



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



**Análise de Rotas Alternativas para
Seqüestro Químico de CO₂: Produção de
Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético**

Aline Sabino de Aquino

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Dezembro de 2008

Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético

Aline Sabino de Aquino

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

Aprovado por:

Carlos Augusto Perlingeiro, Ph. D

Juacyara Carbonelli Campos, D. Sc

Juliana G. Moretz-Sohn Monteiro, Eng. Quím.

Orientado por:

Ofélia de Queiroz F. de Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2008

Aquino, Aline Sabino.

Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

xi, 75 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Seqüestro de Carbono. 2. Otimização de Processos 3. Potencial de Impacto Ambiental. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros. I. Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todas as oportunidades, sonhos, desafios e vitórias.

A minha família, aos amigos e ao meu namorado por todo amor, confiança, apoio, e paciência nesta caminhada.

Aos meus orientadores Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros pela dedicação e incansável apoio, pelos ensinamentos e pela atenção durante este trabalho.

A Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pela sólida formação concedida.

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Tratamento de Resíduos e Meio Ambiente.

ANÁLISE DE ROTAS ALTERNATIVAS PARA SEQÜESTRO QUÍMICO DE CO₂: PRODUÇÃO DE METANOL, GÁS DE SÍNTESE E ACIDO ACÉTICO

Aline Sabino de Aquino
Dezembro, 2008

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D
Prof. José Luiz de Medeiros. D. Sc

O potencial de uso do CO₂ como matéria-prima tem recebido muita atenção nos últimos 20 anos. Neste trabalho, visando à diminuição das emissões dos gases de efeito estufa, três processos catalíticos foram selecionados para o consumo químico de CO₂: hidrogenação para produção de metanol, reforma do metano para geração de gás de síntese e produção de ácido acético. Para tal, foram propostos fluxogramas de processo das rotas de seqüestro químico com base em estudos reportados na literatura, que foram simuladas no ambiente de simulação HYSYS.

Para avaliação dos processos, empregou-se além de critérios econômicos indicadores de sustentabilidade, executando-se a análise com o algoritmo WAR (EPA), implementado no ambiente de simulação. O estudo evidencia que é possível usar CO₂ como matéria-prima, combinando lucro e alto potencial de mitigação, com considerações de sustentabilidade do processo. O Potencial de Impacto Ambiental (PEI) foi calculado além de algumas métricas de sustentabilidade, que apontaram para a síntese direta de ácido acético como o processo mais ecoeficiente.

A otimização econômica foi aplicada para as rotas alternativas com função objetivo maximização do lucro anual (US\$/ano). Os resultados apontaram 95.514,0 t CO₂ capturado e lucro anual de US\$ 73 M, com produção anual de 34.451,8 t de metanol e 65.193,4 t de ácido acético. Portanto, estes processos tornam lucrativa a pretendida remediação ambiental.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineering with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Environment and Waste Treatment.

ANALYSIS OF ALTERNATIVE SYNTHESIS ROUTES FOR CHEMICAL SEQUESTRATION OF CO₂: METHANOL, SYN GAS AND ACETIC ACID PRODUCTION

Aline Sabino de Aquino
December, 2008

Supervisors: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D
Prof. José Luiz de Medeiros. D. Sc

The potential use of CO₂ as raw-material has received much attention in last 20 years. Aiming to decrease greenhouse gases emissions three catalytic processes have been selected to CO₂ chemical consumption: CO₂ hydrogenation for methanol production, methane reforming for syn gas generation and acetic acid production. For this purpose, process flowsheets were proposed for the chemical sequestration routes, based in studies reported in scientific literature that were simulated in HYSYS environment.

In order to perform process assessments, not only economic criteria were used, but also sustainability indicators, carrying out some analysis with War algorithm (EPA), implemented in simulation environment. This study shows that it's possible to use CO₂ as raw material, with combination of profit and high mitigation potential, under considerations about process sustainability. The Potential Environmental Impact (PEI) was calculated, and also some sustainability metrics that pointed to direct synthesis of acetic acid as the most ecoefficient process.

The economic optimization was applied for alternative routes, with objective function maximizing annual profit (US\$/year). Results have pointed for 95,514.0 t of CO₂ captured and annual profit of US\$ 73M, with annual production of 34,451.8 t of methanol and 65,193.4 t of acetic acid. Therefore, these processes turn profitable the aimed environmental remediation.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO | 1 |
| I.1 Objetivos e Estrutura do Trabalho | 1 |
| I.2 Emissões de CO₂ e conseqüências | 2 |
| I.3 - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo. | 4 |
| I.4 - Uso de Dióxido de Carbono. | 5 |
| I.5 - Desenvolvimento Sustentável | 6 |
| I.6 - Seqüestro Químico de CO₂ | 6 |
| CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 9 |
| II.1 - Rota alternativa do Di-metil Carbonato (DMC) | 9 |
| II.2 - Rota alternativa de Metanol | 11 |
| II.3 - Rota alternativa de Gás de Síntese | 14 |
| II.4 - Rota alternativa de Ácido Acético | 18 |
| CAPÍTULO III – METODOLOGIA DE ANÁLISE | 23 |
| III.1 – Potencial de impacto ambiental | 23 |
| III.2 – Aplicação do algoritmo WAR | 24 |
| CAPÍTULO IV – FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS PROPOSTOS | 26 |
| IV.1 - Produção de Metanol a partir de CO₂ e hidrogênio | 26 |
| IV.1.1 - Simulação do fluxograma de produção de Metanol | 28 |
| IV.2 - Produção de Gás de Síntese (H₂ e CO) | 32 |
| IV.2.1 - Simulação do fluxograma de produção de Gás de Síntese | 36 |
| IV.3 - Produção de Ácido Acético a partir de CO₂ e CH₄ | 39 |
| IV.3.1 - Simulação do fluxograma de produção de Ácido Acético | 39 |
| CAPÍTULO V – OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL | 43 |
| V.1 – Estudo do reator de metanol | 43 |
| V.2 – Otimização da produção de metanol | 45 |
| V.2.1 - Resultados da Otimização da Produção de Metanol | 45 |
| CAPÍTULO VI – OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS | 48 |
| VI.1 - Função Objetivo | 48 |
| VI.1.1 - Cálculo do ISBL dos equipamentos | 49 |
| VI.1.2 - Custo Operacional | 52 |
| VI.1.3 - Custo dos Reagentes e Produtos | 53 |

| | |
|--|-----------|
| CAPÍTULO VII – RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA..... | 54 |
| VII.1 Otimização econômica do ácido acético..... | 54 |
| VII.2 Otimização econômica do gás de síntese..... | 56 |
| VII.3 Otimização econômica do metanol..... | 58 |
| VII.4 Métricas de Sustentabilidade..... | 60 |
| VII.5 Avaliação da Sustentabilidade..... | 62 |
| CAPÍTULO VIII – PRODUÇÃO DE METANOL DESTINADO A PLANTA DE DMC. | 65 |
| CAPÍTULO IX – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 67 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 69 |
| ANEXO 1 – Tabela de experimentos de síntese de metanol – adaptado de Saito, (1998)..... | 73 |
| ANEXO 2 – Balanço de Impactos Ambientais..... | 74 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura I.1 – Refinaria de petróleo em Lanzhou, China 2006. | 2 |
| Figura I.2 – Emissões de CO ₂ por países, 1990-2030. Fonte: EIA 2007 | 3 |
| Figura I.3 - Rotas para seqüestro químico de CO ₂ (Adaptado de Oliveira Filho, 2006) | 5 |
| Figura I.4 - Ilustração do Processo de Metanol da Mitsui | 8 |
| Figura II.1 - Seções de captura e compressão de CO ₂ | 10 |
| Fonte: Oliveira Filho (2006) | 10 |
| Figura II.2 - Seqüestro químico de CO ₂ e separação de produtos. | 10 |
| Fonte: Oliveira Filho (2006) | 10 |
| Figura II.3 – Produção de metanol a partir de gás de síntese (Wells,1999) | 13 |
| Figura II.4 – Rotas de produção de gás de síntese. | 16 |
| Figura II.5– Processo de Reforma a Vapor – www.nyserda.org | 17 |
| Figura II.6 - Rotas de produção de ácido acético | 20 |
| Figura II.7 – Produção de ácido acético por carbonilação do metanol. | 21 |
| Figura III.1 – Esquema do balanço de impactos ambientais no processo | 24 |
| Figura III.2 – Avaliação do PEI das rotas de seqüestro de CO ₂ | 25 |
| Figura IV.1 – Taxa de formação de metanol e CO | 27 |
| Nomura, Tawaga e Goto (1998) | 27 |
| Figura IV.2 - <i>Reator de Gibbs</i> | 27 |
| Figura IV.3 – Fluxograma do processo de produção de Metanol a partir de CO ₂ e H ₂ | 29 |
| Fig. IV.4 - <i>Reator de Conversão</i> | 33 |
| Figura IV.5 – Razão de pressão versus recuperação de H ₂ | 34 |
| Figura IV.6 – Seção de compressão, seguida da Pressure Swing Adsorption (PSA). | 35 |
| Figura IV.7 – Fluxograma de produção de H ₂ e CO a partir de CO ₂ e CH ₄ . .. | 37 |
| Figura V.1 – Avaliação da conversão/rendimento em função da razão CO ₂ /H ₂ | 43 |
| Figura V.2 – Avaliação da conversão/rendimento em função da temperatura . | 44 |
| Figura V.3 – Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Pressão GBR-100 (bar) | 46 |
| Figura V.4 - Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Volume GBR-100 (m ³) | 46 |

| | |
|---|-----------|
| Figura V.5 - Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Temperatura GBR-100 (°C) | 46 |
| Figura V.6 - Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Temperatura V-100 (°C) .. | 47 |
| Figura VII.1 – Resultados da otimização econômica..... | 55 |
| Figura VII.2 - Resultados da otimização econômica | 56 |
| Figura VII.3 – Variação da escala da planta de H2 e CO..... | 58 |
| Figura VII.4 – Resultados da Otimização Econômica..... | 59 |
| Figura VII.5 – Potencial de impacto ambiental dos processos do caso-base..... | 63 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela II.1 – Artigos sobre produção de metanol (ICCDU-IV)..... | 15 |
| Tabela II.2 – Artigos sobre produção de gás de síntese | 19 |
| Tabela IV.1 – Comparação resultados de simulação x literatura. | 27 |
| Tabela IV.2 – Equipamentos de processo..... | 30 |
| Tabela IV.3 - Caracterização das correntes de massa (processo e utilidades)... | 31 |
| Tabela IV.4 - Caracterização das correntes de energia: | 32 |
| Tabela IV-5 – Dados da literatura implementados na simulação. | 33 |
| Tabela IV.6 – Equipamentos de processo..... | 36 |
| Tabela IV.7 - Caracterização das correntes de massa (processo e utilidades)... | 38 |
| Tabela IV.8 - Caracterização das correntes de energia | 38 |
| Tabela IV.9 – Comparação resultados da literatura. | 39 |
| Tabela IV.10 – Equipamento de processo | 41 |
| Tabela IV.11 - Caracterização das correntes de massa (processo e utilidades). 41 | |
| Tabela IV.12 - Caracterização das correntes de energia | 42 |
| Tabela V.1 – Condições Iniciais e Limites de Busca..... | 45 |
| Tabela V.2 - Resultados de Otimização | 47 |
| Tabelas VI.1 (a) e (b) – Parâmetros utilizados na correlação de custo dos trocadores | 50 |
| Tabela VI.2 Parâmetros para custo de reatores, vasos de pressão e colunas.... | 51 |
| Tabela VI.3 Parâmetros para custo de colunas de destilação..... | 52 |
| Tabela VI.4 - Preço dos Reagentes e Produtos..... | 53 |
| Tabela VII.1- Ácido acético: condições iniciais e limites de busca..... | 54 |
| Tabela VII.2 – Ácido Acético - Condições Ótimas..... | 55 |
| Tabela VII.3 – Ácido Acético - Resultados | 56 |
| Tabela VII.4- Gás de Síntese: condições iniciais e limites de busca | 56 |
| Tabela VII.5- Gás de Síntese - Condições Ótimas | 57 |
| Tabela VII.6- Gás de Síntese Resultados | 57 |
| Tabela VII.7 - Metanol: condições iniciais e limites de busca | 58 |
| Tabela VII.8- Condições Ótimas | 59 |
| Tabela VII.9- Resultados..... | 59 |

| | |
|---|-----------|
| Tabela VII.10 - Panorama geral das otimizações | 60 |
| Tabela VII.11 Métricas de sustentabilidade aplicadas aos processos | 62 |
| Tabela VIII.1- Resultados | 65 |
| Tabela VIII.2 – Balanço econômico: novo lucro de DMC | 66 |
| Tabela VIII.3 – CO₂ consumido | 66 |

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

I.1 Objetivos e Estrutura do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de processos alternativos de seqüestro químico de CO₂ para a produção de metanol, gás de síntese e ácido acético; submetidos às avaliações de performance econômica e critérios de sustentabilidade.

O Capítulo I apresenta uma introdução abordando questões relacionadas às emissões de CO₂, Mecanismo de Desenvolvimento Limpo e, em especial, a utilização de CO₂ como matéria-prima.

O Capítulo II consiste numa revisão bibliográfica das rotas a serem desenvolvidas. São abordados: (i) utilização dos produtos, (ii) processos convencionais e (iii) novas tendências de seqüestro químico, à luz da literatura consultada. O DMC foi incluído na revisão bibliográfica por será tópico de um estudo econômico do Capítulo VIII.

O Capítulo III apresenta a metodologia de análise do WAR Algorithm, adotada neste trabalho. O conceito de balanço de impacto ambiental é brevemente apresentado, inclusive através de uma análise preliminar das rotas.

No Capítulo IV os fluxogramas de metanol, gás de síntese e ácido acético são elaborados, em ambiente HYSYS.

O Capítulo V é dedicado a otimização da produção de metanol, ainda sem incluir fatores econômicos.

No Capítulo VI é apresentada a metodologia de avaliação econômica, aplicada aos processos no Capítulo VII, onde os resultados são confrontados com as métricas de sustentabilidade.

No Capítulo VIII é feito um estudo paralelo, no qual avalia-se a possibilidade de integração da planta de metanol ao processo de DMC, desenvolvido por Oliveira Filho (2006).

O Capítulo IX traz as conclusões alcançadas pela metodologia empregada, e sugestão para trabalhos futuros.

1.2 Emissões de CO₂ e conseqüências

O aquecimento global como resposta da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) é avaliado como um dos mais graves problemas ambientais do século XXI, tendo em vista as mudanças climáticas desencadeadas pela elevação de suas concentrações atmosféricas (gás carbônico, metano e óxido nitroso). As emissões antrópicas de CO₂, um dos principais GEE, decorrem principalmente da queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), em usinas termoeletricas, refinarias e demais indústrias, veículos em circulação, sistemas domésticos de aquecimento e queimadas. A Figura I.1 mostra o *flare* de uma refinaria de petróleo em Lanzhou, na China.



