



**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA DA SÍNTESE DO METANOL VIA  
HIDROGENAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO E DA SEPARAÇÃO LÍQUIDO-  
VAPOR**

**THERMODYNAMIC EVALUATION OF METHANOL SYNTHESIS VIA CARBON  
DIOXIDE HYDROGENATION AND LIQUID-VAPOR SEPARATION**

**EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE LA SÍNTESIS DE METANOL MEDIANTE  
HIDROGENACIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO Y SEPARACIÓN LÍQUIDO-  
VAPOR**



10.56238/edimpecto2025.006-001

**Karen Giovanna Duarte Magalhães**  
karen.magalhaes.700@ufrn.edu.br

**Lucas Franklin de Lima**  
lucasfranklin.022@gmail.com

**Osvaldo Chiavone-Filho**  
osvaldo.chiavone@ufrn.br

**RESUMO**

O metanol é um insumo amplamente utilizado na indústria química como solvente e componente para diversos produtos, enfrenta desafios em sua produção convencional, incluindo a hidrogenação de CO<sub>2</sub>, oxidação de metano, ou gaseificação térmica de biomassa agrícola, devido à necessidade de catalisadores caros. Esse trabalho visa avaliar os parâmetros termodinâmicos da síntese de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, através de simulação computacional. No simulador DWSIM foram avaliados os parâmetros, ou variáveis, temperatura, pressão, conversão e vazão de produto, para as condições de equilíbrio. Os resultados expressaram a dualidade do sistema reacional: (1) a reação de síntese do metanol é exotérmica e domina a conversão do CO<sub>2</sub> em temperaturas mais baixas; (2) reação de deslocamento gás-água, ou no inglês *Reverse Water-Gas Shift* (RWGS), é endotérmica prevalecendo em temperaturas mais elevadas e o aumento da pressão favorece a conversão do CO<sub>2</sub> de maneira aproximadamente linear. A síntese de metanol que visa otimizar o uso do dióxido de carbono tem despertado interesse por muitas indústrias, inclusive com a disponibilidade de hidrogênio renovável. Logo, a avaliação termodinâmica é essencial para entender o comportamento do sistema reacional de interesse. Na parte subsequente de separação líquido-vapor do sistema aquoso, a abordagem com o modelo UNIQUAC foi aplicada de forma precisa com apenas dois parâmetros de interação binária. O comportamento líquido-vapor predito nas condições de interesse, aproximadamente 230 °C e 50 bar, demonstrou ser inadequado para a purificação do metanol apesar de não apresentar azeotropia. Por fim, a análise termodinâmica do processo permitiu descrever a dependência das condições operacionais na síntese do metanol.

**Palavras-chave:** Reator de Gibbs. DWSIM. Equilíbrio líquido-vapor. Simulação computacional.

## ABSTRACT

Methanol is an input widely used in the chemical industry as a solvent and component for various products, but it faces challenges in its conventional production, including CO<sub>2</sub> hydrogenation, methane oxidation, or thermal gasification of agricultural biomass, due to the need for expensive catalysts. This work aims to evaluate the thermodynamic parameters of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation through computer simulation. In the DWSIM simulator, the parameters or variables temperature, pressure, conversion and product flow were evaluated for equilibrium conditions. The results expressed the duality of the reaction system: (1) the methanol synthesis reaction is exothermic and dominates the conversion of CO<sub>2</sub> at lower temperatures; (2) the Reverse Water-Gas Shift (RWGS) reaction is endothermic and prevails at higher temperatures and the increase in pressure favors the conversion of CO<sub>2</sub> in an approximately linear manner. The synthesis of methanol to optimize the use of carbon dioxide has aroused interest in many industries, including the availability of renewable hydrogen. Thermodynamic evaluation is therefore essential to understand the behavior of the reaction system of interest. In the subsequent liquid-vapor separation part of the aqueous system, the UNIQUAC model approach was applied accurately with only two binary interaction parameters. The liquid-vapor behavior predicted under the conditions of interest, approximately 230 °C and 50 bar, proved to be unsuitable for methanol purification despite not showing azeotropy. Finally, the thermodynamic analysis of the process made it possible to describe the dependence of the operating conditions on methanol synthesis.

**Keywords:** Gibbs reactor. DWSIM. Liquid-vapor equilibrium. Computer simulation.

## RESUMEN

El metanol es un insumo ampliamente utilizado en la industria química como disolvente y componente de diversos productos, pero se enfrenta a retos en su producción convencional, incluyendo la hidrogenación de CO<sub>2</sub>, la oxidación de metano o la gasificación térmica de biomasa agrícola, debido a la necesidad de costosos catalizadores. Este trabajo pretende evaluar los parámetros termodinámicos de la síntesis de metanol a partir de la hidrogenación de CO<sub>2</sub> mediante simulación por ordenador. En el simulador DWSIM se evaluaron los parámetros o variables temperatura, presión, conversión y flujo de producto para condiciones de equilibrio. Los resultados expresaron la dualidad del sistema de reacción: (1) la reacción de síntesis de metanol es exotérmica y domina la conversión de CO<sub>2</sub> a temperaturas más bajas; (2) la reacción de Reverse Water-Gas Shift (RWGS) es endotérmica y prevalece a temperaturas más altas y el aumento de presión favorece la conversión de CO<sub>2</sub> de forma aproximadamente lineal. La síntesis de metanol para optimizar el uso del dióxido de carbono ha despertado interés en muchas industrias, incluida la disponibilidad de hidrógeno renovable. Por lo tanto, la evaluación termodinámica es esencial para comprender el comportamiento del sistema de reacción de interés. En la posterior separación líquido-vapor del sistema acuoso, se aplicó con precisión el enfoque del modelo UNIQUAC con sólo dos parámetros de interacción binaria. El comportamiento líquido-vapor previsto en las condiciones de interés, aproximadamente 230 °C y 50 bar, resultó ser inadecuado para la purificación de metanol a pesar de no mostrar azeotropía. Finalmente, el análisis termodinámico del proceso permitió describir la dependencia de las condiciones de operación en la síntesis de metanol.

**Palabras clave:** Reactor Gibbs. DWSIM. Equilibrio líquido-vapor. Simulación por ordenador.

## 1 INTRODUÇÃO

O metanol constitui-se de uma das matérias-primas mais relevantes para a indústria química, sendo amplamente utilizado na síntese de uma variedade de produtos industriais e de consumo (Schrader et al., 2009; W. Zhang et al., 2017). Tradicionalmente, sua aplicação está associada à produção de formaldeído, ácido acético, solventes e intermediários químicos. No entanto, nos últimos anos, observa-se uma ampliação de seu escopo de utilização, particularmente no setor energético, no qual o metanol passou a se tornar um vetor energético como combustível primário ou aditivo em misturas combustíveis, especialmente em contextos que exigem soluções de baixa emissão de carbono (Jiang et al., 2025).

