

# Utilização de CO<sub>2</sub> na Produção de Petroquímicos

Pedro Rua Rodriguez Rochedo  
Julie Frota Barcellos  
Rodrigo Tibana Nakasato

Projeto de Final de Curso

Orientador  
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Abril de 2009

# UTILIZAÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS

*Pedro Rua Rodriguez Rochedo*

*Julie Frota Barcellos*

*Rodrigo Tibana Nakasato*

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

Aprovado por:

---

Flávia Chaves Alves, D.Sc.

---

Ladimir José de Carvalho, D.Sc.

---

Marcos Antonio Alves, Eng.

Orientado por:

---

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2009

Rochedo, Pedro Rua Rodriguez. Barcellos, Julie Frota. Nakasato, Rodrigo Tibana.

Utilização de CO<sub>2</sub> na produção de petroquímicos / Pedro Rua Rodriguez Rochedo, Julie Frota Barcellos, Rodrigo Tibana Nakasato. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

vi, 50 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Dióxido de Carbono. 2. Desenvolvimento de Processos. 3. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 4. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Utilização de CO<sub>2</sub> na produção de petroquímicos.

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Luiz Fernando Pellegrini, orientador deste trabalho, por todo seu apoio, cooperação, paciência e incentivo durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho. Agradecemos seu voto de confiança ao assumir este projeto, assim como pelas oportunidades que tivemos e por todas as portas que foram abertas.

Aos professores da Escola de Química, que nos deram a base técnica necessária para a elaboração deste projeto.

Ao Marcos Alves, por todo apoio e gentileza durante todo este período, mas principalmente pela imensa contribuição na fundamentação dos conceitos de engenharia de processo, assim como na abordagem prática de processos industriais, que só alguém com muita experiência poderia dar.

Aos professores Ladimir e Flávia, por terem aceitado participar da banca e por toda contribuição.

Ao Pedro Falcão, pelo apoio através de discussões, esclarecimentos e auxílio em relação aos modelos termodinâmicos e as boas práticas de engenharia.

Aos nossos pais, pela formação, pelas orientações e por terem tornado possíveis nossas reuniões de grupo para a elaboração do trabalho.

Por ultimo, aos nossos colegas, pelas constantes discussões, trocas de opiniões, idéias, pela descontração eventual e pelos intervalos de Coca-Cola. Principalmente para o Maurílio, o Caue, Juliana Braga, Juliana Prata, Juliana Cruz (todas as “Ju”s), Cynthia e Larissa, pela ajuda e imensa paciência.

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

## **UTILIZAÇÃO DE CO<sub>2</sub> NA PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS**

Pedro Rua Rodriguez Rochedo

Julie Frota Barcellos

Rodrigo Tibana Nakasato

Abril, 2009

Orientador: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Nos últimos 20 anos, o número de pesquisas envolvendo o uso do dióxido de carbono como matéria-prima tem aumentado significativamente, pois permitiria reduzir as emissões de um dos principais gases do efeito estufa. Este trabalho tem como objetivo analisar as principais reações encontradas na literatura que teriam possibilidade de se tornarem processos industriais.

No total, foram analisadas as treze reações que seriam atualmente as que possuem maior potencial para se tornarem processos industriais. A metodologia inicial adotada foi verificar o rendimento e as conversões de cada uma das reações, assim como suas condições de operação. Somente quatro reações passaram por esta etapa preliminar e foram levadas adiante para o desenvolvimento dos processos. Além das reações que envolvem somente o consumo de CO<sub>2</sub>, adicionamos duas novas fontes renováveis de hidrogênio, totalizando quinze reações estudadas.

Desta forma, foram feitas a síntese de seis processos diferentes. O desenvolvimento e otimização destas novas rotas foram feitas no simulador HYSYS. Nesta etapa, mais um processo foi descartado por falta de informação na literatura. Os cinco processos desenvolvidos foram devidamente dimensionados e foi feita uma análise de custo de implantação, assim como uma análise de investimento. Em resumo, somente três das quinze rotas estudadas teriam viabilidade econômica.

# ÍNDICE

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2. Rotas Tecnológicas</b>	<b>3</b>
2.1. Propostas Iniciais	3
2.2. Metanol: Hidrogenação	4
2.3. Etanol: Hidrogenação	5
2.4. Di-Metil-Éter	6
2.5. Ácido Acético	6
2.6. Metilaminas	8
2.7. Metanol: Redução Fotocatalítica	8
2.8. Metano: Redução Fotocatalítica	8
2.9. Estireno	9
2.10. Propeno	10
2.11. Outros Processos	10
<b>3. Análise de Mercado</b>	<b>13</b>
3.1. Metanol	13
3.2. Etanol	14
3.3. Estireno	16
3.4. Metilaminas	17
3.5. Conclusões	19
<b>4. Análise dos processos</b>	<b>20</b>
4.1. Metodologia	20
4.1.1. Desenvolvimento dos processos	20
4.1.2. Dimensionamento dos equipamentos	24
4.1.3. Cálculo de Investimento	30
4.2. Metanol	31
4.2.1. Desenvolvimento do processo	31

4.2.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos	35
4.3. Etanol	38
4.3.1. Desenvolvimento do processo	38
4.3.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos	42
4.4. Estireno	47
4.4.1. Desenvolvimento do processo	47
4.4.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos	50
4.5. Reforma de Glicerol	53
4.5.1. Desenvolvimento do processo	53
4.5.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos	56
4.6. Reforma de Etanol	59
4.6.1. Desenvolvimento do processo	59
4.6.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos	60
4.7. Metilaminas	63
4.8. Investimento Total	67
<b>5. Análise de Investimentos</b>	<b>69</b>
<b>6. Conclusões</b>	<b>74</b>
<b>7. Referências Bibliográficas</b>	<b>77</b>

**Anexo A:** Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo de Síntese de Metanol

**Anexo B:** Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo de Síntese de Etanol

**Anexo C:** Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo de Síntese de Estireno

**Anexo D:** Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Reforma do Glicerol

**Anexo E:** Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Reforma do Etanol





## 1. Introdução

Em tempos de grande preocupação em relação ao aquecimento global, tudo o que se realiza com o intuito de reduzir a emissão de gases estufa para a atmosfera é bem aceito e, inclusive, incentivado pelos governos e pela opinião pública.

O aquecimento global é um aumento significativo da temperatura média da Terra em um período relativamente curto, em razão da atividade humana, caracterizado por uma elevação de 1 °C ou mais na temperatura do planeta ao longo de 100 ou 200 anos. O painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) avalia que ao longo do século passado a temperatura média do planeta tenha se elevado entre 0,4 °C e 0,8 °C, o que é algo considerável [1].

O aquecimento global é causado pelo aumento do efeito estufa que, por si só, não é um problema, pois auxilia na manutenção da temperatura na Terra, aquecendo o planeta suficientemente para que exista a vida. Quando os raios de sol chegam à atmosfera e à superfície da Terra, aproximadamente 70% da energia ficam no planeta, absorvida pelo solo, pelos oceanos, e outros. O restante é refletido para o espaço. A energia absorvida é irradiada na forma de calor, que é então refletida pelos gases estufa presentes na atmosfera e aquece o planeta. O que ocorre atualmente é que a quantidade de gases estufa está aumentando cada vez mais, fazendo com que mais calor seja refletido e haja um aumento na temperatura terrestre.

Os principais gases estufa são dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) e metano (CH<sub>4</sub>), sendo o aumento do CO<sub>2</sub> na atmosfera a principal consequência do efeito humano nesta questão. O *Worldwatch Institute* relata que as emissões de CO<sub>2</sub> em todo o mundo aumentaram de cerca de 1 bilhão de toneladas em 1900 para cerca de 7 bilhões de toneladas em 1995 [2].

Como os governos passaram a levar em consideração a relação dos assuntos energéticos com o meio ambiente, a Agência Internacional de Energia, estabelecido em 1974 como *Organization for Economic Cooperation and Development* (OECD), passou a publicar dados de emissão de gases estufa, como o “Relatório de Emissão de CO<sub>2</sub> Proveniente da Queima de Combustível”, de 2007, no qual são fornecidas estatísticas relativas às emissões de CO<sub>2</sub> no mundo provenientes da queima de combustíveis fósseis para a geração de energia, de 1971 até 2005, como podemos observar na tabela 1.1 [3].

Tabela 1.1 – Emissão de CO<sub>2</sub> em milhões de toneladas. (IEA)

Ano	1971	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2002	2003	2004	2005
CO <sub>2</sub> (M t)	95,7	144,2	189,4	179,5	202,3	250,5	313,2	320,0	311,1	326,4	332,4

Representantes de diversos países assinaram em 1997 o Protocolo de Quioto, visando a redução na emissão de gases do efeito estufa na atmosfera, promovendo o desenvolvimento sustentável das suas economias. Para tal, se comprometeram a aumentar a eficiência energética, promover práticas sustentáveis de reflorestamento, pesquisar e desenvolver o aumento do uso de formas renováveis de energia, de tecnologias de seqüestro de dióxido de carbono e de tecnologias ambientalmente seguras, redução e eliminação de incentivos fiscais para setores emissores de gases do efeito estufa, redução de emissões de metano, por meio da sua recuperação e utilização no tratamento de resíduos, bem como na produção, transporte e distribuição de energia, entre outras medidas. [4]

Foi dado o prazo até 2012 para a redução de pelo menos 5% de emissão abaixo dos níveis de 1990. O tratado permite a transferência de unidades de redução de emissões entre as partes envolvidas, o que gerou o mercado de créditos de carbono, onde os países podem comprar certificados de redução de emissões de gases de efeito estufa gerados a partir de projetos de reflorestamento, desenvolvimento de energias alternativas, eficiência energética, controle de emissões, entre outros. Cada crédito de carbono equivale a uma tonelada de dióxido de carbono equivalente [5].

Uma das opções para a indústria reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> é o reaproveitamento do gás na produção de compostos necessários como matéria-prima de processos. Aproximadamente 110 milhões de toneladas por ano de dióxido de carbono são utilizadas como matéria-prima na produção de uréia, metanol, ácido acético, carbonatos e especialidades químicas, como ácido salicílico e carbamatos. O CO<sub>2</sub> é utilizado ainda como solvente (dióxido de carbono supercrítico), em sistemas de refrigeração, bebidas carbonatadas, extintores de incêndio e como gás inerte em sistemas de purga [6].

Este projeto visa analisar a utilização do CO<sub>2</sub> como matéria-prima a partir das discussões iniciais de Xu et al. [6].

## **2. Definição de Rotas Tecnológicas**

### **2.1. Propostas Iniciais**

Durante as últimas décadas, aumentaram significativamente as pesquisas que buscam utilizar o dióxido de carbono como matéria-prima. Em seu trabalho, Xu et al. [6] identificou quinze reações que envolvem o consumo direto de CO<sub>2</sub>, transformando-o em um produto com maior valor agregado.

Os processos foram divididos em hidrogenação, síntese de ácido carboxílico, síntese de hidrocarbonetos, formação de grafite, síntese de aminas, redução fotocatalíticas e desidrogenações. A tabela 2.1 resume as reações que foram selecionadas das quinze iniciais para sofrerem análise e as quatro selecionadas após a revisão bibliográfica. Xu et al. [6] fez uma primeira estimativa dos processos que ele considerou mais interessantes. No entanto, sua abordagem foi muito simplificada, e não houve nenhum desenvolvimento dos processos envolvidos para que as reações ocorressem.

Por exemplo, o artigo tenta calcular o lucro envolvido em cada processo, ao considerar o gasto em matéria-prima e o lucro com a venda do produto. O grande erro da análise foi que o cálculo foi feito simplesmente pela estequiometria da reação, ignorando em primeiro lugar a conversão de cada reação. Além disso, ele ignorou as possíveis perdas no processo e os custos em utilidades. A avaliação é válida somente do ponto de vista estratégico, mas, na prática, este método é incorreto.

Logo, temos como objetivo neste trabalho verificar e analisar a possibilidade de transformar estas reações em processos industriais e avaliar sua rentabilidade. A seguir, cada uma das reações será discutida, baseada nos dados disponíveis na literatura.

Tabela 2.1 – Reações com consumo de dióxido de carbono

Hidrogenação	
$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	Metanol
$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3 \text{H}_2\text{O}$	Etanol
$3 \text{CO}_2 + 7 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$	Di-Metil-Éter
Síntese de Hidrocarbonetos	
$\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Metano
$2 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$	Etileno
Síntese de Ácidos Carboxílicos	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{HCOOH}$	Ácido Fórmico
$\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$	Ácido Acético
Síntese de Metilaminas	
$\text{CO}_2 + 3 \text{H}_2 + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Metilaminas
Reduções Fotocatalíticas	
$2 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{CH}_3\text{OH} + 3 \text{O}_2$	Metanol
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HCOOH} + 3 \text{O}_2$	Ácido Fórmico
$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{O}_2$	Metano
Desidrogenação	
$\Phi\text{-C}_2\text{H}_5 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \Phi\text{-C}_2\text{H}_3 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Estireno
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Propileno

## 2.2. Metanol: Hidrogenação

A produção de metanol pela hidrogenação do dióxido de carbono é provavelmente a reação mais pesquisada nos últimos 20 anos, dentre as selecionadas na tabela 2.1. A quantidade de material disponível para esta reação destoa das demais.

Apesar de existirem muitos artigos e patentes sobre este método de produção de metanol, a grande maioria ainda discute a possibilidade de se utilizar um gás de síntese rico ou simplesmente contendo  $\text{CO}_2$ , sobre o catalisador comercial composto de  $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Yang et al. [7] realizou o estudo da hidrogenação de uma mistura de  $\text{CO}+\text{CO}_2$  neste catalisador, mas com a utilização de 2-butanol como solvente. As condições de reação variavam em torno de 5 MPa e 443K. O catalisador apresentou boa estabilidade em 30h de reação, mas a maior parte da conversão de  $\text{CO}_2$  foi seletiva à reação de *Shift*, que promoveu a formação de mais monóxido de carbono.

Outros que estudaram esta reação com o mesmo catalisador foram Hagihara [8], Setinc [9] e Nevlov [10]. Entre esses autores, destaque para Setinc [9], que fornece uma boa

literatura sobre modelos cinéticos para geração de metanol a partir de gás de síntese contendo CO<sub>2</sub> em baixas temperaturas.

Como nosso intuito não é a utilização de gás de síntese, todos estes artigos foram descartados. Dentro da literatura, podemos encontrar somente alguns casos que realmente estudaram a reação desejada. Chiavasa et al. [11] estudou o uso de catalisador à base de gálio e paládio para esta reação. Nas condições de operação (4 MPa, 523 K e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 3) sua conversão máxima foi de 15,3%, baseada no CO<sub>2</sub>.

No entanto, o modelo escolhido para realizar o estudo foi o de Rahimpour [12]. Em seu artigo ele faz um estudo de reator em leito catalítico, a partir do mesmo catalisador comercial de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, ele utiliza uma reação de cinética heterogênea para sua simulação, baseada no modelo de Langmuir. Seus resultados sugerem uma conversão de dióxido de carbono em torno de 30%, com seletividade alta para formação de metanol. Por último, Rahimpour utiliza um modelo de estimativa de desativação do catalisador e sugere que a vida útil do leito catalítico seria de 4 anos.

Portanto, baseado nos dados existentes na literatura, a possibilidade da produção de metanol pela hidrogenação do dióxido de carbono se tornar um processo industrial será analisada.

### **2.3. Etanol: Hidrogenação**

Pesquisas sobre a produção de etanol pela hidrogenação do dióxido de carbono aparentemente ainda estão em fase inicial. Somente dois trabalhos do mesmo autor foram encontrados. Inui et al. [13,14] promove um estudo sobre esta reação sobre catalisadores de Fischer-Tropsch multi-propósitos. Do ponto de vista de processo, o estudo ainda está em uma fase preliminar, onde estão sendo testadas composições diferentes de catalisadores, baseando-se em tentativa e erro. A reação ocorreu a 80 atm e 330°C com razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3. Durante o estudo, o catalisador sofria modificações gradativas promovendo o aumento da seletividade de etanol, ao inibir a formação de metano e metanol.

A melhor mistura no catalisador (envolvendo gálio, paládio, ferro, níquel, alumínio e potássio) promovia uma conversão de 32% de CO<sub>2</sub>, com seletividade máxima de 15% para produção de etanol. Metanol é formado com seletividade inferior a 5% e metano continuou sendo o produto majoritário.

Apesar da seletividade ainda ser baixa e de não haver dados suficientes para estimar parâmetros cinéticos da reação, optamos por levar adiante esta reação para a etapa de síntese de processos.

## **2.4. Di-Metil-Éter**

Pouco material foi encontrado sobre a produção de di-metil-éter a partir do dióxido de carbono. A grande maioria dos artigos encontrados fazia menção ao processo de síntese a partir do gás de síntese.

Por este motivo, a reação de hidrogenação para formação de di-metil-éter foi descartada nesta etapa, não sendo levada para o estudo adiante.

## **2.5. Ácido Acético**

O ácido acético é outra opção com muita pesquisa em andamento, pois o consumo do dióxido de carbono neste caso não envolveria o uso de hidrogênio, mas de metano. Desta forma, poderia se usar um gás natural com alto teor de CO<sub>2</sub> ou até mesmo biogás, depois de uma etapa de dessulfurização. Xu et al. [6] se baseou nos estudos de Taniguchi [15], que iremos discutir em breve.

Como base de comparação, vamos começar nossa análise pelo estudo de Wilcox et al. [16]. Sua primeira análise foi analisar o comportamento termodinâmico da reação, que possui uma energia de Gibbs de reação positiva, o que a torna desfavorável. Resumidamente, isso indica que o maior rendimento baseado no equilíbrio termodinâmico, desconsiderando a cinética, seria de  $1,5 \cdot 10^{-6}$ . Comparamos os resultados da análise termodinâmica de Wilcox no simulador HYSYS, variando temperatura e pressão, e verificamos um rendimento máximo de  $1,5 \cdot 10^{-6}$ . Logo, verificamos que a análise inicial estava correta.

Continuando a pesquisa, achamos mais dois autores que estudaram esta reação. Wang et al. [17] estudou a reação em condições ambientes, mas usufruindo de uma forte descarga elétrica, de forma que a reação inicialmente desfavorável obtivesse uma maior conversão. Com a reação em estado plasma, ele afirma conseguir uma conversão de 2,7% de metano. Por sua vez, Ding et al. [18] propôs um novo mecanismo de reação para contornar a limitação termodinâmica. No entanto, o mecanismo proposto pode funcionar

conceitualmente, diminuindo a energia de Gibbs, mas sofre de graves dificuldades operacionais para ser efetuada. O rendimento máximo encontrado foi de  $20 \mu\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$ .

Em comparação com os resultados anteriores, os resultados de Taniguchi et al. [15] destoam e geram novas esperanças a este processo. Neste artigo, a reação ocorre  $80^\circ\text{C}$ , com a pressão variando entre 5 e 25 atm, e o autor afirma conseguir um rendimento máximo de 97% baseado no metano. Taniguchi afirma ainda que o responsável por este aumento gigantesco no rendimento foi a escolha do ácido tri-fluor-acético como solvente. De fato, o rendimento aumenta significativamente com o aumento do volume de solvente utilizado.

Entretanto, algumas dúvidas surgem ao se analisar o artigo. A primeira e principal observação não só pode ser observada pelos resultados como o próprio autor faz um comentário, quase que com curiosidade: aparentemente, a reação não só independe da pressão parcial de dióxido de carbono, como houve formação de ácido acético, mesmo na ausência de  $\text{CO}_2$ . O primeiro comportamento não corresponde à análise termodinâmica da reação, e o segundo promove sérias dúvidas sobre o mecanismo de reação, que o autor não soube explicar.

Além disso, o ácido tri-fluor-acético (TFA) é um ácido muito forte, quase que 100.000 vezes mais ácido que o próprio ácido acético, que é matéria-prima de sua fabricação. Ele é muito utilizado em análises de peptídeos e em cromatografia, pois é muito resistente, isto é, não é facilmente destruído por outros compostos. Tendo considerado isso, também é inesperado o comentário de que foram encontrados traços de  $\text{CHF}_3$ , aparentemente devido à decomposição do TFA.

Logo, concluímos que o mecanismo de reação ocorrido nos experimentos de Taniguchi, não foi a reação de dióxido de carbono com metano, que é desfavorável termodinamicamente nas condições do experimento. Nossa proposta, é que ocorreu a decomposição do TFA pelo metano, formando ácido acético e de  $\text{CHF}_3$ . Esta reação sim é extremamente favorável termodinamicamente nestas condições, com equilíbrio estimado em quase 99,5% de conversão baseada no metano. A análise termodinâmica foi realizada pelo simulador HYSYS.

Desta forma, a reação entre metano e dióxido de carbono de forma a produzir ácido acético foi descartada nesta etapa, não sendo levada nas discussões adiante.

## **2.6. Metilaminas**

A reação de síntese de metilaminas pela reação do dióxido de carbono com hidrogênio e amônia foi pesquisada. Pouco material foi encontrado sobre esta reação, assim como sobre o processo usual e dados termodinâmicos dos componentes envolvidos. Mais tarde discutiremos a implicação desta falta de informações.

Gredig et al. [19] testaram diversos catalisadores metálicos para a reação, em uma faixa de temperatura de 450 a 600K. A pressão foi mantida a 0.6 MPa e a proporção entre os componentes foi de 1:1:3 ( $\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2$ ). Os resultados indicam que os catalisadores à base de cobre têm maior seletividade à formação de metilaminas, especialmente a mono-metilamina. A formação de metano é favorecida pelo aumento de temperatura.

Auer et al. [20] promoveram a reação em catalisadores com composições diferentes de cobre, magnésio e alumínio, de forma a maximizar a seletividade de formação das metilaminas. Seus resultados indicam seletividades médias de 80% para as aminas e de 20% para formação de monóxido de carbono. Dentre as metilaminas, as diferenças de composições provocaram variações de 85 a 100% na preferência de formação da mono-metilamina.

Logo, apesar dos poucos estudos sobre esta reação, optamos por levá-la adiante para a discussão de síntese de processo.

## **2.7. Metanol: Redução fotocatalítica**

Não foram encontrados dados na literatura sobre esta reação. Logo, ela foi descartada nesta etapa.

## **2.8. Metano: Redução fotocatalítica**

Dentre todas as reações pesquisadas, a reação de redução fotocatalítica do dióxido de carbono pela água é a tem maior destaque estratégico ambiental. O consumo de dióxido de carbono, maior vilão do aquecimento global, pela água, promovendo a produção de oxigênio teria uma importância ambiental incrível, comparada à fotossíntese das plantas e algas. O metano também produzido tem ampla utilidade comercial.

Mais ideal ainda, seria o desenvolvimento de um processo cíclico, que ao promover a combustão completa de metano, poderia gerar energia elétrica e liberaria água e  $\text{CO}_2$



como subprodutos. Estes, por sua vez, reagiriam de volta a metano e oxigênio, baseando-se apenas em energia solar. No entanto, este processo ainda está longe de se concretizar.

Tan et al. [21] propõe um modelo cinético, baseado na utilização de óxido de titânio como catalisador para a reação, assim como a aplicação de energia ultravioleta sintética para estudar a viabilidade desta reação. O rendimento máximo encontrado por Tan não ultrapassa  $40 \mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$ . Esta conversão ainda é muito baixa para uso comercial. Nguyen et al. [22] também promoveu esta reação em catalisadores de titânio e cobre, e atingiu rendimento máximo de 0,05%.

Logo, apesar do interesse estratégico desta reação, ela foi descartada para análise de viabilidade de processo. A esperança, é que ocorram grandes avanços nesta área, de forma a maximizar o rendimento, gerando um processo industrial comparável ao de fotossíntese.

## 2.9. Estireno

O processo de desidrogenação do etil-benzeno a estireno depende de um oxidante, que provoca um aumento no rendimento ao promover a diminuição da pressão parcial de etil-benzeno e fornece energia à reação endotérmica. Por anos, as plantas de produção de estireno têm usado vapor da água como diluente. Isto implica em um alto custo energético, pois é necessário gerar o vapor superaquecido.

O dióxido de carbono tem surgido com maior destaque como um possível carreador nos processos de desidrogenação, pois ele promoveria um aumento de conversão, deslocando o equilíbrio ao consumir o hidrogênio formado. Para o caso específico do estireno, seu uso também implicaria em uma redução de custo, pois o  $\text{CO}_2$  já se encontra em estado gás.

Sakurai et al. [23] propõem que a reação seja conduzida em catalisadores a base de vanádio e magnésio, a pressão atmosférica e temperaturas em torno de 873K. Como base de comparação, Sakurai realizou experimentos na presença e ausência de  $\text{CO}_2$ . Com dióxido de carbono presente, a conversão de etil-benzeno foi de 82% e a seletividade a estireno foi de 74%. Em um ambiente com argônio a conversão reduziu para 67%, e a seletividade também caiu para 62%.

Hong et al. [24] promove uma discussão sobre os possíveis oxidantes para o processo de desidrogenação do etil-benzeno. Em comparação com vapor d'água e oxigênio,

o dióxido de carbono apresentou maior rendimento e seletividade elevada e praticamente constante em relação ao tempo de reação.

Logo, a reação desidrogenação do etil-benzeno a estireno na presença de dióxido de carbono será avaliada.

## **2.10. Propeno**

Da mesma forma que na desidrogenação formando estireno, outros processos de desidrogenação aparentemente também poderiam ter vantagens na utilização do CO<sub>2</sub>, pois ao consumir o hidrogênio o equilíbrio seria deslocado de forma a aumentar a produção.

A desidrogenação de propano foi estudada por Takahara et al. [25], ao utilizar catalisadores de cromo em bases de alumina e silício. A princípio o óxido de cromo desfavoreceu a reação na presença de CO<sub>2</sub>, diminuindo a conversão de propano. Quando o catalisador de cromo em sílica foi utilizado a desidrogenação de propano foi favorecida na presença de CO<sub>2</sub>, mas a uma diferença muito pequena.

Zheng et al. [26] promoveu o mesmo estudo em catalisadores a base de gálio. Comparando atmosferas na ausência e presença de CO<sub>2</sub>, a conversão de propano foi de 44% a 21%, respectivamente. Quanto a seletividade da reação de desidrogenação do propano não houve nenhuma diferença significativa.

Logo, como a presença de dióxido de carbono aparentemente compromete o rendimento da reação de desidrogenação do propano, estamos descartando esta reação da etapa de desenvolvimento dos processos.

## **2.11. Outros processos**

Além dos processos propostos por Xu et al. [6], estamos propondo dois processos que, embora não envolvam o consumo de dióxido de carbono, seriam grandes opções para evitar que as aplicações dos processos propostos neste trabalho envolvessem o consumo de mais matéria-prima não renovável.

Analisando cada uma das reações escolhidas até o momento, podemos verificar que somente a desidrogenação do etil-benzeno não tem como matéria-prima o hidrogênio, além do CO<sub>2</sub>. Visto que a produção industrial de hidrogênio envolve, normalmente, a aplicação de reforma a vapor de gás natural ou nafta, é de se esperar que a produção do hidrogênio

necessário às reações deste trabalho geraria ainda mais CO<sub>2</sub>. Como o intuito deste trabalho é viabilizar a fixação do dióxido de carbono, e eventualmente reduzir sua emissão, não podemos ignorar a origem do hidrogênio.

Logo, estamos propondo novas tecnologias de geração sustentável de hidrogênio. Não estamos falando de processos como a eletrólise da água, que são amplamente estudados há anos, mas ainda não são viáveis para processos industriais. Nossa proposta é a reforma a vapor de matérias renováveis, cujo custo não seja alto e a dificuldade de sofrer reforma não dificulte o desenvolvimento do processo. Dentro destes critérios, os produtos renováveis que melhor se enquadraram foram o etanol e o glicerol.

#### **A. Reforma do Etanol**

O etanol é uma excelente opção para sofrer o processo de reforma, pois sua produção é muito difundida, especialmente no Brasil, onde o etanol é utilizado como um importante combustível renovável.

Como o álcool é renovável, seu uso para geração de hidrogênio não acarretaria em custos em termos de crédito de carbono. De fato, o dióxido de carbono gerado pela reforma poderia ainda ser utilizado nas sínteses propostas neste trabalho, evitando a utilização de combustíveis não-renováveis para a geração das matérias-primas.

Ni et al. [27] promoveu a reforma de etanol em mais de 30 catalisadores, com variações entre óxidos de magnésio, zinco e cério, entre outros. Em pelo menos 90% destes catalisadores a conversão do etanol ficou acima de 95%, atingindo 100% para maioria dos catalisadores estudados. As reações ocorreram à pressão atmosférica e temperaturas variando entre 923K e 1123K. Uma breve comparação com o modelo de minimização da energia de Gibbs, que prevê o equilíbrio termodinâmico da reação, demonstrou que os resultados não divergiam muito. A composição molar média de hidrogênio na corrente de saída foi de 63 a 68%.