Figura I.1 – Refinaria de petróleo em Lanzhou, China 2006.

Fonte: www.manejoflorestal.org/noticia

No Brasil, destaca-se o desafio da exploração das jazidas de gás natural e óleo leve da camada de Pré-Sal não só para a Petrobras, mas para toda indústria do petróleo. Além das perfurações a grandes profundidades (uma média de seis mil metros) há uma

necessidade de tratamento especial do CO₂, presente em quantidades na faixa de 8 a 12%. (Formigli, 2008). Combinado com a água, o CO₂ deixa o combustível altamente corrosivo, e, quando descartado, suas emissões prejudicam a atmosfera.

A Agência Americana de Administração da Informação (EIA) estima que as emissões de CO₂ da China ultrapassem as dos Estados Unidos antes de 2010. Depois da China e dos Estados Unidos, dentre os principais poluidores, apenas para Índia é esperado significativo aumento nos próximos 20 anos. A Figura I.2 apresenta uma prospecção do panorama das emissões de CO₂ até 2030 por países e mostra o posicionamento do Brasil no contexto mundial.

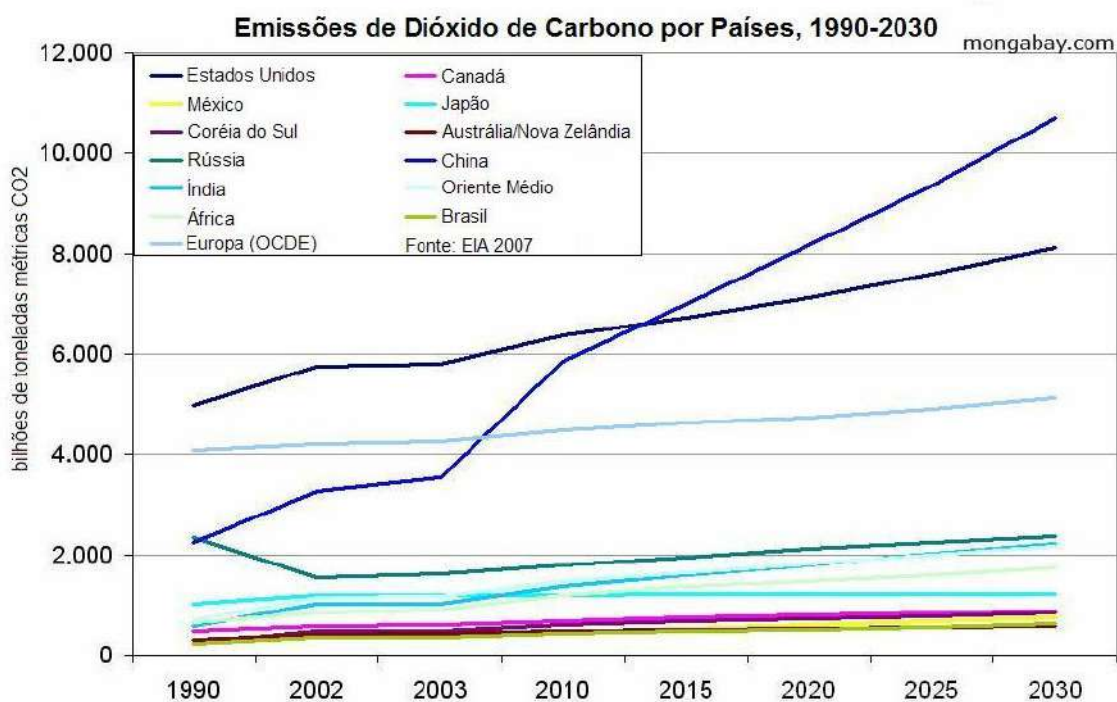


Figura I.2 – Emissões de CO₂ por países, 1990-2030. Fonte: EIA 2007

Em 2006, o ex-vice-presidente dos Estados Unidos, Albert (Al) Gore lançou o documentário “Uma Verdade Inconveniente”, apontando a gravidade do aquecimento global e ressaltando suas possíveis conseqüências. Alguns dos principais efeitos adversos sinalizados pelo aumento da concentração de CO₂ na atmosfera, já percebidos nos dias atuais, conforme Al Gore são:

- aquecimento global;
- aumento do nível do mar;

- alteração no suprimento de água doce;
- maior número de ciclones;
- tempestades de chuva e neves fortes e mais freqüentes;
- forte e rápido ressecamento do solo.

I.3 - Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.

O Tratado de Kyoto de Mudanças Climáticas, que entrou em vigor em 2005, prevendo o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), foi criado para reduzir as emissões de gases responsáveis pelo aquecimento global. Os países que seguem o Tratado de Kyoto se comprometem a reduzir a emissão dos GEE em 20% até o ano de 2020, com base nos dados de 1990. Para cumprir esta meta, as nações enfrentam desafios de sustentabilidade (Saikku, Rautiainen e Kauppi, 2008).

O MDL torna possível, também, o desenvolvimento sustentável em países emergentes, pois os países industrializados que não cumprirem suas metas de lançamento de poluentes na atmosfera podem compensar o problema financiando projetos de redução da poluição nesses países. Segundo estimativas do Banco Mundial, esse mercado pode movimentar cerca de US\$ 1 bilhão por ano. Através deste mecanismo, cada tonelada de dióxido de carbono deixada de ser emitida por algum país em desenvolvimento pode ser negociada no mercado de crédito de carbono.

Essa quantificação das emissões evitadas e/ou resgatadas da atmosfera (como é o caso, por exemplo, de toneladas de CO₂ não emitidas) passa a se constituir em mercadoria, uma nova commodity. De acordo com o Tratado de Kyoto, essas commodities (toneladas de emissão de CO₂ evitadas ou resgatadas) deverão dar origem aos Certificados de Emissões Reduzidas (CERs), comercializáveis diretamente entre empresas ou como papéis colocados no mercado. Para as empresas e os países contingenciados pelas metas de redução de emissões, os mecanismos de flexibilização do Tratado de Kyoto abrem alternativas de escolha para que se consiga a melhor relação custo-benefício dos investimentos necessários à adaptação aos novos padrões, ou seja, mudanças internas no processo produtivo ou a aquisição no mercado dos CERs, gerados, por exemplo, através de projetos de MDL. (Soares et al, 2004).

A bolsa de valores *Chicago Climate Exchange* (CCX) foi criada em 2003 para abrigar negociações de créditos de carbono relativos à não-emissão dos gases de efeito estufa. O volume negociado no ano de 2007 foi de 22,9 milhões de toneladas, e representa um aumento de 123% em relação ao ano anterior (CCX, 2007).

I.4 - Uso de Dióxido de Carbono.

Além da sua aplicação como fluido supercrítico, o CO₂ pode ser usado como reagente em vários processos químicos catalíticos homogêneos ou heterogêneos, de redução fotocatalítica, processos bioquímicos e de conversões eletrocatalíticas. Muitos desses processos são objetos de pesquisa em laboratório, e poucos têm alcançado produção em larga escala (Indala, 2004).

O dióxido de carbono reage com hidrogênio, álcoois, acetais, epóxidos, aminas, compostos de carbono insaturado, etc., em carbono supercrítico ou em outros solventes na presença de catalisadores metálicos. Os produtos destas reações são ácido fórmico, ácido acético, ésteres, formamidas, metanol, dimetil carbonato, alquil-carbonatos, ésteres de ácido carbâmico, lactanonas, ácidos carboxílicos, isocianatos, policarbonato (polímero de engenharia baseado em bisfenol), policarbonatos alifáticos, etc. (Omae, 2006). A Figura I.3 mostra as diversas formas de seqüestro químico de CO₂, inclusive as rotas abordadas neste trabalho, que estão destacadas em azul: síntese de metanol, do carbonato de etileno (precursor o DMC), do gás de síntese e ácido acético.

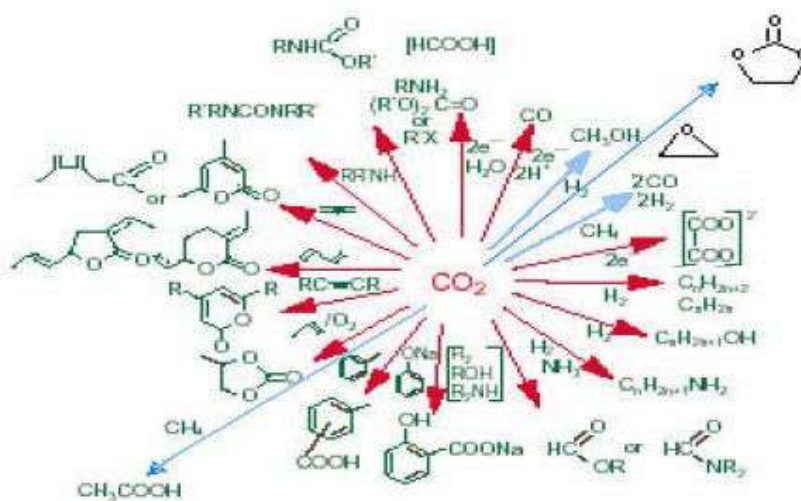


Figura I.3 - Rotas para seqüestro químico de CO₂ (Adaptado de Oliveira Filho, 2006)

Os custos envolvidos na captura de CO₂ de processos de manufatura, sua separação e purificação de mistura de gases, e energia requerida para conversão de CO₂ são alguns dos principais desafios no seqüestro químico de CO₂.

A introdução de novas soluções tecnológicas requer extensiva pesquisa e desenvolvimento para identificar as presentes barreiras, bem como encontrar soluções que melhorem desempenho, custo, segurança, aspectos ambientais e aceitabilidade do mercado.

Vale destacar que a utilização do CO₂ como matéria-prima deve ser antecedida por uma etapa de captura e tratamento do gás, de modo a separá-lo da corrente de efluentes do processo emissor. Oliveira Filho (2006) elaborou um fluxograma que incluía captura de CO₂ em torres de absorção, utilizando mistura de etanolaminas. Neste trabalho o foco ateuve-se a etapa de seqüestro químico.

I.5 - Desenvolvimento Sustentável

Este conceito surgiu pela primeira vez em 1987, com o relatório Brundtland, e foi amplamente adotado no contexto da Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente, Eco-92. Em termos gerais, representa *o crescimento capaz de suprir as necessidades da geração atual, sem comprometer a capacidade de atendimento às das gerações posteriores*. Para isso, deve-se realizar um planejamento e reconhecer que os recursos naturais não são infinitos. (Monteiro, 2008)

I.6 - Seqüestro Químico de CO₂

Uma efetiva maneira de aumentar significativamente o consumo de CO₂ é a partir do desenvolvimento de novos processos alternativos de produtos químicos de larga demanda no mercado, onde o CO₂ pode ser utilizado como matéria-prima ou como co-alimentação.

A implementação de novas rotas tecnológicas baseadas no CO₂ podem contribuir consideravelmente para redução da emissão de gás carbônico na atmosfera. Pesquisas a respeito do uso de gás carbônico como matéria-prima tem se expandido desde a última

década. Por ser considerado relativamente benigno e naturalmente abundante, o gás carbônico seria uma matéria prima segura e barata. Atualmente cerca de 100 Mt de CO₂ são usados anualmente para sintetizar produtos como uréia, ácido salicílico e carbonatos (Beckman, 2004).

A síntese de produtos químicos de elevada demanda no mercado via CO₂ tem recebido especial atenção como tecnologia para resolver a questão da emissão CO₂. Dentre elas destaca-se a síntese de metanol, como uma das mais atrativas aplicações, via hidrogenação do CO₂ (Nomura, 1998). O metanol pode ser empregado como aditivo para combustíveis, e também é precursor de muitos produtos químicos como formaldeído, ácido acético, metil-metacrilato (MMA), dimetil-tercutil éter (MTBE) e dimetil carbonato (DMC), que pode ser aplicado como solvente, *booster* de octanagem de gasolina e matéria-prima para síntese orgânica. A reação de óxido de etileno (OE) com CO₂ produz carbonato de etileno (CE), que, em reação subsequente com metanol (MeOH), forma dimetil carbonato (DMC). Surge nesta combinação EO-DMC um exemplo de sinergia emissão-sequestro de CO₂ já que a produção de OE é grande emissora deste gás.

Em outubro de 2008 a Mitsui Chemical Inc., uma gigante japonesa, iniciou a construção de uma planta piloto de produção de metanol industrial a partir do CO₂, com capacidade de 100 t/a. O hidrogênio será gerado por uma unidade fotocatalítica, estudada há 10 anos pela empresa. Foram investidos ¥1.5 bilhões no projeto, que foi desenvolvido em parceria com o *Research Institute of Innovative Technology for the Earth* (RITE).¹

¹ www.mitsuichem.com/release/2008/080825e.htm

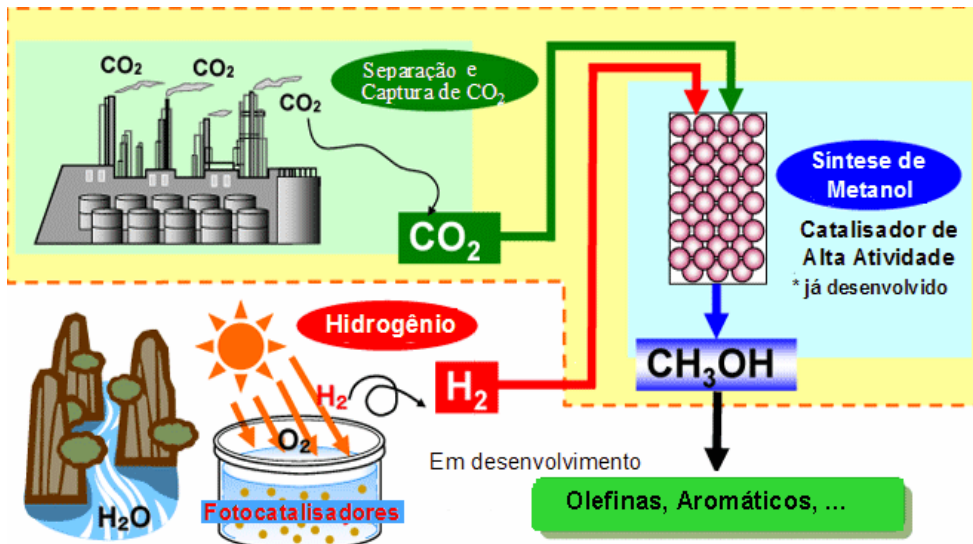


Figura I.4 - Ilustração do Processo de Metanol da Mitsui

Fonte: www.mitsuichem.com

Atualmente, novos processos de produção de gás de síntese têm sido estudados. Segundo Yashima (2007), é possível obter H₂ e CO a partir de reação do metano com CO₂, a 1 bar e 800°C. Ding (2007) e Tanigushi (1997) avaliaram a síntese de ácido acético a partir de gás natural e CO₂.