Apesar de sua versatilidade, as rotas convencionais de produção e uso do metanol permanecem altamente dependentes de fontes fósseis, demandando elevado consumo energético e gerando resíduos potencialmente tóxicos, o que contribui para impactos ambientais adversos (Dalena et al., 2018; Deka et al., 2022). Nesse cenário, o metanol de origem renovável desponta como uma alternativa tecnologicamente viável e ambientalmente mais sustentável. Entre suas principais vantagens, destacam-se as propriedades de combustão limpa (Verhelst et al., 2019), a viabilidade de produção a partir de fontes não fósseis com baixo impacto climático com potencial escalabilidade (Svanberg et al., 2018) e a facilidade de armazenamento em estado líquido em condições ambiente, o que o torna particularmente favorável para aplicações logísticas de longa distância. Em virtude dessas características, o metanol renovável vem sendo progressivamente reconhecido como um vetor energético alternativo com elevado potencial de integração em matrizes energéticas de baixo carbono, conciliando viabilidade econômica e ambiental (Bilgili, 2023; Korberg et al., 2021).

O metanol, como uma *commodity*, tem seu preço determinado pela interação entre oferta e demanda no mercado global, destacando-se como um aspecto crucial a considerar para o desenvolvimento de uma futura produção nacional (EPE, 2019). No entanto, os métodos convencionais de produção de metanol, incluindo hidrogenação de  $\text{CO}_2$  (Behr, 2014; X. Du et al., 2016), oxidação de metano, ou gaseificação térmica de biomassa agrícola, são limitados pela exigência de catalisadores caros. Dessa forma, desde os anos 90, houve um foco significativo em pesquisas sobre a produção de metanol a partir da hidrogenação do  $\text{CO}_2$ , direcionado ao desenvolvimento de novos catalisadores e aprimoramentos de eficiência nesse processo (Ott et al., 2012).

No estudo de Keller & Sharma (2022) foi relatado o desenvolvimento de um novo processo para a produção de CO a partir de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ . Esse processo resulta em CO adequadamente puro, o que o torna adequado para uso em processos convencionais de síntese de metanol em baixa pressão, utilizando catalisadores de  $\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ . O rendimento experimental obtido foi de 3,07 mol de CO por mol de  $\text{CH}_4$ , substancialmente superior ao rendimento de 2 mol de CO mol por mol de  $\text{CH}_4$  produzido pelo processo de reforma a seco. Além disso, pela primeira vez, demonstrou-se a produção

de CO com 84% de pureza molar, sendo o restante CO<sub>2</sub>, sem a necessidade de gás de diluição ou separação adicional.

De acordo com Ali et al. (2020), o armazenamento de energia química na forma de hidrogênio desempenha um papel crucial na síntese de transportadores de energia alternativos, como o gás natural sintético (SNG), o metanol e o éter dimetílico (DME), complementados por uma fonte de carbono. É descrita a modelagem de uma nova célula combinada de eletrólise de óxido sólido (SOEC) e um sistema de gaseificação de biomassa soprada com oxigênio, utilizando o simulador Aspen Plus. A comparação entre as tecnologias de reforma revelou que um reformador autotérmico (ATR) pode ser vantajoso, uma vez que o oxigênio já está disponível na pilha de eletrólise e o gás de síntese produzido pelo ATR apresenta uma relação CO/CO<sub>2</sub>, aumentando a taxa de reação de síntese do metanol. O ATR requer significativamente menos energia para a conversão quase completa do metano, em comparação com a Reforma a Vapor (SR), que demanda cerca de 35 MW.

A necessidade de mitigar as emissões de dióxido de carbono fizeram com que aumentasse o interesse da produção de metanol via hidrogenação de CO<sub>2</sub> nos últimos anos. Apesar dos catalisadores utilizados ainda serem melhorados, o verdadeiro desafio desta tecnologia é a produção de hidrogênio renovável de várias fontes de energia, bem como a produção economicamente viável de CO<sub>2</sub> limpo a partir de fluxos de gás residuais (Ott et al., 2012).

Dessa forma, o presente trabalho visa avaliar os parâmetros termodinâmicos da produção de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, utilizando ferramentas computacionais como o *software* DWSIM para simular a produção de metanol. Adicionalmente, o estudo do equilíbrio líquido-vapor do sistema metanol/água, corrente derivada do reator de síntese, foi realizado utilizando o modelo UNIQUAC (*Universal Quasichemical Activity Coefficient*) no programa SPECS v5.63 (*Separation and Phase Equilibrium Calculations*), desenvolvido pela Universidade Técnica da Dinamarca (DTU).

## 2 METODOLOGIA

No simulador DWSIM, foi realizada uma análise de sensibilidade para investigar o impacto das variáveis sobre a conversão de dióxido de carbono e a produção de metanol no equilíbrio. Para isso, utilizou-se um reator de Gibbs, uma ferramenta disponível no simulador que estima as condições de equilíbrio. O reator de Gibbs estima as condições de equilíbrio com base na minimização da energia livre de Gibbs entre os compostos de uma lista pré-determinada. O interessante é que ele não requer a especificação de nenhuma reação química. Na análise, o reator termodinâmico foi considerado isotérmico e isobárico, simplificando a visualização do efeito da temperatura e da pressão sobre o sistema em equilíbrio. A Figura 1 ilustra o fluxograma do processo reacional de formação do metanol empregado no simulador DWSIM. Para os modelos termodinâmicos, utilizou-se na equação de

estado de Peng-Robinson em todo o fluxograma. A Figura 1 ilustra o fluxograma do processo reacional de formação do metanol empregado no simulador.

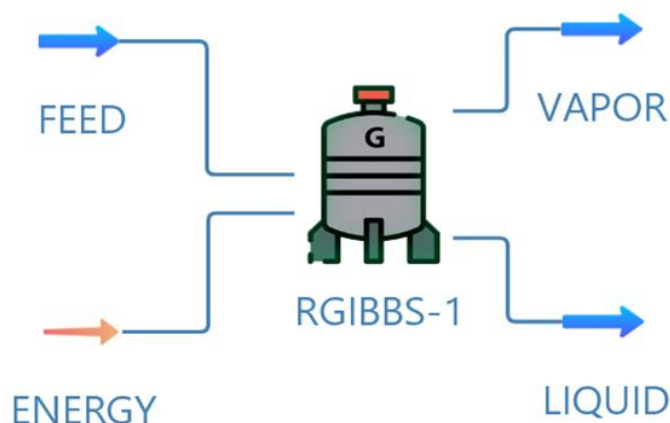
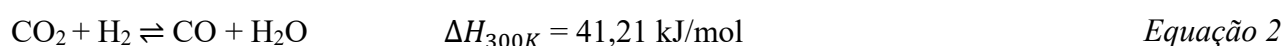
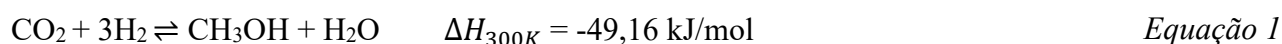


Figura 1. Reator de Gibbs para avaliação dos parâmetros termodinâmicos da síntese do metanol no simulador DWSIM.