Desta forma, a reforma do etanol foi adicionada à etapa de desenvolvimento de processos, por sua importância estratégica.

## **B. Reforma do Glicerol**

O glicerol também surge como uma ótima opção para servir como matéria-prima para geração de hidrogênio, e até mesmo de gás de síntese. O glicerol é o principal subproduto do processo de geração do Biodiesel. Um dos desafios que o biodiesel tem pela frente é achar uma finalidade à grande quantidade de glicerol que será gerada, caso o biocombustível tenha o futuro esperado.

Desta forma, o glicerol além de ser gerado de uma fonte renovável, visto que o processo usual de fabricação de biodiesel envolve a reação de óleos (extraídos de plantas) e um álcool (normalmente metanol ou etanol), ele também deve sofrer uma redução de preço pelo aumento de oferta e pouca utilidade comercial.

Adhikari et al. [28] realizaram uma análise termodinâmica da reforma a vapor do glicerol. Ele concluiu que a conversão do glicerol se aproxima de 100% em temperaturas acima de 900K, com maior produção de hidrogênio. Além disso, de acordo com os autores, a melhor relação Glicerol:Água é de 1:9.

Slinn et al. [29] promoveu estudos de reforma do glicerol em catalisadores de platina em alumina. Seu trabalho é um dos poucos a comparar a reforma de glicerol puro com o glicerol proveniente de uma planta de biodiesel. O glicerol impuro foi considerado com 40% de ácidos graxos, 33% de glicerol, 23% metanol, 3,2% água e 3,8% de cinzas. Apesar da péssima qualidade do glicerol analisado, uma eficiência média de 70% pode ser observada em comparação ao glicerol puro. As condições ótimas de operação foram estimadas em 880°C e proporção Glicerol:Água de 1:7,5. Nestas condições, o glicerol foi totalmente convertido em gases e o glicerol impuro teve rendimento médio de 70%, comparado ao glicerol puro. A presença dos ácidos graxos e cinzas favoreceram a deposição de coque nos catalisadores, o que pode ter promovido a menor eficiência.

Valliyapan [30] estudou a pirólise e a gasificação do glicerol puro e do subproduto da produção do biodiesel. No entanto, sua consideração de glicerol impuro foi de 60% de glicerol, 31% de metanol, 7,5% de água e 1,5% de KOH. Novamente, mesmo o glicerol impuro apresentou altas conversões, especialmente em altas proporções de água por molécula de glicerol.

Logo, a reforma do glicerol como fonte renovável de hidrogênio também será considerada na etapa de desenvolvimento de processos.

### 3. Análise de Mercado

Após avaliar as rotas disponíveis na literatura, foram definidos os produtos a serem analisados. O primeiro fator a ser levado em conta foi a situação do mercado em relação aos produtos de interesse. Foram utilizados dados de produção, importação e exportação de 1994 até 2007 para calcular o consumo aparente do mercado e projetar a demanda nacional em 2020. Os preços pesquisados datam de outubro de 2008, não levando em consideração os efeitos da crise financeira.

#### 3.1. Metanol

No Brasil existem três unidades de produção de Metanol. A Metanor está localizada no pólo Petroquímico de Camaçari, próximo às fontes de matéria-prima (gás natural) e a vários clientes, além de contar com toda a estrutura do pólo, tanto em relação a utilidades quanto ao escoamento da produção [31]. A unidade da GPC Química, maior produtora de metanol do país, está localizada na cidade do Rio de Janeiro e utiliza como matéria-prima o gás natural proveniente da CEG e da Petrobrás [32]. A Fosfertil e a Vicunha Têxtil comercializam o metanol gerado como subproduto de seus processos. Em dezembro de 2007, a produção de metanol pela unidade da Vicunha Têxtil de Simões Filho (BA) foi descontinuada [33]. A capacidade instalada destas instalações está descrita na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Capacidade instalada de metanol em 2007. (ABIQUIM)

Empresa	Localização	Capacidade (t)
Metanor	Camaçari (BA)	82.500
GPC Química	Rio de Janeiro (RJ)	220.000
Fosfertil	Araucária (PR)	7.000
Vicunha Têxtil	Simões Filho (BA)	7.680
TOTAL		317.180

O metanol é utilizado principalmente como intermediário químico, para as indústrias de tecidos, acrílicos, defensivos agrícolas, produtos farmacêuticos, tintas e vernizes. É também utilizado como solvente e combustível para motores de alta compressão.

O consumo aparente de metanol em 2007 foi de aproximadamente 550 mil toneladas do produto, com uma projeção para 2020 de 680 mil toneladas, o que representa

um aumento de 1,1% ao ano (com um coeficiente de correlação de 0,79). Cerca de 50% do metanol consumido no país é importado. Em 2007, foram 57% do produto consumido no país. Em outubro de 2008, o preço (FOB) do metanol no mercado norte-americano variou entre US\$ 429,75 até US\$ 463,25 [34]. O Brasil tem importado cerca de 250 mil toneladas de metanol para atender a demanda nacional, pois a capacidade instalada no país é menor do que o consumo aparente, apresentado na Figura 3.1. Nos últimos anos, a maior parte da importação nacional de metanol teve como origem o Chile [35], onde a Methanex possui uma planta com capacidade de 3,8 milhões de toneladas do produto [36].

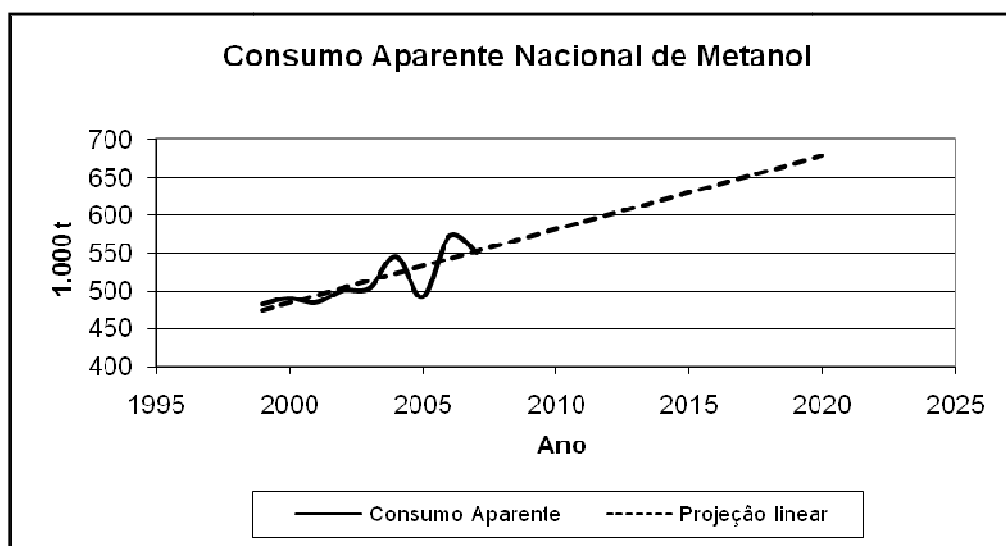


Figura 3.1 – Consumo aparente de metanol de 1994 a 2020. (ABIQUIM)

### 3.2. Etanol

A produção de etanol no Brasil é baseada na cana-de-açúcar, e conta com cerca de 155 unidades produtoras do álcool e 248 dedicadas tanto à produção de álcool quanto à produção de açúcar. O etanol é utilizado principalmente como combustível de automóveis e pode ser utilizado tanto na forma hidratada como na forma anidra, em mistura com a gasolina, onde o percentual de álcool anidro deve ser de 25%, segundo a Resolução nº 37 de 27 de junho de 2007 do Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool (CIMA). Os veículos *flex fuel*, lançados em 2003, já representam 27% da frota nacional estimada e são em parte responsáveis por triplicar o consumo do álcool hidratado. A produção de etanol no Brasil em 2007 é apresentada na Tabela 3.2. Além disso, o crescimento do preço do

petróleo incentivou o desenvolvimento da indústria alcoolquímica no país. Está previsto para 2011 o início da operação no Brasil do primeiro pólo alcoolquímico integrado do mundo, uma joint venture entre Dow, Crystalsev e Santelisa Vale, com a capacidade de produção inicial de 350 mil toneladas de polietileno ao ano a partir de etanol [37]. A Braskem prevê que a sua planta de etileno e polietileno à base de etanol em Triunfo, RS, esteja operando em 2011, com capacidade para 200 mil toneladas de produto [38, 39].

Tabela 3.2 – Produção de etanol em 2007. (UNICA)

Região	Anidro (mil litros)	Hidratado (mil litros)
Centro-Sul	7.164.921	13.180.638
Norte-Nordeste	1.013.682	1.119.708
TOTAL	8.178.603	14.300.346

O consumo aparente do etanol no Brasil oscilou entre 10 e 15 bilhões de litros no período de 1994 a 2007, com crescimento nos últimos anos. Em 2007, o consumo nacional foi de 14.235 milhões de litros de etanol. O preço em outubro de 2008 era de R\$ 0,90 por litro de etanol anidro e R\$ 0,72 por litro de etanol hidratado, valor líquido recebido pelos produtores no estado de São Paulo sem frete e sem impostos [40].

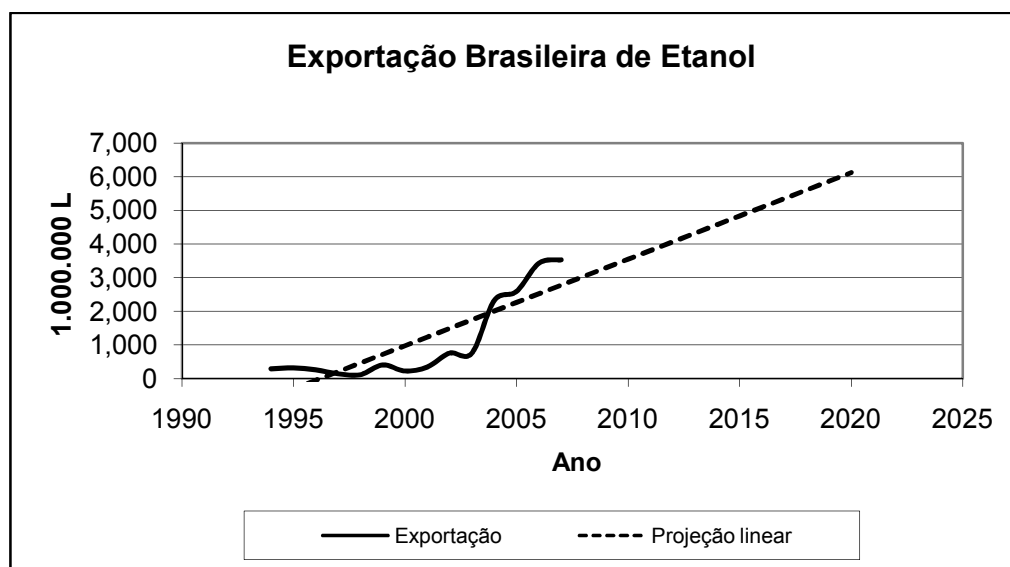


Figura 3.2 – Exportação de 1994 a 2020. (UNICA)

Podemos notar grande crescimento nas exportações do álcool, principalmente entre os anos de 2003 e 2004 com um crescimento de 206% na quantidade de etanol exportada (Figura 3.2). A projeção para 2020 é que sejam exportados 6.177 milhões de etanol (com um coeficiente de correlação de 0,81). Os EUA são os maiores importadores do etanol brasileiro. Além dos norte-americanos, Japão, Jamaica, Nigéria, Coreia do Sul, Suécia, Países Baixos, Costa Rica, El Salvador e México são grandes importadores do etanol nacional [39].

### 3.3. Estireno

O estireno é produzido através da desidrogenação do etilbenzeno que, por sua vez, é obtido através da reação de benzeno com etileno. As três fábricas existentes no país produzem o etilbenzeno utilizado no processo e estão localizadas próximas as centrais petroquímicas, fornecedoras das principais matérias-primas. A EDN (Estireno do Nordeste), inaugurada em 1972 em Camaçari (BA), foi adquirida em 1996 pela Dow Química e em meados de 2008 passou a fazer parte do grupo Unigel, que, em março de 2009, reinaugurou a fábrica [43]. A Unigel é também a controladora da CBE (Companhia Brasileira de Estireno, que iniciou as atividades em 1957 em Cubatão (SP), passou pelo controle da Petroquisa de 1969 a 1993. De 1976 a 1997, a Monsanto também fez parte do grupo de acionários e em 1984 a Unigel passou a fazer parte do grupo de acionistas, adquirindo o controle total da empresa em 1997, quando a Monsanto vendeu suas ações [45]. A Innova, em Triunfo (RS), entrou em operação em 2000 a partir da antiga unidade de produção de estireno da Petroflex [46]. Desde 2003 é controlada pela Petrobras Energia, subsidiária da Petrobras argentina que adquiriu o antigo controlador da empresa, a PeCom Energía, também argentina. A capacidade instalada no Brasil, em 2007 é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Capacidade instalada de estireno em 2007. (ABIQUIM)

Empresa	Localização	Capacidade (t)
Unigel (CBE)	Cubatão (SP)	120.000
Unigel (EDN)	Camaçari (BA)	160.000
Innova	Triunfo (RS)	250.000
<b>TOTAL</b>		<b>530.000</b>



O estireno é utilizado como matéria-prima na produção de poliestireno, borrachas sintéticas, resinas poliéster e derivados [45].

O consumo aparente nacional de estireno tem apresentado uma tendência de crescimento de 4,6% ao ano (com o coeficiente de correlação 0,97), principalmente a partir de 1999, apresentando uma expectativa de 941 mil toneladas para o ano de 2020 (Figura 3.5). O preço do estireno nos EUA variou entre US\$ 1.813,00 e US\$ 1.934,00 por tonelada do produto [34] A importação de estireno pelo Brasil apresentou um forte aumento no período analisado. Em 2007, o volume importado foi de 170 mil toneladas e em 2008 chegou a 237 mil toneladas, principalmente dos EUA, da Argentina e da Holanda [35].

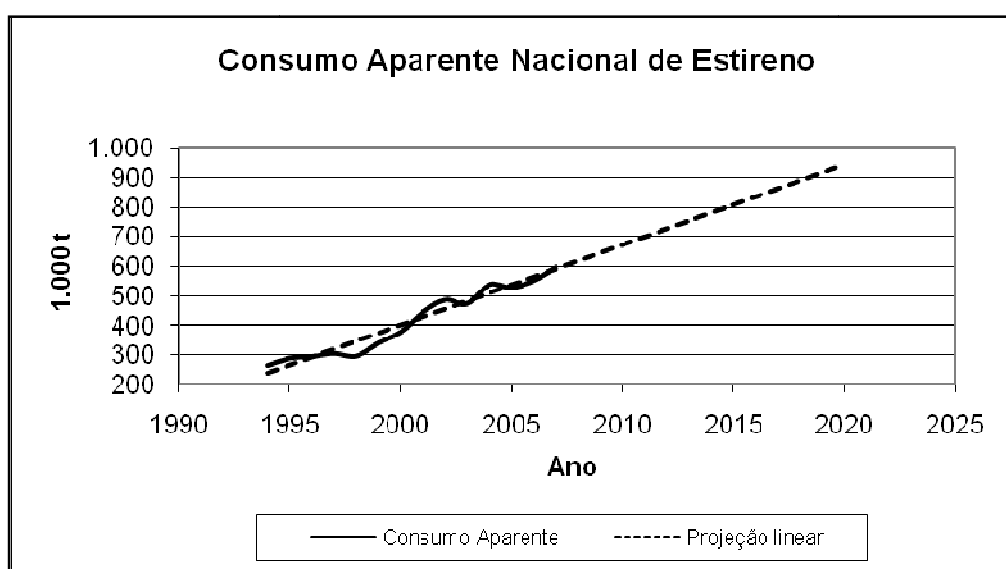


Figura 3.3 – Consumo aparente de estireno de 1994 a 2020. (ABIQUIM)

### 3.4. Metilaminas

A unidade da BASF em Camaçari (BA) é a única na América do Sul a produzir metilaminas (Tabela 3.6). A produção comercial é realizada pela alquilação de amônia com metanol e a proporção de mono e trimetilamina é minimizada de modo a maximizar a produção de dimetilamina, produto mais utilizado [47, 48].

A monometilamina é utilizada na fabricação de compostos quaternários de amônio, produtos farmacêuticos, defensivos agrícolas e auxiliares da indústria de papel. A dimetilamina é utilizada como intermediário para a indústria química, como na produção de

defensivos agrícolas, borracha, tensoativos, microbicidas e no tratamento de água. A trimetilamina é utilizada como intermediário como auxiliares de corantes e têxteis.

Tabela 3.4 – Capacidade instalada de metilaminas em 2007. (ABIQUIM)

Empresa	Localização	Capacidade (t)
BASF	Camaçari (BA)	13.000
TOTAL		13.000

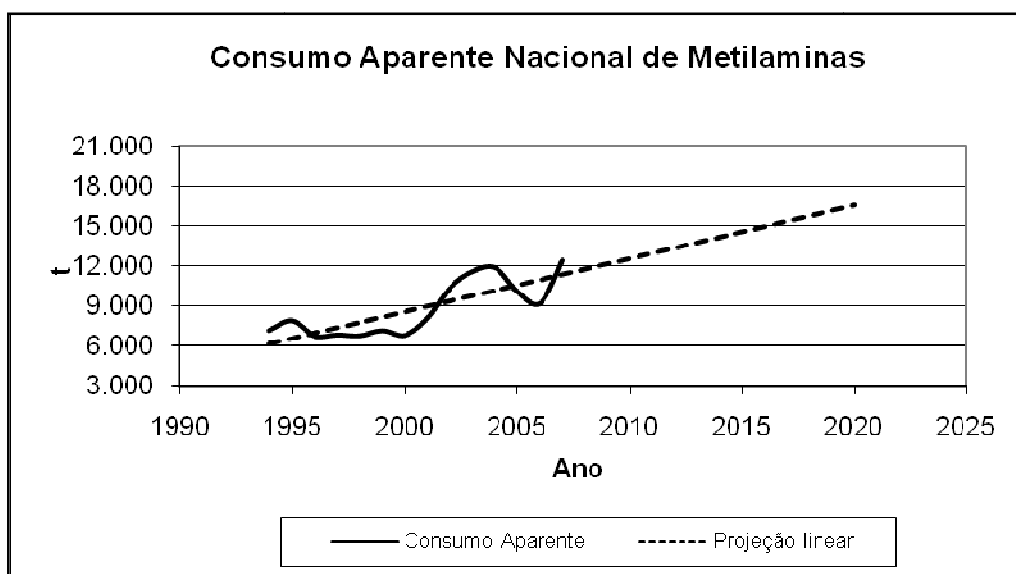


Figura 3.4 – Consumo aparente de metilaminas de 1994 a 2020. (ABIQUIM)

A demanda brasileira de metilaminas apresentou um aumento em 2002, porém o consumo aparente apresentou pouca variação após essa data, com o menor valor em 2006 de 9.139 toneladas e o maior valor em 2007 de 12.392 toneladas (Figura 3.6). Verifica-se que o mercado de metilaminas se encontra consolidado, sem a necessidade do aumento de capacidade nacional. No mesmo período as exportações apresentaram o mesmo comportamento. Em 2007, 170 toneladas de monometilamina e 2.798 toneladas de dimetilamina foram exportadas para a Argentina. Outros destinos das metilaminas brasileiras são Colômbia, Paraguai e Venezuela [35].

### **3.5. Conclusões**

Todos os mercados analisados, quando utilizada uma projeção linear da demanda a partir dos dados obtidos, apresentam um crescimento, o que implicaria na necessidade de novas plantas para aumentar a oferta, principalmente do metanol e do estireno, que necessitam serem importados para que a demanda nacional seja atendida. Porém, a previsão de novas unidades deve ser levada em conta. Com o início das operações do COMPERJ, a demanda nacional poderia ser totalmente atendida, por isso devem ser levados em consideração os fatores de custo de produção para que o produto se torne competitivo.

O mercado do etanol, impulsionado por ser um combustível limpo e renovável e pelo alto preço dos derivados de petróleo, está em expansão no mundo, demonstrando a necessidade de novas plantas para atender o mercado externo. A produção de metilaminas apresenta uma relativa estabilidade durante o período de 2002 a 2007, atendendo ao mercado latino-americano, não havendo a necessidade de uma nova planta. Poderia, no entanto, haver uma substituição de tecnologia caso a nova rota seja mais viável economicamente.

## **4. Análise dos processos**

### **4.1. Metodologia**

#### **4.1.1. Desenvolvimento dos processos**

A partir dos artigos e materiais selecionados, foram analisadas as possibilidades de se desenvolver processos industriais envolvendo as reações em questão. Os artigos, ora definem as condições de operação do reator, ora desenvolvem modelos cinéticos que permitem maior versatilidade na etapa de projeto. Infelizmente, são poucos estes casos, pois a maioria das reações pesquisadas ainda estão em análises preliminares e estudos de catalisadores.

Desta forma, a etapa inicial para cada processo analisado foi definir as condições e considerações das reações, determinantes para o desenvolvimento dos processos. Em muitos casos, a falta de informações ou limitações da literatura não permitiram grande manipulações e otimizações. É recomendável mais estudos nesta área, de forma que a síntese e análise do processo tenham liberdade para tornar o processo mais eficiente.

Com as condições de reação amarradas, foi iniciada a etapa de síntese de processo. Nesta etapa, foram discutidas as maneiras viáveis para a carga da unidade de produção atingir as condições de reação. Em seguida, foram avaliadas as operações seguintes, que envolvem normalmente uma primeira separação do produto e reagente não reagido. Por ultimo, a etapa de purificação foi considerada, tendo em vista não somente os processos usuais para cada processo, pois estes podem não ser os melhores para estas novas condições de processo. Desta forma, tornou-se necessário a pesquisa de novas tecnologias de purificação.

Como a maioria dos processos desenvolvidos envolvem o dióxido de carbono e hidrogênio como matéria-prima, foi considerado inicialmente que ambos teriam origens independentes. Isto é, cada um dos gases teria origem diferente. Esta definição é mais agradável, mesmo que os processos industriais usuais de fabricação de hidrogênio envolvam a reforma de gás natural ou nafta, que por sua vez geram quantidades enormes de monóxido e dióxido de carbono. Esta poderia muito bem ser, por si só, a fonte de toda matéria-prima necessária ao nosso processo. Além disso, a mistura  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  seria mais barata, pois não seria necessária uma etapa de purificação do hidrogênio. No entanto, a capacidade de fixação do dióxido de carbono seria nula, pois o  $\text{CO}_2$  formado foi

consequência da geração de hidrogênio, que envolveu o uso de matéria-prima não renovável. Sendo assim, apesar do custo ser maior, a compra separada de matéria-prima não só facilita o desenvolvimento do processo e sua simulação, pois permite a alteração de composição da carga da unidade, como permitiria o uso de dióxido de carbono de outras fontes, como de queimas e processos de gasificação. O único empecilho seria a fonte do hidrogênio. Entretanto, este problema seria contornável caso a matéria-prima utilizada na geração do hidrogênio fosse renovável. Logo, as duas principais cargas dos processos discutidos a seguir serão consideradas de fontes independentes.

Como processos como o de metanol e de etanol envolvem altas pressões, tornou-se necessário o uso de compressores. Para isto, foi estabelecido que na entrada de toda corrente gasosa na unidade teria um vaso de *knock-out* para remoção de líquidos ou gotículas, de forma a proteger o compressor.

Para efetuar trocas de calor, foram feitas algumas definições. Para processos de condensação, assumimos a utilização de *Air Coolers*. Apesar da discussão do alto custo e menor eficiência, estes equipamentos diminuem em muito o consumo de água de resfriamento e seu custo associado. O custo energético dos ventiladores se tornou aparentemente insignificante perante os gastos necessários para realizar estas trocas térmicas com água.

Depois da etapa de síntese do processo, foram efetuados estudos de integração energética para as outras trocas térmicas. Para concretizar a integração, utilizamos trocadores do tipo casco-tubo seguindo a padronização TEMA (*Tubular Exchangers Manufacturers Association*) [49]. O arranjo do equipamento e as definições de escoamento, como a escolha da posição do fluido, por exemplo, foram feitas caso a caso. Nos casos em que não foi possível a integração, tornou-se necessária a utilização de utilidades de processo, como vapor e água de resfriamento.

Por ultimo, apenas nos casos em que a quantidade de calor necessária era muito grande ou a temperatura a ser atingida era muito alta, foram escolhidos fornos como fonte térmica.

Para efetuar separações primárias ou separações do tipo *flash*, foram selecionados vasos de pressão. O tipo de separação e o arranjo do vaso também foram feitos conforme

surgiram as necessidades. De forma geral, foram inseridos vasos de *knock-out*, conforme discutido anteriormente, vasos bifásicos (horizontais ou verticais) e vasos trifásicos.

Em relação ao transporte ou pressurização de líquidos, foram selecionadas bombas, do tipo centrífuga apenas, por se enquadrarem as condições de escoamento e pela maior versatilidade. Para gases, conforme comentado anteriormente, foram utilizados compressores, mas somente do tipo centrífugo. O acionamento do motor é que variou (ou pôde variar) entre vapor ou elétrico.

A última etapa, onde os processos de purificação foram determinados, foi mais complicada. Em casos de misturas de dois ou mais componentes, foi considerado inicialmente a separação por torres de destilação. O método de cálculo de projeto das torres variou do método de McCabe-Thiele [50] para dois componentes (assumindo volatilidades constantes), ou método de Underwood-Fenske-Gilliland [50] para multicomponentes.

Em casos em que a destilação não é possível, como na purificação do hidrogênio, foi determinado que a purificação fosse feita pelo método de adsorção chamado *Pressure Swing Adsorption*, ou PSA. Esta tecnologia tem obtido grande destaque nos processos industriais, não só pelas altíssimas eficiências, como pela estabilidade longa de funcionamento (em média 10 anos garantidos pelo fornecedor) e pelo baixo custo de manutenção e operação. O processo envolve a adsorção de espécies específicas de gás em um leito de zeólitas, com alta capacidade de adsorção em altas pressões. Desta forma, ou você retira da mistura o seu produto de interesse ao fixá-la às zeólitas, ou você mantém as impurezas retidas nas zeólitas e seu produto de interesse passa pelo leito sem ser adsorvido. Para voltar à operação normal, a pressão é reduzida, de forma a ocorrer a desorção das espécies com maior afinidade, e a mistura é removida do vaso, que é novamente pressurizado. Logo, é necessário que o uso de dois vasos, alternados nas fases de adsorção e desorção, de forma a atingir uma operação contínua [50].

Outra forma de purificação considerada neste trabalho foi, em um caso especial, na produção de etanol. Foi proposta uma alternativa aos processos de destilação azeotrópica, que envolve a adição de ciclo-hexano, ou a desidratação extrativa com monoetilenoglicol [51] para a remoção do azeótropo. O método proposto para geração de etanol anidro é a desidratação por peneira molecular. O processo é similar à PSA, e o equipamento em si é idêntico: um vaso contendo zeólitas específicas para o aprisionamento da água e outras

moléculas, permitindo a purificação do etanol, em um processo que não é baseado na destilação. Seu custo operacional é baixo, sua eficiência de separação é altíssima e também apresenta grande estabilidade de operação. Como na PSA, também é necessário o uso de dois vasos em operação alternada.

Por ultimo, no caso específico da produção de estireno, é necessária a aplicação de vácuo, principalmente na torre de destilação, pois, se a temperatura na coluna ultrapassasse cerca de 100 °C, o estireno sofreria reação de polimerização. Além disso, normalmente é adicionado um inibidor de polimerização [52]. Para efetuar o vácuo necessário para a separação foi utilizado um ejetor a vapor.

Considerando a simulação dos processos no HYSYS, o primeiro passo é a seleção das substâncias envolvidas. A partir daí, tendo em vista as condições globais dos processos, modelos termodinâmicos que representem o sistema em questão tiveram que ser escolhidos. Como será comentado, em diversos processos mais de um pacote termodinâmico foi utilizado. Existem casos ainda, em que os pacotes existentes no HYSYS não dispunham dos parâmetros de algumas espécies. Nestes casos, se tornou necessário o uso do modelo UNIFAC, que é capaz de estimar os coeficientes de atividades baseados nas unidades estruturais da molécula [53].

Para as reações em que não haviam parâmetros cinéticos disponíveis, a metodologia foi usar uma equação considerada de equilíbrio, utilizando uma ferramenta extra chamada de *Approach* pelo simulador. Esta opção permite o ajuste de parâmetros para que uma determinada conversão seja atingida, desde que dentro dos limites termodinâmicos. O balanço energético da reação é correspondido de acordo pelo avanço da reação, utilizando o modelo de reação baseado na energia de Gibbs de reação.