Neste estudo, o desenvolvimento dos fluxogramas de processos alternativos foi conduzido no ambiente do simulador de processos HYSYS (Aspentech), bem como as avaliações econômicas e de sustentabilidade. Este trabalho teve como foco os processos de produção de metanol, gás de síntese e ácido acético, pelo potencial de seqüestro químico de CO₂ que apresentam.

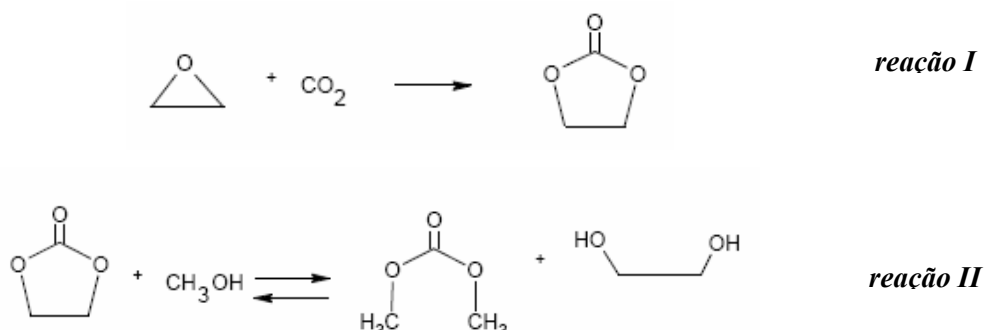
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda os tópicos relacionados à motivação do trabalho e fundamentos para desenvolvimento de rota tecnológica para seqüestro químico de CO₂ para produção de DMC, metanol, gás de síntese e ácido acético.

II.1 - Rota alternativa do Di-metil Carbonato (DMC)

DMC é um produto de crescente demanda industrial. Dentre suas aplicações destacam-se a produção de policarbonatos aromáticos e isocianatos por rotas isentas de fosgênio (Ono,1996). O DMC como agente de metilação pode substituir haletos de metila de dimetil sulfato, produtos químicos tóxicos e corrosivos, num exemplo de química verde. Fenilacetileno, anilina e fenol são seletivamente metilados com DMC sobre zeólitas na fase vapor. O DMC também é um combustível oxigenado e renovável, que pode ser aplicado como aditivo para aumentar octanagem da gasolina, em substituição ao MTBE, que é mais tóxico e apresenta grande potencial de contaminação de lençóis freáticos (Cui, 2003). A adição do DMC ao diesel promove uma queima mais eficiente do combustível, resultando na redução das emissões de material particulado e fuligem.

O processo convencional do DMC envolve reação do metanol com fosgênio, um reagente muito tóxico e explosivo. Uma alternativa ambientalmente amigável é a reação do CO₂ com óxido de etileno, produzindo o intermediário carbonato de etileno que, com subsequente reação com o metanol, gera o DMC e como subproduto etileno glicol:



Oliveira Filho et al. (2006) propôs as reações I e II numa configuração one-pot, ou seja, no mesmo reator e obteve conversão máxima de CO₂ em DMC de 96,5%. Em seguida desenvolveu um fluxograma que explora a sinergia do processo de captura de CO₂ e o seqüestro químico através , de acordo com as Figuras II.1 e II.2.

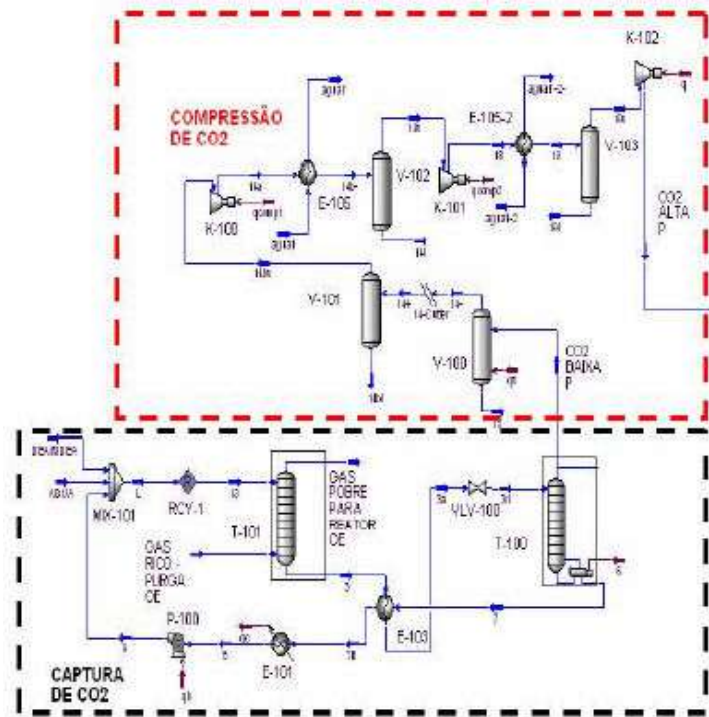


Figura II.1 - Seções de captura e compressão de CO₂

Fonte: Oliveira Filho (2006)

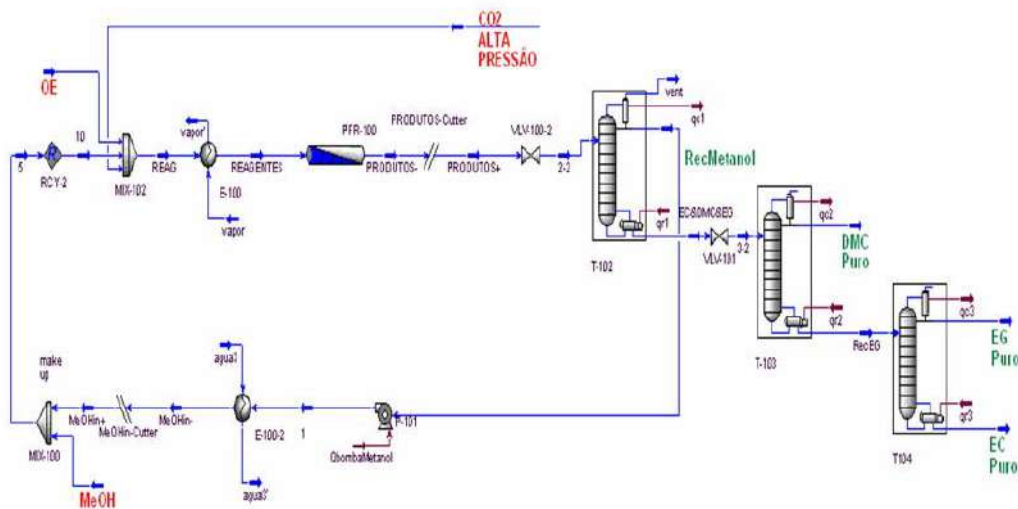


Figura II.2 - Seqüestro químico de CO₂ e separação de produtos.

Fonte: Oliveira Filho (2006)

O autor utilizou como fonte de CO₂ uma corrente de purga do gás de reciclo de unidade de produção de OE de 39t/h, da qual o gás é extraído por uma mistura etanolaminas, e é encaminhado a uma seção de compressão, de onde sai uma corrente rica em CO₂ (92% molar), correspondente a uma vazão de 150,6 kgmol/h. Esta mesma vazão molar de CO₂ foi adotada como caso base dos fluxogramas propostos no presente trabalho.

A produção de DMC a partir de CO₂ e óxido de etileno (OE) estudada por Oliveira Filho (2006) mostrou-se opção lucrativa e ambientalmente benigna. Ao efetuar a otimização da seção de seqüestro de CO₂ o autor apontou a necessidade de uma razão molar MeOH/OE igual a 20, o que serviu de motivação para estudo de uma rota alternativa para produção de metanol, detalhada no próximo item.

II.2 - Rota alternativa de Metanol

O metanol é um importante solvente industrial, utilizado em larga escala na indústria de plásticos, na extração de produtos animais e vegetais, e como solvente em reações de importância farmacológica, como no preparo de colesterol, vitaminas e hormônios. Também é útil nas sínteses orgânicas de diversos intermediários químicos, como formaldeído, cloreto de metila, ácido acético, mono di e trimetilamina, metilaminas, metacrilatos de metila, dimetil ftalato, salicilatos de metila, fibras de poliéster e metil mercaptan².

O metanol é usado no processo de transesterificação de triglicerídeos, para produzir biodiesel, rota muito utilizada pelos países europeus, em especial na Alemanha. É atualmente usado como combustível em algumas categorias de monopostos dos EUA (ex: Champ Car, IRL, Dragster). Além disso, o metanol é considerado uma fonte de energia alternativa por estocar e transportar energia do hidrogênio, que por sua vez, pode ser derivado de fontes energéticas não-fósseis, como energia solar, hidrelétrica, etc (Saito, 1998). A vantagem sobre o hidrogênio seria a habilidade de uso em máquinas existentes, sem modificação estrutural.

² <http://www.makeni.com.br/Portals/Makeni/prod/boletim/Metanol.pdf>

De qualquer forma, com suas baixas emissões e taxa de octanagem de 100, metanol já é considerado melhor combustível para motores de combustão interna que gasolina. Uma máquina movida a metanol pode operar a uma razão de compressão maior, e ser facilmente resfriada. Porém, metanol tem algumas desvantagens: (i) menor pressão de vapor que a gasolina, o que deixa as máquinas mais lentas para partirem frias, e (ii) queima com uma chama invisível, o que representa um risco, uma vez que é mais difícil para trabalhadores de emergência detectarem um acidente. Para resolver estes problemas, o metanol hoje é misturado com 15% de gasolina para fazer o combustível conhecido como "M85" (Olah, 2006).

Outros usos genéricos do metanol encontram-se listados a seguir:

- ✓ Extrator em diversos processos químicos: no refino da gasolina e óleo de aquecimento.
- ✓ Remoção de impureza ácida, de óleos vegetais, extração de sais inorgânicos: iodeto de potássio e bário, halogenatos de estrôncios, purificação de hormônios e cristalização de esteróides.
- ✓ Agente de limpeza, tais como: lavagem de superfícies metálicas, limpeza de chapas de resinas, em formulações especiais para lavagem a seco de couro de boa qualidade, agente clarificante de vidro e como fluido de lavagem de sistema hidráulico de freios.
- ✓ Anticongelante de sistemas combustíveis para motores de aviação, em gasodutos de gás natural como inibidor de hidratos, etc.

O metanol é industrialmente obtido por reação de gás natural com CO, contendo pequenas quantidades de CO₂ a altas pressões e temperaturas. Este processo inclui seção de dessulfurização dos hidrocarbonetos via carvão ativado ou óxido de zinco a 400°C, misturado a vapor sob alta pressão e passando num reator tubular empacotado com catalisador de níquel (Indala, 2004). A Figura II.3 apresenta o fluxograma de produção de metanol a partir do gás de síntese.

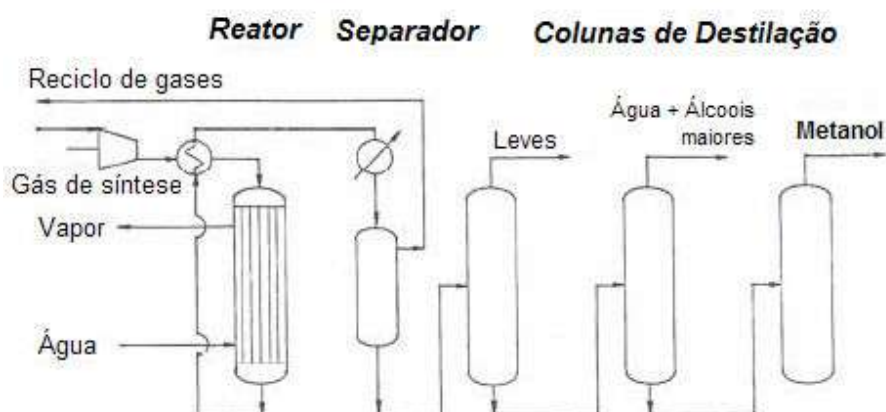
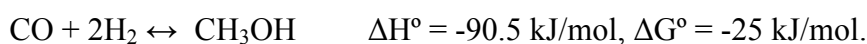
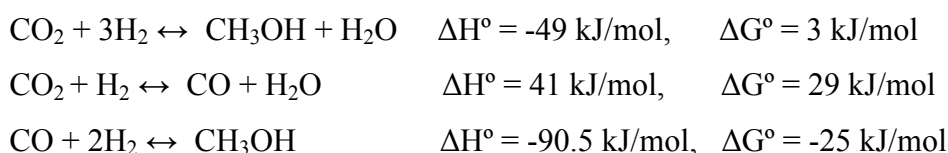


Figura II.3 – Produção de metanol a partir de gás de síntese (Wells,1999)

O metanol é produzido num conversor na presença de catalisador a base de Cu-Zn-Cr, a 50-100 bar (49 – 99 atm) e temperatura na faixa de 250°-260°C, de acordo com a reação:



A razão estequiométrica de hidrogênio / monóxido de carbono no gás de síntese é ajustada para 2:1. O rendimento de metanol obtido é de 61%. Os equipamentos utilizados incluem um reator, separador e três colunas de destilação (Wells,1999). Esta produção de metanol a partir do gás natural ainda envolve combustível fóssil e aumento do dióxido de carbono na atmosfera. Em contrapartida, é sabido que o metanol pode ser produzido combinando hidrogênio e CO₂. A síntese de metanol a partir de hidrogenação de CO₂ tem sido objeto de estudo por se tratar de uma valiosa oportunidade de seqüestro de carbono. As reações listadas abaixo ocorrem paralelamente:



Embora o mecanismo de síntese do metanol por hidrogenação do CO/CO₂ ainda seja controverso, em experimentos cinéticos conduzidos com isótopo marcado de CO e espectroscopia demonstraram que sob condições industriais – altas pressões e temperaturas – metanol era produzido por hidrogenação de CO₂, sendo o CO mera fonte

provedora de CO₂ e atuando como agente redutor. As condições de pressão do processo convencional são extremas: 5.0 –10.0 MPa, na faixa de 473–523 K e utiliza catalisador a base de óxido de Cu-Zn-Al. (Yang *et al*, 2006). A água formada como subproduto, tanto da reação de síntese do metanol quanto na reversa RWGS (*reverse water gas shift*), tem efeito inibidor na atividade de certos catalisadores a base de cobre.

No Japão, foi construída uma planta piloto, com capacidade para 50 kg CH₃OH/dia, para síntese de metanol em fase vapor (Saito, 1996). Neste empreendimento, foram testados diferentes tipos de catalisadores em condições reacionais práticas. Antes da construção o autor realizou um amplo levantamento bibliográfico sobre síntese de metanol a partir de CO₂, detalhado no ANEXO I.