Para descrever o processo matematicamente, foram utilizadas as reações do modelo da literatura (Froment et al., 2011) que envolvem o dióxido de carbono, a síntese de metanol e a reação de deslocamento gás-água (RWGS), Equações 1 e 2, respectivamente:



O sistema reacional composto por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) envolve reações reversíveis. Essas reações atingem uma conversão máxima de equilíbrio para cada combinação de pressão e temperatura. Neste estudo, foram utilizadas as condições operacionais de temperatura de 200 e 300 °C e de pressão variando de 50 a 100 bar, propostas por Nieminen et al. (2019).

A partir da revisão de literatura, foram coletados os dados da mistura do sistema metanol (1) e água (2) a 35, 45, 50 e 65 °C (McGlashan & Williamson, 1976; Yao et al., 1999). Utilizando o programa SPECS, o banco de dados experimentais de ELV foi utilizado na reparametrização dos parâmetros de interação binária “ $a_{ij}$ ” do modelo UNIQUAC (Universal QuasiChemical) em que é aplicável a uma ampla variedade de misturas líquidas e utiliza apenas dois parâmetros ajustáveis por binário, além de parâmetros de área e volume das espécies puras (Anderson & Prausnitz, 1978). As constantes de Antoine aplicadas para a água e o metanol atendem a requerida faixa de temperatura de aplicação no processo. Para o metanol foram aplicadas as constantes de Antoine reportadas no NIST (Linstrom & Mallard, 2001) a partir dos dados de Ambrose et al. (1975). Para a água foram utilizadas as constantes de Antoine reportadas por Moura-Neto et al. (2020).

Com os parâmetros termodinâmicos obtidos, foi possível simular o comportamento de equilíbrio do sistema metanol-água ao longo de diferentes temperaturas. A capacidade preditiva do modelo foi validada por meio de um teste com dados experimentais provenientes da literatura a 100 °C

(Raj Nayak & Prakash Akhouri, 2022). O SPECS também permitiu determinar a consistência termodinâmica dos dados do equilíbrio líquido-vapor (ELV) com base no teste dos desvios. A correlação dos dados experimentais foi realizada minimizando a função objetivo (F.O.), isto é, a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de pressão total de bolha determinados pelo modelo e os obtidos experimentalmente (Equação 3).

$$F.O. = \min. = \sum_{i=1}^N \left( \frac{P_i^{exp} - P_i^{calc}}{P_i^{exp}} \right)^2 \quad \text{Equação 3}$$

O teste dos desvios foi avaliado em função da qualidade da correlação (vide Tabela 1), devido ao fato de que o modelo UNIQUAC satisfaz a equação de Gibbs–Duhem.

**Tabela 1.** Critério de qualidade dos dados de ELV baseado no teste de consistência dos desvios\* e da área (Smith et al., 1983).

Classe	$\Delta T$ ou $\Delta P^{**}(\%)$	A/B	Definição
<b>A</b>	< 0,25	0,95 – 1,00	Dados precisos, adequados para qualquer uso
<b>B</b>	0,25 – 0,50	0,90 – 0,95	Bons dados, aplicáveis para projeto e correlação
<b>C</b>	0,50 – 1,00	0,80 – 0,90	Aplicáveis para trabalhos onde alta precisão não é requerida
<b>D</b>	1,00 – 2,00	0,70 – 0,80	Podem ser aplicados, mas com bastante precaução
<b>E</b>	> 2,00	< 0,70	Inaceitáveis, sugere-se estimar o ELV por outro caminho

\* O desvio absoluto médio em y deve ser menor que 0.01 para dados consistentes ( $\Delta y_1 < 0.01$ ).

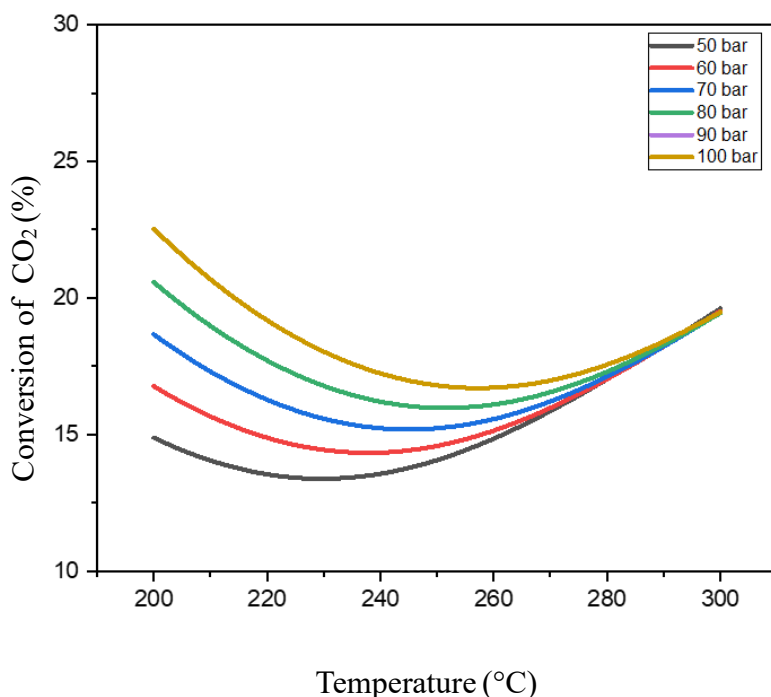
\*\* Desvio relativo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar o efeito da temperatura, foi mantida a pressão constante cobrindo a faixa estabelecida. A Figura 2 mostra como a variação da temperatura afeta a conversão de equilíbrio do CO<sub>2</sub>.



Figura 2. Dependência da temperatura sobre a conversão do CO<sub>2</sub> no equilíbrio entre 50 e 100 bar.