Para concluir a síntese dos processos, todos os fluxogramas e simulações feitas no HYSYS sofreram tentativas de otimização, o que incluiu a integração energética. A ferramenta *Databook* do HYSYS facilitou os estudos de otimização, pois permite a análise de sensibilidade de um ou mais parâmetros a partir da alteração de um parâmetro-chave.

Desta forma, com a atual literatura, os métodos de cálculos aprendidos dentro e fora da universidade e o uso de softwares de ultima geração, foram desenvolvidos os fluxogramas de processo discutidos a seguir.

### 4.1.2. Dimensionamento dos equipamentos

Para definir os custos e as características do projeto foi preciso realizar o dimensionamento dos equipamentos envolvidos no processo. Os métodos seguidos para cada tipo de equipamento estão descritos a seguir.

#### A. Air Cooler

O dimensionamento dos *Air Coolers* é um processo complicado, que envolve equações de troca térmica por convecção por matrizes tubulares, envolvendo aletas, e pelo fluido refrigerante, e equações de convecção em tubos pelo fluido quente, de forma a estimar os coeficientes de transferência de calor por convecção. Além da complicação equacional, o arranjo detalhado deste equipamento não está disponível na literatura, o que dificulta seu projeto, o que não acontece no caso de trocadores casco-tubo.

Entretanto, de forma simplificada, Sieder et al. [54] sugere uma faixa para o coeficiente global de transferência de calor de 80 a 100 BTU/(ft<sup>2</sup>·h·F). Por sua vez, o simulador HYSYS fornece o valor de (U·A) em W/K. Logo, é possível estimar a área necessária para efetuar a troca térmica ao dividir o valor obtido de (U·A) pelo U recomendado. O valor utilizado foi de 1840 kJ/(m<sup>2</sup>·h·K). Além desta recomendação, Sieder et al. [54] faz uma recomendação para estimar a potência dos ventiladores. Sua recomendação é de 2 a 5 HP por milhão de BTU trocado. Sendo assim, é possível estimar o consumo elétrico dos ventiladores.

Como última consideração, foram considerados para o cálculo da área de troca térmica dois ventiladores por baía, e a temperatura máxima de saída do ar não deve ultrapassar 60 °C.

#### B. Bomba

Bombas foram utilizadas para efetuar transporte ou pressurização de líquidos. As bombas utilizadas nos processos foram definidas como centrífugas, pela sua versatilidade. Para o cálculo de suas potências foi considerado um arranjo simplificado do sistema, de forma a determinar alturas estáticas na sucção e descarga, bem como perdas de carga. Estas perdas de carga foram levadas em conta no cálculo da pressão total de descarga e a essa pressão ainda se atribuiu uma margem de segurança de 10%.



Com os dados de pressão de sucção e descarga, características do escoamento e de cada fluido calculou-se o NPSH (*Net Positive Suction Head*) teórico disponível, e a este se atribuiu uma margem de segurança de 20%. Para o cálculo da potência da bomba, consideramos uma eficiência de motor de 70%.

### C. Compressor

Os cálculos foram efetuados seguindo a metodologia indicada por Silla [55]. A equação geral adotada para o cálculo de n estágios de compressão é a Eq. 4.1.

$$W_{pn} = \frac{ZRT}{(n-1)} \left[ \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 + \left( \frac{P_4}{P_2 - 0,1P_2^{0,7}} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 + \left( \frac{P_6}{P_4 - 0,1P_4^{0,7}} \right)^{\frac{n-1}{n}} - 1 \right] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Levando-se em consideração o aumento de temperatura decorrente da compressão, fez-se necessária a avaliação da temperatura de saída de cada processo de forma que não se excedesse o limite de 500K indicado por Silla [55].

Para a avaliação da temperatura de saída foram utilizadas as Eq. 4.2 e Eq. 4.3.

$$W_{cn} = \frac{W_{pn}}{\eta_p \eta_g \eta_s \eta_b} \quad (\text{Eq. 4.2})$$

$$T_d = T_i + \frac{W_{cn}}{R} \left( \frac{k-1}{k} \right) \quad (\text{Eq. 4.3})$$

Onde  $W_{pn}$  é a quantidade de energia teórica necessária para a operação de compressão e  $W_{cn}$  é a energia corrigida considerando-se as eficiências. Nos cálculos,  $\eta_g$ ,  $\eta_s$  e  $\eta_b$  foram considerados ideais, ou seja, iguais a 1 e  $\eta_p$  foi obtido conforme descrito em Silla [55].

Um fator importante de ser avaliado é a razão de compressão, ou seja, a razão entre pressão de entrada e de saída. Segundo Seider et al. [53], para razões de compressão até 4, um estágio faz-se suficiente para a operação. Para valores entre 4 e 16 deve-se usar dois estágios, de 16 a 64 deve-se usar 3 estágios e quatro estágios para valores acima de 64. Quando mais de um estágio é utilizado deve-se proceder uma avaliação da razão de compressão a ser utilizada entre cada estágio. Para tal, utiliza-se a Eq. 4.4, onde n é o número de estágios.

$$\left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

Após a determinação da energia demandada por kgmol de gás e uma vez que a vazão é conhecida pode-se determinar a potência do compressor multiplicando-se esta por  $W_{cn}$ .

#### **D. Forno**

O único parâmetro encontrado na literatura para dimensionamento de fornos foi a quantidade de calor gerado, em BTU/hr [53]. Este valor foi obtido diretamente do simulador de processo. Este mesmo parâmetro foi usado também para o dimensionamento de reformadores [53], que apesar de terem a função de reator, conceitualmente estão mais próximos estruturalmente de fornos.

#### **E. Peneira Molecular**

Para dimensionamento das peneiras moleculares, como no caso das PSA's, foi considerada a vazão volumétrica nas condições de operação, que foram estabelecidas como cerca de 50 °C e 20,0 kgf/cm<sup>2</sup>(g), por limitação de literatura [56]. Considerando o tempo do ciclo de adsorção como 6 minutos [50], foram selecionados dois tamanhos de vasos para análise, vasos pequenos de 15 m<sup>3</sup> e vasos grandes de 35 m<sup>3</sup>. Estes tamanhos foram estimados por visualização de fotos de unidades em operação da Linde e da UOP.

Deste modo, foi possível estimar a quantidade de vasos necessários para reter o volume desejado. Lembrando apenas que é necessário o dobro de vasos calculados, para a operação estar em modo alternado e operando continuamente.

Para o dimensionamento da peneira molecular para purificação do etanol, foi feita uma simples comparação com um modelo em operação para 100.000 litros/dia [57].

#### **F. Reator**

Para o cálculo de reatores foram utilizadas duas metodologias gerais de acordo com os dados disponíveis. No caso em que havia parâmetros cinéticos da reação em questão na literatura, estes puderam ser inseridos e ajustados no HYSYS, de forma a melhor representar a cinética de reação, para que o reator fosse dimensionado diretamente. Nos

casos em que não havia parâmetros cinéticos disponíveis utilizou-se a velocidade espacial da reação para se estimar as dimensões dos reatores. A velocidade espacial pode ser definida como a razão entre a vazão volumétrica e o volume do reator, é um parâmetro medido nas condições de referência (15 °C e 1 atm). Silla [55] apresenta um procedimento para o cálculo de reatores de leito catalítico.

Uma vez que a vazão molar do processo é conhecida, a divisão deste valor pela massa específica de um gás na temperatura e pressão de referência nos fornece a vazão volumétrica padrão. Aproximando-se para o comportamento de um gás ideal, esse valor é de 0,04204 kgmol/m<sup>3</sup>. A partir da vazão volumétrica nas condições padrão e da velocidade espacial, o volume do leito pode ser calculado pela Eq. 4.5, onde  $V_b$  é o volume do leito,  $V_v$  é a vazão volumétrica em m<sup>3</sup>/h e  $S_{cl}$  é a velocidade espacial.

$$V_b = V_v / S_{cl} \text{ (Eq. 4.5)}$$

Em seguida estima-se a área da seção do reator a partir de uma determinada velocidade superficial. Segundo Silla [55], valores para a velocidade superficial podem variar de 0,005 a 1 m/s.

O diâmetro deve ser acrescido de um incremento de 0,152 m e o comprimento arredondado por incrementos de 0,0762m. O diâmetro não deve exceder o valor de 4,11m por impedimentos físicos de transporte, o comprimento deve ser maior do que a metade do diâmetro para promover uma melhor distribuição do fluxo e o comprimento máximo recomendado de 7,62 m, para evitar quebra do catalisador pelo excesso de peso.

### **G. Torre de Destilação**

O dimensionamento das torres se baseia nas vazões de líquido e vapor e em suas propriedades ao longo da torre. O diâmetro deve ser determinado de forma a se prevenir a ocorrência de inundação e a conseqüente saída de líquido junto com a fase vapor [54].

Os tipos mais encontrados de pratos são os valvulados, perfurados, ou com borbulhadores. Em nossos processos demos preferência ao uso de pratos perfurados, ou



coeficientes de entupimento (fouling), “h” os coeficientes de transferência de calor por convecção e “k” é a condutividade térmica do material dos tubos.

$$U = \frac{1}{\left[ \left( \frac{d_o}{h_i d_i} \right) + \left( \frac{d_o R d_i}{d_i} \right) + \left( \frac{d_o \ln \left( \frac{d_o}{d_i} \right)}{2k} \right) + R d_o + \left( \frac{1}{h_o} \right) \right]} \quad (Eq.4.6)$$

Desta forma, basta calcular o calor trocado e, uma vez que já temos as temperaturas de entrada e saída de ambos fluidos, pode-se estimar a área pela Eq. 4.7, onde “A” é a área de troca térmica, “Q” é o calor trocado, “U” como foi mencionado antes é o coeficiente global de transferência de calor, e “ $\Delta T_{ml}$ ” é a média logarítmica das temperaturas.

$$A = \frac{Q}{U \cdot (\Delta T_{ml})} \quad (Eq.4.7)$$

## I. Vaso de Pressão

Vasos de pressão foram utilizados para efetuar separações baseadas na densidade. Em todos os processos analisados, os vasos de pressão se dividem em 3 casos: separação bifásica, trifásica e vasos de *knock-out*.

Para separações bifásicas, a corrente de entrada sofre processo de *flash* e o líquido é separado do gás por diferença de densidade, com a fase líquida saindo no fundo e a gasosa no topo. Vasos trifásicos envolvem, além da separação vapor/líquido, uma separação líquido/líquido, também baseado na diferença de densidade. Em vasos horizontais convencionais, uma bota é adicionada a de forma a reter o líquido mais denso. Os vasos trifásicos foram considerados como vasos horizontais.

Vasos verticais são normalmente empregados quando se tem uma razão vapor/líquido alta ou o volume total é baixo. Vasos horizontais devem ter razão entre comprimento e diâmetro (L/D) variando de 1,7 a 3,6, de forma a se melhor adaptar aos movimentos ondulatórios do líquido no seu interior, e o tempo de residência deve variar de

2 a 5 minutos. De forma geral, utilizamos um demister na saída dos gases para impedir arraste de gotas de líquido.

Vasos de *knock-out* foram utilizados para remoção de possíveis gotas e arraste de líquido na entrada de matérias-primas gasosas das unidades. Este procedimento é amplamente recomendado, especialmente quando há uma etapa de compressão. Seu dimensionamento não leva em consideração a vazão de líquido, que pode muito bem ser nula normalmente, e a recomendação é da razão L/D ser igual a 2.

Os resultados do dimensionamento dos vasos foram comparados com os valores fornecidos diretamente da ferramenta de dimensionamento do HYSYS, que não apresentava diferenças significativas de formato. Portanto, foi estabelecido que o dimensionamento pelo HYSYS seria aceito, por ser confiável e prático.

#### **4.1.3. Cálculo de Investimento**

Para determinar o custo dos equipamentos envolvidos no processo a partir dos dados do dimensionamento, foram utilizadas as correlações apresentadas por Sieder et al. [54] para estimar o preço de compra (FOB) em 2000. Para os reatores, foi utilizada a correlação apresentada por Silla [55], com a estimativa do preço de compra em 1990. Os custos dos vasos foram estimados pelos simulador de processos HYSYS. Os valores foram atualizados para o ano de 2010 a partir do *Chemical Engineering Plant Cost Index*, obtido através da extrapolação dos índices de 1981 a 2000 em Silla [55].

Para o cálculo do investimento necessário para a implementação dos processos definidos, utilizamos o método de estudo estimado apresentado por Sieder et al. [54], baseado no método de Lang.

Baseado no custo total dos equipamentos os outros custos envolvidos no investimento total foram calculados, utilizando os coeficientes citados por Sieder et al. [54], juntamente com os custos envolvidos nos projetos estudados. Os custos diretos podem ser divididos em ISBL (custos de instalações diretamente ligadas ao processo) e OSBL (custos de instalações acessórias). Os custos ISBL envolvem os equipamentos, instalação, controle e instrumentação, tubulações, sistema elétrico e construções. Os custos OSBL englobam as unidades de serviços, terreno, estocagem, taxas de contratos e reserva de contingência para eventuais gastos. Os custos indiretos envolvem engenharia e supervisão e gastos de

construção. Para compor o total de investimento fixo ainda são levados em consideração royalties e gastos da partida da planta. Somando-se o capital de giro, obtemos o investimento total necessário.

Para o cálculo de estocagem de produtos, foi estimada a quantidade de tanques necessária para armazenar a produção de 30 dias de produção, como recomendado por Walas [58]. Adicionamos mais dois tanques de armazenagem a cada processo para eventuais necessidades, como estoque de matéria-prima ou produto intermediário.

Para o cálculo de custos de royalties e gastos de partida da planta foi utilizado a divisão de componentes do investimento total apresentado por Sieder et al. [54], em que se recomenda utilizar 2% do custo total depreciável (custos diretos com exceção do terreno, não considerado depreciável) para cada um dos dois elementos de custo.

## **4.2. Produção de Metanol**

### **4.2.1. Desenvolvimento do processo**

Conforme foi discutido anteriormente, Rahimpour [12] sugeriu um modelo cinético para a formação de metanol a partir do dióxido de carbono, ao que ele chamou de baixa pressão, seguindo o modelo de cinética heterogênea de Langmuir.

O simulador utilizado para a análise destes processos possui a opção de reação heterogênea, no entanto sua fórmula geral difere da estrutura utilizada por Rahimpour. Desta forma, como medida inicial, foi feito um reajuste dos parâmetros cinéticos pelo software STATISTICA, de forma a melhor ajustar a equação do simulador aos resultados do modelo cinético. A ordem da reação direta é de 1 e 1,5 em relação ao  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , respectivamente. A reação reversa é de ordem 1 para o metanol e a água e -1,5 em relação ao hidrogênio.

Obtida a equação cinética, a primeira etapa foi realizar um teste inicial para conferir os resultados nas condições de reação de Rahimpour (72 bar, 503 K e razão  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  igual a 7:1). O resultado do modelo inicial foi de aproximadamente 0,055% mol de metanol na descarga, enquanto que o modelo ajustado deu resultado de 0,057% mol de metanol. A diferença foi considerada desprezível.

Uma primeira análise pelo *Databook* do HYSYS nos permitiu avaliar o resultado do modelo cinético às condições de reação. A diminuição da pressão desfavorece a reação, o

que já deveria ser esperado. Como exemplo, uma diminuição para 20 kgf/cm<sup>2</sup>(g) resultaria em um produto com apenas 0,023% mol de metanol. Já a temperatura é um fator complicado, visto que a reação é exotérmica uma diminuição na temperatura favoreceria o rendimento em produto. No entanto, pela Lei de Arrhenius, o aumento de temperatura sempre aumenta a cinética de reação. Como exemplo, uma diminuição de temperatura para 150°C resultaria num produto com 0,0028% mol .

Considerando as condições de reação, foi utilizado para a simulação o modelo de Peng-Robbinson, modelo de equação de estado escolhido por ser o mais adequado à mistura a altas pressões.

A partir das duas cargas (hidrogênio e dióxido de carbono) o processo começou a ser formulado. Ambas as cargas foram consideradas entrando no limite de bateria a 20 kgf/cm<sup>2</sup>(g) e 50°C. A relação molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> foi mantida, não só porque não resultou em uma diferença significativa no produto (menos que 1% de diferença) como foi a forma mais conservadora no início. Para ambas as cargas, foi considerado um vaso de *knock-out*.

A mistura de CO<sub>2</sub> e hidrogênio deve então ser comprimida até cerca de 71 kgf/cm<sup>2</sup>(g). A saída do compressor precisou ser então aquecida à temperatura de reação. Após a reação, a reação exotérmica resultaria em um aumento de temperatura de cerca de 60 °C. A mistura depois deveria ser resfriada até cerca de 50 °C para separação da fase vapor, contendo hidrogênio, dióxido e monóxido de carbono não reagidos e a fase líquida, contendo água e metanol.

Uma série de configurações aquecimento/reator/resfriamento foram consideradas. Dentre reatores encamisados e reatores não-encamisados, os encamisados renderiam maiores conversões, mas a custo de uma elevada vazão de água de resfriamento, favorecendo a escolha de um reator não encamisado. A integração energética entre carga precisando ser aquecida e o produto precisando ser resfriado foi considerada, e resultava em uma diminuição de custos em utilidades e em um trocador a menos. Por fim, foram comparados um *Air Cooler* para realizar a condensação e um trocador resfriado com água de resfriamento, onde o *Air Cooler* resultou em um menor custo de equipamento e de utilidade.

Desta forma, a mistura deve ser resfriada até cerca de 50 °C para separação. Após o vaso de pressão, o produto líquido segue para etapa de purificação e a fase gasosa,



contendo matéria-prima não reagida deve ser reciclada ou ser enviada para nova etapa de reação. Optou-se pelo envio a um segundo reator, entretanto, a mistura resultante após a primeira etapa de reação não era adequada, pois a concentração de CO<sub>2</sub> era muito baixa. A solução foi adicionar mais da mistura reacional, ligeiramente mais rica em dióxido de carbono, para compensar a diferença.

O segundo reator foi projetado, operando a uma pressão ligeiramente menor, a 67 kgf/cm<sup>2</sup>(g). O procedimento de aquecimento da carga e resfriamento foi considerado idêntico ao do primeiro reator. Após o segundo vaso de pressão, a fase líquida foi misturada à fase líquida do primeiro vaso e enviada para purificação. No entanto, a mistura gasosa resultante estava a uma pressão de 63 kgf/cm<sup>2</sup>(g). Um terceiro reator poderia ter sido considerado, mas a produção de metanol já correspondia à expectativa. Em toda seção de reação o material selecionado foi o aço inoxidável, pela pressão e temperatura alta.

Desta forma, a solução era ou realimentar a mistura no compressor de carga da unidade, ou repressurizar a mistura para a pressão do primeiro reator em um segundo compressor e realimentá-la antes da primeira reação. Ambas as soluções pareciam resultar em uma diminuição de cerca de 15% na produção. A melhor configuração foi atingida ao separar uma parte da saída do segundo vaso e fazer uma “purga” parcial da mistura, antes de comprimi-la. Utilizando o *Databook*, foi determinado que a proporção de purga que resultaria na maior produção de metanol seria de 20% em massa da saída do segundo vaso.

Resumidamente, tornou-se necessária uma carga da unidade mais rica em dióxido de carbono, pois os ciclos são muito mais ricos em hidrogênio. De forma a produzir cerca de 6,2 t/h de metanol, foram necessárias vazões de carga de 248 kgmol/h de CO<sub>2</sub> e 1.050 kgmol/h de hidrogênio.

A fase líquida resultante da mistura do fundo dos dois vasos teve composição de cerca de 49% em água, 49% metanol e 2% de leves, com vazão de 418,2 kgmol/h. Para fazer a purificação do metanol, é necessária a remoção dos leves. Para realizar esta separação, primeiro a pressão foi reduzida para cerca de 4 kgf/cm<sup>2</sup>(g).

A seguir, foi calculada uma *Stripper*, que teve como função remover os não condensáveis (mais voláteis) da mistura líquida. A coluna foi calculada com 5 estágios teóricos, com razão de *refluxo de fundo* de 1,2. O resultado calculado se aproximou da

simulação e resultou em um produto líquido com menos de  $1 \cdot 10^{-5}$  kgmol/h de não condensáveis. A fase líquida é composta de 50,2% água e o restante de metanol.

Uma segunda coluna de destilação foi a melhor forma de separação. Utilizando o método de McCabe-Thiele, com o metanol como composto mais volátil e considerando volatilidade relativa constante, uma coluna garantindo a purificação de metanol em 99,9% em mol foi calculada, com  $R_{Rmin}$  de 1,17 e 20 estágios. A simulação no HYSYS confirmou os cálculos, e uma solução de 99,9% metanol foi formada, com vazão de cerca de 6 t/h. O fundo da coluna resultou em uma mistura com 91,8% em mol de água, que deve ser descartada para tratamento.

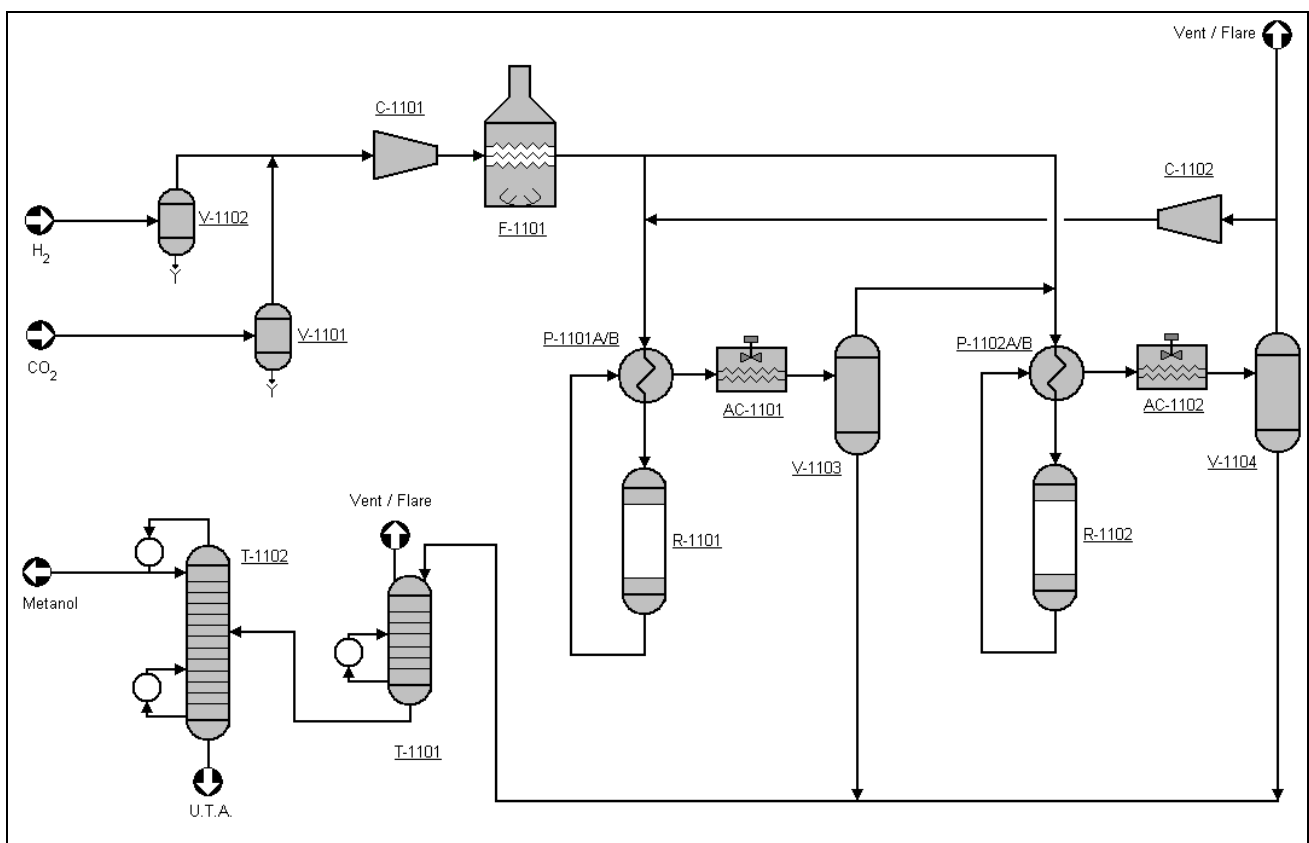


Figura 4.1 – Fluxograma de Processo do Metanol

A Figura 4.1 representa o fluxograma do processo finalizado da produção de metanol. Como se pode observar, estamos propondo um sistema simétrico, onde cada reator pode funcionar como o primeiro ou o segundo. Isto é, o ciclo de operação pode ocorrer em qualquer sentido, desde que em série, e o segundo compressor faça o reciclo. Logo, os

equipamentos devem ser projetados para o caso dimensionante e para garantir a possibilidade de serem utilizados nos dois casos. Um fluxograma de processo com a descrição das principais correntes pode ser encontrado nos anexos.

## 4.2.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos

### A. Air Cooler

Como foi assumido anteriormente, os *Air Coolers* estão sendo utilizados nos casos em que envolvem condensações. Neste processo, existe a necessidade de condensação após a reação, para separação da fase líquida com o produto.

O primeiro trocador a ar recebe uma corrente completamente vaporizada à 156 °C do trocador TC 1101 A/B e reduz a temperatura até cerca de 50 °C, garantindo a condensação da maior parte do metanol e água. A troca térmica envolvida é de  $1,65 \cdot 10^7$  kJ/h e o U·A estimado pelo HYSYS é de 410.830 kJ/(k.h). Usando as recomendações de U para *Air Coolers*, calculamos a área de troca térmica em 223,3 m<sup>2</sup>. A potência dos ventiladores foi estimada em 63 HP e a temperatura do ar é de cerca de 58°C.

O segundo trocador a ar recebe uma mistura parecida com o do primeiro, mas a 144 °C. A troca envolvida foi de  $1,73 \cdot 10^7$  kJ/h e o U·A estimado em 385.772 kJ/(k.h). Logo, a área calculada foi de 210 m<sup>2</sup>. Como este valor é menor, o primeiro caso foi considerado o dimensionante.

### B. Compressores

O processo utiliza dois compressores, sendo que o primeiro recebe uma vazão de 1.368 kgmol/h com densidade de 8,409 kg/m<sup>3</sup> sob pressão de 20 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de 50°C. Esta corrente, contendo a mistura de gases provenientes dos vasos de *knock-out V 1101e V 1102*, deve ser comprimida a 71 kgf/cm<sup>2</sup> para ser enviada ao forno F 1101. Apesar de a razão de compressão (3,55) ser baixa, foi necessária a utilização de dois estágios para evitar aumento de temperatura acima de 500K. Sendo assim, realiza-se no primeiro estágio uma compressão até 38,8 kgf/cm<sup>2</sup> e no segundo até 71 kgf/cm<sup>2</sup>, mantendo uma razão de compressão aproximadamente igual em torno de 1,8 e obtendo-se uma temperatura de saída de 170 °C e densidade de 20,7 kg/m<sup>3</sup>. A energia teórica gasta na operação foi de 37,66

J/kgmol e adotando-se eficiência de 74%, a energia real é de 51 J/kgmol, o que para a vazão adotada equivale a 2.618 HP.

O segundo compressor recebe a corrente de topo do vaso V-1104, com vazão de 2.128 kgmol/h e densidade de 19,2 kg/m<sup>3</sup> sob pressão de 63 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de 50 °C. A pressão desejada é, assim como no primeiro caso, 71 kgf/cm<sup>2</sup>, já que esta corrente é um reciclo e será misturada à corrente de entrada. Neste caso a razão de compressão é baixa, 1,13, e a temperatura de saída para apenas um estágio fica dentro dos limites recomendados. A corrente obtida tem uma densidade de 20,6 kg/m<sup>3</sup> e sai com temperatura de 64,7 °C.

Para esta operação o compressor calculado apresenta demanda teórica de energia de 3,35 J/kgmol e, adotando-se uma eficiência de 73%, o gasto energético real passa a 4,58 J/kgmol, o que para a vazão especificada equivale a 365,8 HP.

### **C. Reatores**

Para o dimensionamento dos reatores foram utilizados os parâmetros cinéticos extraídos de Rahimpour [12], inseridos no HYSYS que calculou os dois reatores, o dimensionante com volume total 17,101 m<sup>3</sup>, comprimento de 5 m e compostos por 3.000 tubos de diâmetro de 0,0381 m.