Na Tabela II.1, encontram-se alguns artigos sobre produção de metanol registrados no livro “*Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Studies in Surface Science and Catalysis*”, publicado após a IV Conferência Internacional de Utilização de Dióxido de Carbono (ICCDU-IV), realizada em Kyoto, na Japão (1997), que teve como foco o uso de CO₂ como matéria-prima. Este levantamento bibliográfico, realizado com base na ICCDU-IV, aponta a necessidade de condições de processo bem extremas.

O potencial de uso de CO₂ como matéria-prima alternativa para metanol substituindo o CO, um gás tóxico, torna essa rota benigna para o meio ambiente, bem como diminui a contribuição de impacto ambiental do processo.

II.3 - Rota alternativa de Gás de Síntese

O metano é o principal componente do gás natural (70-98%), estocado em abundantes reservas ao redor do planeta. Vários processos industriais utilizam o metano como fornecedor primário de gás de síntese, a mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, que por sua vez atende a diversos processos *downstream*, como a síntese de metanol, de *Fischer-Tropsch*, hidroformilação síntese de amônia, entre outras.

Tabela II.1 – Artigos sobre produção de metanol (ICCDU-IV)

| Autores | Página | Temperatura | Pressão | Velocidade Espacial | Rendimento em MeOH | taxa MeOH (mol./h.gcat) | Atividade Catalítica (gMeOH/Lcat.h) | Seletividade em MeOH | H ₂ /CO ₂ | Catalisador |
|--------------------------|--------|--------------|----------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------------|----------------------|---------------------------------|---|
| Kieffer/Udron | 87 | 250-350°C | - | | 2 a 8,9% | - | - | 13 a 16% | - | - |
| Toyr/Saito/Yamauchi | 267 | 250°C | 50bar | 18h ⁻¹ | | - | - | - | 3/1 | Cu/Al/Zn |
| Chadwick/Sahibzada | 351 | 250°C | 50bar | - | 6,50% | 0,44 a 0,46 | - | - | 4/1 | Pd promov. por Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ |
| Saito/Ushikoshi/Watanabe | 357 | 250°C | 30, 50 e 70bar | 10h ⁻¹ | - | - | 600 | - | 3/1 | Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃ |
| Arakawa | 455 | 150°C | 30bar | - | - | - | - | 1,90% | 3/1 | RhY |
| Ihm/Park/Jeon/Lee | 505 | 250°C | 22bar | - | - | 0,05364 | - | - | - | Cu/ZrO ₂ |
| Lee/Kim/Yoo/Choo | 509 | 32 a 260°C | 9bar | - | - | - | - | - | 3/1 | Cu/ZnO/SiO ₂ |
| Saito/ Watanabe | 521 | 250°C | 150bar | - | - | - | - | - | - | - |
| Kusama/Yamaguchi/Arakawa | 529 | 250°C | 500bar | 26000 h ⁻¹ | - | - | 350 | - | 3/1 | Cu/ZnO |
| Bonivardi | 533 | 220 a 250 °C | 30bar | 10000h ⁻¹ | - | 0,00162 | - | - | 3/1 | PdSiO ₂ |
| Hirano/Akano/Imai | 545 | 240 a 248°C | 90bar | 5000h ⁻¹ | 22% | - | - | - | 3/1 | CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ |
| Wu/Toyir/Saito/Watanabe | 549 | 250°C | 50bar | 10000h ⁻¹ | - | - | 750 | - | - | Cu/ZnO-multi |

O hidrogênio tem forte apelo energético por proporcionar geração de energia elétrica limpa através da utilização em células combustíveis. O que era até então “combustível do futuro” torna-se uma realidade na produção de carros a hidrogênio e inclusive linhas de ônibus da Mercedes Benz, que operam atualmente na Holanda. Já existem células combustíveis chegando a operar com 4000 horas de operação, superando as expectativas de durabilidade e disponibilidade³.

A reforma do metano a gás de síntese é dada através de quatro rotas distintas: oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma a vapor e reforma seca (Iyer *et al*, 2003). A Figura II.4 mostra um esquema das reações referentes a cada processo.

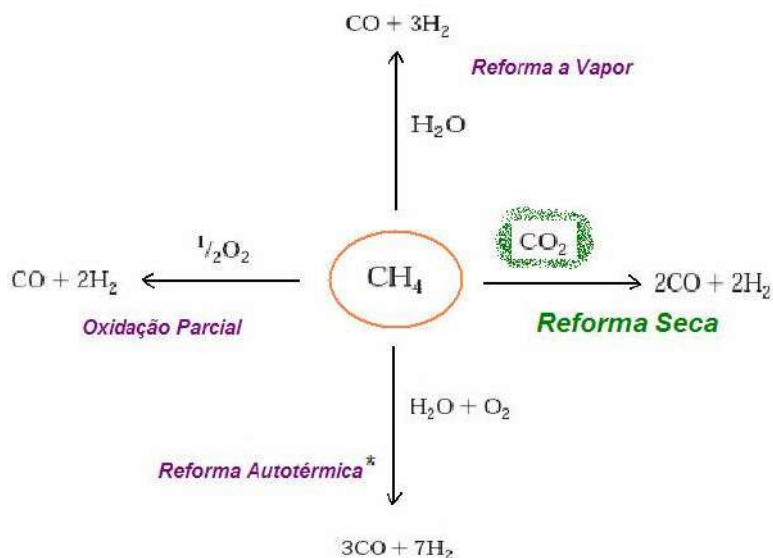


Figura II.4 – Rotas de produção de gás de síntese.

**A Reforma Autotérmica consome $3CH_4$*

O processo convencional de produção de hidrogênio envolve reação do gás metano por reforma com vapor d’água, que produz uma mistura de H_2 e CO (gás de síntese). A Figura II.5 representa o esquema do processo de Reforma a Vapor.

³ <http://www.celulaacombustivel.com.br/prtlh2/noticias.asp?id=196>

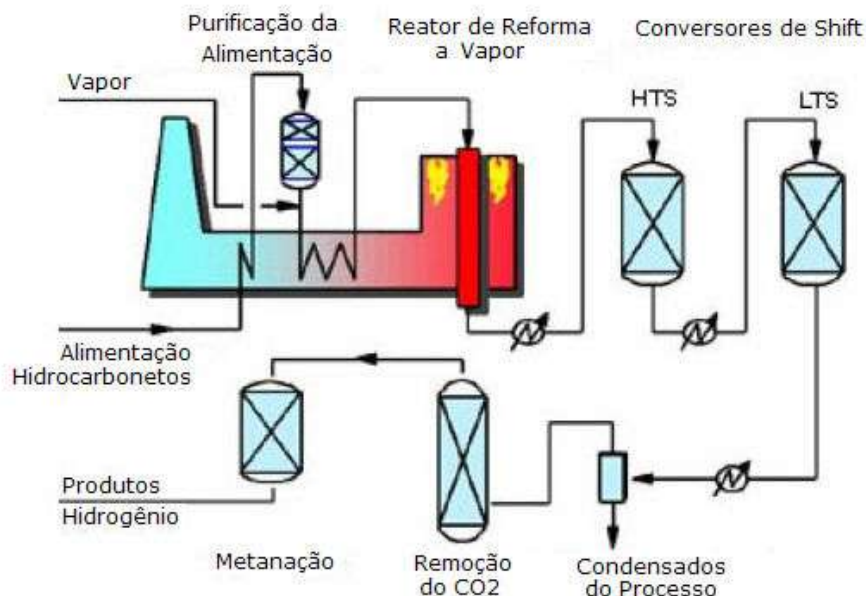


Figura II.5– Processo de Reforma a Vapor – www.nyserda.org

Na reforma a vapor, a deposição de CO na superfície do catalisador de níquel tende a provocar sua desativação. Então, acrescenta-se um excesso de vapor d'água que ocorra a reação *water gas shift*, que tem como subproduto CO₂.



O alto custo deste processo, devido à demanda energética, o problema ambiental causado pela emissão de CO₂ e a crescente necessidade de H₂ para alimentação de células combustíveis tem estimulado a busca por rotas alternativas para geração de hidrogênio. Entre as novas alternativas destaca-se a reforma de metano com CO₂, também conhecida como reforma seca, que possui inestimável benefício ambiental de mitigação do efeito estufa (Hou *et al*, 2006).

Atualmente há um interesse na química do C₁ na obtenção de produtos e combustíveis que requerem gás de síntese na proporção H₂/CO de 1/1. Conduzida na ausência de vapor, a reforma de CO₂/CH₄ apresenta vantagens significativas sobre outras reações químicas alternativas em termos de estocagem termoquímica e transmissão de fontes renováveis de energia, como por exemplo, a energia solar.

Esta rota se torna bastante atrativa, uma vez que contribui com o consumo de CO₂ e CH₄, principais gases causadores do Efeito Estufa e pelo potencial energético na produção de H₂, que pode ser destinado a células combustíveis, contribuindo para transformar o custo do seqüestro de CO₂ em benefícios econômicos (Maitra, Edwards,1995).

A reação abordada neste estudo é:



Hou *et al* (2006) testaram catalisadores de diversos tipos de metais (Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Ni, Co) para esta síntese, com sucesso na tentativa de inibição de formação de coque, e obtiveram conversão de CO₂ em até 85%, nas condições reacionais de 1 bar e 800°C.

Na Tabela II.2, encontram-se alguns resultados compilados por Indala (2002), que apontam uma necessidade de altas temperaturas na operação do reator de reforma de CH₄.

Além de estudar a geração de gás de síntese como nova rota de seqüestro de carbono, um dos focos do presente trabalho é a produção de H₂ como matéria-prima para produção de metanol, a ser obtido também através do consumo de CO₂.

II.4 - Rota alternativa de Ácido Acético

Como importante matéria-prima da química orgânica, o ácido acético é largamente utilizado no mercado de ácidos orgânicos e acetatos, no processamento de alimentos (acidulante e preparação de ésteres frutíferos), confecção de tinturas e materiais para impressão fotográfica, em compostos adesivos e como ingrediente de lacas especiais para a indústria aeronáutica.

Tabela II.2 – Artigos sobre produção de gás de síntese

| Autores | Temperatura | Pressão | Velocidade Espacial/ Taxa | Composição (%mol) | Conversão CH ₄ | Conversão CO ₂ | Produção CO | Produção H ₂ | Razão H ₂ /CO | Catalisador |
|------------------------------------|-------------|---------|--|--|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|--|
| Song <i>et al.</i> , 2002 | 750°C | 1 atm | | 50% CH ₄ 50% CO ₂ | 89,1% | 91,1% | 85,6% | 69,0% | 0,8 | 8% wt Ni/Na-Y |
| Song <i>et al.</i> , 2002 | 750°C | 1 atm | | 50% CH ₄ 50% CO ₂ | 95,3% | 91,8% | 82% | 66,3% | 0,81 | 6,6% wt Ni/Al ₂ O ₃ |
| Inui, 2002 | 600°C | - | 73000 h ⁻¹ | 10% CH ₄ 10% CO ₂ 80% N ₂ | 65% | - | - | - | - | Rh, Ni e Pt (10 wt% Ni – 6 wt% Ce ₂ O ₃). |
| Inui, 2002 | 700°C | 1 atm | 73000 h ⁻¹ | 35% CH ₄ 10% CO ₂ 3,3% C ₃ H ₈ 16,5% O ₂ 35,2% N ₂ | 80,8% | - | - | - | - | Rh modificado |
| Shamsi, 2002 | 850°C | 1 atm | 5040 cm ³ . g ⁻¹ .h ⁻¹ . | 53,5% CO ₂ 46,5% CH ₄ | 90,7% | 99,7% | 86,6% | - | 1,1 | Tungsten Carbide |
| Shamsi, 2002 | 750°C | 1 atm | - | 52,4% CO ₂ 47,6% CH ₄ | 94,2% | 91,1% | 95,3% | 95,3% | 1,0 | (R-67) a base de Ni |
| Shamsi, 2002 | 850°C | 1 atm | 5040 cm ³ . g ⁻¹ .h ⁻¹ . | 50,0% CO ₂ 50,0% CH ₄ | 97,2% | 97,4% | 95,7% | - | 1,0 | 1% Rh/alumina |
| Wei <i>et al.</i> , 2002 | 757°C | 1 atm | 24,000 ml/h.g-cat | 54,6% CO ₂ 45,4% CH ₄ | 86,2% | 88,3% | 95,4% (seletivid.) | 79,5% (seletivid.) | 0,83 | Ni suportado em ZrO ₂ |
| Nakawaga <i>et al.</i> , 2002 | 600°C | 1 atm | 36.000 h ⁻¹ . ml.g- cat ⁻¹ | 50,0% CO ₂ 50,0% CH ₄ | 28,0% | 33,0% | 30,0% | 25,4% | | Ru/La ₂ O ₃ |
| Nakawaga <i>et al.</i> , 2002 | 600°C | 1 atm | 36.000 h ⁻¹ ml.g-cat ⁻¹ | 50,0% CO ₂ 50,0% CH ₄ | 29,9% | 35,5% | 32,7% | 27,1% | 0,83 | Ru/Y ₂ O ₃ |
| Effendi, <i>et al.</i> , 2002 | 700°C | 1 atm | | 54,4% CH ₄ 45,6% CO ₂ | 37,7% | 52,7% | - | - | 0,69 | Ni/SiO ₂ – MgO |
| Tomishige, <i>et al.</i> , 1998 | 850°C | 1 atm | | 50,0% CO ₂ 50,0% CH ₄ | 80,0% | - | - | - | - | Ni _{0.03} Mg _{0.97} O |

A produção global do ácido acético é em torno de 6,8 milhões toneladas métricas por o ano. O ácido acético é aplicado em uma série de processos industriais, incluindo produção de anidrido, acrilatos, ácido tereftálico e solventes para sínteses na indústria farmacêutica. Cerca de 44% do ácido acético produzido em 2001 destinou-se a produção de acetato de vinila e seus derivados, tal como poli acetato de vinila (PVA).e álcool polivinílico (Wilcox, 2004).

Dentre as rotas comerciais se destacam: carbonilação do metanol, fermentação biológica e a oxidação do acetaldeído (obtido após oxidação do etanol). Uma rota alternativa é usada neste trabalho: seqüestro químico de CO₂ para produção de ácido acético.

