que é e quais as possibilidades para sua aplicação, 2020. Disponível em: <[RAUTER Química. **Ficha de informação de segurança de produto químico – Metanol**. Disponível em: <<https://www.rauter.com.br/wp-content/uploads/2021/03/METANOL-FISPQ-015-REV-09.docx.pdf>>. Acesso em: 18 agosto 2022.](https://propeq.com/integracao-energetica/#:~:text=A%20integra%C3%A7%C3%A3o%20energ%C3%A9tica%20trata%2Dse,para%20aquecimento%20e%20resfriamento%2C%20respectivamente.>. Acesso em: 12 dezembro 2022.</p></div><div data-bbox=)

RIBEIRO, M. C. Modelagem e Simulação do Controle de Processos em uma Planta de Produção de Metanol, Niterói, janeiro 2017. 70.

RIBEIRO, M. C. Modelagem e Simulação do Controle de Processos em uma planta de produção de metanol. **Trabalho de Conclusão de Curso para obtenção do título de Engenharia Química**, Niterói, janeiro 2017. 70.

SANTOS, A. D.; MORAES, A.; ALVAREZ, M. E. T. **Estudo da Análise Pinch Aplicada à Indústria de Álcool**. Universidade São Francisco. São Paulo, p. 18. 2017.

SANTOS, R. O. D. Projeto Ecoeficiente do Processo de Produção de Metanol a partir de biogás via otimização. **Qualificação para obtenção do título de Doutor em Ciências, COPPE, UFRJ**, Rio de Janeiro, p. 165, Maio 2022.

SCHULTZ, E. L. Reforma do biogás - revisão. **Embrapa**, Brasília, DF, Outubro 2014. 9.

SILVA, M. T. et al. Construção de um trocador de calor tubular em espiral. **Núcleo do conhecimento**, 2019. Disponível em: <<https://www.nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-quimica/tubular-em-espiral>>. Acesso em: 20 Abril 2023.

SOARES, I. . P. Reforma do biogás – revisão. **Circular técnica - Embrapa**, Brasília, p. 9, Outubro 2014.

SOUZA, V. P. D. Reforma a vapor do Metano sobre catalisadores de Pt-Ni/a-Al₂O₃: Efeito das condições de síntese e do teor de Pt nas propriedades de oxi-redução, estruturais e catalíticas. **Tese de Doutorado para obtenção do título de doutor em Engenharia Química**, São Carlos, SP, 2011.

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes**. 5. ed. Boston: Prentice Hall, 2018.

8 Anexo

O Hint é um software gratuito indicado para avaliar integrações energéticas, desenvolvido por Martín & Mato (2008). Ele pode ser obtido através do Link: <https://drive.google.com/drive/folders/1zb2hI7I9scfsuduBqyFLIzIDecsUErdD?usp=sharing>

Sua tela de inicialização é mostrada na Figura 16:

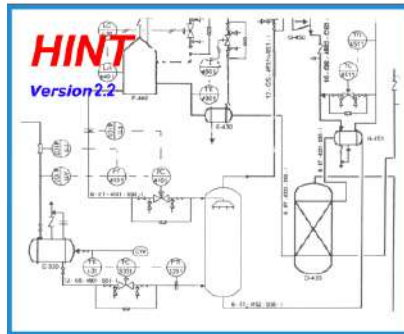


Figura 16 - Inicialização do Hint

Ao abri-lo o software tem a interface ilustrada pela Figura 17:

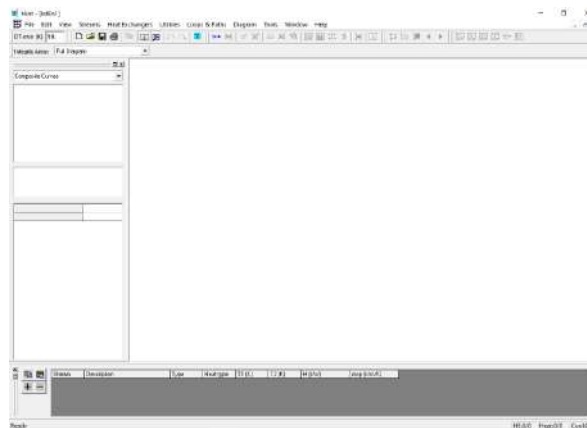


Figura 17 - Interface do software Hint

O programa é usado com facilidade, com funções bem intuitivas, ao clicar na opção de acrescentar nova corrente, pode-se acrescentar todas as informações necessárias, conforme ilustrado na Figura 18. Na figura 18 também são mostradas as curvas compostas que também podem ser obtidas pelo software.