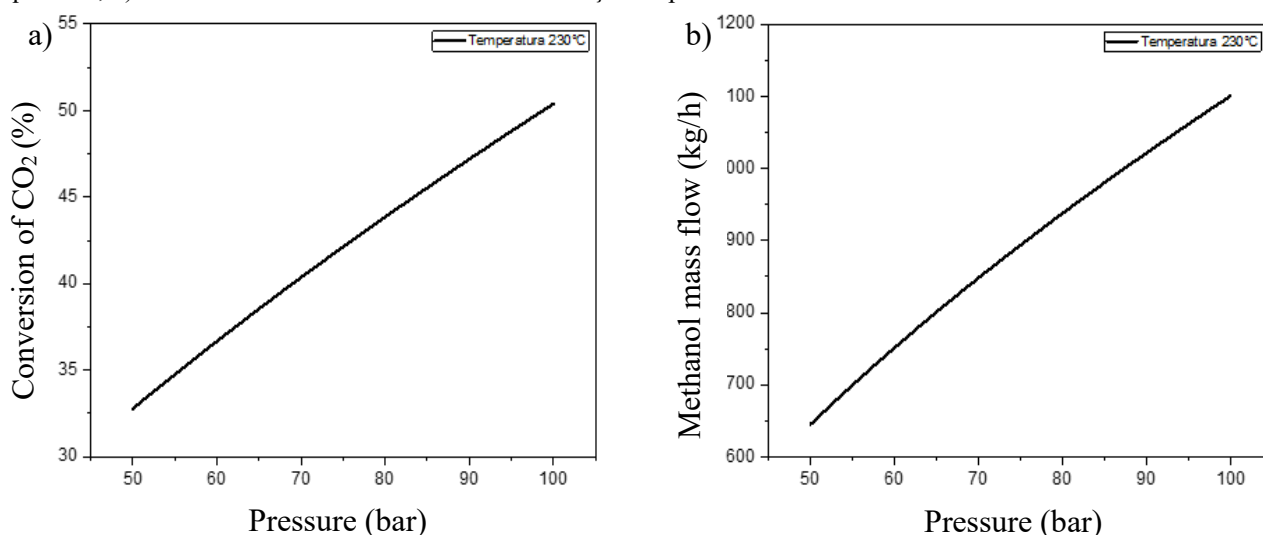


A conversão do CO<sub>2</sub> em metanol no equilíbrio nas condições operacionais de interesse apresenta um duplice comportamento em função da temperatura, como pode ser observado na Figura 2. Inicialmente, com o aumento da temperatura, verifica-se uma redução na conversão de CO<sub>2</sub>, atingindo um valor mínimo em torno de 230 °C. A partir desse ponto, a conversão volta a crescer com o aumento da temperatura. Tal comportamento é diretamente relacionado à sobreposição de duas rotas reacionais concorrentes: a síntese de metanol (Equação 1), de natureza exotérmica, e a reação reversa de deslocamento do gás de água – RWGS (Equação 2), que é endotérmica. Enquanto a primeira é favorecida termodinamicamente em baixas temperaturas e pressões elevadas, a segunda apresenta maior rendimento em condições térmicas mais intensas. Esse comportamento foi detalhado por (Ren et al., 2022), que destacam a importância de otimizar as condições reacionais para maximizar a produção de metanol e minimizar a formação de CO.

Estudos recentes corroboram esse comportamento. Yusuf & Almomani (2023) demonstrou que, ao alimentar um reator com uma mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a 210 °C e 75 bar, foi alcançada uma conversão de CO<sub>2</sub> de 99% e um rendimento de metanol de 98%. No entanto, à medida que a temperatura aumenta além desse ponto, a reação RWGS se torna mais pronunciada, reduzindo a seletividade para metanol. Roy et al. (2025) destacou que, em temperaturas acima de 260 °C, a formação de metanol ocorre predominantemente por hidrogenação do CO gerado pela RWGS, ao invés da hidrogenação direta do CO<sub>2</sub>. Vale destacar que nas simulações realizadas neste trabalho o reator de equilíbrio de Gibbs não considera os efeitos catalíticos e de transferência de massa, todavia descreveu a dependência com a temperatura de forma coerente.

A influência da pressão na conversão de equilíbrio do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e na produção de metanol foi avaliada mantendo-se a temperatura constante em  $230^\circ\text{C}$ , condição sob a qual se evidencia uma mudança significativa no desempenho do sistema reacional. Conforme ilustrado na Figura 3a, observa-se uma tendência ascendente quase linear na conversão de  $\text{CO}_2$  com o aumento da pressão no intervalo de 50 a 100 bar. Esse comportamento pode ser racionalizado com base na termodinâmica da reação de hidrogenação do  $\text{CO}_2$  a metanol (Equação 1), a qual é caracterizada por uma diminuição do número total de mols gasosos, sendo, portanto, favorecida por pressões elevadas segundo o princípio de Le Chatelier. Tal tendência foi confirmada por (Ren et al., 2022), que demonstraram experimentalmente que o aumento da pressão intensifica a conversão do  $\text{CO}_2$ , sobretudo em reatores operando com catalisadores à base de cobre, cujos sítios ativos apresentam elevada sensibilidade às condições de pressão do sistema.

Figura 3. Conversão do  $\text{CO}_2$  e seletividade de metanol a  $230^\circ\text{C}$ : a) influência da pressão sobre a conversão do  $\text{CO}_2$  no equilíbrio; b) vazão mássica de metanol na saída em função da pressão.



De maneira análoga, os dados representados na Figura 3b evidenciam que a elevação da pressão também promove um acréscimo significativo na vazão mássica de metanol à saída do sistema, refletindo não apenas o incremento na conversão, mas também a maior seletividade do processo para o metanol. A densidade da mistura reacional constitui um parâmetro relevante na otimização da hidrogenação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para a produção de metanol, sobretudo por influenciar diretamente as etapas iniciais de adsorção e ativação do  $\text{CO}_2$  nos sítios catalíticos.

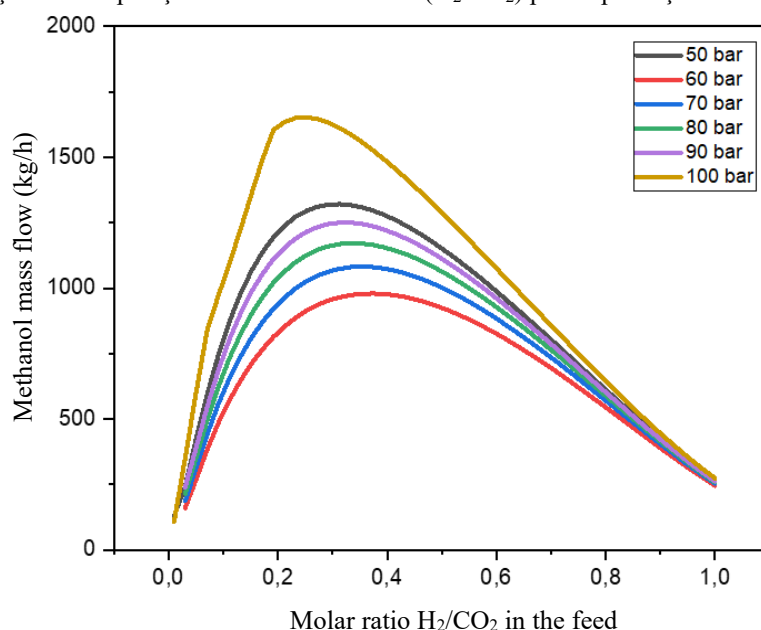
Diversos avanços têm sido relatados quanto à síntese de metanol em condições brandas, especialmente em temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$ , utilizando catalisadores homogêneos (W. Du et al., 2025; Elaouzy & Zaabout, 2025; L. Zhang et al., 2023). No entanto, para aplicações em escala industrial, os catalisadores heterogêneos se mostram mais vantajosos devido à sua maior estabilidade térmica e estrutural, à facilidade de separação do produto e à menor complexidade de preparação (Xiao



et al., 2025; Zhong et al., 2020). Nesse contexto, o estudo da densidade da mistura gasosa surge como uma estratégia para intensificar as colisões entre as moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , promovendo uma adsorção mais eficiente do  $\text{CO}_2$  sobre a superfície ativa do catalisador. Esse aumento na frequência de colisões contribui para uma maior cobertura superficial e facilita a subsequente ativação do  $\text{CO}_2$ .