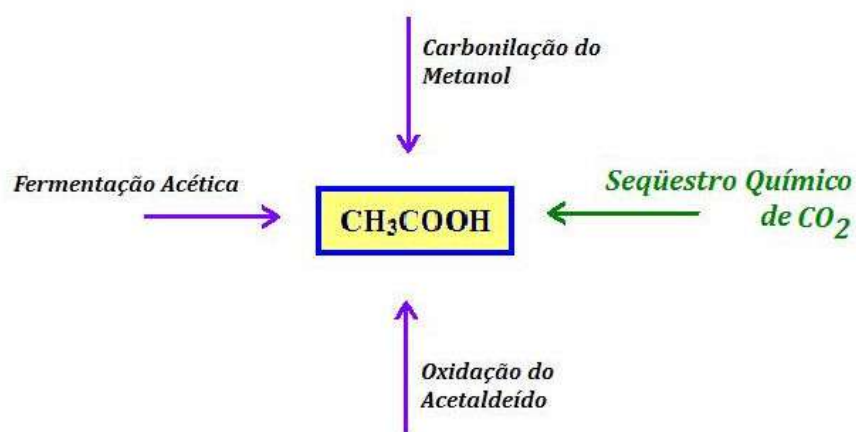


Figura II.6 - Rotas de produção de ácido acético.

Na carbonilação do metanol, o ácido acético é produzido misturando-se CO, metanol e água em reator catalítico que opera a 177°C e 30 bar, com conversão completa do metanol e excesso de CO (Indala, 2002). A reação de carbonilação está descrita abaixo:



Por causa dos custos energéticos relativamente baixos e pela reduzida geração de subprodutos, o Processo Monsanto de carbonilação do metanol é a rota dominante, representado na Figura II.7 (Indala, 2002).

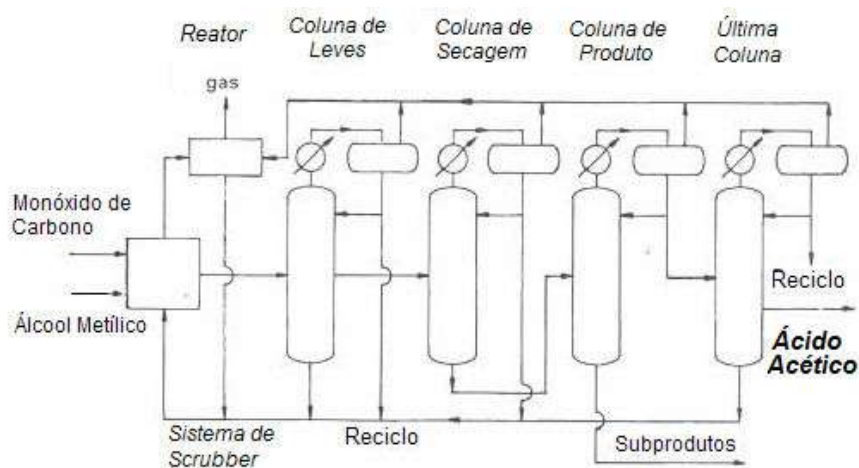


Figura II.7 – Produção de ácido acético por carbonilação do metanol.

Os equipamentos requeridos no processo incluem um reator, um vaso de *flash* e quatro colunas de destilação. O catalisador de iodeto de hidrogênio utilizado nesta rota é altamente reativo e corrosivo. Torna-se necessário empregar materiais resistentes, como *Hastelloy C* e titânio.

A produção convencional de ácido acético envolve reação indireta na qual o metano é primeiramente convertido em gás de síntese, depois em metanol e finalmente em ácido acético. No entanto essa rota envolve várias etapas e tende a ser ineficiente dada sua toxicidade e alto custo.

Em contrapartida, a síntese direta do ácido acético a partir de CO₂ e metano seria um passo para a química moderna do C₁. Trata-se de uma rota ambientalmente benigna, que utiliza um sistema de catálise heterogênea a baixas temperaturas (Ding, Huang e Wang, 2007).



A limitação termodinâmica pode ser superada de acordo com período de operação do catalisador. A formação do radical metila a partir de adsorção dissociativa e a subsequente inserção do CO₂ são considerados dois estágios limitantes.

Taniguchi *et al* (1998) investigaram a produção de ácido acético a partir de metano e CO₂. Utilizaram para esta reação catalisadores como VO(acac)₂, K₂S₂O₈ e CF₃COOH,

com pressão de 25 bar e temperatura de 80°C foi possível obter produção de ácido com conversão de 97%. Zerella *et al* (2003) descreveram um estudo experimental para produção de ácido acético a partir de metano e CO₂ usando catalisador K₂S₂O₈ promovido por VO(acac)₂ dissolvido em ácido (CF₃COOH, H₂SO₄, ou CF₃SO₃H). A reação ocorreu numa auto-clave a 80°C e com alimentação de gás a 80 psig CH₄ e 120 psig CO₂. Este processo opera com temperatura e pressão mais brandas que o processo convencional. No entanto, a conversão de metano é mais baixa, em torno de 40%. Logo, este estudo não serviu de base para elaboração do fluxograma.

CAPÍTULO III – METODOLOGIA DE ANÁLISE

III.1 – Potencial de impacto ambiental.

Há duas décadas, a questão ambiental têm tido uma presença cada vez mais freqüente na engenharia química. Desde então, algumas ferramentas para análise de impacto ambiental têm sido desenvolvidas. Neste trabalho, será dado especial enfoque ao *Waste Reduction Algorithm* (WAR). Este algoritmo, desenvolvido por Sikdar e Hilaly, investigadores da agência americana Environmental Protection Agency (EPA), em meados da década de 90, define índices que caracterizam o balanço do Potencial de Impacto Ambiental (PEI, do inglês *Potential Environmental Impact*) de um processo. O PEI é uma medida relativa do potencial que o produto químico/energia tem para causar efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente se fosse emitido, como por exemplo poluição aquática, agravamento do efeito estufa, etc.⁴

O PEI é um índice de natureza probabilística, ou seja, uma estimativa do efeito que esta emissão teria em termos médios. Trata-se, portanto, de uma quantidade conceitual que não pode ser medida diretamente. Mas é possível relacionar os potenciais de impacto ambientais com quantidades mensuráveis, como por exemplo índices de toxicidade de determinada substância e sua vazão mássica. As categorias de impacto de substâncias químicas analisadas no WAR GUI são:

- 1) HTPI: potencial de toxicidade para o homem por ingestão;
- 2) HTPE: potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação);
- 3) TTP: potencial de toxicidade terrestre;
- 4) ATP: potencial de toxicidade aquática;
- 5) GWP: potencial de aquecimento global;
- 6) ODP: potencial de esgotamento do ozônio;
- 7) PCOP: potencial de oxidação fotoquímica;

⁴ http://www.epa.gov/nrmrl/std/cppb/war/sim_war.htm

8) AP: potencial de acidificação.

Tomando como referência os balanços de massa e energia, também é possível efetuar um balanço de impacto ambiental, cujo fluxo ocorre devido à passagem de massa ou energia pelas fronteiras do sistema.



Figura III.1 – Esquema do balanço de impactos ambientais no processo

Tomando-se o processo como sistema, através do balanço de impacto ambiental é possível calcular o impacto associado a um determinado fluxograma, obtendo-se o PEI. O desenvolvimento das equações do balanço de impactos ambientais e maiores detalhes sobre o cálculo do PEI encontram-se no ANEXO II. Neste trabalho aplicou-se a metodologia do Algoritmo WAR através do programa WAR GUI, um software disponível no site da EPA. A ferramenta possui um banco de dados com mais de 1600 produtos químicos e de suas categorias de impacto individuais.

III.2 – Aplicação do algoritmo WAR

Os processos descritos no Capítulo II foram inicialmente submetidos a uma avaliação de impacto ambiental, utilizando-se o software WAR GUI, para melhor ilustrar a metodologia apresentada. Adotou-se como critério inicial a entrada de correntes puras de vazão de 1 kg/h para os reagentes e, de igual modo, para os produtos na saída. Na avaliação do impacto ambiental optou-se por considerar apenas os valores de PEI_{out} das correntes de saída, pois as três rotas partem do CO_2 . A Figura III.2 destaca o potencial de impacto ambiental, em função das categorias de impacto normalizadas.

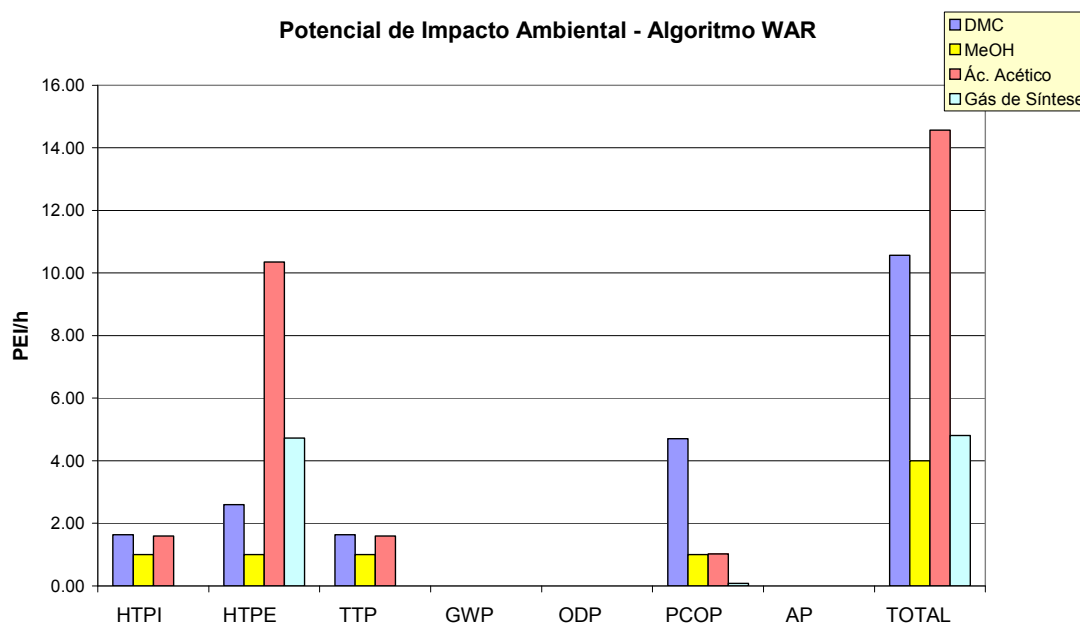


Figura III.2 – Avaliação do PEI das rotas de seqüestro de CO₂

O contraste entre o PEI/h total de ácido acético e DMC dos demais se justifica pelos elevados valores das categorias de impacto individuais de HTPE do ácido acético e de PCOP do etileno glicol.

O GWP foi nulo pois nesta avaliação foi utilizada uma condição ideal de 1kg/h de produtos puros nas quatro rotas, e deste modo, não teria sido emitido nenhum CO₂ ou CH₄, e sim consumido.

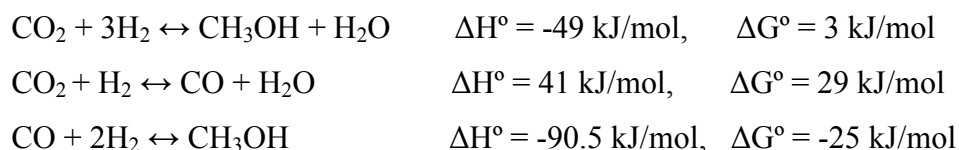
Neste trabalho, algumas das categorias do algoritmo WAR foram implementadas no simulador de processos HYSYS (*Aspentech*), com o objetivo de servir de ferramenta para quantificação do impacto ambiental associada a futuras avaliações econômicas. O desenvolvimento e os resultados desta análise compõem o Capítulo VII.

CAPÍTULO IV – FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS PROPOSTOS

Neste capítulo, são detalhados os fluxogramas de processo para as rotas de metanol, gás de síntese e ácido acético.

IV.1 - Produção de Metanol a partir de CO₂ e hidrogênio

O estudo experimental descrito por Nomura, Tawaga e Goto (1998) para produção de metanol por hidrogenação de CO₂ foi simulado no HYSYS. Neste processo, os autores utilizaram catalisador a base de CuO:ZnO:TiO₂ na razão 30:30:40 e com o reator operando na faixa de 0,5-10 bar e temperatura de 513K obtiveram uma conversão média de CO₂ em torno de 15,4%. As reações e as taxas de produção de metanol e CO estão descritas abaixo:



$$R_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,413 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / (1 + 32 * P_{\text{CO}_2}) \text{ (mol kg-cat}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV.1})$$

$$R_{\text{CO}} = 4,381 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2} / (1 + 32 * P_{\text{CO}_2}) * (1 + 8,64 * P_{\text{H}_2}) \text{ (mol kg-cat}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)} \quad (\text{IV.2})$$

A Figura IV.1 apresenta a taxa de formação de metanol e CO em função das pressões parciais dos reagentes. É possível observar que a reação de formação de metanol tende a atingir o equilíbrio e estabilizar conforme se aumenta a pressão parcial de CO₂ no sistema.

A reação de produção de metanol foi modelada no HYSYS através da ferramenta *Reator de Gibbs*, no qual aplica-se um modelo de energia livre disponível no software, que dispensa as constantes cinéticas. Foram implementadas no *Reator de Gibbs* as mesmas condições reacionais da literatura, como tentativa de validar o modelo. A Tabela IV.1 apresenta o resultado da simulação, que foram confrontados com os dados de Nomura, Tawaga e Goto (1998).

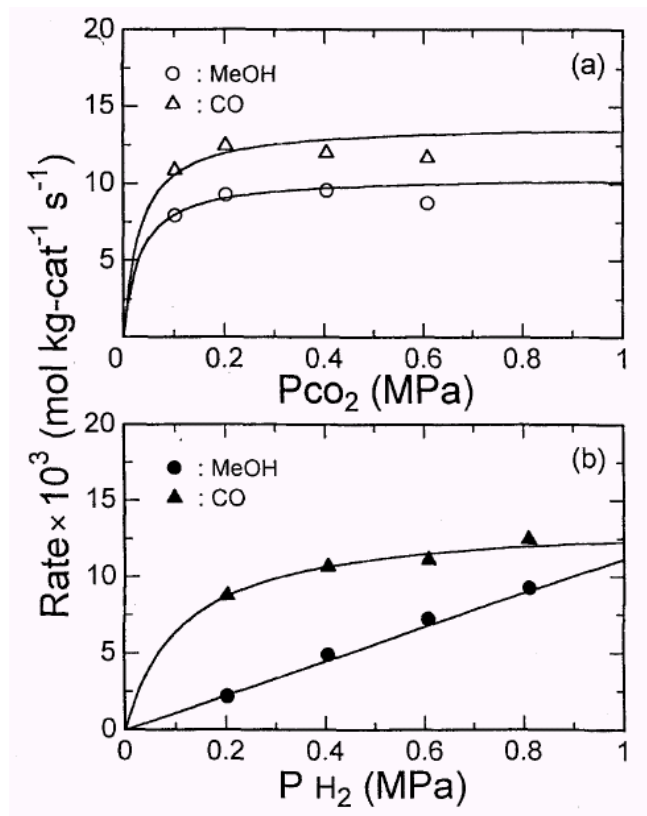


Figura IV.1 – Taxa de formação de metanol e CO
Nomura, Tawaga e Goto (1998)

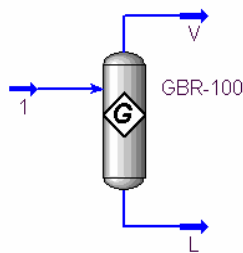


Figura IV.2 - Reator de Gibbs

Tabela IV.1 – Comparação resultados de simulação x literatura.

| | Simulação | Nomura, Tawaga, Goto 1998 |
|---------------------------------------|-----------|---------------------------|
| Temperatura reator | 240°C | 240°C |
| Pressão | 1MPa | 0,05-1MPa |
| Razão CO ₂ /H ₂ | 0,25 | 0,25 |
| Conversão CO ₂ | 16,55% | 15,40% |
| Prod. de MeOH | 4,64% | 3,40% |
| Prod. de CO | 12,17% | 12% |

Após a validação dos resultados experimentais, prosseguiu-se com o modelo de *Reator de Gibbs* para elaboração do fluxograma de metanol com reciclo de CO₂. Foi desenvolvida uma seção de compressão para o CO₂, em função da necessidade de trabalhar com faixa de pressão elevada reportada na literatura (Saito,1998), o que ajudou a elevar o valor de conversão de CO₂. A etapa de otimização da produção de metanol encontra-se detalhada no Capítulo V.