### **D. Torres de Destilação**

As correntes de fundo dos vasos de pressão são misturadas formando uma única corrente de contendo 49,2% de metanol, 49,7% de água e o restante de hidrogênio, CO e CO<sub>2</sub>. A pressão é de 6 bar, temperatura de 51,6 °C e vazão de 418,2 kgmol/h. Esta corrente é encaminhada para uma torre de destilação que gera uma saída de 49,71% de metanol e 50,26% de água no fundo, ainda com traços de CO<sub>2</sub>. Para esta operação a coluna calculada no HYSYS apresentou 5 estágios, 0,6 m de diâmetro e 2,1 m de altura.

O fundo da primeira torre, com temperatura de 129,2 °C, pressão de 6 bar e vazão de 413,7 kgmol/h é encaminhada a torre T 1102 para a purificação do metanol. Esta torre consegue gerar uma corrente de topo de composição 99,95% de metanol e o restante de CO<sub>2</sub>. O fundo apresenta 91,8% de água e 8,2% de metanol. Para esta operação a torre projetada no HYSYS apresentou 20 estágios, 1,22 m de diâmetro e 6,7 m de altura.

### **E. Trocadores de Calor**

A análise de integração energética demonstrou a necessidade de dois trocadores de calor para minimizar o consumo de utilidades. Ambos os trocadores têm a função de pré-aquecer a carga do reator ao resfriar a corrente de saída reagida.

O primeiro trocador recebe a carga original com o reciclo vindo do segundo compressor, a uma temperatura de 91 °C. A mistura deve ser aquecida até pelo menos 200 °C, enquanto que a saída do reator deve ser resfriada de 268 °C a cerca de 156 °C. Durante o projeto deste trocador, verificou-se a necessidade de dois trocadores em série para efetuar a troca térmica. Utilizando a metodologia descrita anteriormente, foram calculados dois trocadores de cerca de 175 m<sup>2</sup>. O coeficiente global de transferência de calor foi estimado em 561 W/(m<sup>2</sup>.K). O fluido selecionado para os tubos foi a carga de reação, enquanto que a saída do reator foi selecionada para o casco, pois poderia sofrer alguma condensação.

O segundo trocador recebe a carga original e saída de topo do vaso V 1103, a uma temperatura de 78 °C, que deve ser aquecida entre 200 e 210 °C. O fluido quente está a 280 °C e deve ser resfriado até cerca de 144 °C. O mesmo problema do primeiro trocador foi verificado neste, portanto usaram-se dois trocadores em série para efetuar a troca térmica. A área calculada foi de 189 m<sup>2</sup> e o coeficiente global de transferência de calor foi estimado em 304 W/(m<sup>2</sup>.K). Este foi considerado o caso dimensionante.

Em ambos trocadores não devem ocorrer muita condensação, tendo em vista que os *Air Coolers* teriam a função de garantir a condensação.

### **F. Vasos de Pressão**

São dois vasos compondo o processo. Suas correntes compostas basicamente por metanol, água, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> têm vazões de 25.250 e 27.760 kg/h, com cerca de 92,5% e 92,3% na fase vapor, respectivamente. As fases líquidas possuem densidades de 838,3 e 838,1 kg/m<sup>3</sup>. O aço inox SS-304 é o material mais apropriado para o processo. Como o processo é composto por um arranjo simétrico foi adotado o de maior volume como padrão. Sendo assim, o processo consta de dois vasos de 1,07 m de diâmetro e 3,73 m e volume de

3,35m<sup>3</sup>, valores gerados pelo HYSYS. Os vasos operam em temperatura de 50 °C e pressão de 68 e 63 kgf/cm<sup>2</sup> respectivamente.

Os vasos de knock-out foram calculados de forma a manter L/D próximo a 2. Ambos os vasos foram calculados com diâmetro de 0,44 m e comprimento de 0,88 m. O fluido líquido considerado foi água nas condições de escoamento.

Tabela 4.1 Lista de equipamentos do processo de produção de metanol

Equipamento	Tag	Dimensões	Custo (USD)
Air Cooler	AC 1101	Área: 2.425 ft <sup>2</sup>	52.403
Air Cooler	AC 1102	Área: 2.425 ft <sup>2</sup>	52.403
Compressor	C 1101	Potência: 2.620 HP	1.226.468
Compressor	C 1102	Potência: 366 HP	306.502
Forno	F 1101	Calor: 8,3x10 <sup>5</sup> BTU/h	37.560
Reator com 3.000 tubos	R 1101	Comp: 5 m; Diâm: 0,0381 m Vol: 17,10 m <sup>3</sup>	117.912
Reator com 3.000 tubos	R 1102	Comp: 5 m; Diâm: 0,0381 m Vol: 17,10 m <sup>3</sup>	117.912
Torre de Destilação	T 1101	Diâm: 2,0 ft; Altura: 7,2 ft; N. estágios: 5	18.529
Torre de Destilação	T 1101	Diâm: 4,6 ft; Altura: 40 ft; N. estágios: 20	78.003
Trocador de Calor	TC 1101A	Área: 2.000 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 994 psig	173.848
Trocador de Calor	TC 1101B	Área: 2.000 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 994 psig	173.848
Trocador de Calor	TC 1102A	Área: 2.000 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 994 psig	173.848
Trocador de Calor	TC 1102B	Área: 2.000 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 994 psig	173.848
Vaso de Knock-out	V 1101	Compr: 0,88 m; Diâm: 0,44 m; Vol: 0,13 m <sup>3</sup>	9.000
Vaso de Knock-out	V 1102	Compr: 0,88 m; Diâm: 0,44 m; Vol: 0,13 m <sup>3</sup>	9.000
Vaso de Pressão	V 1103	Compr: 3,73 m; Diâm: 1,07 m; Vol: 3,35 m <sup>3</sup>	40.000
Vaso de Pressão	V 1104	Compr: 3,73 m; Diâm: 1,07 m; Vol: 3,35 m <sup>3</sup>	40.000
<b>TOTAL</b>			<b>2.801.083</b>

### 4.3. Produção de Etanol

#### 4.3.1. Desenvolvimento do processo

Para o processo de produção de etanol não foram encontrados modelos ou parâmetros cinéticos ou dados suficientes para estimá-los. Desta forma, assumimos a conversão adotada por Inui [13]. Em seus estudos, ele determinou uma mistura de

catalisadores envolvendo ferro, cobre, paládio e gálio que minimizavam a produção de metanol e hidrocarbonetos (principalmente metano), ao mesmo tempo em que maximiza a produção de etanol.

Como os dados obtidos não foram suficientes para estimar modelos cinéticos remotamente confiáveis, definiu-se que as condições de reação de Inui não seriam alteradas, de forma a atingir seus resultados. Para esta reação foi utilizado o modelo de reação de Gibbs, com o auxílio da ferramenta *Approach*. As condições de reação são de 81 kgf/cm<sup>2</sup>(g) e 330 °C, com relação H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de 3:1.

Para a simulação da fase reacional foi utilizado o modelo de Peng-Robbinson, assim como no processo de metanol, devido à alta pressão do sistema.

Assim como no processo de metanol, as correntes foram consideradas de fontes independentes, com as mesmas condições de entrada, e devem passar por um vaso de *knock-out* antes de serem misturadas e sofrerem compressão para reação. Após o compressor de carga, a mistura teve de ser aquecida até a condição fixa de reação.

Outra implicação da falta de informações sobre o processo é que, pelo autor do artigo selecionado, as condições de reação foram aparentemente constantes. Isto é, a temperatura se manteve constante nos experimentos. Isto implicaria no uso de reatores encamisados, visto que a reação é exotérmica. Somente assim podemos obter os mesmos resultados de Inui.

A mistura reacional é então resfriada até cerca de 45 °C para que os produtos, condensáveis, fossem separados do CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> não reagidos, assim como do CO e metano formados, em um vaso de pressão. Como a mistura era muito rica em hidrogênio e CO<sub>2</sub>, optou-se por misturá-la com mais carga, de forma que a mistura não variasse muito das condições de reação ideais. O topo do vaso teve que ser aquecido e misturado com a carga original já quente, e a mistura resultante foi encaminhada para um segundo reator, operando a uma pressão ligeiramente menor, 80 kgf/cm<sup>2</sup>(g), que consideramos não influenciar muito na produção.

Diversas configurações de reação foram discutidas, e a selecionada foi a que a mistura gasosa saindo do segundo vaso de pressão fosse encaminhada para o compressor inicial, diferente do processo de metanol. Uma purga se fez necessário na saída de topo de ambos os vasos, de forma a deixar quase imperceptível a presença de CO e Metano na

mistura reacional. Neste caso, assim como na produção de metanol, o material selecionado para a etapa de reação foi o aço inoxidável.

Também foi avaliada a capacidade de integração energética do processo. A saída do compressor deveria sofrer aquecimento até a temperatura de reação. Para efetuar esta troca térmica, onde a vazão é muito grande e a temperatura muito alta, foi definido um forno. Após a reação, a mistura é resfriada pela saída de topo do primeiro vaso de separação, que deve ser pré-aquecida antes de sofrer uma purga e a vazão resultante ser misturada a carga do segundo reator. O sistema do segundo reator foi modelado idêntico ao do primeiro, diferindo apenas na saída de topo do segundo vaso, que é aquecida ao resfriar a mistura reagida, é realimentada no primeiro e único compressor. Desta forma, a vazão na entrada da unidade foi estimada em 2.259 kgmol/h de hidrogênio e 764 kgmol/h de dióxido de carbono.

A fase líquida de ambos os vasos é então misturada, e a pressão reduzida até cerca de 5 kgf/cm<sup>2</sup>(g) para a etapa de purificação. A mistura possui composição molar de 89% de água, 7,5% de etanol, 2,2% de metanol e o restante de não condensáveis, e a vazão é de 1.335 kgmol/h.

Assim como no metanol, a primeira etapa de purificação mais adequada seria uma Stripper para remoção dos mais voláteis. O cálculo da Stripper resultou em uma coluna de quatro estágios e razão de refluxo de fundo de 0,25, de forma a remover praticamente 99,9% dos não condensáveis. A simulação no HYSYS correspondeu aos cálculos, e a mistura líquida resultante foi de 90,25% de água, 7,5% de etanol e 2,25% de metanol.

Relembrando que a mistura água-etanol forma um azeótropo dificultando a produção de etanol anidro e considerando um agravante, que seria a presença, mesmo que menor do metanol, a próxima etapa de purificação é mais complicada.

Para solucionar o problema, não foi abordada uma destilação extrativa com ciclohexano ou desidratação com monoetileno glicol, que envolvem a adição de novos compostos e custos altos em utilidades para efetuar a separação. A abordagem escolhida foi a de separação por peneira molecular [51]. No entanto, ainda existia muita água no fundo da primeira torre. Logo, optou-se por uma coluna de destilação, que aproximasse a carga da peneira molecular às condições ideais de operação, que normalmente envolve uma concentração de 60% do produtos de interesse [56].



O método de Underwood-Fenske-Gilliland para cálculo de colunas multicomponentes resultou em uma coluna de 12 estágios e razão de refluxo mínima de 1,5. A simulação no HYSYS resultou em uma corrente de topo na fase vapor com 64% de etanol, 32% de água e o restante em metanol. A mistura passa pelo vaso de adsorção, e o etanol é purificado a 99,9%, com uma vazão de produto de 3,7 t/h. A mistura adsorvida na peneira molecular é então liberada, resfriada, e bombeada de volta à carga da coluna. A mistura água-metanol que deixa a torre pelo fundo deve ser encaminhada para tratamento, visto que o custo para purificar o metanol seria muito alto e a produção muito baixa.

O fluxograma a seguir representa o processo finalizado da produção de etanol. Como se pode observar, novamente propomos um sistema simétrico de reação, semelhante ao do metanol, mas com a saída de topo do segundo vaso retornando à entrada do primeiro compressor. Logo, os equipamentos também devem ser projetados para o caso dimensionante e ainda garantir a operação secundária.

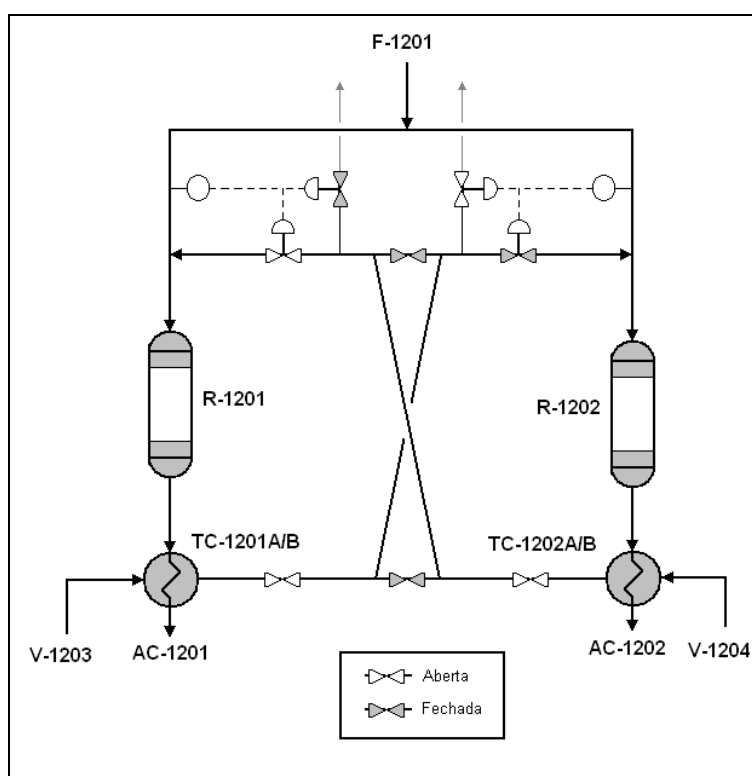


Figura 4.2 – Sistema Alternado de Reação

A Figura 4.2 representa o sistema de reação alternado, onde as válvulas cinzas representam válvulas fechadas, e as válvulas brancas, na posição aberta. No caso representado, o reator da direita recebe o ciclo direto, sem realimentação, enquanto o reator da esquerda recebe a saída do trocador. A Figura 4.3 representa o fluxograma de processo. Um fluxograma de processo mais detalhado, com a descrição das principais correntes, pode ser encontrado nos anexos.

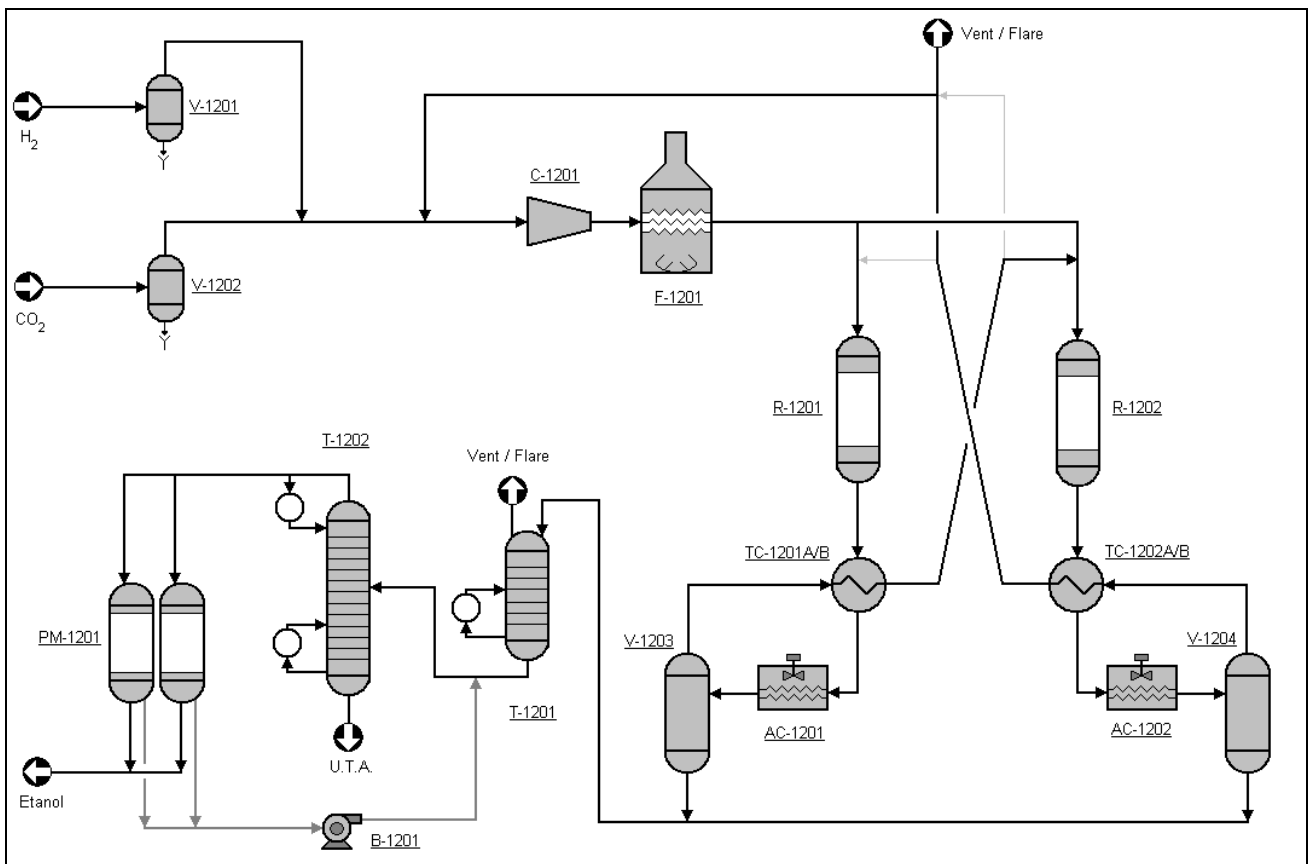


Figura 4.3 – Fluxograma de Processo do Etanol

### 4.3.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos

#### A. Air Cooler

Semelhante ao processo de metanol, os *Air Coolers* têm a função de condensar parcialmente a mistura de saída do reator, já resfriado.

O primeiro *Air Cooler* recebe a mistura resfriada pelo trocador TC 1201A/B a uma temperatura de 218 °C. A mistura deve ser resfriada a uma temperatura entre 40 e 45 °C, de forma a condensar a maioria do etanol. A troca térmica envolvida é de  $5,8 \cdot 10^7$  kJ/h e o U·A estimado pelo HYSYS é de 960013 kJ/(k.h). Usando as recomendações de U para *Air Coolers*, calculamos a área de troca térmica em 522 m<sup>2</sup>. A potência dos ventiladores foi estimada em 220 HP. A temperatura do ar é de cerca de 62 °C.

Como as condições de reação foram idênticas, o segundo trocador a ar demonstrou resultados com variações insignificantes.

### **B. Bomba**

No processo, a bomba está situada na saída da peneira molecular PM 1201 e tem a função de retornar a corrente de fundo para a entrada da torre T 1202. A vazão é de 0,9 m<sup>3</sup>/h com pressão de 3,09 kgf/cm<sup>2</sup> na sucção e 6,78 kgf/cm<sup>2</sup> na descarga de forma a chegar na entrada da torre a 5,5 kgf/cm<sup>2</sup>. O head estimado foi de 36,8 mca.

### **C. Compressor**

O compressor, posicionado no início do processo, comprime a corrente de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> de vazão 6.937 kgmol/h e massa específica 9,804 kg/m<sup>3</sup> em temperatura de 46,2 °C e sob pressão de 20 kgf/cm<sup>2</sup> até 82 kgf/cm<sup>2</sup>. Como a razão de compressão é maior do que 4, a compressão deverá ser realizada em dois estágios, cada um com razão de compressão de aproximadamente 2. A potência calculada para estas condições foi de 15.253,15 HP, com uma temperatura de saída de 220 °C.

### **D. Peneira Molecular**

A peneira molecular foi dimensionada por comparação a uma unidade de purificação de etanol por peneira molecular em operação em Minas Gerais. Estimamos que nossa produção necessitasse de um conjunto de quatro vasos com cerca de 50 m<sup>3</sup>.

### **E. Reatores**

Para o dimensionamento dos reatores foi utilizada a velocidade espacial de 5.000 h<sup>-1</sup> e massa específica de gás ideal nas condições padrão. Com uma vazão de 4.955 kgmol/h,

temperatura de 330 °C e pressão de 81 bar, a vazão volumétrica obtida pelo HYSYS é de 3.142 m<sup>3</sup>/h. Utilizando uma velocidade de 0,305 m/s, a área calculada foi de 2,86 m<sup>2</sup> e o diâmetro de 1,91 m. Com o arredondamento o diâmetro assume o valor de 2,1 m. Para estes resultados o comprimento obtido foi de 6,85 m e volume de 24 m<sup>3</sup>.

O outro reator, que opera em paralelo, recebe uma vazão ligeiramente menor do que o primeiro, 4.518 kgmol/h e vazão volumétrica de 2.899 m<sup>3</sup>/h, em condições de temperatura e pressão muito próximas. Tendo em vista a simetria do processo, são utilizados dois reatores com as dimensões do maior reator necessário, portanto o segundo reator possui as mesmas dimensões do primeiro.

#### **F. Torres de Destilação**

As correntes de fundo dos vasos de pressão são misturadas formando uma única corrente contendo 7,5% de etanol, 89% de água e o restante de hidrogênio, metanol, CO e CO<sub>2</sub>. A pressão é de 6 bar, temperatura de 41°C e vazão de 1.335 kgmol/h. Essa corrente é encaminhada para uma torre de destilação que gera uma saída no topo de 64% de etanol, 32% de água e o restante de metanol. Para esta operação a coluna calculada no HYSYS apresentou 12 estágios, 1,07 m de diâmetro e 7,3 m de altura. O topo da torre, com temperatura de 127 °C, pressão de 5 bar e vazão de 125 kgmol/h deverá ser encaminhada para a PSA.

#### **G. Trocadores de Calor**

Para efetuar a integração energética foram utilizados dois trocadores, com a função de resfriar a saída do reator utilizando como fluido frio o topo do vaso de pressão associado.

O primeiro trocador recebe a mistura reagida a uma temperatura de 330 °C. A mistura deve ser resfriada até pelo menos 220 °C, enquanto que o topo do vaso V 1203 deve ser aquecida de 40 °C a no mínimo cerca de 300 °C, para que as condições do segundo reator não mudem consideravelmente. Durante o projeto deste trocador, verificou-se a necessidade de dois trocadores em série para efetuar a troca térmica. Utilizando a metodologia descrita anteriormente, foram calculados dois trocadores de cerca de 206 m<sup>2</sup>. O coeficiente global de transferência de calor foi estimado em 613 W/(m<sup>2</sup>.K). O fluido

selecionado para os tubos foi o topo do vaso, enquanto que a saída do reator foi selecionada para o casco, pois poderia sofrer alguma condensação.

Como as condições de reação foram idênticas, o segundo trocador a ar demonstrou resultados com variações insignificantes.

#### **H. Vasos de Pressão**

Devido à simetria no arranjo do processo de produção de etanol os vasos V 1203 e V 1204 possuem as mesmas dimensões. As correntes de entrada têm vazões de 62.530 e 58.590 kg/h sendo aproximadamente 84% na fase vapor. A densidade do líquido no vaso é de  $968 \text{ kg/m}^3$ .

A partir desses dados, as dimensões encontradas pelo HYSYS são: diâmetro de 1,22 m e comprimento de 4,27 m, com um volume total de  $5 \text{ m}^3$ . Os vasos operam em temperatura de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de  $80 \text{ kgf/cm}^2$ . Devido às condições do processo, o material selecionado foi aço carbono.

Os vasos de *knock-out* foram calculados com volumes pouco inferiores aos do metanol. Para ser conservador, os vasos foram definidos com diâmetros de 0,44 m e comprimento de 0,88 m. O fluido líquido considerado também foi a água nas condições de escoamento.

Tabela 4.2 Lista de equipamentos do processo de produção de etanol

Equipamento	Tag	Dimensões	Custo (USD)
Air Cooler	AC 1201	Área: 5.610 ft <sup>2</sup>	73.292
Air Cooler	AC 1202	Área: 5.610 ft <sup>2</sup>	73.292
Air Cooler	AC 1203	Área: 1.150 ft <sup>2</sup>	38.882
Bomba	B 1201	Vazão: 0,9 m <sup>3</sup> /h; Head: 36,8 mca; Potência: 0,3 HP	2.587
Compressor	C 1201	Potência: 15.253 HP	4.035.708
Forno	F 1201	Calor: 2,2x10 <sup>7</sup> BTU/h	534.118
Peneira Molecular	PM 1201	Volume: 1.800 ft <sup>3</sup>	127.183
Reator	R 1201	Comp: 8,5 m; Diâm: 2,13 m; Vol: 30,5 m <sup>3</sup>	163.047
Reator	R 1202	Comp: 8,5 m; Diâm: 2,13 m; Vol: 30,5 m <sup>3</sup>	163.047
Torre de Destilação	T 1201	Diâm: 3,5 ft; Altura: 8,0 ft; N. estágios: 4	24.898
Torre de Destilação	T 1201	Diâm: 3,5 ft; Altura: 24 ft; N. estágios: 12	46.223
Trocador de Calor	TC 1201A	Área: 2.230 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 1.160 psig	196.750
Trocador de Calor	TC 1201B	Área: 2.230 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 1.160 psig	196.750
Trocador de Calor	TC 1202A	Área: 2.230 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 1.160 psig	196.750
Trocador de Calor	TC 1202B	Área: 2.230 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 1.160 psig	196.750
Vaso de Knock-out	V 1201	Compr: 0,88 m; Diâm: 0,44 m; Vol: 0,13 m <sup>3</sup>	9.000
Vaso de Knock-out	V 1202	Compr: 0,88 m; Diâm: 0,44 m; Vol: 0,13 m <sup>3</sup>	9.000
Vaso de Pressão	V 1203	Compr: 4,27 m; Diâm: 1,22 m; Vol: 5,00 m <sup>3</sup>	37.100
Vaso de Pressão	V 1204	Compr: 4,27 m; Diâm: 1,22 m; Vol: 5,00 m <sup>3</sup>	37.100
<b>TOTAL</b>			<b>6.162.019</b>

## 4.4. Produção de Estireno

### 4.4.1. Desenvolvimento do processo

Conforme discutido, não encontramos parâmetros cinéticos da desidrogenação de etilbenzeno com CO<sub>2</sub>. Portanto, utilizamos novamente o modelo de reação de Gibbs com o auxílio da ferramenta *Approach*. O pacote termodinâmico escolhido para este sistema foi o UNIQUAC.

Inicialmente, o etilbenzeno é misturado com o CO<sub>2</sub> em excesso, em uma razão molar de CO<sub>2</sub>/etilbenzeno entre 2 e 10. A mistura é aquecida até a temperatura de reação, cerca de 575 °C, em um forno. Não foi considerado um vaso de *knock-out* para o gás, pois não verificamos nenhuma implicação negativa no arraste de líquidos e gotículas a jusante.

No reator, a reação endotérmica promove a redução de temperatura até cerca de 445 °C, com um rendimento de 65% baseado no etilbenzeno. A mistura deve então ser resfriada rapidamente, de forma a evitar reações paralelas de decomposição do estireno e etilbenzeno. Este problema é mais grave quando o oxidante utilizado é a água, mas não deixou de ser considerado. Por este motivo, não sugerimos uma integração energética entre a carga do reator que precisa ser aquecida e a mistura de saída que precisa ser resfriada, apesar de existirem processos com este mecanismo [59].

Após a condensação, realizada em um *Air Cooler*, a mistura é encaminhada para um vaso de separação. No entanto, este é um caso particular, pois a carga do vaso possui uma fase vapor e duas líquidas: a leve, contendo o etilbenzeno e estireno e a fase pesada, composta basicamente de água. Logo, um vaso trifásico foi utilizado para efetuar a separação.

A saída de topo do vaso, ainda rica em CO<sub>2</sub> e contendo pequenas quantidades de CO e hidrogênio, é então comprimida para uma etapa de recuperação de CO<sub>2</sub> e maximização da produção de hidrogênio. O compressor aumenta a pressão até cerca de 20 kgf/cm<sup>2</sup>(g) e é adicionado vapor d'água para o reator de *Shift*. Para este reator, foi utilizado o modelo de Gibbs, mas o equilíbrio foi determinado pela termodinâmica, uma vez que a comparação com resultados encontrados na literatura [60] não demonstrava grandes erros.

Portanto, a saída do reator de *Shift* é resfriada para remoção do excesso de água, depois encaminhada para uma etapa de purificação. Uma unidade de PSA foi selecionada

para efetuar a purificação do hidrogênio, pois é capaz de atingir maiores purezas com menor custo de operação. A saída da PSA, com composição molar em torno de 99% em CO<sub>2</sub>, sofre uma purga e é realimentada na entrada de CO<sub>2</sub> da unidade, antes do forno F 1301. A fase líquida deixa o vaso pelo fundo, e a mistura é encaminhada de volta ao vaso trifásico, pois pode conter alguma porção de estireno e etilbenzeno que poderiam ter sido arrastados.