A Figura 4 exibe os resultados da análise de sensibilidade aplicada à variação da composição de entrada do reator, com ênfase na concentração de hidrogênio, em condições operacionais de  $230^\circ\text{C}$  e faixa de pressão compreendida entre 50 e 100 bar. Essa abordagem permite avaliar o impacto da modificação da razão molar dos reagentes sobre o desempenho do sistema na síntese de metanol, fornecendo subsídios para a otimização das condições reacionais.

Figura 4. Variação da composição de entrada no reator ( $\text{H}_2/\text{CO}_2$ ) para a produção de metanol a  $230^\circ\text{C}$ .



Observa-se que, para as faixas de pressão analisadas (50 a 100 bar), há um comportamento parabólico com um ponto máximo de produção de metanol em uma região intermediária de razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , seguido por uma queda acentuada com o aumento contínuo da fração de hidrogênio. (Gaikwad et al., 2020), evidenciaram a sensibilidade da razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  às condições operacionais, como temperatura e pressão, a partir da análise de áreas de bandas associadas a posições de vazio eletrônico. Do ponto de vista termodinâmico, o princípio de Le Chatelier prediz que um excesso de hidrogênio desloca o equilíbrio da reação principal (Equação 2) no sentido da formação de metanol. No entanto, quando a disponibilidade de hidrogênio se torna excessiva, a reação reversa de deslocamento do gás de água (Equação 3) também é favorecida, competindo com a formação de metanol.

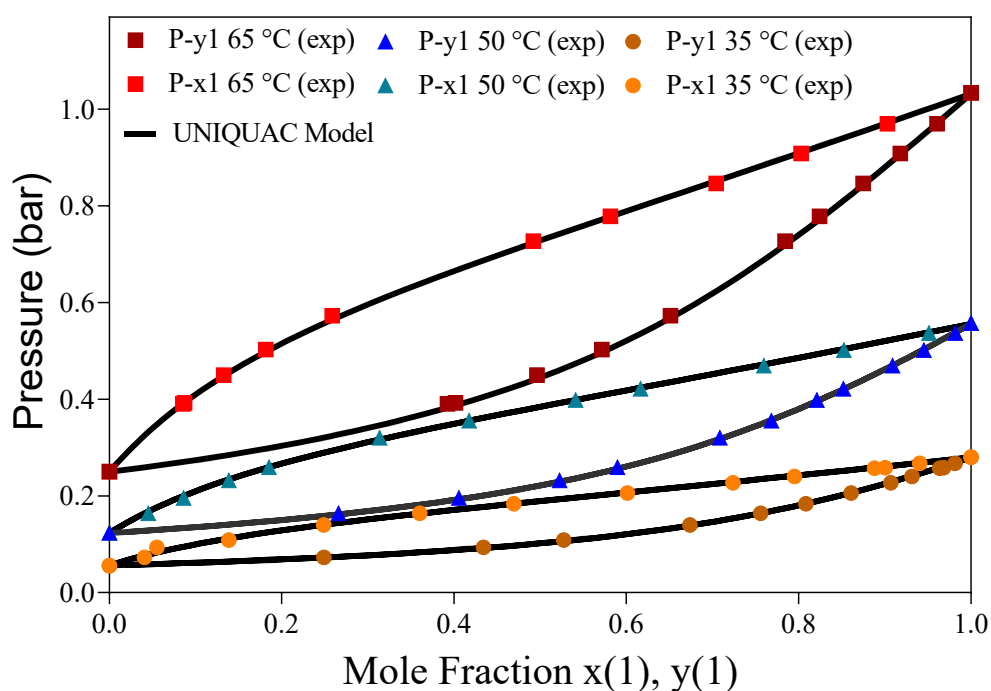
Essa competição leva à existência de um ponto ótimo de alimentação, no qual a conversão de  $\text{CO}_2$  em metanol é maximizada, enquanto a formação de subprodutos indesejados, como  $\text{CO}$ , é minimizada. A elevação da pressão, por sua vez, contribui para um aumento geral da vazão mássica de

metanol, o que está de acordo com a natureza das reações que envolvem redução do número de moles gasosos no produto, favorecidas por pressões mais altas (Yusuf & Almomani, 2023), ou seja, o princípio de Le Chatelier.

Sequencialmente à análise dos efeitos da razão molar  $H_2/CO_2$  sobre a eficiência da hidrogenação de  $CO_2$ , cujos resultados indicaram a existência de um ponto ótimo de conversão associado ao equilíbrio entre as rotas competitivas de formação de metanol e RWGS, procedeu-se à modelagem termodinâmica do sistema reacional com o intuito de elucidar os aspectos moleculares subjacentes ao comportamento observado. Para tanto, utilizou-se o programa SPECS, adotando-se o modelo UNIQUAC, modelo amplamente utilizado na termodinâmica de soluções para prever o comportamento de misturas líquidas não ideais. O modelo UNIQUAC aprimora a previsão do comportamento termodinâmico de misturas líquidas não ideais ao incorporar uma formulação que contabiliza os efeitos residuais de interações moleculares e combinatoriais, ou entrópicos, de maneira flexível para ampla faixa de misturas, contendo espécies diversas em termos de polaridade. Como resultado, o modelo possibilita a descrição simultânea de propriedades termodinâmicas fundamentais, tais como equilíbrio líquido-vapor (VLE), equilíbrio líquido-líquido (LLE), entalpia de excesso ( $h^E$ ) e coeficientes de atividade em diluição infinita ( $\gamma^\infty$ ) (Weidlich & Gmehling, 1987). Neste trabalho, com ajuda dos dados precisos de misturas do sistema metanol (1) + água (2) em condições operacionais mais brandas foi viabilizada a predição do comportamento a altas pressões com as constantes de Antoine para amplas faixas de pressão.

A Figura 5 apresenta o diagrama de equilíbrio líquido-vapor (ELV) para o sistema binário metanol-água, no qual são representadas as curvas de pressão de bolha e de orvalho em função das frações molares dos componentes nas fases líquida (x) e vapor (y), respectivamente. Para fins de calibração do modelo termodinâmico, foram utilizadas isotermas extraídas da literatura nas temperaturas de 35, 50 e 65 °C, que serviram como base para a construção do banco de dados aplicado à parametrização no software SPECS. A partir da aplicação do modelo, foram obtidos valores calculados de pressão e frações molares nas duas fases, com ajuda dos coeficientes de atividade correspondentes. Esses resultados foram, então, confrontados com os dados experimentais disponíveis, com o intuito de avaliar a fidelidade do ajuste e a capacidade do modelo em descrever com precisão o comportamento de equilíbrio do sistema no intervalo de condições termodinâmicas analisado.