A síntese do metanol ocorre em fase vapor. Após resfriamento da corrente de saída do reator através dos trocadores E-102 e E-104, há um vaso de flash V-100 no qual separa-se a fase vapor – gases que não reagiram – da fase líquida, a saber, metanol e água. Os gases seguem para o reciclo e retornam ao reator GBR-100, enquanto que a fase líquida passa pela válvula VLV-100, sendo despressurizada, e então é destinada à coluna de destilação T-100, para separação dos produtos.

A Figura IV.3 apresenta o fluxograma de processo para a etapa de seqüestro de CO₂ envolvendo a separação dos produtos e o reciclo de CO₂.

IV.1.1 - Simulação do fluxograma de produção de Metanol

Os equipamentos envolvidos no fluxograma de metanol estão listados na Tabela IV.2.

A pressão do reator (equivalente à pressão à saída do 3º. estágio de compressão), modificada a cada iteração durante as simulações, define a pressão dos demais estágios de acordo com as Equações IV.3 e IV.4, obtidas assumindo-se que a razão de compressão de cada estágio é igual a 1/3 da razão de compressão total (P_{REATOR}/P_{1ENTRA}).

$$P_1^{sai} = \left(\frac{P_3^{sai}}{P_1^{entra}} \right)^{\frac{1}{3}} P_1^{entra} \quad (IV.3)$$

$$P_2^{sai} = \left(\frac{P_3^{sai}}{P_1^{entra}} \right)^{\frac{2}{3}} P_1^{entra} \quad (IV.4)$$

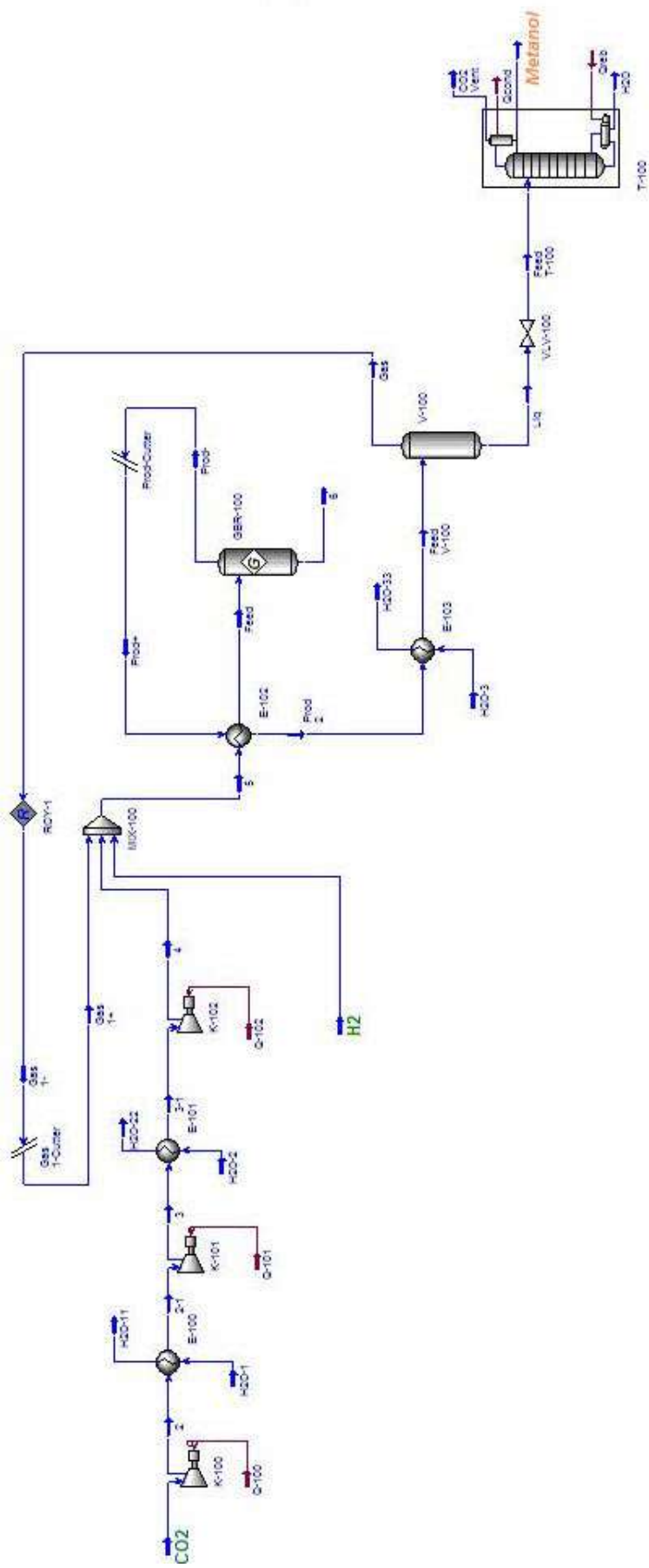


Figura IV.3 – Fluxograma do processo de produção de Metanol a partir de CO₂ e H₂.

Tabela IV.2 – Equipamentos de processo

| TAG | Equipamento | Entrada | Saída | Especificação |
|------------|----------------------|---|--|---|
| K-100 | Compressor | CO ₂ , Q-100 | 2 | Pressão em 2 |
| K-101 | Compressor | 2-1, Q-101 | 3 | Pressão em 3 |
| K-102 | Compressor | 3-1, Q-102 | 4 | Pressão de 4* |
| E-100 | Trocador | 2, H ₂ O-1 | 2-1, H ₂ O-11 | T (2 - H ₂ O-11) = 10°C |
| E-101 | Trocador | 3, H ₂ O-2 | 3-1, H ₂ O-22 | ΔT (3 - H ₂ O-22) = 10°C |
| E-102 | Trocador | 5, Prod+ | Feed, Prod 2 | T _{FEED} = 64,7°C |
| E-103 | Trocador | Prod 2, H ₂ O-3 | Feed V-100, H ₂ O-33 | ΔT (Prod 1 - H ₂ O-55) = 10°C |
| GBR-100 | Reator | Feed | Prod-, 6 | V=7,1 m ³ , L/D=5 |
| V-100 | Vaso de flash | Feed V-100 | Liq, Gas | V=3,3m ³ , L/D=5 |
| VLV-100 | Válvula | Liq | Feed T-100 | Pressão na saída = 1,22 bar |
| T-100 | Coluna de destilação | Feed T-100, Q _{cond} , Q _{reb} | CO ₂ vent, H ₂ O, Metanol | RR=4, Recuperação do Metanol =0,99 |

Na etapa de compressão e no reator GBR-100, foi utilizado como pacote termodinâmico a equação de estado *Peng-Robinson*, enquanto que para utilidades (água de resfriamento dos trocadores) foi adotado *ASME Steam*. Tendo em vista que no processo do metanol também há formação de água como subproduto, acrescentou-se a etapa de separação (purificação) dos produtos, constituída pelo vaso V-100 e coluna de destilação T-100. Nesta seção, foi aplicado o pacote termodinâmico *General NRTL* para fase líquida e – *Peng-Robinson*, para fase vapor.

A coluna de destilação foi especificada com objetivo de recuperar maior quantidade possível de metanol, num grau de pureza de 99,88% molar. A razão de refluxo foi ajustada de modo a atender a especificação de metanol desejada. A corrente *vent* proveniente da coluna T-100 é responsável pela purga dos compostos não-condensáveis. Foram mantidas fixas as seguintes especificações na coluna T-100 durante a otimização econômica:

- Número de Pratos: 20
- Pressão: 1 bar (topo) e 1,5 bar (fundo)
- Especificações: 99% de recuperação de metanol na corrente do topo,
Razão de refluxo igual a quatro,
Temperatura no condensador igual a 25 °C.

Nas Tabela IV.3 e IV.4, estão listados resultados de simulação para o caso-base I (alimentação de 150,6 kgmol/h de CO₂)

Tabela IV.3 - Caracterização das correntes de massa (processo e utilidades)

| | | | | | |
|---|-----------------------|---------------|---------------|-------------------|----------------|
| Nome | CO₂ | 2 | 2-1 | 3 | 3-1 |
| Fração de vapor | 1 | 1.00 | 1 | 1 | 1 |
| Temperatura (°C) | 25.00 | 172.15 | 40.00 | 193.67 | 40.00 |
| Pressão (bar) | 1.00 | 4.59 | 4.59 | 21.07 | 21.07 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 150.63 | 150.63 | 150.63 | 150.63 | 150.63 |
| Vazão mássica (kg/h) | 6629.18 | 6629.18 | 6629.18 | 6629.18 | 6629.18 |
| Vazão volumétrica ideal (m ³ /h) | 8.03 | 8.03 | 8.03 | 8.03 | 8.03 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -5.93E+07 | -5.84E+07 | -5.93E+07 | -5.83E+07 | -5.94E+07 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -3.94E+05 | -3.88E+05 | -3.93E+05 | -3.87E+05 | -3.94E+05 |
| Nome | 4 | H2 | 5 | Feed | 6 |
| Fração de vapor | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1 | 0.00 |
| Temperatura (°C) | 198.17 | 25.00 | 35.20 | 64.70 | 102.34 |
| Pressão (bar) | 96.70 | 96.70 | 96.70 | 96.70 | 96.70 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 150.63 | 426.19 | 7578.94 | 7578.94 | 0.00 |
| Vazão mássica (kg/h) | 6629.18 | 859.20 | 22113.67 | 22113.67 | 0.00 |
| Vazão volumétrica ideal (m ³ /h) | 8.03 | 12.30 | 222.54 | 222.54 | 0.00 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -5.85E+07 | 2.89E+03 | -6.10E+07 | -5.44E+07 | 0.00E+00 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -3.88E+05 | 6.78E+00 | -8.05E+03 | -7.18E+03 | -7.48E+03 |
| Nome | Prod- | Prod+ | Prod 2 | Feed V-100 | Gas |
| Fração de vapor | 1.00 | 0.99 | 0.97 | 0.96 | 1.00 |
| Temperatura (°C) | 102.34 | 102.34 | 85.20 | 32.00 | 32.00 |
| Pressão (bar) | 96.70 | 96.70 | 96.70 | 96.70 | 96.70 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 7277.68 | 7277.68 | 7277.68 | 7277.68 | 6974.84 |
| Vazão mássica (kg/h) | 22113.57 | 22113.57 | 22113.57 | 22113.57 | 14569.94 |
| Vazão volumétrica ideal (m ³ /h) | 210.26 | 210.26 | 210.26 | 210.26 | 201.43 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -5.44E+07 | -5.82E+07 | -6.48E+07 | -8.12E+07 | -2.39E+06 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -7.48E+03 | -7.99E+03 | -8.90E+03 | -1.12E+04 | -3.43E+02 |
| Nome | Gas 1- | Gas 1+ | Liq | Feed T-100 | Metanol |
| Fração de vapor | 1.00 | 1.00 | 0.00 | 5.95E-03 | 0.00 |

| | | | | | |
|--------------------------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|--------------|
| Temperatura (°C) | 32.00 | 32.00 | 32.00 | 32.46 | 25.00 |
| Pressão (bar) | 96.70 | 96.70 | 96.70 | 1.22 | 0.99 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 7002.12 | 7002.12 | 302.84 | 302.84 | 149.25 |
| Vazão mássica (kg/h) | 14625.29 | 14625.29 | 7543.62 | 7543.62 | 4780.28 |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 202.21 | 202.21 | 8.83 | 8.83 | 6.01 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -2.38E+06 | -2.53E+06 | -7.88E+07 | -7.88E+07 | -3.57E+07 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -3.40E+02 | -3.62E+02 | -2.60E+05 | -2.60E+05 | -2.39E+05 |
| Nome | H2O | CO2 Vent | H2O-1 | H2O-11 | H2O-2 |
| Fração de vapor | 0.00 | 1.00E+00 | 0.00 | 1.00 | 0.00 |
| Temperatura (°C) | 110.09 | 25.00 | 25.00 | 162.15 | 25.00 |
| Pressão (bar) | 1.50 | 1.00 | 3.30 | 3.30 | 3.30 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 151.73 | 1.86 | 17.05 | 17.05 | 20.79 |
| Vazão mássica (kg/h) | 2750.06 | 13.29 | 307.22 | 307.22 | 374.55 |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 2.77 | 0.06 | 0.31 | 0.31 | 0.38 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -4.22E+07 | -6.40E+04 | -4.86E+06 | -4.04E+06 | -5.93E+06 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -2.78E+05 | -3.44E+04 | -2.85E+05 | -2.37E+05 | -2.85E+05 |
| Nome | H2O-22 | H2O-3 | H2O-33 | | |
| Fração de vapor | 1.00 | 0.00 | 0.00 | | |
| Temperatura (°C) | 183.67 | 25.00 | 75.20 | | |
| Pressão (bar) | 3.30 | 1.00 | 1.00 | | |
| Vazão molar (kgmol/h) | 20.79 | 4330.05 | 4330.05 | | |
| Vazão mássica (kg/h) | 374.55 | 78006.20 | 78006.20 | | |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 0.38 | 78.16 | 78.16 | | |
| Taxa de calor (kJ/h) | -4.90E+06 | -1.23E+09 | -1.22E+09 | | |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -2.36E+05 | -2.85E+05 | -2.81E+05 | | |

Tabela IV.4 - Caracterização das correntes de energia:

| Nome | Q-100 | Q-101 | Q-102 | Qcond | Qreb |
|----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Taxa de calor (kJ/h) | 8.90E+05 | 9.17E+05 | 8.46E+05 | 3.00E+07 | 3.07E+07 |

IV.2 - Produção de Gás de Síntese (H₂ e CO)

A produção de gás de síntese foi modelada no HYSYS utilizando-se outro reator ideal, denominado *Reator de Conversão*. Nessa opção, os dados de entrada são os coeficientes estequiométricos dos reagentes/produtos e conversão obtida.