Desta forma, o vaso trifásico foi remodelado de forma a ser composto de duas cargas e três saídas. A fase pesada, praticamente contendo somente água, é bombeada para fora da unidade, para sofrer tratamento. Nada impede que esta água seja vaporizada e utilizada como fonte de água para o reator de *Shift*, mas esta idéia foi descartada.

A fase contendo o produto de interesse é então enviada via bombeamento para a unidade de purificação. Esta unidade é delicada, pois o estireno sofre processo de polimerização quando a temperatura excede cerca de 100 °C. Além da possibilidade de injetar um inibidor de polimerização, a solução é efetuar a destilação a vácuo. Duas outras vantagens surgem de se utilizar o vácuo nas colunas: primeiro, a diminuição da temperatura de bolha e orvalho das misturas, que permitiria que a torre trabalhasse em condições mais amenas e com menor gasto energético. Além disso, o estireno e o etilbenzeno têm pontos de bolha muito próximos, de forma que a coluna, para efetuar esta separação ao grau desejado de estireno, supera facilmente 70 estágios, podendo atingir mais de 100 estágios. Como o custo da coluna já seria elevado, a operação efetuando vácuo permitiria uma redução de custo em utilidades. Para a simulação do sistema de colunas, foi utilizado o pacote termodinâmico BraunK10, que é o mais recomendado para efetuar cálculos de coluna a vácuo [61].

No entanto, antes de efetuar a separação entre etilbenzeno e estireno, é necessário remover a pequena quantidade água que permanece na mistura depois do vaso, pois a separação não é perfeita. Desta forma, foi calculada pelo método de Underwood uma coluna de 4 estágios, que removeria cerca de 99,9% da água presente na carga, permitindo que a corrente de fundo fosse composta somente de etilbenzeno e estireno.

A segunda coluna foi calculada pelo método de McCabe-Thiele. Para efetuar a separação promovendo uma pureza de estireno de 99,85% e de etilbenzeno em 98%, foram necessários 75 estágios, com refluxo mínimo de 7,8. Como se pode perceber, mesmo a



coluna operando a  $-0,85 \text{ kgf/cm}^2(\text{g})$ , ainda são necessários muitos estágios e uma razão de refluxo altíssima.

Para efetuar o vácuo na coluna, foi sugerido o uso de um ejetor a vapor. Ele tem como função promover o vácuo em toda a coluna, sendo necessário o uso de vapor d'água. Seu dimensionamento é discutido adiante.

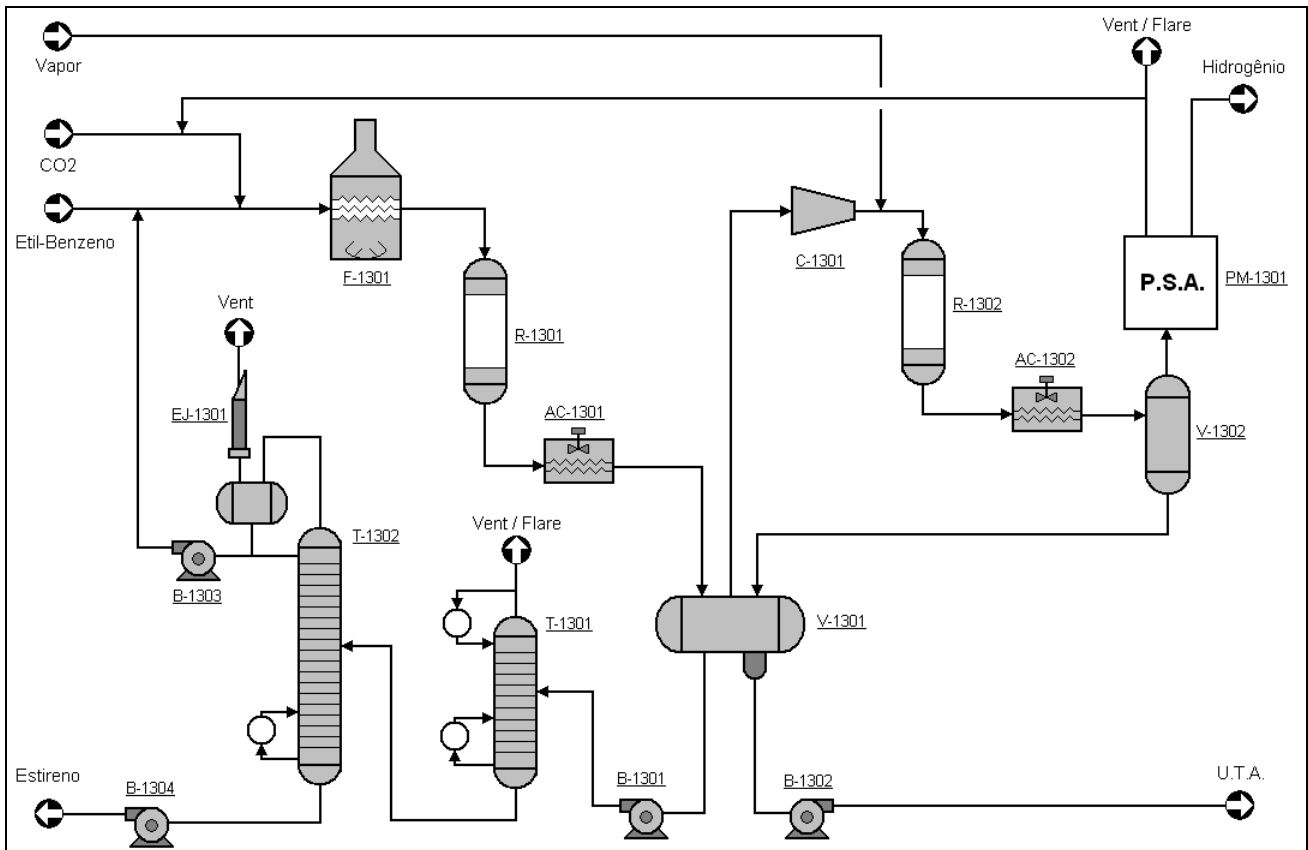


Figura 4.4 – Fluxograma de Processo do Estireno

Para concluir o processo, via bombeamento, realimentamos o etilbenzeno não reagido na corrente de entrada do processo. Desta forma, ambos etilbenzeno e dióxido de carbono podem ser recuperados quase que integralmente.

O fluxograma na Figura 4.4 descreve o processo simplificado. Um fluxograma com o detalhamento das principais correntes pode ser encontrado nos anexos.

## 4.4.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos

### A. Air Cooler

O processo possui dois *Air Coolers*, um na saída do reator de desidrogenação e outro na saída do reator de *Shift*.

O primeiro tem a função de condensar o etilbenzeno não reagido, o estireno e água formados pelas reações. A transferência de calor é de 86.042.276 kJ/h. Esta troca térmica é muito grande, de forma que foram necessárias três baias de ventiladores para efetua-la. Usando os mesmos critérios de dimensionamento, estimamos um *Air Cooler* de 360 m<sup>2</sup>.

O segundo trocador a ar promove a condensação do excesso de água que deixa o reator de *Shift*. A troca térmica envolvida é de 21.130.425 kJ/h. O U·A estimado pelo HYSYS é de 591.840 kJ/(K·h). A área de troca térmica foi calculada em 321 m<sup>2</sup>.

### B. Bomba

O processo possui duas bombas, uma situada na saída da fase aquosa e a outra na saída da fase leve do vaso separador trifásico.

A primeira irá enviar água para o limite de bateria. A corrente de água tem vazão de 21,60 m<sup>3</sup>/h à pressão de 0,82 kgf/cm<sup>2</sup> na sucção e 4,5 kgf/cm<sup>2</sup> na descarga garantindo que a corrente chegue ao limite de bateria com pressão de 2 kgf/cm<sup>2</sup>. Nestas condições a altura manométrica calculada foi de 73,3 mca e a potência necessária é de 10,3 HP.

A segunda bomba envia a corrente de estireno para a seção de separação, a uma vazão de 16 m<sup>3</sup>/h e à pressão de 0,82 kgf/cm<sup>2</sup> na sucção e 10,75 kgf/cm<sup>2</sup> na descarga, garantindo que a corrente chegue ao separador com pressão de 5 kgf/cm<sup>2</sup>. Nestas condições a altura manométrica calculada foi de 94,8 mca e a potência necessária é de 9,9 HP.

### C. Compressor

A corrente que deixa o topo do vaso separador trifásico com temperatura de 28,95 °C e massa específica de 1,31 kg/m<sup>3</sup> é comprimida de 0,82 a 21 kgf/cm<sup>2</sup>. Como a razão de compressão é alta, maior do que 32, são necessários três estágios. O valor obtido para a razão de compressão entre cada estágio foi de 2,95 e a potência calculada foi de 9.000 HP, com temperatura de saída de 164 °C.

#### **D. Peneira Molecular**

Para efetuar a purificação do hidrogênio e a recomposição do dióxido de carbono, utilizamos uma unidade de PSA. Seu dimensionamento foi baseado em vasos de 35 m<sup>3</sup>, com ciclos de operação de 6 minutos. O volume que passa pela unidade de purificação é de cerca de 995 m<sup>3</sup>/h nas condições de entrada. Desta forma, seriam necessários 2 vasos operando em paralelo, mais 2 operando em ciclo alternado.

#### **E. Reatores**

A velocidade espacial da reação de produção de estireno a partir de etilbenzeno é de 1 h<sup>-1</sup>. Nas condições padrão, a mistura reacional apresenta-se líquida e sua densidade molar pode ser obtida pelo HYSYS, com um valor de 56 kgmol/m<sup>3</sup>. A corrente processada tem vazão de 835 kgmol/h em temperatura de 600 °C e pressão de 1 bar. O processo demandou apenas 1 reator de volume de 27,7 m<sup>3</sup>, sendo os diâmetros de 3,93 m e comprimento de 2,2 m.

Para a reação de Shift, consideramos uma velocidade espacial de 2500 h<sup>-1</sup>. A corrente tem vazão de 2.075 kgmol/h e temperatura de 282 °C e pressão de 21 bar. Para tal, foi necessário um reator de 8,5 m de comprimento com 1,97 m de diâmetro, totalizando um volume de 25,9 m<sup>3</sup>.

#### **F. Torres de Destilação**

A fase contendo estireno que sai do vaso trifásico é bombeada até a coluna T-1301 de forma a separar todos os resíduos de CO<sub>2</sub>, CO, água e hidrogênio. A coluna recebe uma vazão de 120,5 kgmol/h à temperatura e 32 °C e pressão de 0,82 bar e gera uma corrente de fundo com composição de 65% em estireno e 35% em etilbenzeno. Para esta operação foi calculado no HYSYS uma torre com 4 estágios, 1,89 m de altura e 1,07 m de diâmetro.

A corrente de fundo desta coluna deve, então, ser enviada a coluna T 1302 para a purificação do estireno. A corrente apresenta vazão de 118 kgmol/h nas temperatura e pressão do referedor, 103 °C e 0,3 bar. Esta operação consegue garantir correntes com concentração de 99,85% de estireno no fundo e 94,7% de etilbenzeno no topo. Para esta

operação foi calculado no HYSYS uma torre com 75 estágios, 45,7 m de altura e 2,89 m de diâmetro.

### **G. Ejetor**

Para efetuar vácuo na torre de destilação, optamos por usar um ejedor a vapor. Com um único estágio, este equipamento promove vácuo de até 100 mm Hg [37]. Como o vácuo necessário nas torres é de aproximadamente 115 mm Hg, optamos por usar um ejedor de um estágio.

Para o dimensionamento do ejedor, precisa-se estimar a quantidade de matéria que ele deve remover para efetuar o vácuo. É recomendável que o produto de torre seja condensado, de forma a minimizar as perdas pelo sistema de vácuo. A Eq.4.8 permite calcular a vazão,  $W$ , em lb/h, considerando  $P$  a pressão a ser atingida, em mmHg, e  $V$  o volume a sofrer o vácuo, em  $\text{ft}^3$ .

$$W = 5 + \left\{ 0,0298 + 0,03088 \cdot \ln(P) - 0,0005733 \cdot \ln(P)^2 \right\} \cdot V^{0,66} \text{ (Eq.4.8)}$$

Onde Com dimensionamento da torre e a pressão de operação, foi possível estimar uma vazão de aproximadamente 70,68 lb/h.

### **H. Vasos de Pressão**

As correntes que alimentam o vaso trifásico são provenientes do reator onde se processa a produção do estireno e do fundo do vaso vertical correspondendo a fase líquida resultante da etapa de shift, e as duas somam uma vazão de 2.200 kgmol/h. A fase líquida no seu interior apresenta densidade de  $844 \text{ kg/m}^3$ , e suas condições de operação, 0,82 bar e  $31,3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Segundo os valores apresentados pelo HYSYS, o vaso deve ter diâmetro de 3,05 m e comprimento de 10,67 m, totalizando um volume de  $80,7 \text{ m}^3$ .

O outro vaso encontrado no processo é do tipo vertical, na saída da etapa de shift, recebendo uma vazão de 2.075 kgmol/h. Este vaso apresenta fase líquida com densidade  $914 \text{ kg/m}^3$ , operando a 21 bar e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Deve ter um diâmetro de 1,07 m e comprimento 5,87 m, totalizando um volume de  $5,25 \text{ m}^3$ , calculados pelo HYSYS.

Tabela 4.3 Lista de equipamentos do processo de produção de estireno

Equipamento	Tag	Dimensões	Custo (USD)
Air Cooler	AC 1301	Área: 1.630 ft <sup>2</sup>	44.704
Air Cooler	AC 1302	Área: 5.656 ft <sup>2</sup>	73.532
Bomba	B 1301	Vazão: 21,60 m <sup>3</sup> /h; Head: 73,3 mca; Potência: 10,31 HP	3.116
Bomba	B 1302	Vazão: 16 m <sup>3</sup> /h; Head: 94,8 mca; Potência: 9,90 HP	3.045
Bomba	B 1303	Vazão: 5,6 m <sup>3</sup> /h; Head: 43,5 mca; Potência: 1,30 HP	2.554
Bomba	B 1304	Vazão: 9,3 m <sup>3</sup> /h; Head: 1,8 mca; Potência: 4,00 HP	2.886
Compressor	C 1301	Potência: 9.000 HP	2.713.970
Ejetor	EJ 1301	Sucção: 0,62 lbm/h.torr	1.287
Forno	F 1301	Calor: 3,75x10 <sup>7</sup> BTU/h	822.698
Peneira Molecular	PM 1301	Volume: 1.060 ft <sup>3</sup>	74.897
Reator	R 1301	Comp: 2,2 m; Diâm: 3,93 m; Vol: 27,7 m <sup>3</sup>	154.426
Reator de Shift	R 1302	Comp: 8,5 m; Diâm: 1,97 m; Vol: 25,9 m <sup>3</sup>	148.570
Torre de Destilação	T 1301	Diâm: 3,5 ft; Altura: 6,0 ft; N. estágios: 4	22.819
Torre de Destilação	T 1302	Diâm: 9,5 ft; Altura: 150 ft; N. estágios: 75	438.702
Vaso Trifásico	V 1301	Compr: 10,87 m; Diâm: 3,05 m; Vol: 80,7 m <sup>3</sup>	22.070
Vaso de Pressão	V 1302	Compr: 5,87 m; Diâm: 1,07 m; Vol: 5,24 m <sup>3</sup>	31.900
TOTAL			4.561.175

## 4.5. Reforma de Glicerol

### 4.5.1. Desenvolvimento do processo

Mais uma vez, consideramos como etapa inicial para o desenvolvimento do processo as condições de reação. Neste caso, a reação de reforma a vapor do glicerol é feita à pressão atmosférica, a altas temperaturas, em uma mistura de glicerol e água. Como caso base, consideramos o glicerol puro. Devido às condições de reação e os componentes envolvidos, o modelo termodinâmico escolhido foi o UNIQUAC. Estudos indicando o comportamento com relação à composição do glicerol derivado da produção de biodiesel [29, 30] foram levados em consideração para o projeto de casos alternativos.

Em ambos os casos, assim como na reforma tradicional a partir do gás natural, a reação ocorre na fase vapor e é fortemente endotérmica. Para garantir a eficiência e conversão desejadas é necessário o uso de um equipamento específico o reformador. Este

equipamento tem as funções de um reator, no entanto está fisicamente mais próximo de um forno. A carga é dividida em tubos, que entram no equipamento e são aquecidos pela queima de combustível, garantindo a temperatura adequada para a reação. O dimensionamento deste equipamento foi feito como o de um forno, mas a equação que relaciona o calor necessário com seu custo é outra [54].

Iniciando o processo, temos uma carga de glicerol, que deve receber vapor de forma a fixar uma razão água/carbono entre 1,5 e 3,5. A tendência termodinâmica é a maior quantidade de água promover maior formação de hidrogênio e, conseqüentemente, de CO<sub>2</sub>. A mistura deve ser aquecida até pelo menos 600 °C, para ficar mais próximo da temperatura de reação, que foi fixada em 750 °C.

O reformador foi simulado pelo modelo de reação de Gibbs, pois seus resultados divergiam pouquíssimo dos resultados experimentais divulgados nos artigos. O erro era um pouco maior, quando a simulação foi feita com o glicerol subproduto do biodiesel, mas esta diferença também foi desprezada.

A saída do reformador, rica em hidrogênio e contendo ainda muita água, precisa ser resfriada para seguir a uma etapa de *Shift*, que visa maximizar a produção de hidrogênio consumindo o monóxido de carbono com água. A integração energética do processo gerou um esquema de recuperação de energia onde a saída do reformador é resfriada ao aquecer as cargas, água e glicerol.

O uso de um trocador para aquecer a mistura água-glicerol implicaria numa diminuição da temperatura de bolha da mistura, o que provocaria evaporação nos tubos, enquanto que poderia ocorrer condensação no casco, ou vice-versa. Esta idéia foi descartada, e para efetuar essa troca térmica foram utilizados dois trocadores, de forma a aumentar a temperatura das duas correntes sem provocar a evaporação. Como apenas a troca térmica com a saída do reformador não é suficiente, foi necessário adicionar um forno para garantir a evaporação da mistura.

A saída do reformador já resfriada até cerca de 240 °C é então encaminhada para o reator de *Shift*. Para melhorar a conversão, vapor d'água foi adicionado à mistura. Em breve, iremos comentar sobre a origem deste vapor. O equilíbrio da reação também foi calculado pelo modelo termodinâmico e a saída do reator de *Shift* deve ser resfriada de forma a remover o excesso de água.

Primeiro, a carga é resfriada até uma temperatura perto do seu ponto de orvalho. Desta forma, a etapa de condensação fica a cargo do *Air Cooler*, e a mistura bifásica é encaminhada a um vaso de pressão. O topo do vaso segue para um compressor, que aumenta a pressão até aproximadamente 20 kfg/cm<sup>2</sup>(g), pressão usual nas etapas de purificação de PSA [56]. A PSA purifica o hidrogênio e gera uma carga rica em monóxido e dióxido de carbono, ainda com pouco hidrogênio e metano. Esta corrente pode ser descartada ou encaminhada para ser misturada com gás combustível que alimenta o forno ou o reformador.

Verificando que o processo consome uma grande quantidade de água, propomos um vaso de contenção de água de caldeira. O vaso operaria em pressão baixa e teria função de estocar a água que pertence a um ciclo próprio. O fundo do vaso é ligado a uma bomba, que tem a função de distribuir a água em três locais: para o aquecimento no TC 2101 antes da mistura com glicerol; para resfriar a saída do reformador, gerando vapor, que será parcialmente adicionado à corrente antes do reator de *Shift*; e para o trocador TC 2103, que é responsável por resfriar a saída do reator de *Shift*. De todos estes usos, dois deles são responsáveis pelo consumo de água, que é recuperado por adição de água de caldeira, ou *Boiler Feed Water*, no vaso. O ciclo da água pode ser compreendido pelo fluxograma na figura 4.5.

Desta forma, geramos um processo que maximiza a produção de hidrogênio, com menor custo energético e menor consumo de água. O fluxograma com a descrição das principais correntes do processo pode ser encontrado nos anexos.

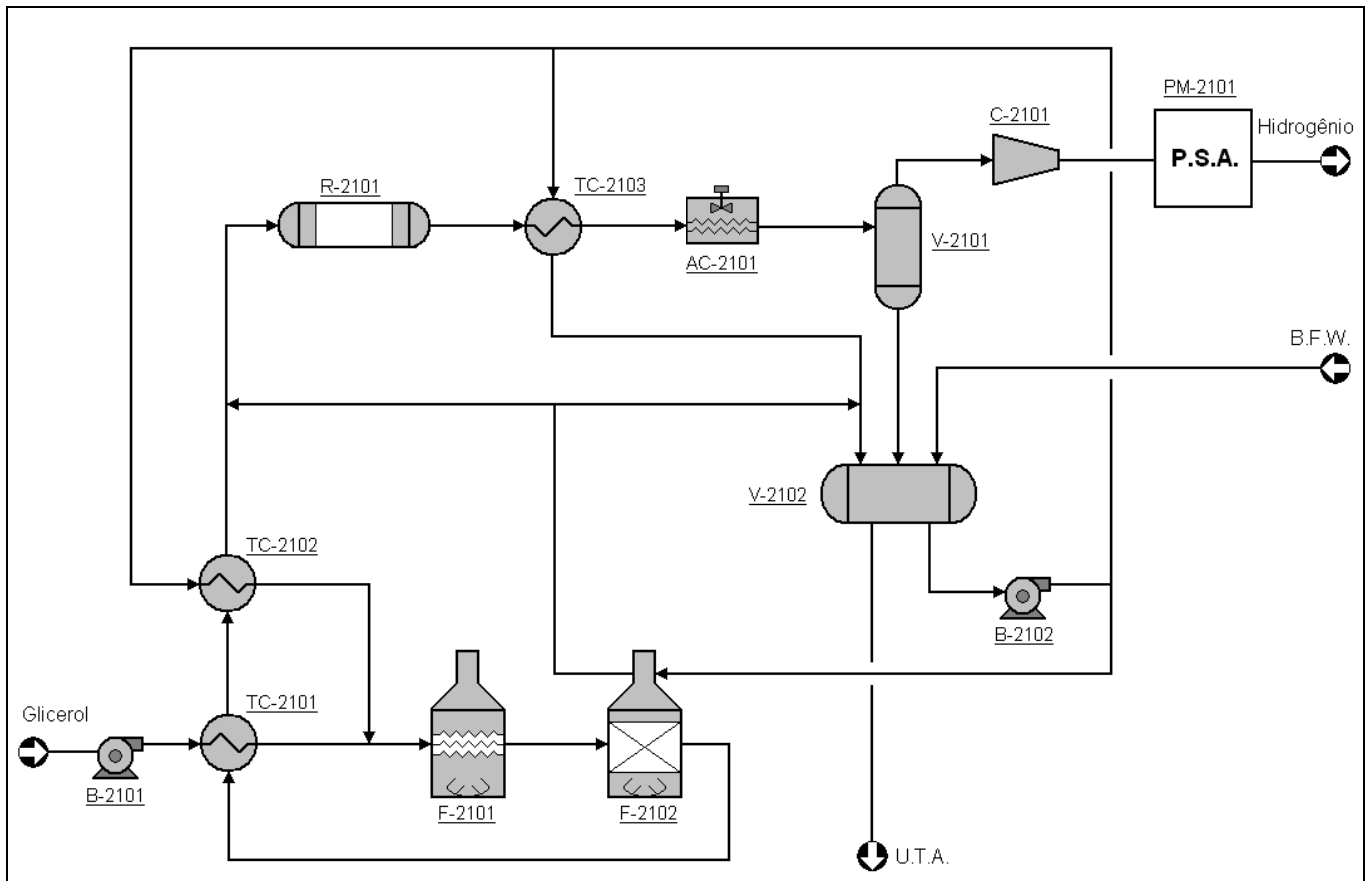


Figura 4.5 – Fluxograma de Processo de Reforma do Glicerol

## 4.5.2. Dimensionamento e custo dos equipamentos

### A. Air Cooler

O único *Air Cooler* proposto tem como função condensar o excesso de água da corrente que deixa o reator de *Shift*. A troca térmica exigida é de  $2,86 \cdot 10^7$  kJ/h e o U.A estimado pelo HYSYS foi de 1.458.149 kJ/(m<sup>2</sup> ·h·K). A área resultante foi de 792 m<sup>2</sup>.

### B. Bombas

A bomba B 2101 foi necessária para distribuir a água do vaso V 2102 para suas diversas funções no processo. Para uma vazão total de 180 m<sup>3</sup>/h e aumentando a pressão de cerca 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>(g) para 4 kgf/cm<sup>2</sup>(g), O head calculado foi de 64,5 mca e a potência necessária de 66,6 HP.

Outra bomba foi utilizada para trazer o glicerol do limite de bateria à unidade de processo. Estimou-se a que a diferença de pressão seria de 0,0 kgf/cm<sup>2</sup>(g) a 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>(g).



Para uma vazão de  $7,25 \text{ m}^3/\text{h}$  de glicerol, o head calculado foi de 44,5 mca e a potência de 2,5 HP.

### **C. Compressor**

A corrente que deixa o vaso de pressão com temperatura de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  e vazão de  $1.289 \text{ kgmol/h}$  será comprimida de 1,65 a  $21 \text{ kgf/cm}^2$ . Com a razão de compressão de 12,7, são necessários 2 estágios com razão de compressão entre cada estágio de 3,57. Sob essas condições a potência calculada é de 5.377 HP e a temperatura de saída de  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **D. Peneira Molecular**

O dimensionamento da PSA foi feito baseado em vasos de  $35 \text{ m}^3$ . Com a vazão a montante da unidade de purificação, estimamos a necessidade de 3 vasos operando em paralelo, com mais 3 em ciclo alternado.

### **E. Reator**

Considerando que a reação de *Shift* apresenta uma velocidade espacial de  $2.500 \text{ h}^{-1}$ , e a corrente tem vazão de  $2.026 \text{ kgmol/h}$  em temperatura de  $317,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e pressão de 1,85 bar, foi calculado um reator de 3,2 m de comprimento e 3,4 m de diâmetro, totalizando um volume de  $29,5 \text{ m}^3$ .

### **F. Trocadores de Calor**

Existem três trocadores de calor no processo, dois com função de integração energética entre as correntes de processo e um sem custo aparente de utilidades.

O primeiro trocador, o TC 2101, recebe a saída do reformador com uma temperatura altíssima, cerca de  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ao esfriar esta corrente, ela deve pré-aquecer a carga de glicerol, sem vaporizá-la, se possível, para não haver problemas operacionais no trocador. O coeficiente global de transferência de calor foi estimado em  $98,8 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área mínima para efetuar a troca térmica é de  $102 \text{ m}^2$ .

O segundo trocador, o TC 2102, recebe a saída parcialmente resfriada do reformador, a cerca de  $630 \text{ }^\circ\text{C}$ , e continua o resfriamento ao pré-aquecer a água que será misturada com o glicerol. O coeficiente global de transferência de calor foi estimado em  $210,9 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área, por sua vez, calculada em  $131 \text{ m}^2$ .

O ultimo trocador, o TC 2103, diminui a temperatura da saída do reator de *Shift* utilizando a água do vaso V 2102, que pertence a um ciclo fechado e retorna ao vaso

depois de aquecida. O valor de  $U$  foi calculado em  $256,75 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área necessária foi de  $348 \text{ m}^2$ .

### G. Vaso de Pressão

O vaso bifásico é empregado no processo para separar a fase gasosa da líquida proveniente da etapa de shift. Este vaso recebe uma corrente de  $2.026 \text{ kgmol/h}$ , operando à pressão de  $1,65 \text{ bar}$  e temperatura de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . A fase líquida no vaso apresenta massa específica de  $977 \text{ kg/m}^3$ . Nessas condições as dimensões calculadas pelo HYSYS foram de  $2,6 \text{ m}$  de diâmetro e  $9,1 \text{ m}$  de comprimento totalizando um volume de  $56,75 \text{ m}^3$ .

O vaso V 2102 tem a função de armazenar água. O vaso é mantido a aproximadamente  $0,6 \text{ kgf/cm}^2(\text{g})$  e a temperatura por volta de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . O dimensionamento pelo HYSYS resultou em um vaso horizontal de  $8 \text{ m}$  de comprimento e  $2,28 \text{ m}$  de diâmetro.