Figura 5. Diagrama P-xy do sistema binário metanol (1) + água (2) obtidos por McGlashan & Williamson (1976) às temperaturas de 35 (●), 50 (▲) e 65 (■) °C usados para a parametrização do modelo UNIQUAC (—).



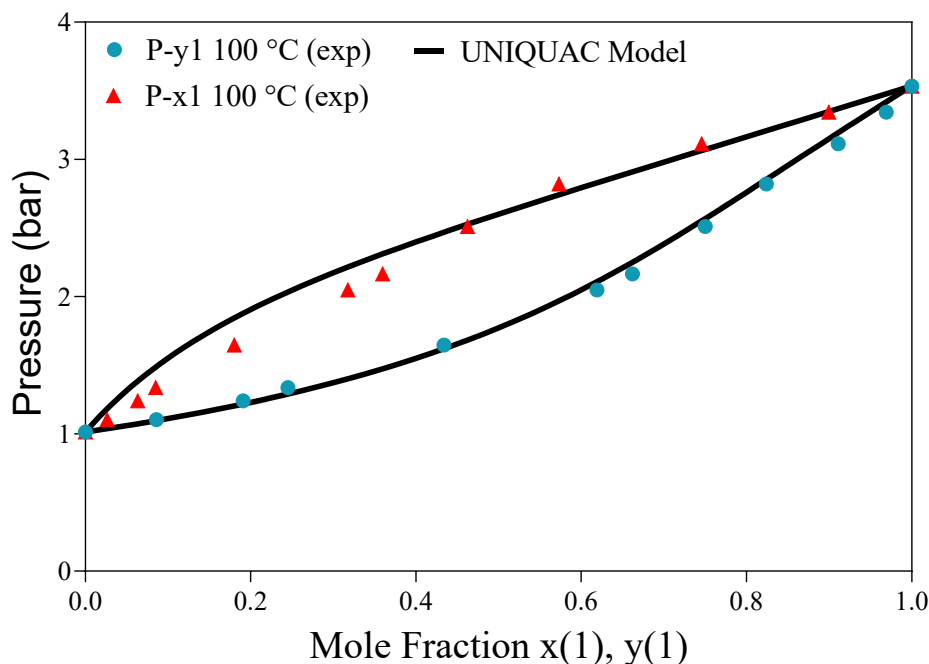
\*x1-E e y1-E referem-se aos dados experimentais.

O modelo termodinâmico UNIQUAC no ambiente computacional do software SPECS, foi aplicado para estimar os parâmetros de interação binária com base na minimização da pressão total do sistema, vide Equação 3. Os coeficientes de interação  $a_{ij}$  estimados foram -188,692 K para o par água (1) – metanol (2) e 301,444 K para metanol (1) – água (2). Conforme discutido por Abrams & Prausnitz (1975), esses parâmetros representam a assimetria nas interações moleculares entre os componentes e podem ser aplicados na predição do equilíbrio líquido-vapor em condições operacionais mais severas.

Com base nos parâmetros ajustados no ambiente do software SPECS, foram conduzidas simulações do equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário metanol-água, visando avaliar a acurácia do modelo parametrizado. Inicialmente, a isoterma a 100 °C foi selecionada como referência para validação, uma vez que há dados experimentais disponíveis na literatura para essa condição. A partir disso, foram determinadas as frações molares de metanol nas fases líquida e vapor, bem como as respectivas pressões de equilíbrio, permitindo a construção do diagrama P-xy correspondente, ilustrado na Figura 6. Observa-se o comportamento típico de um sistema com não idealidade moderada, evidenciado pelo desvio entre as curvas de equilíbrio. Tal distanciamento reflete a presença de interações diferenciais entre os componentes na mistura, que são adequadamente captadas pelo modelo UNIQUAC, conforme discutido anteriormente. A curva superior (—) representa a pressão de bolha, indicando o ponto em que a fase líquida inicia a vaporização para uma determinada composição, enquanto a curva inferior (—) representa a pressão de orvalho, correspondente à condição de início da condensação da fase vapor. A boa concordância entre os dados experimentais e os calculados reforça

a robustez do modelo aplicado e a sua capacidade de descrever, com elevado grau de acurácia, o equilíbrio de fases do sistema estudado, mesmo sob pressões elevadas. Os resultados obtidos corroboram estudos anteriores que utilizaram modelos termodinâmicos em contextos de engenharia de processos voltados à produção de combustíveis alternativos. A literatura demonstra que essa abordagem proporciona resultados consistentes na predição de equilíbrios de fases em sistemas multicomponentes com comportamento não ideal (Ye et al., 2011).

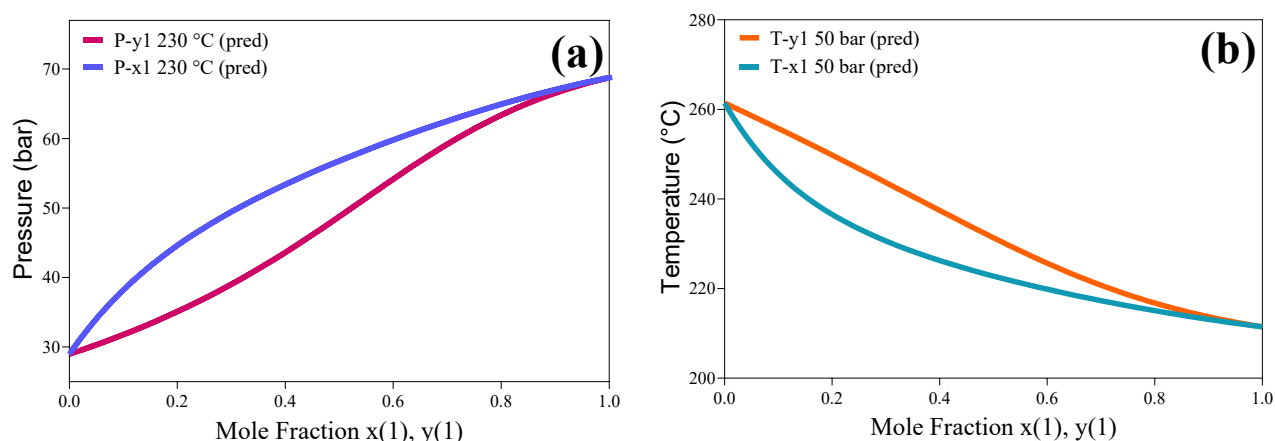
Figura 6. Diagrama isotérmico P-xy do sistema binário metanol (1) + água (2) obtidos por Raj Nayak & Prakash Akhouri (2022) à temperatura 100 °C, sendo y1 (▲) e x1 (●), usados para a validação do modelo UNIQUAC (—).



\*x1-E e y1-E referem-se aos dados experimentais. x1-C e y1-C, por sua vez, os calculados pelo UNIQUAC.