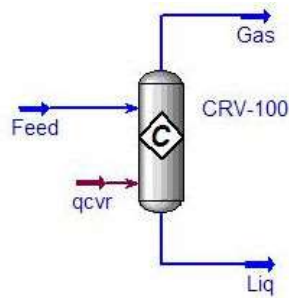


Fig. IV.4 - Reator de Conversão

Foram implementadas no *Reator de Conversão* as condições reacionais adotadas no estudo de Shamsi (2002), mostradas na Tabela IV-5 .

Tabela IV-5 – Dados da literatura implementados na simulação.

| | Shamsi, 2002 |
|--|---------------------|
| Temp. reator | 850°C |
| Pressão | 1 atm |
| Conversão CO₂ | 99,7% |
| Razão CO₂/CH₄ | 1,15 |

IV.2.1 - Pressure Swing Adsorption (PSA)

A seção de purificação do H₂ foi baseada na *Pressure Swing Adsorption* (PSA), que consiste numa seqüência de estágios envolvendo adsorção de impurezas (CO, CH₄, CO₂) sob alta pressão e desorção das mesmas a baixa pressão sob determinada temperatura (Tagilabue, 2008). A PSA é comumente empregada na purificação de hidrogênio em plantas de etileno, amônia, estireno, na saída de reformadores e fornos de coque.

Uma corrente de gases é introduzida no leito fixo sob elevada pressão e um sólido para adsorver seletivamente certos componentes da mistura, que são removidos e nos estágios seguintes são desorvidos em leitos de menor pressão. O hidrogênio é essencialmente não adsorvido e sai como gás purificado.

A UOP, empresa que projeta e comercializa este sistema, relata que o funcionamento da PSA consiste nas seguintes etapas:

- Absorção;
- Despressurização co-corrente;
- Despressurização contra-corrente;
- Purga a baixa pressão;
- Pressurização.

A pressão de adsorção pode ser fixada numa faixa de 10 a 40 bar. A pressão utilizada corrente de alimentação tem relação direta com a recuperação de H_2 necessária e custos da unidade. Já a pressão na descarga dos gases removidos varia entre pressão atmosférica e 10 bar. Este parâmetro é de grande importância pois, quanto menor a pressão de saída, maior é a recuperação de H_2 e menores os custos para uma taxa fixa de produção. (UOP, 30 years)

A influência da razão de pressão de alimentação e pressão de descarga na recuperação de H_2 está indicada na Figura IV.5.

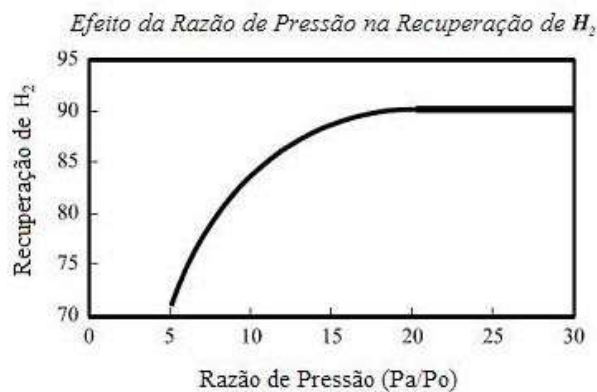


Figura IV.5 – Razão de pressão versus recuperação de H_2

Kralij e Glavic (2008) utilizaram um sistema de PSA operando a 26 bar, na temperatura de $35^\circ C$, com capacidade máxima de produção de H_2 de 488 kg/h. O custo da coluna de PSA acrescido do custo de injeção no reciclo do fluxograma descrito pelos autores (com parâmetros de entrada de 51 bar e $60^\circ C$) é 0,1 EUR/kg. Estas condições operacionais e

parâmetro de custo foram adotados para calcular os custos de purificação de H₂, descrito mais detalhadamente no Capítulo VI.

IV.2.2 - Fluxograma de gás de síntese com PSA

Posada e Manousiouthakis (2004) adotaram um *component splitter* para representar a PSA no HYSYS. Este modelo simula separação ideal, no qual se especifica a entrada e a composição de uma das correntes de saída, no caso a de hidrogênio a 99,99%. Com estas informações, o software resolve o balanço de massa para a segunda corrente de saída. De posse dos dados técnicos e econômicos mencionados, na elaboração do fluxograma optou-se por representar a PSA como um separador ideal, uma vez que, independente da complexidade do sistema seria obtido o H₂ com pureza de 99,99%. O *component splitter* foi então utilizado neste trabalho.

A Figura IV.6 representa a PSA antecedida da seção de compressão, requisito essencial para seu funcionamento satisfatório.

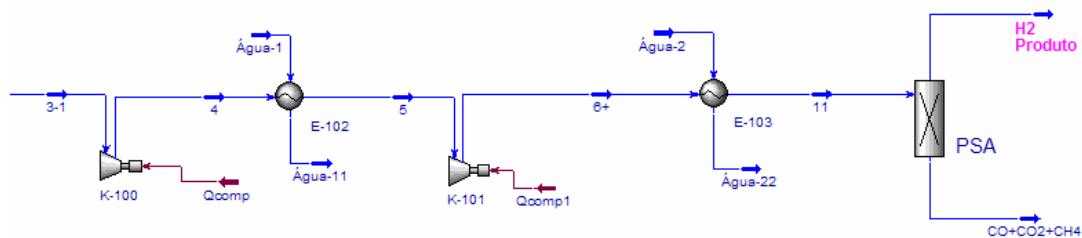


Figura IV.6 – Seção de compressão, seguida da Pressure Swing Adsorption (PSA).

As especificações necessárias são: composição desejada na saída, pressão (equalizada na entrada e saída) e temperatura inicial.

A Figura IV.7 apresenta o fluxograma de gás de síntese desenvolvido, composto pelo Reator CRV-100, a seção de compressão e a PSA, para separação dos produtos. Na seção do reator, da compressão e da PSA o pacote termodinâmico foi *Peng Robinson*. Para as

correntes de água (utilidades) usou-se o ASME Steam. As correntes CH₄ e CO₂ são misturadas e trocam calor com o produto que sai do topo do reator CRV-100 a elevadas temperaturas, da ordem de 500°C. O aquecedor E-100 foi utilizado no lugar da ferramenta FH-100 (Fired Heater) do Hysys, que não simula estado estacionário. No fundo da PSA saem CO e traços CO₂ e CH₄ não reagidos. Obteve-se 99,68% de conversão de metano e razão de H₂:CO igual a 1.

IV.2.1 - Simulação do fluxograma de produção de Gás de Síntese

Os equipamentos envolvidos no fluxograma de gás de síntese estão listados na Tabela IV.6

Tabela IV.6 – Equipamentos de processo

| TAG | Equipamento | Entrada | Saída | Especificação |
|------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| K-100 | Compressor | 3-1, Q _{comp} | 4 | P ₄ = 5 bar |
| K-101 | Compressor | 4-1, Q _{comp1} | 5 | P ₅ = 26bar |
| E-100 | Aquecedor | 2, Q-100 | Feed | T Feed=800°C |
| E-101 | Trocador | 1, CO+H ₂ | 2,3 | ΔT (CO+H ₂ - 2) = 10°C |
| E-102 | Trocador | 3, H ₂ O-0 | 3-1, H ₂ O-00 | ΔT (3-1 - H ₂ O-0) = 10°C |
| E-103 | Trocador | 4, H ₂ O-1 | 4-1, H ₂ O-11 | ΔT (4-1 - H ₂ O-1) = 10°C |
| E-104 | Trocador | 5, H ₂ O-2 | 6, H ₂ O-22 | T ₆ =35°C |
| CRV-100 | Reator | Feed, q _{crv} | CO+H ₂ | V=5 m ³ , L/D=5 |
| PSA | - | 6 | H ₂ , CO+traços | H ₂ a 99,99% |

Nas Tabelas IV.7 e IV.8 estão listados resultados de simulação para o caso-base I (alimentação de 150,6 kgmol/h)

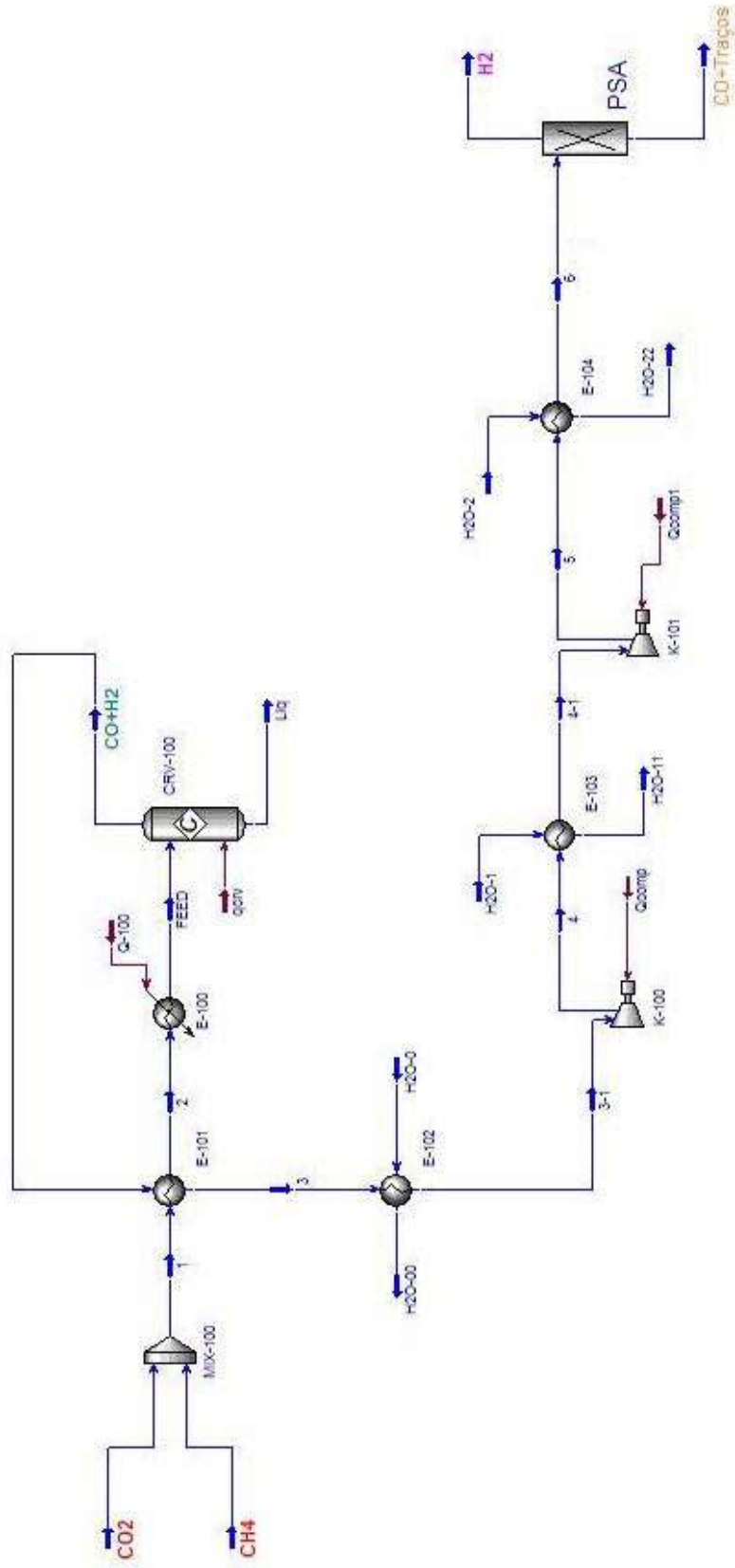


Figura IV.7 – Fluxograma de produção de H₂ e CO a partir de CO₂ e CH₄.

Tabela IV.7 - Caracterização das correntes de massa (processo e utilidades)

| Nome | CO2 | CH4 | 1 | 2 | FEED | CO+H2 |
|--------------------------------|---------------|-------------------|------------------|--------------|---------------|--------------|
| Fração de vapor | 1 | 1.00 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temperatura (°C) | 25.00 | 25.00 | 24.93 | 291.52 | 800.00 | 495.00 |
| Pressão (bar) | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 150.60 | 150.60 | 301.20 | 301.20 | 301.20 | 601.50 |
| Vazão mássica (kg/h) | 6627.86 | 2416.06 | 9043.92 | 9043.92 | 9043.92 | 9044.10 |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 8.03 | 8.07 | 16.10 | 16.10 | 16.10 | 19.24 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -5.93E+07 | -1.13E+07 | -7.06E+07 | -6.72E+07 | -5.84E+07 | -2.50E+07 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -3.94E+05 | -7.49E+04 | -2.34E+05 | -2.23E+05 | -1.94E+05 | -4.16E+04 |
| Nome | Liq | 3 | 3-1 | 4 | 4-1 | 5 |
| Fração de vapor | 0.00 | 1.00 | 1.00 | 1 | 1 | 1.00 |
| Temperatura (°C) | 495.00 | 307.68 | 35.00 | 274.85 | 35.00 | 282.30 |
| Pressão (bar) | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 5.00 | 5.00 | 26.00 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 0.00 | 601.50 | 601.50 | 601.50 | 601.50 | 601.50 |
| Vazão mássica (kg/h) | 0.00 | 9044.10 | 9044.10 | 9044.10 | 9044.10 | 9044.10 |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 0.00 | 19.24 | 19.24 | 19.24 | 19.24 | 19.24 |
| Taxa de calor (kJ/h) | 0.00E+00 | -2.85E+07 | -3.33E+07 | -2.90E+07 | -3.33E+07 | -2.89E+07 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -4.16E+04 | -4.73E+04 | -5.53E+04 | -4.83E+04 | -5.53E+04 | -4.81E+04 |
| Nome | 6 | H2 Produto | CO+Traços | H2O-0 | H2O-00 | H2O-1 |
| Fração de vapor | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.00 | 1.00 | 0.00 |
| Temperatura (°C) | 35.00 | 35.00 | 36.73 | 25.00 | 287.68 | 25.00 |
| Pressão (bar) | 26.00 | 26.00 | 26.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 601.50 | 300.00 | 301.50 | 89.66 | 89.66 | 80.68 |
| Vazão mássica (kg/h) | 9044.10 | 604.79 | 8439.31 | 1615.21 | 1615.21 | 1453.54 |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 19.24 | 8.66 | 10.58 | 1.62 | 1.62 | 1.46 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -3.33E+07 | 8.54E+04 | -3.34E+07 | -2.56E+07 | -2.08E+07 | -2.30E+07 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -5.53E+04 | 2.85E+02 | -1.11E+05 | -2.85E+05 | -2.32E+05 | -2.85E+05 |
| Nome | H2O-11 | H2O-2 | H2O-22 | | | |
| Fração de vapor | 1.00 | 0.00 | 1.00E+00 | | | |
| Temperatura (°C) | 264.85 | 25.00 | 272.30 | | | |
| Pressão (bar) | 1.00 | 1.00 | 1.00 | | | |
| Vazão molar (kgmol/h) | 80.68 | 83.55 | 83.55 | | | |
| Vazão mássica (kg/h) | 1453.54 | 1505.09 | 1505.09 | | | |
| Vazão volumétrica ideal (m³/h) | 1.46 | 1.51 | 1.51 | | | |
| Taxa de calor (kJ/h) | -1.88E+07 | -2.38E+07 | -1.94E+07 | | | |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -2.33E+05 | -2.85E+05 | -2.33E+05 | | | |

Tabela IV.8 - Caracterização das correntes de energia

| Nome | Q-100 | qgrv | Qcomp | Qcomp1 |
|----------------------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| Taxa de calor (kJ/h) | 8.77E+06 | 3.34E+07 | 4.21E+06 | 4.35E+06 |

IV.3 - Produção de Ácido Acético a partir de CO₂ e CH₄.