Tabela 4.4 Lista de equipamentos do processo de reforma de glicerol

Equipamento	Tag	Parâmetro	Custo (USD)
Air Cooler	AC 2101	Área: $8480 \text{ ft}^2$	86.463
Bomba	B 2101	Vazão: $180 \text{ m}^3/\text{h}$ ; Head: $64,5 \text{ mca}$ ; Potência: $67 \text{ HP}$	5.879
Bomba	B 2102	Vazão: $7,25 \text{ m}^3/\text{h}$ ; Head: $44,5 \text{ mca}$ ; Potência: $2,5 \text{ HP}$	2.580
Compressor	C 2101	Potência: $5.377 \text{ HP}$	1.851.074
Forno	F 2101	Calor: $3,6 \times 10^7 \text{ BTU/h}$	795.940
Reformador	F 2102	Calor: $4,0 \times 10^7 \text{ BTU/h}$	1.146.205
Peneira Molecular	PM 2101	Volume: $7.410 \text{ ft}^3$	523.570
Reator de Shift	R 2101	Comp: $3,2 \text{ m}$ ; Diâm: $3,4 \text{ m}$ ; Vol: $29,5 \text{ m}^3$	160.119
Trocador de Calor	TC 2101	Área: $1.095 \text{ ft}^2$ ; Compr: $20 \text{ ft}$ ; Pressão: $2,90 \text{ psig}$	97.066
Trocador de Calor	TC 2102	Área: $1.095 \text{ ft}^2$ ; Compr: $20 \text{ ft}$ ; Pressão: $2,90 \text{ psig}$	97.066
Trocador de Calor	TC 2103	Área: $3.723 \text{ ft}^2$ ; Compr: $20 \text{ ft}$ ; Pressão: $294 \text{ psig}$	196.369
Vaso de Pressão	V 2101	Compr: $9,1 \text{ m}$ ; Diâm: $2,6 \text{ m}$ ; Vol: $56,75 \text{ m}^3$	20.000
Vaso de Pressão	V 2102	Compr: $8,0 \text{ m}$ ; Diâm: $2,3 \text{ m}$ ; Vol: $56,75 \text{ m}^3$	17.210
TOTAL			4.999.542

## 4.6. Reforma de Etanol

### 4.6.1. Desenvolvimento do processo

O processo de reforma do etanol é extremamente similar ao de reforma do glicerol. Assim como no processo anterior, o caso base também foi considerado usando o etanol puro, embora a princípio o etanol hidratado não fosse causar nenhum efeito negativo em termos energéticos e no rendimento. O modelo termodinâmico utilizado neste processo também foi o UNIQUAC.

A primeira semelhança entre os processos de reforma é a razão de água/carbono ideal entre 1,5 e 3,5. No entanto, as condições encontradas para a reforma do etanol são mais severas. A temperatura no reformador foi definida em 850 °C, e as duas cargas (água e etanol) sofrem pré-aquecimento ao resfriar a saída do reformado, assim como no processo do glicerol.

Porém, nas mesmas condições, como o etanol possui uma temperatura de bolha menor que o glicerol, a saída do reformador não consegue se resfriar suficientemente para a etapa do reator de *Shift*. Logo, foi necessário empregar um trocador extra, utilizando água de resfriamento.

Desta etapa em diante os processos são extremamente parecidos, havendo somente algumas modificações nas condições de operação. A reação de *Shift* foi escolhida para maximizar a produção de hidrogênio. A mistura a jusante do reator é então resfriada em um trocador com água e depois condensada por um *Air Cooler*. A separação entre as duas fases é feita em um vaso, cuja saída de topo é encaminhada a um compressor e a PSA em seguida. A fase líquida é encaminhada ao vaso V 2202.

Este vaso, assim como na reforma do glicerol, possui a função de armazenar a água que promove a troca térmica no trocador TC 2203, assim como as correntes que são inseridas antes da reforma e do reator de *Shift*. Água de caldeira é utilizada para manter a quantidade de água desejada, assim como a temperatura dentro do vaso.

A Figura 4.6 representa o fluxograma do processo proposto. O fluxograma com as descrições das principais correntes pode ser encontrado nos anexos. Vale ressaltar que, como os processos de reforma são muito semelhantes, unidades de reforma “*flex*” poderiam ser projetadas. Isto é, unidades de geração de hidrogênio baseadas tanto em



pressão de 0,5 kgf/cm<sup>2</sup>(g) para 4 kgf/cm<sup>2</sup>(g), o head calculado foi de 62,7 mca e a potência necessária de 29,1 HP.

Outra bomba foi utilizada para trazer o glicerol do limite de bateria à unidade de processo. Estimou-se a que a diferença de pressão foi de 0,0 kgf/cm<sup>2</sup>(g) a 1,5 kgf/cm<sup>2</sup>(g). Para uma vazão de 5,88 m<sup>3</sup>/h de etanol, o head calculado foi de 45,6 mca e a potência de 2,1 HP.

### **C. Compressor**

A corrente que deixa o vaso de pressão com temperatura de 45 °C e vazão de 815 kgmol/h será comprimida de 1,65 a 21 kgf/cm<sup>2</sup>. Com a razão de compressão de 12,7, são necessários 2 estágios com razão de compressão entre cada estágio de 3,57. Sob essas condições a potência calculada é de 3.757 HP e a temperatura de saída de 216 °C.

### **D. Peneira Molecular**

O dimensionamento da PSA desta reforma também foi feito baseado em vasos de 35 m<sup>3</sup>. Com a vazão a montante da unidade de purificação, estimamos a necessidade de 2 vasos operando em paralelo, com mais 2 em ciclo alternado.

### **E. Reator**

Considerando que a reação de *Shift* apresenta uma velocidade espacial de 2.500 h<sup>-1</sup> e que a corrente tem vazão de 959 kgmol/h em temperatura de 233,5 °C e pressão de 1,85 bar, foi necessário um reator de 3,2 m de comprimento com 2,4 m de diâmetro totalizando um volume de 14,7 m<sup>3</sup>.

### **F. Trocadores de Calor**

Existem quatro trocadores de calor neste processo, dois com função de integração energética entre as correntes, um sem custo aparente de utilidades e outro que utiliza água de resfriamento.

O primeiro trocador, o TC 2201, recebe a saída do reformador com uma temperatura altíssima, cerca de 850 °C. Ela deve pré-aquecer a carga de etanol sem vaporizá-la. O

coeficiente global de transferência de calor foi estimado em  $92,2 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área mínima para efetuar a troca térmica é de  $49 \text{ m}^2$ .

O segundo trocador, o TC 2202, recebe a saída parcialmente resfriada do reformador a cerca de  $815 \text{ }^\circ\text{C}$ , e continua o resfriamento ao pré-aquecer a água que será misturada com o etanol. O coeficiente global de transferência de calor foi estimado em  $202,4 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área, por sua vez, calculada em  $118,7 \text{ m}^2$ .

O terceiro trocador, o TC 2203, diminui a temperatura da saída do reator de *Shift* utilizando a água do vaso V 2202, que pertence a um ciclo fechado, que retorna ao vaso depois de aquecida. O valor de U foi calculado em  $265,4 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área necessária foi de  $340 \text{ m}^2$ .

O ultimo trocador, o TC 2204, utiliza água de resfriamento para concluir a diminuição de temperatura da saída do reformador até a reação de *Shift*. O valor de U foi estimado em  $250 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  e a área de troca térmica em  $185 \text{ m}^2$ . A quantidade de água de resfriamento necessária foi de  $167 \text{ m}^3/\text{h}$ , supondo que a utilidade vem do limite de bateria a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  e deixa a unidade a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **G. Vaso de Pressão**

O vaso bifásico é empregado no processo para separar a fase gasosa da líquida proveniente da etapa de shift. Este vaso recebe uma corrente de  $960 \text{ kgmol}/\text{h}$  operando a uma pressão de  $1,65 \text{ bar}$  e temperatura de  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ . A fase líquida no vaso apresenta massa específica de  $992 \text{ kg}/\text{m}^3$ . Nessas condições as dimensões calculadas pelo HYSYS foram de  $2,3 \text{ m}$  de diâmetro e  $8,0 \text{ m}$  de comprimento totalizando um volume de  $32,8 \text{ m}^3$ .

O vaso V 2202 tem a função de armazenar água. O vaso é mantido a aproximadamente  $0,6 \text{ kgf}/\text{cm}^2(\text{g})$  e a temperatura por volta de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . O dimensionamento pelo HYSYS resultou em um vaso horizontal de  $5,9 \text{ m}$  de comprimento e  $1,67 \text{ m}$  de diâmetro.

Tabela 4.5 Lista de equipamentos do processo de reforma de etanol

Equipamento	Tag	Parâmetro	Custo (USD)
Air Cooler	AC 2201	Área: 1450 ft <sup>2</sup>	42.660
Bomba	B 2201	Vazão: 81 m <sup>3</sup> /h; Head: 62,7 mca; Potência: 67 HP	4.678
Bomba	B 2202	Vazão: 5,88 m <sup>3</sup> /h; Head: 45,6 mca; Potência: 2,1 HP	2.570
Compressor	C 2201	Potência: 3.757 HP	1.858.074
Forno	F 2201	Calor: 1,35x10 <sup>7</sup> BTU/h	359.621
Reformador	F 2202	Calor: 3,40x10 <sup>7</sup> BTU/h	1.004.828
Peneira Molecular	PM 2201	Volume: 4.940 ft <sup>3</sup>	349.047
Reator de shift	R 2202	Comp: 3,2 m; Diâm: 2,4 m; Vol: 14,7 m <sup>3</sup>	107.556
Trocador de Calor	TC 2201	Área: 525,6 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 0,3 psig	75.351
Trocador de Calor	TC 2202	Área: 1.270 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 0,3 psig	103.319
Trocador de Calor	TC 2203	Área: 3.635 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 0,3 psig	180.960
Trocador de Calor	TC 2204	Área: 1.971 ft <sup>2</sup> ; Compr: 20 ft; Pressão: 0,2 psig	127.445
Vaso de Pressão	V 2201	Compr: 8,0 m; Diâm: 2,3 m; Vol: 32,8 m <sup>3</sup>	15.000
Vaso de Pressão	V 2202	Compr: 5,9 m; Diâm: 1,7 m; Vol: 13,4 m <sup>3</sup>	12.820
TOTAL			4.236.927

## 4.7. Metilaminas

### 4.7.1. Desenvolvimento do processo

A produção de metilaminas a partir do dióxido de carbono é um dos poucos processos propostos por Xu et al [6] que apresenta reais vantagens sobre o processo usual. A primeira vantagem é que a reação entre CO<sub>2</sub>, hidrogênio e amônia gera mais da mono-metilamina, e pouquíssimo da di e tri-metilaminas. Em termos de valor agregado e importância no mercado, a di-metilamina é sem dúvida a líder, seguido pelo mono-metilamina. A tri-metilamina tem pouca importância comercial. Apesar de não promover a formação do componente com mais valor, é possível aumentar a produção da di-metilamina ao recircular a mono-metilamina de volta à reação.

Outra vantagem do processo proposto são as condições mais brandas de temperatura e pressão no reator, o que diminuiu o custo da unidade. Além disso, este processo não depende do uso de metanol como matéria-prima, que dificultaria o processo de purificação.

Por ultimo, vale comentar que a produção de metanol pelo dióxido de carbono e hidrogênio é completamente inibida com uma razão molar de amônia acima de 15% [20].

A síntese do processo conceitual não difere muito do processo usual [52, 59], que envolve a vaporização da carga, seguida da reação e uma etapa de purificação que envolve quatro colunas de destilação. A primeira coluna promoveria a remoção dos mais voláteis, retornando ao reator a amônia, o dióxido de carbono e o hidrogênio. O fundo da primeira coluna, contendo a mistura de metilaminas e água, formada pela reação, seria encaminhado a uma segunda coluna. Nela, ocorreria uma extração com água, de forma a quebrar o azeótropo das metilaminas, liberando a tri-metilamina pelo topo, com a mono e di-metilamina saindo pelo fundo, junto com a água.

Uma terceira coluna seria usada para remover a água, resultando em uma corrente de topo rica nas duas aminas. Por ultimo, a quarta coluna promoveria separação da mono e di-metilaminas. De forma a maximizar a produção de di-metilamina, promoveríamos o reciclo da mono-metilamina para servir como novo núcleo de metilação e também o reciclo da tri-metilamina, com a intenção de inibir o progresso da reação pela di-metilamina. Este procedimento é extremamente similar ao utilizado nas plantas existentes, que manipulam o reciclo para render mais de uma determinada metilamina.

Apesar de o projeto conceitual estar definido, esbarramos em um obstáculo que não permitiu a visualização concreta da síntese de processo. Os pacotes termodinâmicos do simulador HYSYS não possuem parâmetros para as metilaminas. Alguns dos pacotes nem mesmo toleram a presença das aminas nos componentes do processo, que é a primeira etapa da simulação. Outros modelos aparentemente aceitam as metilaminas, no entanto possuem parâmetros iguais a zero, o que implicaria em um comportamento líquido-vapor distante da realidade. Como curiosidade, o HYSYS possui um pacote específico para uso de aminas, o *Amine Package*. Todavia, este foi um dos pacotes que não tolerou a presença das metilaminas, pois seu uso é restrito às simulações com DEA e MEA.

De forma a contornar o problema, teríamos duas soluções. A primeira opção seria encontrar na literatura dados do equilíbrio líquido-vapor dos componentes, par a par. Desta forma, poderíamos estimar os coeficientes de pacotes, como o UNIQUAC ou NRTL, para cada par de componentes. Infelizmente, não foram encontrados tais dados.



A última opção foi utilizar um modelo termodinâmico, o UNIFAC, que baseado estritamente na estrutura molecular das moléculas promove uma estimativa de parâmetros para um determinado modelo termodinâmico de atividade. O método UNIFAC se baseia no conceito que uma mistura líquida pode ser considerada um conjunto de grupos estruturais que formam as moléculas. Desta forma, é possível retratar diversas moléculas com apenas algumas unidades estruturais. O método UNIFAC está descrito na literatura [P10] e o próprio HYSYS o possui como uma ferramenta para estimar os parâmetros de modelos de atividade.

Logo, foi utilizado o modelo UNIFAC do HYSYS para estimar parâmetros para o modelo UNIQUAC, com a esperança que desta forma o comportamento do equilíbrio líquido-vapor se aproximasse mais da realidade. O efeito dos eletrólitos na solução foi descartado por não haver suporte no simulador.

Iniciando o processo, as cargas foram definidas e o reator foi simulado novamente utilizando a ferramenta *Approach*. A carga do reator é de 1000 kgmol/h, a uma razão de H<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>/CO<sub>2</sub> de 3:1:1, a uma temperatura de 280°C e 5 kgf/cm<sup>2</sup>(g). A saída do reator possui cerca de 14,0 kgmol/h de mono-metilamina, 5,6 kgmol/h de di-metilamina e 3,0 kgmol/h de tri-metilamina. Supondo uma separação perfeita das aminas, promovemos o reciclo total da mono e tri metilaminas, maximizando a produção de di-metilamina em 15 kgmol/h.

A etapa seguinte seria o resfriamento para a primeira coluna. O projeto e simulação desta coluna apresentaram problemas, pois as metilaminas, que deveriam permanecer na fase aquosa, deixam a coluna unicamente pelo topo, junto com os mais voláteis. Este problema pode ter ocorrido pela falta de parâmetros ou pela desconsideração da interação eletrolítica da solução.

De forma a tentar solucionar este problema, tentamos adicionar mais água à mistura que deixa o reator, para verificar se a presença da água favoreceria a condensação. A ferramenta *Databook* foi utilizada para realizar este estudo. Isto é, ao manipular a vazão de água que é adicionada à corrente, verificamos a quantidade de di-metilamina na fase aquosa. A Figura 4.7 representa o resultado da análise.

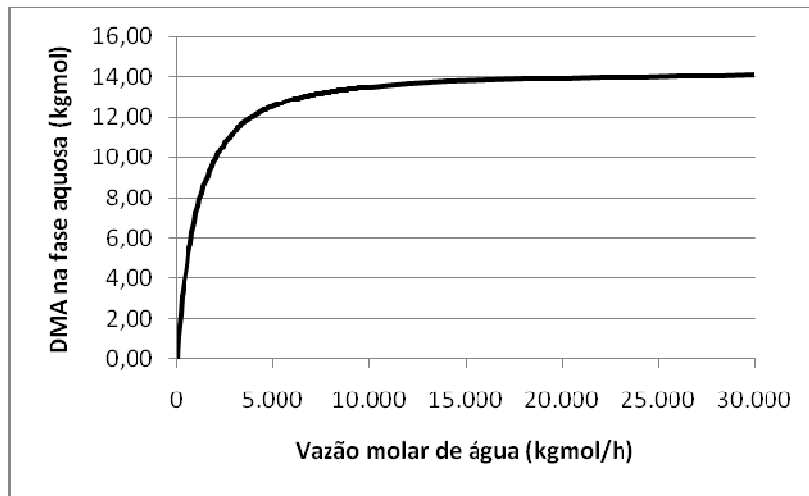


Figura 4.7 – Análise da adição de água na mistura de metilaminas

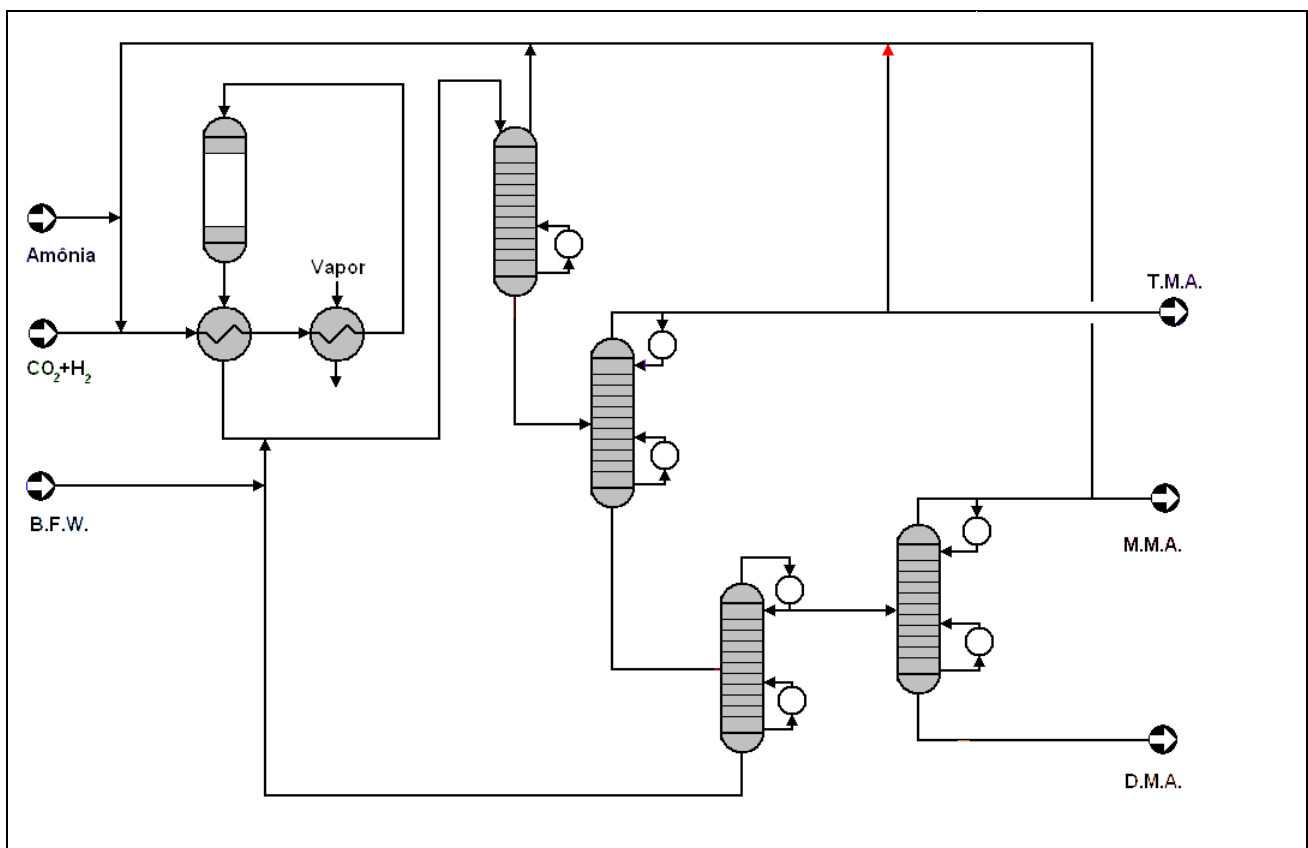


Figura 4.8 – Fluxograma Conceitual do Processo de Metilaminas

Como se pode observar, para garantir que pelo menos 90% do DMA formado, aproximadamente 13,5 kgmol/h, seria necessário utilizar quase 8500 kgmol/h de água, cerca de 160 m<sup>3</sup>/h. Esta quantidade de água nos pareceu ser grande demais, o que retornou nosso questionamento à veracidade do equilíbrio líquido-vapor da mistura em questão. Mesmo ao tentar seguir com o processo adiante, a simulação das colunas de purificação não representava o que o sistema utilizado nos processos atuais se propunha a fazer.

Desta forma, por falta de dados do sistema ou de parâmetros mais detalhados que possibilitaria a simulação do processo, a produção de metilaminas foi descartada na etapa de simulação. O fluxograma conceitual proposto pode ser encontrado na Figura 4.8.

#### **4.8. Investimento Total**

A partir da metodologia definida anteriormente, foram calculados os custos de investimento total para implantação de cada um dos processos, apresentados na tabela 4.5 juntamente com o fator utilizado para o cálculo. Para o cálculo do custo de investimento de estocagem foram utilizados 10 tanques para o metanol, 7 tanques para o etanol, 11 tanques para o estireno e 2 tanques para cada processo de reforma, todos com 170 mil gal. de capacidade.

Tabela 4.5 Custos de Investimento Total (US\$)

Elemento de Custo	f <sub>L</sub>	Metanol	Etanol	Estireno	Reforma Glicerol	Reforma Etanol
Equipamentos	1,00	2.801.083	6.162.019	4.561.175	4.999.542	4.236.927
Instalação	0,45	1.316.509	2.896.149	2.143.752	2.349.785	1.991.356
Instrumentação e Controle	0,09	504.195	1.109.163	821.012	899.918	762.647
Tubulação	0,16	1.848.715	4.066.933	3.010.376	3.299.698	2.796.372
Sist. Elétrico	0,10	308.119	677.822	501.729	549.950	466.062
Edificações	0,25	504.195	1.109.163	821.012	899.918	762.647
Terreno	0,19	448.173	985.923	729.788	799.973	676.908
ISBL	-	7.730.989	17.007.174	12.588.843	13.798.735	11.693.919
Instalações de Serviços	0,40	1.960.758	4.313.414	3.192.823	3.499.679	2.965.849
Estoque	-	991.217	693.852	1.090.339	198.243	198.243
Taxas de contratos	0,33	588.227	1.294.024	957.847	1.049.904	889.755
Reserva de contingência	0,39	1.176.455	2.588.048	1.915.694	2.099.808	1.779.509
OSBL	-	4.716.657	8.889.338	7.156.701	6.847.634	5.833.357
Custos Diretos	-	12.447.647	25.896.511	19.745.545	20.646.369	17.527.276
Engenharia e Supervisão	0,17	924.357	2.033.466	1.505.188	1.649.849	1.398.186
Custos de Construção	0,34	1.148.444	2.526.428	1.870.082	2.049.812	1,737.140
Custos Indiretos	-	2.072.802	4.559.894	3.375.270	3.699.661	3.135.326
Tecnologia	-	213.306	457.720	353.645	361.594	307.592
Partida	-	1.066.531	2.288.599	1.768.227	1.807.972	1.537.960
Investimento Fixo	-	15.800.286	33.202.725	25.242.686	26.515.597	22.508.154
Capital de Giro	0,68	2.408.932	5.299.337	3.922.611	4.299.606	3.643.757
Investimento Total	-	18.209.217	38.502.061	29.165.297	30.815.203	26.151.911
Capacidade Instalada (t)	-	55.000	32.500	70.000	15.000	10.000

## 5. Análise de Investimentos

Para analisar a viabilidade econômica da implantação dos projetos apresentados, utilizamos três métodos: o valor presente líquido (VPL), a taxa interna de retorno (TIR) e o tempo de retorno (TR). Para verificar os indicadores calculados, precisamos determinar a taxa mínima de atratividade (TMA), uma taxa a partir da qual o projeto é atrativo. Para esta análise, consideramos a taxa de juros do financiamento a empreendimentos do BNDES, de até 10,72% para a indústria de bens de capital. [62]

O VPL corresponde ao valor do fluxo de caixa acumulado desconsiderando a TMA anual. Um VPL igual a zero representa um investimento em que não há ganhos nem perdas. Para um investimento ser atrativo, precisa apresentar um VPL superior a zero. A TIR representa a rentabilidade do investimento ao longo do tempo de operação da planta para assegurar que o investimento alcance pelo menos VPL zero ao final do período considerado. O projeto é viável economicamente quando a TIR é maior que a TMA. O TR é o período necessário para que o investimento seja recuperado. Quanto maior o tempo de retorno, menos atrativo é o projeto.

Para gerar os indicadores, foi montado o fluxo de caixa dos projetos considerando 10 anos de operação, depreciação de 10% ao ano do investimento fixo e imposto de 33% sobre lucro tributável. Para os cálculos de vendas de metanol, etanol e estireno, foram estimadas produções iniciais de 49% da capacidade das plantas e um crescimento de 5% nos 5 primeiros anos para a consolidação da empresa no mercado e 10% nos 5 anos seguintes, atingindo 100% da capacidade das plantas ao final dos 10 anos. Para as reformas, foram consideradas vendas de 100% da capacidade das plantas, pois atenderiam principalmente demanda das unidades de produção. O preço do CO<sub>2</sub> considera o gás puro.

Em nossa análise de investimentos, de acordo com os indicadores gerados, definimos os projetos de produção de metanol e estireno como viáveis e os projetos de produção e reforma de etanol como inviáveis. O projeto de reforma do glicerol mereceu uma análise especial, pois apesar de apresentar a princípio uma situação desfavorável, levamos em consideração o aumento da oferta da matéria-prima em função do aumento da produção de biodiesel, o que baratearia seus custos.

### A. Produção de Metanol

O custo de produção do metanol calculado foi de US\$ 362,86 por tonelada de produto. A estratificação deste custo, assim como o custo de produção dos outros processos está listada na Tabela 5.1. Obtivemos um VPL de US\$ 5,85 milhões, uma TIR de 16,78% ao ano e um TR próximo de 5 anos. Todos os indicadores apresentaram uma situação atrativa para o investimento. Na Figura 5.1 encontramos o gráfico apresentando o saldo do fluxo de caixa acumulado desde o início do projeto, ao final de cada ano.

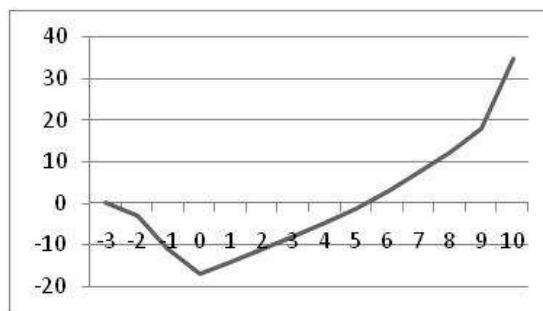


Figura 5.1 – Saldo de caixa acumulado do projeto de produção de metanol (US\$ milhões)

### B. Produção de Etanol

Para o processo de produção de etanol, o custo de produção já indicava que o projeto seria inviável. O custo de matéria-prima ultrapassava o preço de venda do produto final, em virtude principalmente do alto coeficiente técnico do processo, 10,25 toneladas da mistura de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> por tonelada de etanol produzida, fazendo com que o custo com a aquisição da matéria-prima por tonelada de produto, US\$ 927,96, seja maior do que o preço do etanol anidro, US\$ 540,41 [21]. O VPL calculado foi de US\$ (-96,97 milhões).

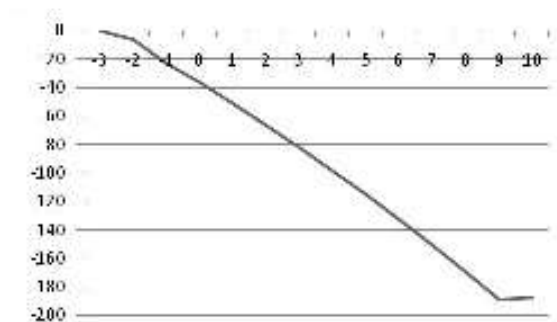


Figura 5.2 – Saldo de caixa acumulado do projeto de produção de etanol (US\$ milhões)

### C. Produção de Estireno

Para a produção de estireno, a estimativa de custos de produção foi de US\$ 1.605,60 por tonelada de produto. Os indicadores do estireno foram VPL de US\$ 8,96 milhões, com uma TIR de 16,59% ao ano e TR próximo de 5 anos, apresentando assim, uma situação atrativa de investimento.