Após a etapa de parametrização, procedeu-se a predição do comportamento termodinâmico do sistema nas condições operacionais previamente identificadas como críticas. A temperatura de 230 °C foi selecionada com base em análise de sensibilidade realizada no simulador DWSIM, a qual indicou este ponto como a condição de mínima conversão em metanol obtida, estabelecida para viabilizar a separação do produto. A simulação nesta temperatura permitiu a geração do diagrama isotérmico P–x–y, apresentado na Figura 7a, evidenciando uma faixa de equilíbrio líquido-vapor compreendida entre 30 e 70 bar, sem a presença de ponto azeotrópico. Simultaneamente, foi realizada a simulação do comportamento isobárico a 50 bar (Figura 7b), valor identificado também pela análise de sensibilidade como a menor pressão de saída do reator de Gibbs. Os resultados reforçam a relevância de estudar cenários de processos intensificados, uma vez que condições de alta temperatura e pressão impactam diretamente na termodinâmica do equilíbrio e nas estratégias subsequentes de purificação e custos do processo e produto.

Figura 7. Diagramas de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário calculados pelo modelo UNIQUAC (—): (a) diagrama isotérmico P-xy obtido a 230 °C, representando a variação da pressão em função da composição molar nas fases líquida e vapor; (b) diagrama isobárico T-xy a 50 bar.



\*  $x1$ -C e  $y1$ -C calculados através da predição dos dados parametrizados pelo UNIQUAC.

A partir das simulações nas condições de 230 °C e 50 bar, observou-se uma fração molar de metanol próxima a 0,7 na corrente de saída do reator. Essa elevada concentração, combinada à alta pressão, abre oportunidades para integração energética no sistema. Considerando a possibilidade de aproveitamento do gradiente de pressão, seria possível uma etapa de despressurização controlada, capaz de recuperar energia sob a forma de trabalho mecânico, como para acionamento de turbinas. Outra possibilidade estratégica consiste na integração de uma etapa subsequente de separação, como uma coluna de destilação operando a pressões reduzidas, pelo aumento da diferença de volatilidade relativa entre os componentes sob tais condições. Conforme apresentado por Seader et al. (2011), a redução da pressão de operação em sistemas com alto grau de associação molecular, como a mistura metanol-água, pode levar à maior eficiência na separação e purificação, em especial quando precedida por uma despressurização controlada que contribui para a recuperação parcial da energia de expansão do fluido.

A avaliação da consistência termodinâmica foi conduzida com base na análise da qualidade da correlação entre os dados modelados e os valores de referência. Nesse contexto, o desvio percentual médio da pressão ( $\Delta P$ ) de acordo com cada faixa de temperatura de 35, 45, 50 e 65 °C apresentaram valores médios de 1,79, 0,16, 0,52 e 0,37 %, respectivamente. Esse evidenciando a elevada acurácia tanto dos dados experimentais reportados na literatura quanto da parametrização do modelo termodinâmico empregado. Adicionalmente, o desvio absoluto médio na fração molar da fase vapor ( $\Delta y$ ) permaneceu inferior a 0,01, reforçando a confiabilidade do ajuste e a validade do modelo para representar o equilíbrio líquido-vapor do sistema em estudo. Com base nos critérios propostos por (Smith et al., 1983) para classificação da qualidade de dados de ELV, conforme apresentado na Tabela 1, os resultados obtidos enquadram-se nas categorias entre A e D, correspondendo a dados que podem ser utilizados com consistência termodinâmica.

## 4 CONCLUSÃO

Rotas de síntese de produtos que visam reduzir o uso do dióxido de carbono tem o interesse despertado por muitas indústrias. Dessa forma, avaliar os parâmetros termodinâmicos é essencial para entender o comportamento de um sistema de interesse, como os produtos da hidrogenação do CO<sub>2</sub> (metanol e água) exprimindo a grande importância para elaboração de projetos de processos ou de implantação de plantas industriais.

A vantagem do modelo UNIQUAC é a extrema simplicidade, contando apenas com dois parâmetros de interação binária, frente a ampla faixa de aplicação no equilíbrio de fases. Os dados experimentais de ELV avaliados mostraram-se precisos e consistentes, com desvios relativos em torno de 1,79 a 0,16 % classificando o critério de qualidade entre A e D (vide Tabela 1). Dessa forma, os parâmetros de interação “*aij*” UNIQUAC calculados são de grande importância para a predição das propriedades termodinâmicas e de equilíbrio de fases possibilitando uma otimização de processos por meios de simulações que podem ser realizadas para uma ampla faixa de temperatura e pressão de interesse.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (PPGEQ-UFRN), o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, ou seja, PRH-ANP 26.1 e PRH-ANP 44.1.





## REFERÊNCIAS

- Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116–128. <https://doi.org/10.1002/aic.690210115>
- Ali, S., Sørensen, K., & Nielsen, M. P. (2020). Modeling a novel combined solid oxide electrolysis cell (SOEC) - Biomass gasification renewable methanol production system. *Renewable Energy*, 154, 1025–1034. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.12.108>
- Ambrose, D., Sprake, C. H. S., & Townsend, R. (1975). Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXVII. Vapour pressures of methanol, ethanol, pentan-1-ol, and octan-1-ol from the normal boiling temperature to the critical temperature. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 7(2), 185–190. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(75\)90267-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(75)90267-0)
- Anderson, T. F., & Prausnitz, J. M. (1978). Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 17(4), 552–561. <https://doi.org/10.1021/i260068a028>
- Behr, A. (2014). Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future. Asinger's Vision Today. Edited by Martin Bertau, Heribert Offermanns, Ludolf Plass, Friedrich Schmidt and Hans-Jürgen Wernicke. *Angewandte Chemie International Edition*, 53(47), 12674–12674. <https://doi.org/10.1002/anie.201409583>
- Bilgili, L. (2023). A systematic review on the acceptance of alternative marine fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 182, 113367. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113367>
- Dalena, F., Senatore, A., Marino, A., Gordano, A., Basile, M., & Basile, A. (2018). Methanol Production and Applications: An Overview. In *Methanol* (pp. 3–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63903-5.00001-7>
- Deka, T. J., Osman, A. I., Baruah, D. C., & Rooney, D. W. (2022). Methanol fuel production, utilization, and techno-economy: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(6), 3525–3554. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01485-y>
- Du, W., Zhang, W., Zhu, C., Guo, W., He, M., Zhao, H., & Chen, R. (2025). Platinum group metals-based intermetallic compounds: Syntheses and application in electrocatalysis. *Coordination Chemistry Reviews*, 530, 216473. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216473>
- Du, X., Jiang, Z., Su, D. S., & Wang, J. (2016). Research Progress on the Indirect Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol. *ChemSusChem*, 9(4), 322–332. <https://doi.org/10.1002/cssc.201501013>
- Elaouzy, Y., & Zaabout, A. (2025). Carbon capture, utilization and storage in buildings: Analysis of performance, social acceptance, policy measures, and the role of artificial intelligence. *Building and Environment*, 275, 112817. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2025.112817>
- EPE. (2019). Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol. [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)
- Froment, G. F., De Wilde, J., & Bischoff, K. B. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design* (Wiley, Ed.; 3rd Edition). Wiley.