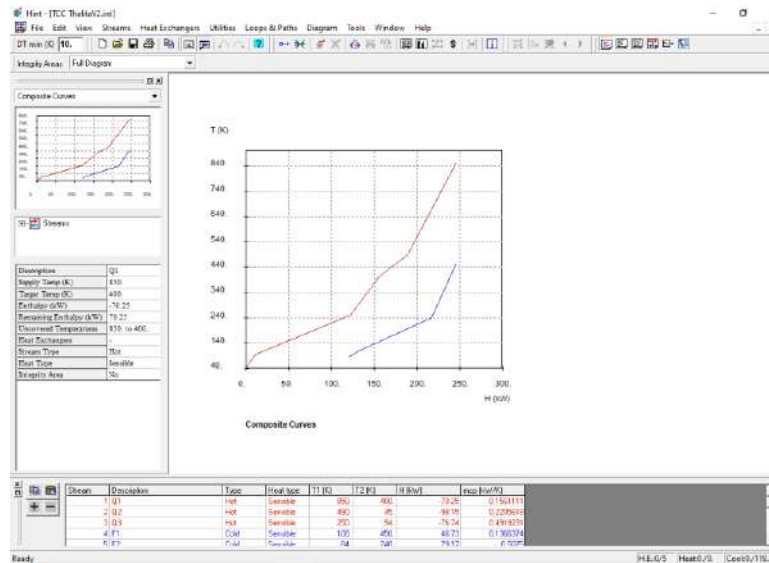


Figura 18 - Projeto no software Hint

Também é possível visualizar o diagrama de cascata de calor, conforme mostrado na figura 19:

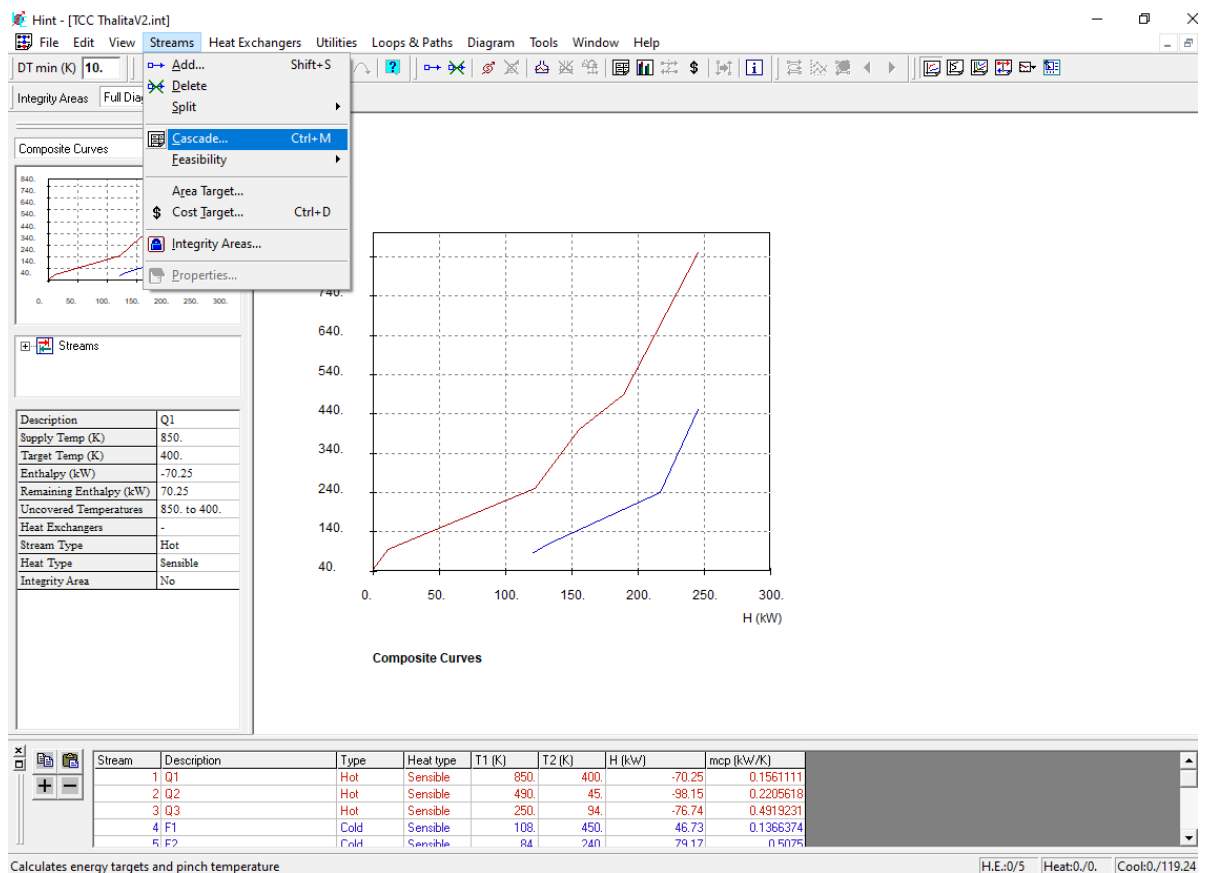


Figura 19 - Opção de visualização da cascata de calor