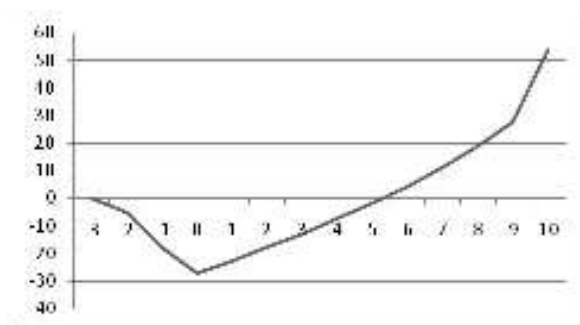


Figura 5.3 – Saldo de caixa acumulado do projeto de produção de estireno (US\$ milhões)

### D. Reforma de Glicerol

Para a reforma do glicerol, encontramos um custo de produção muito próximo do preço do produto final. Porém, com os juros do financiamento, esta diferença não é suficiente para evitar um VPL negativo de US\$ (-4,63 milhões). A TIR de 7,43% reforça a inviabilidade do projeto. O retorno do investimento viria apenas ao final do projeto, com o capital de giro e o valor residual da planta.

Porém, o glicerol é um subproduto do processo de produção do biodiesel. Com o aumento da utilização de biodiesel no mundo em virtude da procura por combustíveis

renováveis em substituição ao petróleo, a oferta de glicerol tem aumentado consideravelmente, fazendo com que o preço se reduza cada vez mais. Com isso, realizamos uma simulação reduzindo o preço da matéria-prima de US\$ 70,00 por tonelada para US\$ 60,00 e US\$ 50,00. Na primeira condição, o VPL foi de US\$ -0,90 milhões e a TIR de 10,10%, com um TR de aproximadamente 7 anos, e na segunda, o VPL foi de US\$ 2,84 milhões e a TIR de 12,65%, com um TR de aproximadamente 6 anos.

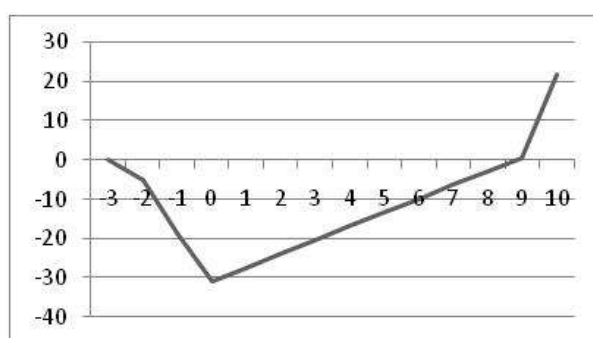


Figura 5.4 – Saldo de caixa acumulado da reforma de glicerol com o preço de US\$ 70,00

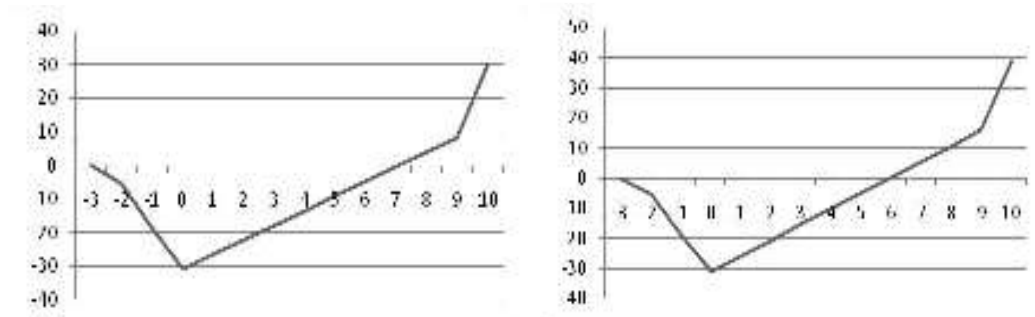


Figura 5.5 – Saldo de caixa acumulado da reforma de glicerol com o preço de US\$ 60,00 e US\$ 50,00

### E. Reforma de Etanol

Na reforma de etanol, o projeto se mostrou inviável logo na análise do custo de produção. O preço do etanol hidratado, US\$ 444 por tonelada, faz com que o custo de matéria prima seja de US\$ 1.897,94, quase o dobro do produto do processo, o H<sub>2</sub>, que tem como seu preço de venda US\$ 1.030 [6]. O VPL calculado foi de US\$ (-67,06 milhões).



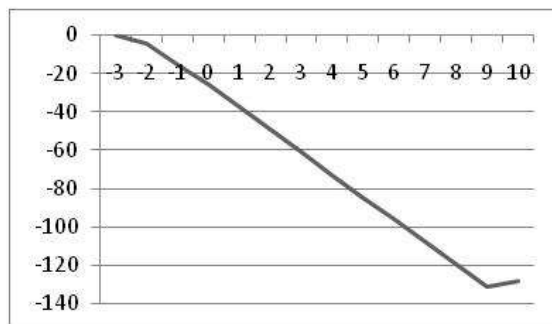


Figura 5.6 – Saldo de caixa acumulado do projeto de reforma de etanol

Tabela 5.1 – Custos de Produção (USD/t de produto)

Elemento de Custo	Produção Metanol	Produção Etanol	Produção Estireno	Reforma Glicerol	Reforma Etanol
Matéria-Prima	276,20	927,96	1.530,72	594,14	1.896,74
Utilidades	18,18	100,88	1,57	3,09	55,77
<b>Custos Variáveis</b>	<b>294,38</b>	<b>1028,84</b>	<b>1.532,29</b>	<b>597,24</b>	<b>1.953,71</b>
Pessoal	27,46	46,46	21,57	100,67	151,01
Manutenção, impostos e taxas	12,30	45,50	15,72	80,31	102,01
Depreciação	28,73	101,54	36,02	176,77	225,08
<b>Custos Fixos</b>	<b>68,48</b>	<b>193,50</b>	<b>73,31</b>	<b>357,94</b>	<b>478,41</b>
<b>Custo de Produção</b>	<b>362,86</b>	<b>1.222,34</b>	<b>1.605,60</b>	<b>955,17</b>	<b>2.432,12</b>
<b>Preço Produto Final</b>	<b>463,00</b>	<b>540,41</b>	<b>1.813,00</b>	<b>1.030,00</b>	<b>1.030,00</b>

## 6. Conclusões

Este trabalho se propôs a analisar a viabilidade de se desenvolver um processo industrial, baseado nas últimas pesquisas envolvendo o consumo de dióxido de carbono. O estudo contou com várias etapas, nas quais foram eliminados os produtos inviáveis, por diversos motivos, até que encontramos somente os processos considerados viáveis foram analisados.

Após a revisão bibliográfica, na qual foram encontrados artigos com informações a respeito da utilização de CO<sub>2</sub> em processos produtivos de ácido acético, metanol, etanol, etileno, propileno, estireno e metilaminas, foram eliminados aqueles em que não havia informações suficientes para que fossem simulados no HYSYS, ou que os resultados atuais ainda limitem sua aplicação industrial. Com isso, os processos de ácido acético, di-metil-éter, as reações de fotoredução e a desidrogenação do propano foram abandonados nesta fase. Foram pesquisados também processos alternativos de obtenção de hidrogênio, outra importante matéria-prima necessária nos processos estudados, a partir do uso de matérias-primas renováveis.

Na análise de mercado pudemos verificar a necessidade do aumento de oferta dos produtos no mercado nacional, principalmente com um enfoque maior para exportação em relação ao etanol. Para o metanol e o estireno, novos produtores nacionais serviriam para substituir as importações, que chegam a 50% do consumo aparente brasileiro no caso do metanol. O etileno e o propileno não apresentam demanda para novos produtores nacionais atualmente, porém como o mercado dos dois produtos tem aumentado, a oferta teria que aumentar para que se atendesse a demanda futura. Já o mercado de metilaminas apresenta uma relativa estabilidade, então a possibilidade de uma nova unidade ficaria limitada a um caso de menor custo de produção.

Os processos foram desenvolvidos e simulados com o auxílio do simulador comercial HYSYS. A análise de investimentos destes processos indicou que os processos de produção de metanol e estireno seriam atrativos, enquanto que tanto os processos de produção e reforma de etanol não seriam viáveis devido ao alto consumo de matéria-prima necessários para atingir a produção. O processo de reforma de glicerol apresentou um resultado negativo a princípio, porém como a tendência é um barateamento da matéria-

prima, com o aumento na produção de biodiesel, que gera grande quantidade de glicerol como subproduto, o projeto possui grandes possibilidades para um futuro próximo.

Tendo em vista os processos com resposta positiva à análise feita, sugerimos uma proposta de um projeto integrado, unindo tais processos. Para a melhorar a integração entre as unidades, propomos uma planta de purificação de CO<sub>2</sub>, que se poderia aproveitar o gás das mais diferentes fontes poluidoras, como as caldeiras de plantas adjacentes e as saídas ricas em CO<sub>2</sub> das PSA's das unidades de reforma e da unidade de estireno. Uma planta de biodiesel também seria adequada ao projeto, pois nela seria gerado o glicerol necessário para a reforma que, junto com a planta de estireno, geraria hidrogênio para a planta de metanol. O metanol por sua vez, poderia servir como matéria-prima para a planta de biodiesel, fechando um ciclo cujo estudo de viabilidade promoveria uma revolução no desenvolvimento do biocombustível. A integração entre as plantas pode ser verificada na Figura 6.1.

Com a integração entre as plantas, haveria uma redução no investimento necessário para implantar todas as unidades, pois haveria uma redução nos custos fixos que seriam compartilhados, como as unidades de utilidades e o custo com pessoal, além de eliminar custos intermediários com aquisição de matéria-prima, redução de emissão de CO<sub>2</sub> e ao favorecer alternativas de aproveitamento energético.

Em um caso particular, a análise econômica do processo cíclico envolvendo o biodiesel, reforma do glicerol e produção de metanol seria um estudo estratégico importante para garantir a viabilidade econômica do biodiesel. Esta configuração não só evitaria a estocagem de subproduto com pouca utilidade comercial, como seu uso promoveria a contínua produção de uma das matérias-primas.

Sob o ponto de vista da análise de fixação de carbono, mais estudos sobre as reações apontadas por Xu et al. [6] seriam necessários para o desenvolvimento de processos industriais viáveis baseados somente no dióxido de carbono como principal matéria-prima. Sob este enfoque, dentre os processos estudados, destaque para o metanol, que apresentou melhor rendimento até o momento, e para as reações fotocatalíticas, que permitiriam um novo ciclo energético revolucionário, caso novos estudos promovessem um aumento significativo nas conversões e no rendimento.

Por último, uma consideração que aumentaria a viabilização dos processos estudados seria que, ao promover o consumo do dióxido de carbono, mesmo que em baixas conversões, estes processos permitiriam uma redução dos gases que agravam o efeito estufa. Desta forma, um incentivo financeiro por capital privado ou federal, seria estratégico do ponto de vista ambiental. Ao mesmo tempo, este incentivo poderia permitir que processos descartados neste estudo pudessem se tornar sustentáveis.

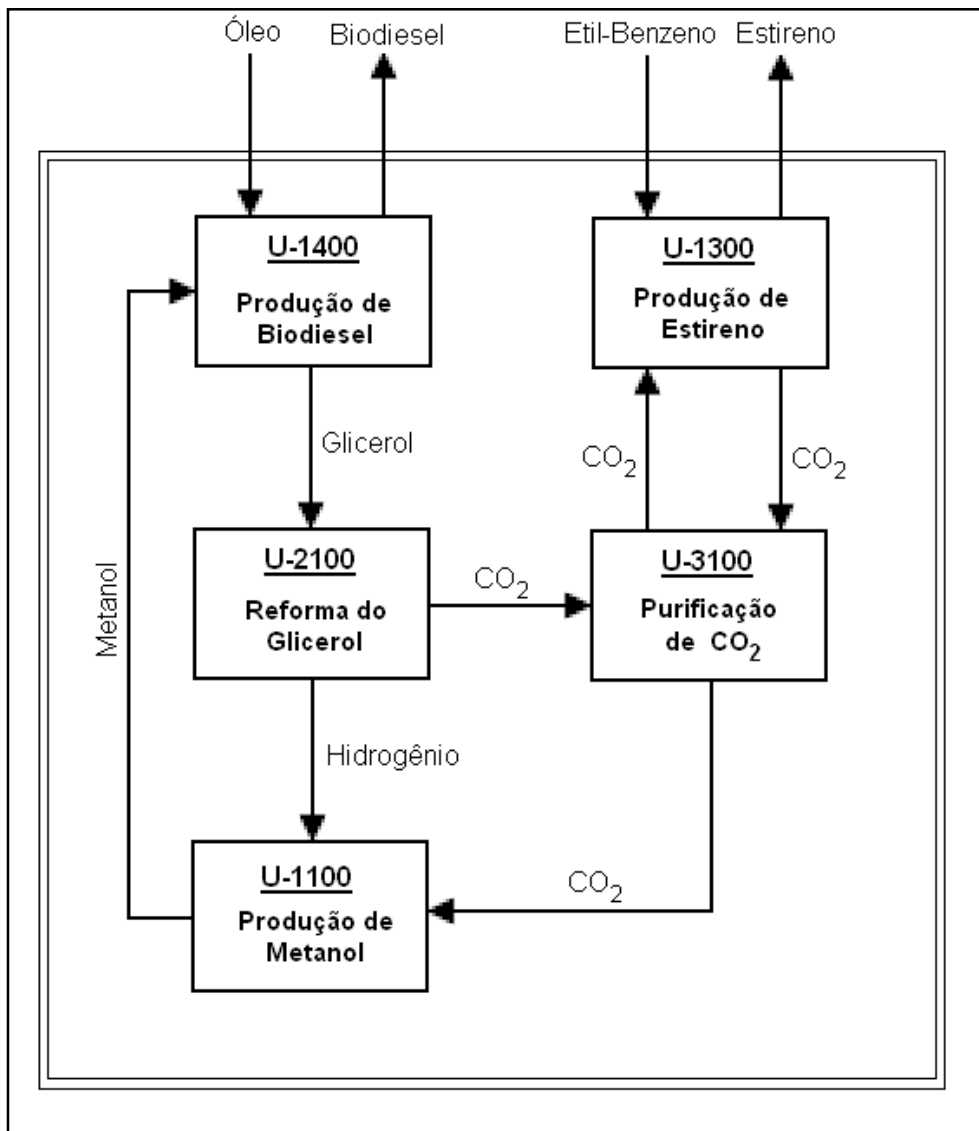


Figura 6.1 – Integração sugerida entre os processos produtivos

## 7. Referências Bibliográficas

- [1] How Stuff Works – Aquecimento Global. Disponível em: <<http://ambiente.hsw.uol.com.br/aquecimento-global.htm>>. Acesso em: 12 set. 2008
- [2] Aquecimento Global. Disponível em: <<http://www.aquecimentoglobal.com.br>>. Acesso em: 12 set. 2008
- [3] ECEN. Disponível em: <<http://www.ecen.com>>. Acesso em: 12 set. 2008
- [4] ONU – *Protocolo de Quito*. Disponível em: <<http://www.onu-brasil.org.br>>. Acessado em 12 set. 2008
- [5] Carbono Brasil. Disponível em: <<http://www.carbonobrasil.com/>>. Acesso em: 12 set. 2008
- [6] Xu A, Indala S, Hertwig TA, Pike RW, Knopf FC, Yaws CL, Hopper JR; *Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes*; Clean Techn Environ Policy (2005) 7; pp 97-115
- [7] Yang R, Yu X, Zhang Y, Li W, Tsubaki N – *A new method of low-temperature methanol synthesis on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>*; Fuel 87 443–450, 2008
- [8] K Hagihara, H Mabuse, T Watanabe, M Saito – *Liquid phase ethanol synthesis from CO<sub>2</sub> utilizing liquid-liquid separation*; Catalysis Today 36 33-37, 1997
- [9] Setinc M, Levec J – *On the kinetics of liquid-phase methanol synthesis over commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*; Chemical Engineering Science 54 3577-3586, 1999
- [10] Nerlov J , Sckerl J , Wambach J, Chorkendorff I – *Methanol synthesis from CO<sub>2</sub>, CO and H<sub>2</sub> over Cu(1 0 0) and Cu(1 0 0) modified by Ni and Co*; Applied Catalysis A: General 191 97–109, 2000
- [11] Chiavassa D, Barranteguy J, Bonivardi A, Baltana's A – *Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> using Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pd/silica catalysts: Impact of reaction products*; Catalysis Today 133–135 , 780–786, 2008
- [12] Rahimpour MR – *A two-stage catalyst bed concept for conversion of carbon dioxide into methanol*; Fuel Processing Technology, 2007
- [13] Inui T., Tetsuo Y, Masahito I, Hideki H, Tatsuya T, Jin-Bae K; *Highly effective synthesis of ethanol by CO<sub>2</sub>-hydrogenation on well balanced multi-functional FT-type composite catalysts*; Applied Catalysis A: General 186 395–406, 1999

- [14] Inui T, Tetsuo Y – *Effective synthesis of ethanol from CO<sub>2</sub> on polyfunctional composite catalysts*; Catalysis Today 45 209-214, 1998
- [15] Tanuguchi Y, Taizo H, Tsugio K, Yuzo F – *Vanadium-catalyzed acetic acid synthesis from methane and carbon dioxide*; Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, vol. 114, 1998
- [16] Wilcox E, Roberts G, Spivey J – *Direct catalytic formation of acetic acid from CO<sub>2</sub> and methane*; Catalysis Today 88 83–90, 2003
- [17] Wang J-G, Liu C-J, Zhang Y-P, Eliasson B – *A DFT study of synthesis of acetic acid from methane and carbon dioxide*; Chemical Physics Letters 368 313–318, 2003
- [18] Ding Y-, Huang W, Wang Y-G – *Direct synthesis of acetic acid from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by a step-wise route over Pd/SiO<sub>2</sub> and Rh/SiO<sub>2</sub> catalysts*; Fuel Processing Technology 88 319–324, 2007
- [19] Gredig S, Koeppel R, Baiker A – *Synthesis of methylamines from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub>. Catalytic behaviour of various metal-alumina catalysts*; Applied Catalysis A: General 162 249-260, 1997
- [20] Auer S, Gredig S, Köppel R, Baiker A – *Synthesis of methylamines from CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> over Cu–Mg–Al mixed oxides*; Journal of Molecular Catalysis A: 141 193–203, 1999
- [21] Tan S, Zou L, Hu E – *Kinetic modelling for photosynthesis of hydrogen and methane through catalytic reduction of carbon dioxide with water vapour*; Catalysis Today 131 125–129, 2008
- [22] Nguyen T-V, Wu J – *Photoreduction of CO<sub>2</sub> to fuels under sunlight using optical-fiber reactor*; Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008
- [23] Sakurai Y, Takamasa S, Kiyoharu N, Na-oki I, Hiroyuki A, Toshimitsu S – *Dehydrogenation of Ethylbenzene over Vanadium Oxide-Loaded MgO Catalyst: Promoting Effect of Carbon Dioxide*; Journal of Catalysis 209, 16–24, 2002
- [24] Hong D-Y, Chang J-S, Lee J-H, Vislovskiy V, Jhung S, Park S-E, Park Y-H – *Effect of carbon dioxide as oxidant in dehydrogenation of ethylbenzene over alumina-supported vanadium–antimony oxide catalyst*; Catalysis Today 112 86–88, 2006
- [25] I. Takahara, W-C Chang, N. Mimura, M. Saito – *Promoting effects of CO<sub>2</sub> on dehydrogenation of propane over a SiO<sub>2</sub>-supported Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*; Catalysis Today 45 55-59, 1998

- [26] Zheng B, Xu B, Hua W, Yue Y, Gao Z – *Support effect in dehydrogenation of propane in the presence of CO<sub>2</sub> over supported gallium oxide catalysts*; Journal of Catalysis 239 470–477, 2006
- [27] Ni M, Leung D, Leung M – *A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production*; International Journal of Hydrogen Energy 32 3238 – 3247, 2007
- [28] Adhikari S, Sandun F, Steven G, To F, Bricka M, Steele P, Haryanto A – *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol*; International Journal of Hydrogen Energy 32 2875 – 2880, 2007
- [29] Slinn M, Kendall K, Mallon C, Andrews J – *Steam reforming of biodiesel by-product to make renewable hydrogen*; Bioresource Technology 99 5851–5858, 2008
- [30] Valliyappan T – *Hydrogen or Syn Gas Production from Glycerol Using Pyrolysis and Steam Gasification Processes*; Thesis of Master of Science; University of Saskatchewan
- [31] METANOR. Disponível em: <<http://www.metanor.com.br/>>. Acesso em: 2 mar.2009
- [32] GPC Química. Disponível em: < <http://www.gpcquimica.com.br/>>. Acesso em: 2 mar.2009
- [33] ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química), *Anuário da Indústria Química Brasileira 2008*, São Paulo, ABIQUIM
- [34] ICIS PRICING Disponível em: <<http://www.icispricing.com/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [35] ALICEWEB. Disponível em: <<http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [36] METHANEX. Disponível em: <<http://www.methanex.com/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [37] DOW. Disponível em:  
<<http://www.dow.com/facilities/lamerica/brasil/sustentabilidade/polietilenoapartirdecanadeacucar.htm>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [38] BRASKEM. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [39] BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio. Disponível em:  
<<http://www.mdic.gov.br/sitio/interna/interna.php?area=2&menu=999>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [40] ÚNICA (União da Indústria de Cana de Açúcar). Disponível em:

- <<http://www.única.com.br/>>. Acesso em: 15 mar.2009 (21)
- [41] QUATTOR. Disponível em: <<http://www.quattor.com.br/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [42] ZERO HORA. Braskem confirma projetos em Triunfo. Disponível em:  
<<http://www.clicrbs.com.br/zerohora/jsp/default2.jsp?uf=1&local=1&source=a1696969.xml&template=3898.dwt&edition=8903&section=63>>. Acesso em: 15 mar.2009
- [43] RIO POLÍMEROS. Disponível em: <<http://www.riopol.com.br/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [44] CAMAÇARI NOTÍCIAS. Disponível em:  
<<http://www.camacarinoticias.com.br/leitura.php?id=52298>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [45] CBE. Disponível em: <<http://www.cbe.com.br/>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [46] Flach M. GAZETA MERCANTIL. Disponível em:  
<<http://indexet.gazetamercantil.com.br/arquivo/1999/10/18/647/Innova-entra-no-mercado-de-estireno.html>>. Acesso em: 29 mar.2009
- [47] THE INNOVATION GROUP. Disponível em:  
<<http://www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Methylamines.htm>>. Acesso em: 15 mar.2009
- [48] BASF. Disponível em: <<http://www.basf.com.br/>>. Acesso em: 15 mar.2009
- [49] Queiroz EM; *Apostila de Equipamentos Térmicos; DEQ/EQ/UFRJ*
- [50] Seader JD, Henley EJ; *Separation Process Principles*; 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley and Sons Inc.; 2006
- [51] Meirelles AJA; *Expansão da Produção de Bioetanol e melhoria tecnológica da Destilação Alcoólica*; FEA, UNICAMP; 2006
- [52] *Chemistry of Petrochemical Processes*; 2<sup>a</sup> Edição, Golf Publishing Company, 2000
- [53] Smith JM, Van Ness HC, Abbott MM; *Introdução à termodinâmica da engenharia química*; 7<sup>a</sup> Edição, LTC, 2007 (P10)
- [54] Seider WD, Seader JD, Lewin DR; *Product and Process Design Principles – Synthesis, Analysis and Evaluation*; 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley and Sons Inc.; 2003
- [55] Silla H; *Chemical Process Engineering – Design and Economics*; Marcel Dekker Inc.; 2003
- [56] Keller GE, Anderson RA, Yon CM; *Adsorption*; Union Carbide Corporation, 12<sup>o</sup> Capítulo



- [57] Incropera FP, Dewitt DP, Bergman TL, Lavine AS; *Fundamentos de Transferência de Calor e Massa*; 6ª edição, LTC, 2008
- [58] Walas SM; *Chemical Process Equipment – Selection and Design*; Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering
- [59] *Hydrocarbon Processing – Petrochemical Processes*; Gulf Publishing Company, 2001
- [60] Effendi A, Hellgardt K, Zhang Z-G, Yoshida T; *Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions*; Fuel 84 869–874; 2005
- [61] *Reference Guide – COMThermo*; Hyprotech, 2002
- [62] BNDES. Disponível em: <<http://www.bndes.gov.br/>>. Acesso em: 4 abr. 2009

## **Anexo A: Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Síntese de Metanol**

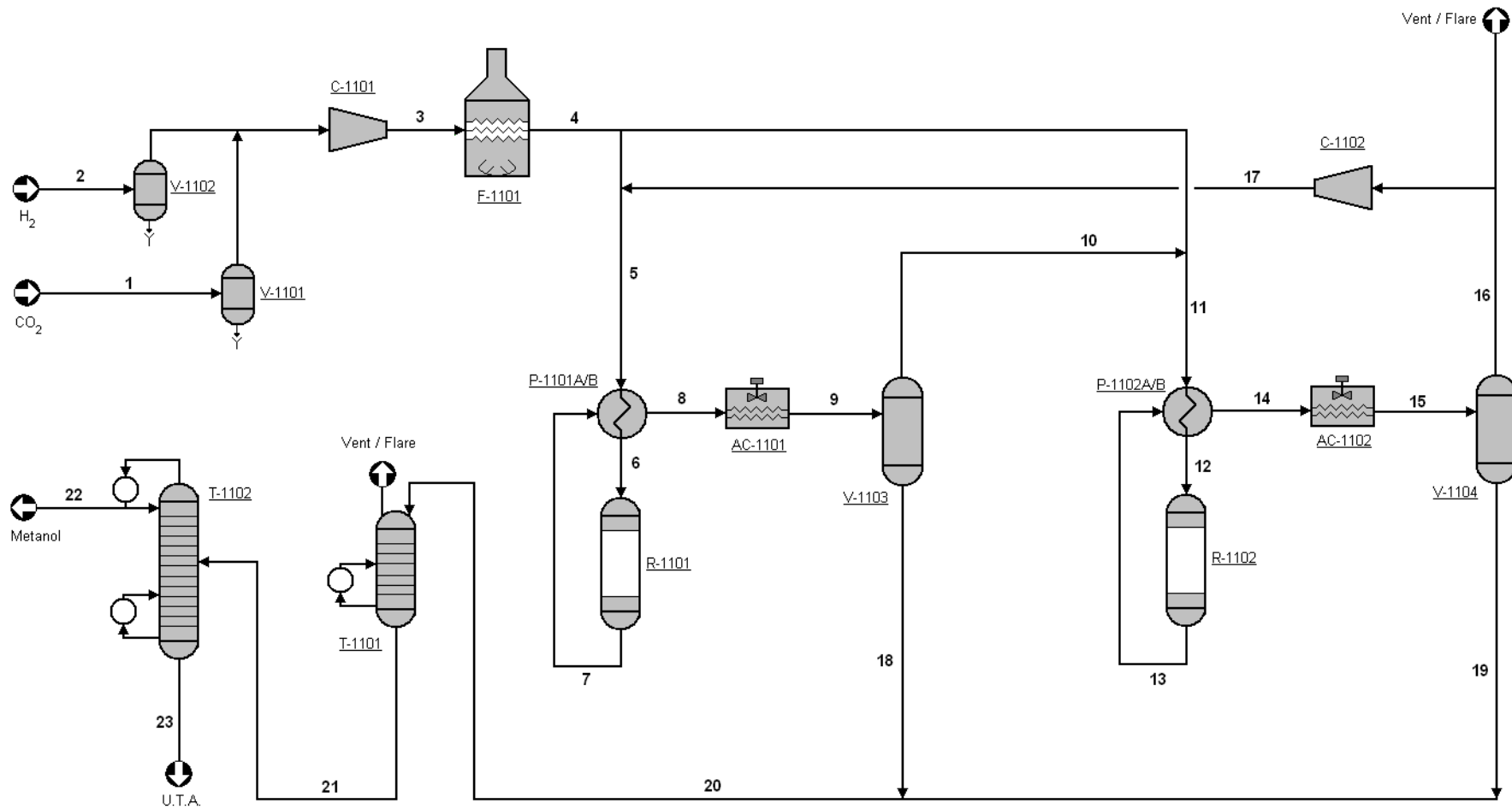
As cargas da unidade, hidrogênio e dióxido de carbono, vêm de fora do limite de bateria e são encaminhadas aos vasos de knock-out (V-1101 e V-1102), para evitar a presença de líquidos e gotículas no compressor. As duas cargas são misturadas e enviadas ao compressor C-1101. O forno F-1101 tem a função de promover o aquecimento da mistura que deixa o compressor até a etapa de reação.