Gaikwad, R., Reymond, H., Phongprueksathat, N., Rudolf von Rohr, P., & Urakawa, A. (2020). From CO or CO<sub>2</sub>? space-resolved insights into high-pressure CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Science & Technology*, 10(9), 2763–2768. <https://doi.org/10.1039/D0CY00050G>

Jiang, W., Newell, W., Liu, J., Coppens, L., Borah Slater, K., Peng, H., Bell, D., Liu, L., Haritos, V., & Ledesma-Amaro, R. (2025). Insights into the methanol utilization capacity of *Y. lipolytica* and improvements through metabolic engineering. *Metabolic Engineering*, 91, 30–43. <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2025.03.014>

Keller, M., & Sharma, A. (2022). Reverse Boudouard reforming produces CO directly suitable for the production of methanol from CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 431, 134127. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.134127>

Korberg, A. D., Brynolf, S., Grahn, M., & Skov, I. R. (2021). Techno-economic assessment of advanced fuels and propulsion systems in future fossil-free ships. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 142, 110861. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110861>

Linstrom, P. J., & Mallard, W. G. (2001). The NIST Chemistry WebBook: A Chemical Data Resource on the Internet. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 46(5), 1059–1063. <https://doi.org/10.1021/jc000236i>

McGlashan, M. L., & Williamson, A. G. (1976). Isothermal liquid-vapor equilibria for system methanol-water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 21(2), 196–199. <https://doi.org/10.1021/jc00069a019>

Moura-Neto, M. H., Monteiro, M. F., Mota, A. L. N., Silva, D. J., do Nascimento, J. F., Pereira, L. S., & Chiavone-Filho, O. (2020). Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium Measurements and Modeling of Water + Monoethylene Glycol + NaCl Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 65(10), 4827–4836. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00351>

Nieminen, H., Laari, A., & Koironen, T. (2019). CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol by a Liquid-Phase Process with Alcoholic Solvents: A Techno-Economic Analysis. *Processes*, 7(7), 405. <https://doi.org/10.3390/pr7070405>

Ott, J., Gronemann, V., Pontzen, F., Fiedler, E., Grossmann, G., Kersebohm, D. B., Weiss, G., & Witte, C. (2012). Methanol. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. [https://doi.org/10.1002/14356007.a16\\_465.pub3](https://doi.org/10.1002/14356007.a16_465.pub3)

Raj Nayak, P., & Prakash Akhoury, B. (2022). Vapor-liquid equilibrium in methanol + water system and modeling from 298.15 to 373.15 K. *Materials Today: Proceedings*, 59, 506–509. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.556>

Ren, M., Zhang, Y., Wang, X., & Qiu, H. (2022). Catalytic Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to Methanol: A Review. *Catalysts*, 12(4), 403. <https://doi.org/10.3390/catal12040403>

Roy, S., Manohar, E. M., Bandyopadhyay, S., Chandra Singh, M., Cha, Y., Giri, S., Lande, S., Na, K., Lee, J., & Das, S. (2025). Advanced catalytic strategies for CO<sub>2</sub> to methanol conversion: noble metal-based heterogeneous and electrochemical approaches. *RSC Sustainability*, 3(3), 1303–1332. <https://doi.org/10.1039/D4SU00749B>



- Schrader, J., Schilling, M., Holtmann, D., Sell, D., Filho, M. V., Marx, A., & Vorholt, J. A. (2009). Methanol-based industrial biotechnology: current status and future perspectives of methylotrophic bacteria. *Trends in Biotechnology*, 27(2), 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2008.10.009>
- Seader, J. D., Henley, E. J., & Roper, D. K. (2011). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations* (3rd ed.). Wiley.
- Smith, B. D., Muthu, O., & Dewan, A. (1983). Evaluation of Binary P T x y Vapor–Liquid Equilibrium Data for C6 Hydrocarbons. Benzene+Hexane. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(2), 381–387. <https://doi.org/10.1063/1.555686>
- Svanberg, M., Ellis, J., Lundgren, J., & Landälv, I. (2018). Renewable methanol as a fuel for the shipping industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 1217–1228. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.06.058>
- Verhelst, S., Turner, J. W., Sileghem, L., & Vancoillie, J. (2019). Methanol as a fuel for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, 70, 43–88. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.10.001>
- Weidlich, U., & Gmehling, J. (1987). A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and  $\gamma_{\infty}$ . *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26(7), 1372–1381. <https://doi.org/10.1021/ie00067a018>
- Xiao, Z., Zhang, H., Tan, X., Ye, F., Zhang, Y., Gu, J., Li, J., Sun, K., Zhang, S., Zou, J., & Wang, D. (2025). Comprehensive Insight into External Field-Driven CO<sub>2</sub> Reduction to CO: Recent Progress and Future Prospects. *Advanced Energy Materials*. <https://doi.org/10.1002/aenm.202500988>
- Yao, J., Li, H., & Han, S. (1999). Vapor–liquid equilibrium data for methanol–water–NaCl at 45°C. *Fluid Phase Equilibria*, 162(1–2), 253–260. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(99\)00204-6](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(99)00204-6)
- Ye, K., Freund, H., & Sundmacher, K. (2011). Modelling (vapour + liquid) and (vapour + liquid + liquid) equilibria of {water (H<sub>2</sub>O) + methanol (MeOH) + dimethyl ether (DME) + carbon dioxide (CO<sub>2</sub>)} quaternary system using the Peng–Robinson EoS with Wong–Sandler mixing rule. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(12), 2002–2014. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.07.016>
- Yusuf, N., & Almomani, F. (2023). Highly effective hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: A process economy & environmental aspects. *Fuel*, 332, 126027. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126027>
- Zhang, L., Zhong, Y., Wang, J., Zeng, Z., Deng, S., Zou, J.-J., & Deng, Q. (2023). Intermetallic Palladium–Zinc Nanoparticles for the Ultrasensitive Hydrogenative Rearrangement of Furan Compounds. *ACS Catalysis*, 13(20), 13205–13214. <https://doi.org/10.1021/acscatal.3c03189>
- Zhang, W., Zhang, T., Wu, S., Wu, M., Xin, F., Dong, W., Ma, J., Zhang, M., & Jiang, M. (2017). Guidance for engineering of synthetic methylotrophy based on methanol metabolism in methylotrophy. *RSC Advances*, 7(7), 4083–4091. <https://doi.org/10.1039/C6RA27038G>
- Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., & Zhang, T. (2020). State of the art and perspectives in heterogeneous catalysis of CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Chemical Society Reviews*, 49(5), 1385–1413. <https://doi.org/10.1039/C9CS00614A>