A corrente é então dividida em duas, de forma a alimentar os reatores R-1101 e R-1102. Os reatores operam em um sistema combinado de série-paralelo, com pequenas variações nas condições operacionais, onde o reciclo de um reator alimenta a carga de seu par. Como caso ilustrativo, vamos supor o reator R-1101 operando primeiro. Sua corrente de entrada recebe a saída do compressor C-1102 e é pré-aquecida pela saída do reator, no trocador TC-1101 A/B. Ao sair do trocador, a corrente gasosa é condensada no Air Cooler AC-1101 e encaminhada para o vaso V-1101.

O topo do vaso é então encaminhado para a carga do segundo reator, o R-1102. O sistema é o mesmo, passando pelo trocador TC-1102 A/B, pelo reator, voltando ao trocador TC-1102 A/B e pelo AC-1102. A única diferença é que o topo do vaso V-1102 é encaminhada a um compressor, o C-1102, que promove a recirculação da mistura para o primeiro reator.

As saídas de fundo dos vasos V-1101 e V-1102 são unidas e a pressão é reduzida para a etapa de purificação. O primeiro equipamento de purificação é a Stripper T-1101, que tem como função a remoção dos mais voláteis que ainda possam existir na corrente. A produção do metanol purificação é feita na segunda coluna, a T-1102. A corrente de topo desta torre é composta basicamente de metanol purificado, enquanto que o fundo contém água com pequenas quantidades de metanol e deve ser encaminhada para tratamento.

O fluxograma a seguir pode facilitar o entendimento do processo.



Corrente		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Fração Vapor		1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9250	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,9230	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0040	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura	(°C)	50	50	150	170	91	200	267	156	50	50	77	210	270	143	50	50	65	50	50	50	129	96	140
Pressão	(kgf/cm <sup>2</sup> (g))	20	20	71	71	71	70,5	70	69	68	68	68	67,5	67	66	65	63	71	68	65	5	3	2	3
Vazão Molar	(kgmol/h)	250	1050	1300	1300	2812	2812	2617	2617	2617	2420	3104	3104	2882	2882	2882	2660	2128	196	222	418	413	187	226
CO	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	10,80	10,80	11,64	11,64	11,64	12,52	10,87	10,87	11,71	11,71	11,71	12,70	12,70	0,04	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00
CO2	(% molar)	100,00	0,00	19,23	19,23	9,60	9,60	6,58	6,58	6,58	7,00	9,50	9,50	6,35	6,35	6,35	6,82	6,82	0,85	0,76	0,80	0,00	0,00	0,00
H2	(% molar)	0,00	100,00	80,77	80,77	79,13	79,13	73,85	73,85	73,85	79,88	79,20	79,20	73,75	73,75	73,75	79,88	79,88	0,18	0,17	0,17	0,00	0,00	0,00
H2O	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,10	3,80	3,80	3,80	0,13	0,08	0,08	3,94	3,94	3,94	0,10	0,10	49,65	49,80	49,73	50,20	0,05	91,80
Metanol	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,37	0,37	4,13	4,13	4,13	0,47	0,35	0,35	4,25	4,25	4,25	0,50	0,50	49,28	49,24	49,26	49,80	99,95	8,20

## **Anexo B: Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Síntese de Etanol**

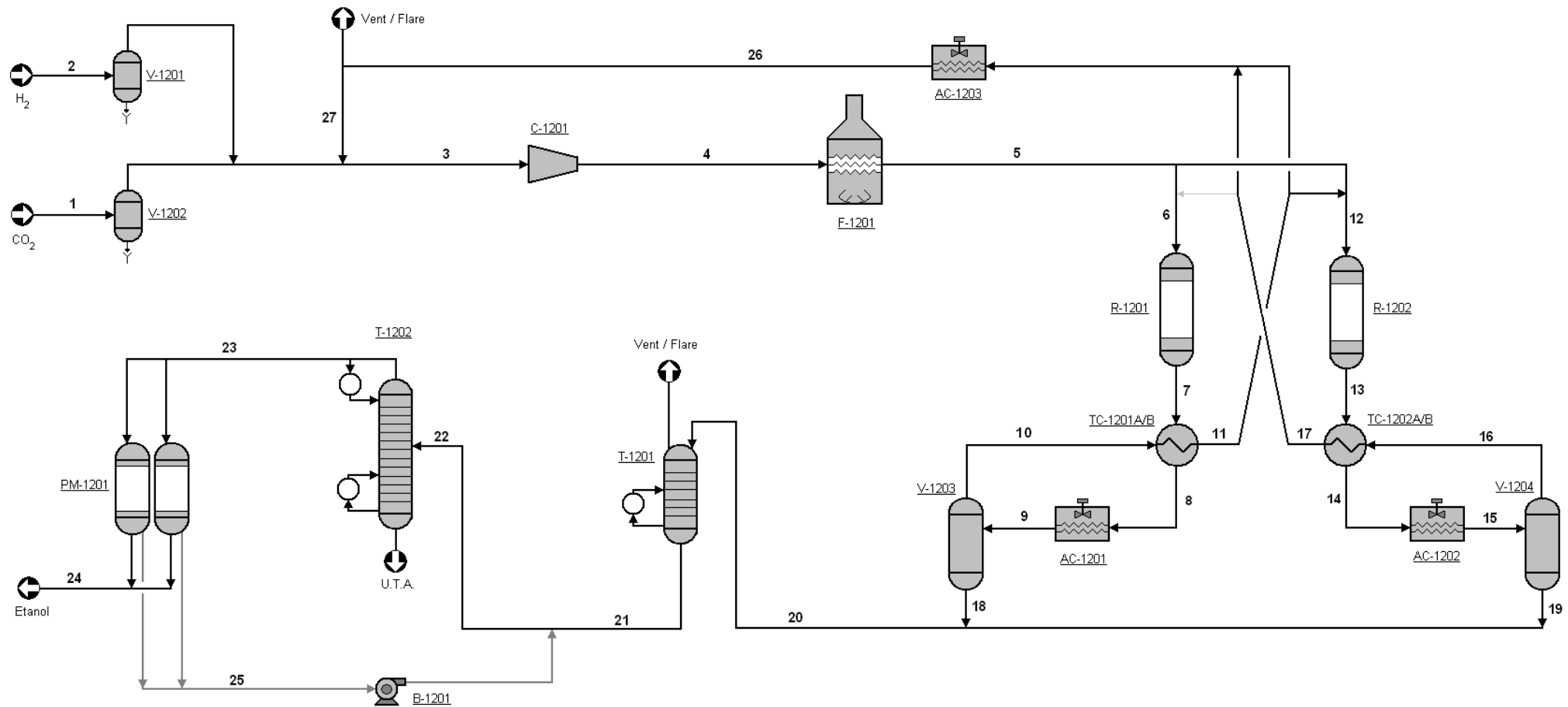
As cargas da unidade, hidrogênio e dióxido de carbono, vêm de fora do limite de bateria e são encaminhadas aos vasos de knock-out (V-1201 e V1202), para evitar a presença de líquidos e gotículas no compressor. As duas cargas são misturadas e enviadas ao compressor C-2201. O forno F-2201 tem a função de promover o aquecimento da mistura.

A corrente é então dividida em duas, de forma a alimentar os reatores R-1201 e R-1202. Os reatores operam em um sistema combinado de série-paralelo, sem grandes diferenças nas condições operacionais, onde o reciclo de um reator alimenta a carga de seu par. Como caso ilustrativo, vamos supor o reator R-1201 operando primeiro. Sua corrente de entrada recebe a saída de topo do vaso V-1202, pré-aquecida pelo trocador TC-1102 A/B , e estes seguem para o reator. Ao deixar o reator R-1201, a mistura é resfriada no trocador TC-1201 A/B pelo saída de topo do vaso V-2101, e depois parcialmente condensada no AC-1201. A corrente que deixa o Air Cooler é encaminhada para o vaso V-2101. O topo do vaso é então encaminhado para a carga do compressor C-1201.

O sistema é para o segundo reator o mesmo, a carga é enviada ao reator R-1202, a mistura depois é encaminhada ao trocador TC-1202 A/B, parcialmente condensada no AC-1202 e depois segue para o vaso V-1202. O saída de topo deste vaso é a corrente que alimenta a corrente do reator R-1201.

As saídas de fundo dos vasos V-1201 e V-1202 são unidas e a pressão é reduzida para a etapa de purificação. O primeiro equipamento de purificação é a Stripper T-1201, que tem como função a remoção dos mais voláteis que ainda possam existir na corrente. A segunda coluna, a T-2102 tem a função de concentrar o etanol na corrente de topo, nas condições especificadas pela peneira molecular PM-1201. Este equipamento promove a produção do etanol anidro, sem interferência do azeótropo. A mistura de fundo da peneira, que ainda pode conter traços de etanol, é realimentada na entrada da torre pela bomba B-1201.

O fluxograma a seguir pode facilitar o entendimento do processo.



Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
Fração Vapor	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,8362	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,8429	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0047	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	1,0000	
Temperatura (°C)	50	50	65	228	330	330	330	219	40	40	301	315	330	219	40	40	300	40	40	40	139,7	138	128	75	75	50	50	
Pressão (kgf/cm²(g))	20	20	20	82	81,5	81,5	81	80,7	80,5	80,5	80,2	80,2	79,7	79,4	79,2	79,2	79	80,5	79,2	5	4,5	4,5	4	2	2	20	20	
Vazão Molar (kgmol/h)	764	2259	6937	6937	6937	4955	4333	4333	4333	3623	3623	4510	3977	3977	3977	3352	3352	710	625	1335	1325	1369	125	80	45	4439	3551	
CO (% molar)	0,00	0,00	1,55	1,55	1,55	1,55	2,16	2,16	2,16	2,60	2,60	1,45	3,70	3,70	3,70	4,38	3,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,02	3,02
CO2 (% molar)	100,00	0,00	24,15	24,15	24,15	24,15	19,53	19,53	19,53	23,34	23,34	24,12	18,50	18,50	18,50	21,90	22,12	0,20	0,19	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	22,42	22,42
H2 (% molar)	0,00	100,00	72,48	72,48	72,48	72,48	57,66	57,66	57,66	69,04	70,54	71,84	54,77	54,77	54,77	65,20	71,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	70,98	70,98	
CH4 (% molar)	0,00	0,00	1,82	1,82	1,82	1,82	4,18	4,18	4,18	5,00	3,50	2,59	7,16	7,16	7,16	8,50	3,60	0,50	0,48	0,49	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,58	3,58
Água (% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,80	14,80	14,80	0,01	0,01	0,00	14,16	14,16	14,16	0,01	0,00	89,80	89,38	89,60	90,25	90,25	32,27	0,01	90,32	0,00	0,00	
Metanol (% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,38	0,38	0,38	0,00	0,00	0,00	0,39	0,39	0,39	0,00	0,00	2,22	2,30	2,26	2,27	2,52	3,48	0,00	9,60	0,00	0,00	
Etanol (% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,29	1,29	1,29	0,01	0,01	0,00	1,32	1,32	1,32	0,01	0,00	7,28	7,65	7,45	7,48	7,23	64,25	99,99	0,08	0,00	0,00	

## **Anexo C: Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Síntese de Estireno**

A carga de etil-benzeno da unidade é misturada com dióxido de carbono que vem parcialmente do limite de bateria. A mistura é aquecida no forno F-1301, para atingir a temperatura de reação. A reação no reator R-1301 ocorre à pressão atmosférica. A mistura de saída deve então ser resfriada, de forma a evitar a decomposição dos reagentes. A corrente é encaminhada para separação no vaso V-1301. O vaso promove a separação entre as três fases (vapor, aquosa e orgânica leve) da corrente.

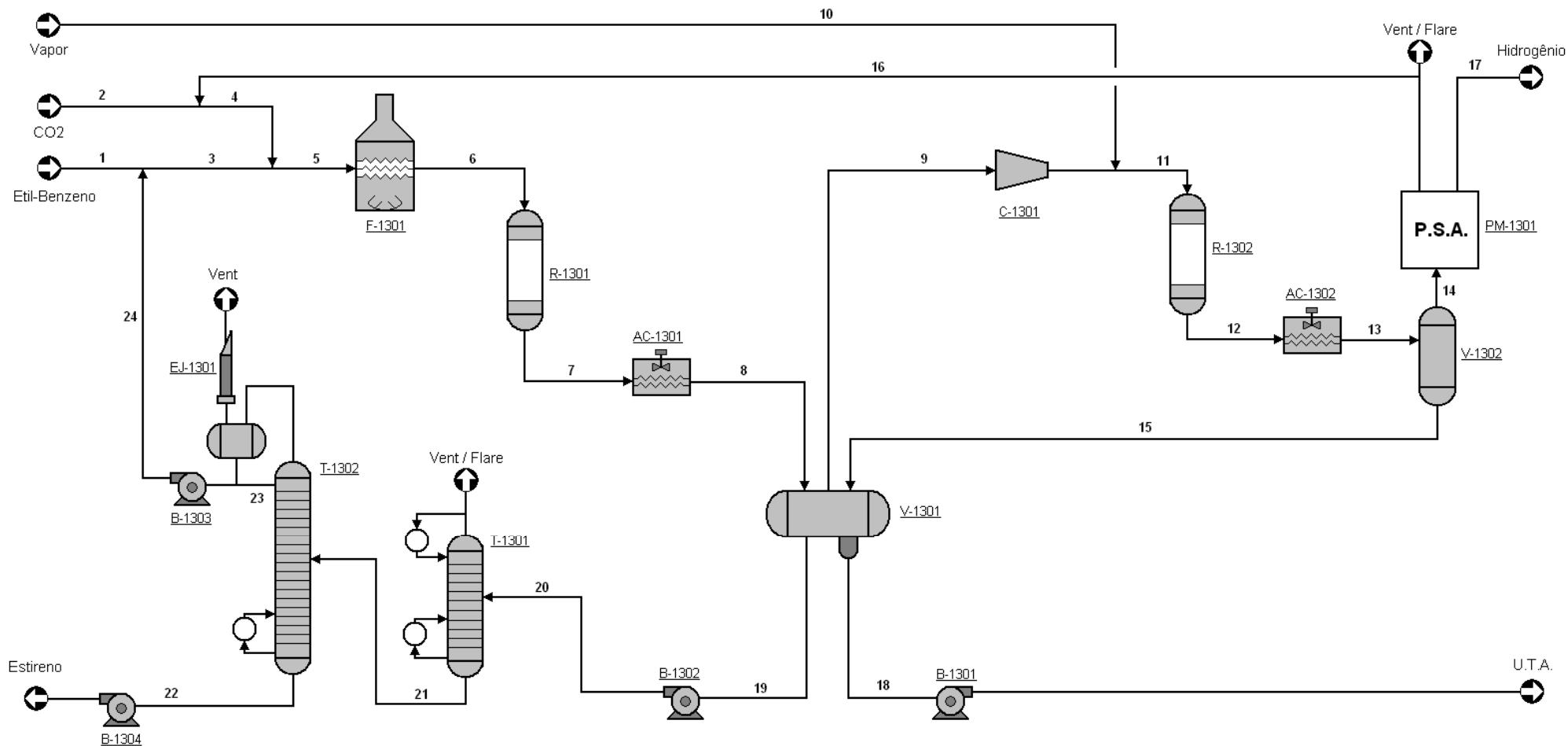
A saída de topo do vaso, rica em CO<sub>2</sub> e contendo pequenas quantidades de CO e hidrogênio, é encaminhada a uma etapa que visa maximizar a produção de hidrogênio e regenerar o dióxido de carbono reagido. O compressor C-1301 aumenta a pressão e vapor d'água é adicionado para a reação no reator de Shift, o R-1302. A saída do reator é então parcialmente condensada e separada no vaso V-1302.

A fase líquida é encaminhada de volta ao vaso V-1301, pois pode ter ocorrido o arraste de produto. A saída de topo do vaso é encaminhada a uma unidade de P.S.A. para purificação do hidrogênio, gerando também um descarte rico em CO<sub>2</sub>, que é parcialmente recuperado e misturado com a carga de dióxido de carbono.

A fase aquosa do vaso V-1301 é bombeada para o limite de bateria, mas poderia ser vaporizada no forno para gerar o vapor necessário para reação de Shift. A fase contendo o estireno e etil-benzeno é bombeada para a etapa de purificação.

A purificação do estireno é promovida em duas colunas. A primeira torre, a T-1301, tem a função de remover os compostos voláteis e a água que permaneceu na mistura. A segunda e maior coluna, a T-1302, promove a difícil separação entre etil-benzeno e estireno. A coluna opera a vácuo, promovido pelo ejetor a vapor (EJ-1301) e a temperatura da coluna não deve ultrapassar 100°C, para evitar a reação de polimerização do estireno.

O estireno é removido pelo fundo da torre pela bomba B-1304, enquanto que o etil-benzeno não reagido é encaminhado de volta ao início do processo pela bomba B-1303.



Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
Fração Vapor	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,8505	1,0000	1,0000	0,8655	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,3800	1,0000	0,0000	1,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)	40	45	40	28	33	600	447	40	40	290	282	333	40	40	40	40	40	40	40	40	98	96	82	82	
Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> (g))	1,50	20,00	1,50	1,50	1,00	0,00	-0,15	-0,18	-0,18	45,00	20,00	19,00	18,50	18,50	18,50	18,00	18,00	-0,18	-0,18	0,00	-0,70	-0,80	-0,75	3,00	
Vazão Molar (kgmol/h)	82	355	125	710	835	835	913,9	913,9	833,7	1250	2083	2083	2083	788	1295	355	78	1246	121	121	118	75	408	43,4	
CO (% molar)	0,00	0,00	0,00	0,11	0,09	0,09	3,21	3,21	3,54	0,00	1,42	0,07	0,07	0,20	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
CO2 (% molar)	0,00	100,00	0,00	99,63	84,72	84,72	74,28	74,28	82,72	0,00	33,11	34,44	34,44	89,45	0,95	99,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
H2 (% molar)	0,00	0,00	0,00	0,06	0,05	0,05	5,50	5,50	6,10	0,00	2,44	3,77	3,77	9,90	0,04	0,10	100,00	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	
Água (% molar)	0,00	0,00	0,00	0,20	0,17	0,17	3,28	3,28	5,79	100,00	62,33	60,99	60,99	0,37	97,88	0,00	0,00	100,00	0,92	0,92	0,00	0,00	0,00	0,00	
Etil-Benzeno (% molar)	100,00	0,00	99,90	0,00	14,96	14,96	5,05	5,05	0,84	0,00	0,34	0,33	0,33	0,06	0,49	0,00	0,00	0,00	34,80	34,80	34,92	0,15	98,60	98,60	
Estireno (% molar)	0,00	0,00	0,10	0,00	0,01	0,01	8,68	8,68	1,01	0,00	0,40	0,40	0,40	0,02	0,63	0,00	0,00	0,00	64,20	64,20	65,08	99,85	1,40	1,40	

## **Anexo D: Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Reforma do Glicerol**

O glicerol (anidro, hidratado ou subproduto do biodiesel) é trazido do limite de bateria pela bomba B-2101, e a carga é pré-aquecida no trocador TC-2101 pela saída do forno reformador. Água pré-aquecida também pela saída do reformador no trocador TC-2102 é adicionada à corrente de glicerol, e a mistura é encaminhada ao forno F-2101, para efetuar a vaporização.

Uma vez vaporizada, a mistura segue para o reformador, F-2102. O reformador opera a altas temperaturas e pressão atmosférica. A saída do reformador é resfriada nos trocadores TC-2101 e TC-2102, ao pré-aquecer a carga. Vapor superaquecido de água é adicionado a esta corrente, para ser encaminhada ao reator d Shift, o R-2102.

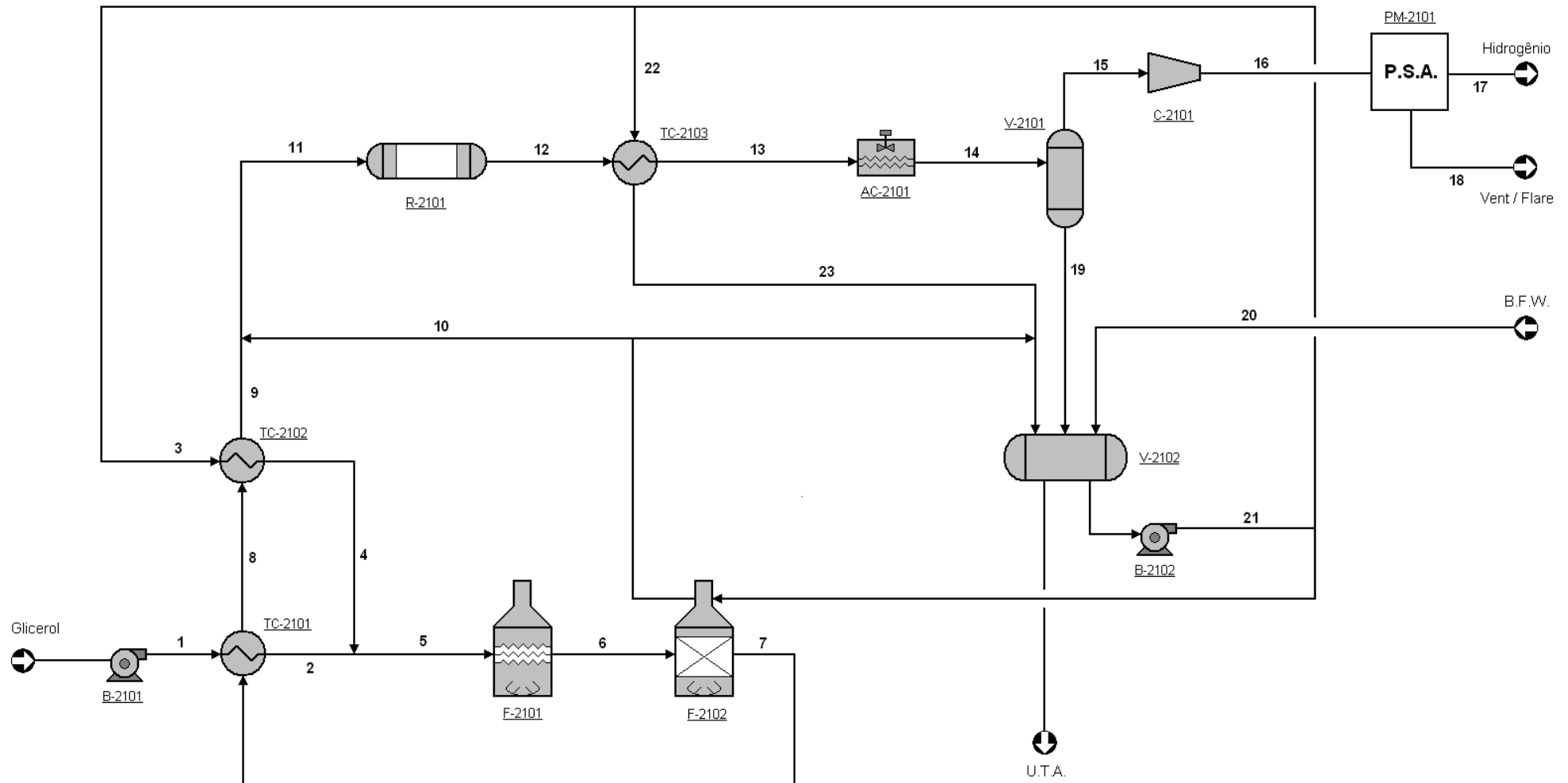
Este reator tem o principal objetivo de aumentar o rendimento do hidrogênio, ao mesmo passo que diminui a composição de monóxido de carbono. A saída do reator R-2102 é resfriada no trocador TC-2103, por água vinda da bomba B-2102. O resfriamento é complementado pelo Air Cooler AC-2101, que promove a condensação da maior parte de água, que estava em excesso. A separação entre fases é feita no vaso V-2101.

A saída de topo do vaso é encaminhada ao compressor C-2101, que aumenta a pressão da corrente ao valor exigido para a operação da P.S.A. A unidade de purificação gera uma corrente de hidrogênio puro e uma corrente contendo basicamente CO<sub>2</sub>, CO, metano e água. Esta mistura pode ser encaminhada para tratamento, ou ser misturada ao combustível que segue aos fornos.

A saída de fundo do vaso V-2101 é encaminhada ao vaso V-2102. Este vaso tem a função de servir como fonte de abastecimento de água no sistema. O vaso recebe água do limite de bateria de forma a compensar pelo consumo, e tentando manter a temperatura constante. A bomba B-2102 promove a circulação da água no sistema, que possui três funções.

A primeira é ser alimentada na carga de glicerol, após o pré-aquecimento. Outra utilização da água é o resfriamento da saída do reator de Shift, no trocador TC-2103. O ultimo destino da água é resfriar a saída dos gases gerados pela combustão no reformador, gerando o vapor necessário para a reação de Shift. O excesso de vapor pode ser retornado ao vaso, no entanto isso implicaria em um aumento na temperatura do vaso.





Corrente		1 *	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Fração Vapor		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,5285	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	0,6360	1,0000	1,0000	1,0000	0,9000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Temperatura (°C)		30	200	30	120	123	450	750	630	240	150	215	317,5	90	45	45	210	50	50	45	30	30	30	60
Pressão (kgf/cm²(g))		1,50	1,30	1,50	1,30	1,30	1,10	1,00	0,92	0,85	3,50	0,85	0,80	0,75	0,65	0,65	20,00	20,00	5,00	0,65	3,50	4,00	3,50	3,20
Vazão Molar (kgmol/h)		125	125	680	680	805	805	1546	1546	1546	480	2026	2026	2026	2026	1289	1289	844	445	737	1160	7087	5447	5447
CO	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,08	12,08	12,08	0,00	9,22	0,61	0,61	0,61	0,95	0,95	0,00	2,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,88	11,88	11,88	0,00	9,07	17,68	17,68	17,68	27,80	27,80	0,00	80,53	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	43,35	43,35	43,35	0,00	33,08	41,69	41,69	41,69	65,56	65,56	100,00	0,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Metano	(% molar)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,29	0,29	0,29	0,00	48,41	39,80	39,80	39,80	5,34	5,34	0,00	15,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Água	(% molar)	0,00	0,00	100,00	100,00	84,47	84,47	32,39	32,39	32,39	100,00	0,22	0,22	0,22	0,22	0,35	0,35	0,00	1,01	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Glicerol	(% molar)	100,00	100,00	0,00	0,00	15,53	15,53	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

\* Caso Base: Glicerol Puro

## **Anexo E: Memorial Descritivo e Fluxograma de Processo da Reforma do Etanol**

O etanol (anidro ou hidratado) é trazido do limite de bateria pela bomba B-2201, e a carga é pré-aquecida no trocador TC-2201 pela saída do forno reformador. Água pré-aquecida também pela saída do reformador no trocador TC-2202 é adicionada à corrente de glicerol, e a mistura é encaminhada ao forno F-2201, para efetuar a vaporização.

Uma vez vaporizada, a mistura segue para o reformador, F-2202. O reformador opera a altas temperaturas e pressão atmosférica. A saída do reformador é resfriada nos trocadores TC-2201 e TC-2202, ao pré-aquecer a carga. Para concluir o resfriamento da corrente para a próxima etapa, o trocador TC-2204 usa água de resfriamento. Vapor superaquecido de água é adicionado a esta corrente, para ser encaminhada ao reator d Shift, o R-2202.

Este reator tem o objetivo de aumentar o rendimento do hidrogênio, ao mesmo passo que diminui a composição de monóxido de carbono. A saída do reator R-2202 é resfriada no trocador TC-2203, por água vinda da bomba B-2202. O resfriamento é complementado pelo Air Cooler AC-2201, que promove a condensação da maior parte de água, que estava em excesso. A separação entre fases é feita no vaso V-2101.

A saída de topo do vaso é encaminhada ao compressor C-2101, que aumenta a pressão da corrente ao valor exigido para a operação da P.S.A. A unidade de purificação gera uma corrente de hidrogênio puro e uma corrente contendo basicamente CO<sub>2</sub>, CO, metano e água. Esta mistura pode ser encaminhada para tratamento, ou ser misturada ao combustível que segue aos fornos.

A saída de fundo do vaso V-2201 é encaminhada ao vaso V-2202. Este vaso tem a função de servir como fonte de abastecimento de água no sistema. O vaso recebe água do limite de bateria de forma a compensar pelo consumo, e tentando manter a temperatura constante. A bomba B-2102 promove a circulação da água no sistema, que possui três funções.

A primeira é ser alimentada na carga de etanol, após o pré-aquecimento. Outra utilização da água é o resfriamento da saída do reator de Shift, no trocador TC-2203. O ultimo destino da água é resfriar a saída dos gases gerados pela combustão no reformador, gerando o vapor necessário para a reação de Shift. O excesso de vapor pode ser retornado ao vaso, no entanto isso implicaria em um aumento na temperatura do vaso.