A produção de ácido acético foi modelada no HYSYS utilizando-se também o *Reator de Conversão*. Nessa opção, os dados de entrada são os coeficientes estequiométricos dos reagentes e produtos, bem como o valor da conversão de um dos reagentes, com base em dados experimentais reportados na literatura. A constante de equilíbrio é calculada pelo HYSYS. Indala (2004) aplicou este modelo de reator nos seus fluxogramas, inclusive nos que envolviam produção de ácido acético. A Tabela IV.9 apresenta as condições reacionais do trabalho experimental de Taniguchi (1998).

Tabela IV.9 – Comparação resultados da literatura.

| | Taniguchi, 1998 |
|---------------------------|------------------------|
| Temp. reator | 80°C |
| Pressão | 25,3 bar |
| Conversão CH ₄ | 97% |

O passo seguinte foi a elaboração do fluxograma de ácido acético, que começa com a etapa de compressão de CO₂ em dois estágios. A corrente de saída do compressor K-100 foi resfriada até 40°C antes de prosseguir para o segundo estágio de compressão.

Em seguida, as correntes de CO₂ e CH₄ são misturadas em proporção estequiométrica, e a corrente resultante é resfriada no trocador E-101. Logo após, no reator CRV-100, sucede-se etapa de síntese de ácido acético. A corrente que sai do fundo do reator é despressurizada e segue para o vaso V-100 para separar o produto dos gases não reagidos, que são reciclados ao início do processo. A Figura IV.8 apresenta o fluxograma de produção de ácido acético.

IV.3.1 - Simulação do fluxograma de produção de Ácido Acético.

Na execução das simulações do fluxograma acima foi empregado o pacote termodinâmico NRTL, com fase vapor ideal, do HYSYS. Os equipamentos envolvidos no fluxograma de ácido acético estão listados na Tabela IV.10. Obteve-se no referente processo ácido acético com pureza de 98,9% em massa.

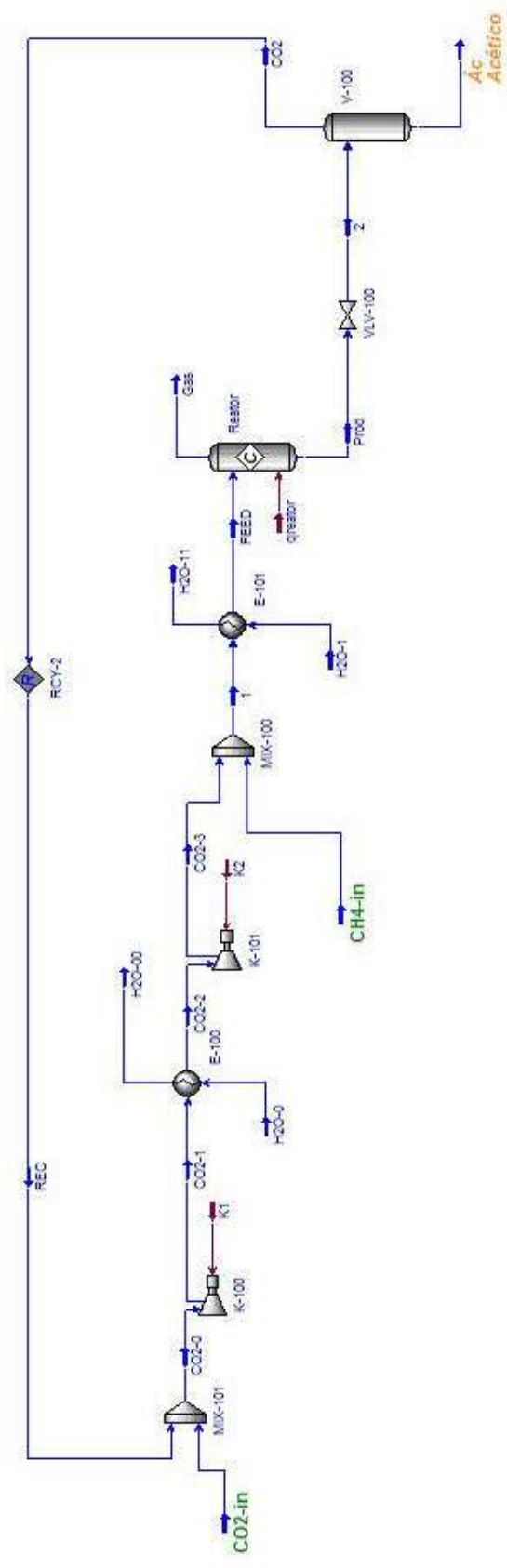


Figura IV.8 – Fluxograma do processo de produção de Ácido Acético a partir de CO₂ e CH₄.

Tabela IV.10 – Equipamento de processo

| TAG | Equipamento | Entrada | Saída | Especificação |
|---------|---------------|--|---|---|
| K-100 | Compressor | CO ₂ -0, K1 | CO ₂ -1 | P _{CO₂-1} = 5 bar |
| K-101 | Compressor | CO ₂ -2, K2 | CO ₂ -3 | P _{CO₂-3} = 25 bar |
| E-100 | Trocador | CO ₂ -1, H ₂ O-0 | CO ₂ -2, H ₂ O-00 | ΔT (CO ₂ -1 – H ₂ O-00) = 10°C |
| E-101 | Trocador | 1, H ₂ O-1 | Feed, H ₂ O-11 | ΔT (1 – H ₂ O-11) = 10°C T _{FEED} = 80°C |
| CRV-100 | Reator | Feed | Gas, Prod | V=1,9 m ³ , P=25 bar, L/D=5 |
| V-100 | Vaso de flash | 2 | Liq, Gas | V=1,9 m ³ , L/D = 5 |
| VLV-100 | Válvula | Prod | 2 | P ₂ = 1 bar |

A pressão do reator CRV-100 é equivalente à pressão à saída do 2º estágio de compressão (corrente CO₂-3). A pressão do estágio anterior foi definida assumindo-se que a razão de compressão de cada estágio é (P_{SAI} / P_{ENTRA}=5). A corrente “Gás” liberada no topo do reator é uma corrente de purga, com inventário desprezível. Na Tabela IV.11 e IV.12, estão listados resultados de simulação para o caso-base I (alimentação de 150,6 kgmol/h).

Tabela IV.11 - Caracterização das correntes de massa (processo e utilidades)

| Nome | CO ₂ -in | CO ₂ -0 | CO ₂ -1 | CO ₂ -2 | CO ₂ -3 | CH ₄ -in |
|---|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Fração de vapor | 1 | 1.00 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Temperatura (°C) | 25.00 | 25.15 | 181.12 | 40.00 | 201.33 | 25.00 |
| Pressão (bar) | 1.00 | 1.00 | 5.00 | 5.00 | 25.00 | 25.00 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 150.80 | 151.78 | 151.78 | 151.78 | 151.78 | 153.46 |
| Vazão mássica (kg/h) | 6636.66 | 6655.94 | 6655.94 | 6655.94 | 6655.94 | 2462.02 |
| Vazão volumétrica ideal (m ³ /h) | 8.04 | 8.09 | 8.09 | 8.09 | 8.09 | 8.22 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -5.94E+07 | -5.95E+07 | -5.85E+07 | -5.94E+07 | -5.84E+07 | -1.15E+07 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -3.94E+05 | -3.92E+05 | -3.86E+05 | -3.91E+05 | -3.85E+05 | -7.49E+04 |
| Nome | 1 | FEED | Gas | Prod | 2 | CO ₂ |
| Fração de vapor | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.00E+00 | 6.35E-03 | 1.00 |
| Temperatura (°C) | 117.43 | 80.00 | 50.00 | 50.00 | 49.66 | 49.66 |

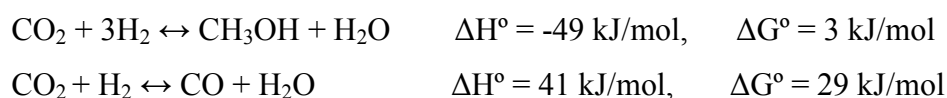
| | | | | | | |
|---|------------|-------------------|--------------|---------------|--------------|---------------|
| Pressão (bar) | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 25.00 | 20.00 | 20.00 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 305.25 | 305.25 | 0.76 | 154.80 | 154.80 | 0.98 |
| Vazão mássica (kg/h) | 9117.96 | 9117.96 | 14.50 | 9103.33 | 9103.33 | 19.28 |
| Vazão volumétrica ideal (m ³ /h) | 16.32 | 16.32 | 0.04 | 8.82 | 8.82 | 0.05 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -6.99E+07 | -7.04E+07 | -8.28E+04 | -6.94E+07 | -6.94E+07 | -1.12E+05 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -2.29E+05 | -2.30E+05 | -1.10E+05 | -4.48E+05 | -4.48E+05 | -1.14E+05 |
| Nome | REC | Ác Acético | H2O-0 | H2O-00 | H2O-1 | H2O-11 |
| Fração de vapor | 1.00 | 0.00 | 0.00 | 1.00 | 0.00 | 1.00 |
| Temperatura (°C) | 49.66 | 49.66 | 25.00 | 171.12 | 25.00 | 107.43 |
| Pressão (bar) | 20.00 | 20.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| Vazão molar (kgmol/h) | 0.98 | 153.81 | 17.88 | 17.88 | 9.77 | 9.77 |
| Vazão mássica (kg/h) | 19.28 | 9084.05 | 322.20 | 322.20 | 175.98 | 175.98 |
| Vazão volumétrica ideal (m ³ /h) | 0.05 | 8.77 | 0.32 | 0.32 | 0.18 | 0.18 |
| Taxa de calor (kJ/h) | -1.12E+05 | -6.93E+07 | -5.10E+06 | -4.22E+06 | -2.78E+06 | -2.33E+06 |
| Entalpia molar (kJ/kgmol) | -1.14E+05 | -4.50E+05 | -2.85E+05 | -2.36E+05 | -2.85E+05 | -2.38E+05 |

Tabela IV.12 - Caracterização das correntes de energia

| Nome | K1 | K2 | qreator |
|----------------------|----------|----------|----------|
| Taxa de calor (kJ/h) | 9.62E+05 | 1.01E+06 | 9.00E+05 |

CAPÍTULO V – OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL

Dentre os fluxogramas apresentados, escolheu-se o do metanol para estudo de caso. Foi necessário elaborar a otimização da produção de metanol, com o objetivo de estabelecer condições operacionais do *Reator de Gibbs* que maximizassem a produção de metanol, em função da baixa conversão de CO₂ constatada. Tanto este estudo quanto a otimização não foram executados para os demais processos, que apresentam alta conversão de CO₂. As reações envolvidas foram:



V.1 – Estudo do reator de metanol

Para melhor avaliar o comportamento e tendências da síntese de metanol, foi realizado um estudo preliminar à otimização. A conversão de CO₂ e o rendimento de metanol e CO foram avaliados em função da razão molar de CO₂/H₂. A reação foi simulada no *Reator de Gibbs* a 240°C e 100 bar, tendo como base molar 100 kgmol/h de CO₂ na corrente de alimentação do reator. A Figura V.1 apresenta a curva de conversão de CO₂ com acentuada queda em função do aumento da razão CO₂/H₂.

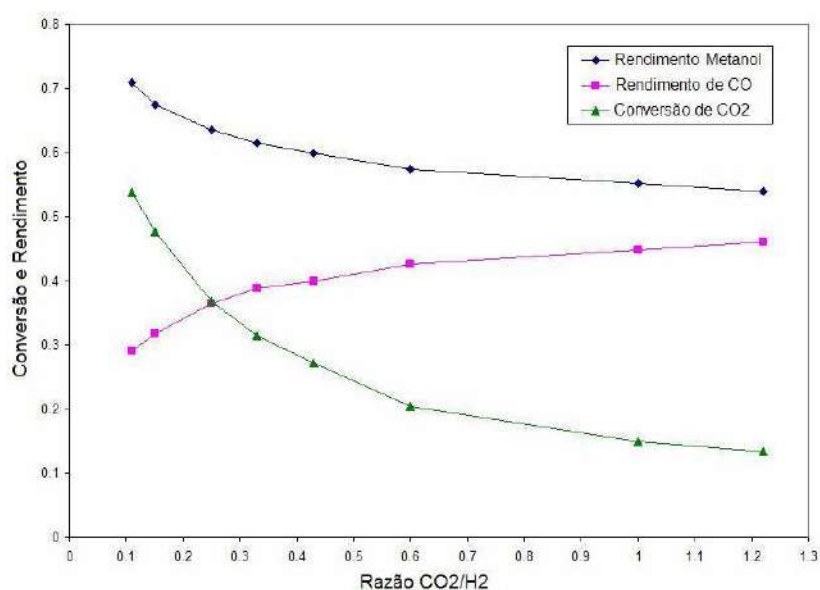


Figura V.1 – Avaliação da conversão/rendimento em função da razão CO₂/H₂

O maior valor de conversão de CO₂ e rendimento de metanol culminam em torno da razão molar CO₂/H₂ igual a 0,1. Porém, não é interessante sequestrar tão pouco carbono, numa condição que tende a ser inviável economicamente, dada a elevada demanda de hidrogênio. Assim, optou-se por trabalhar na faixa de 0,25 a 0,33 (razão estequiométrica). A temperatura também foi avaliada antes da otimização. Fixando-se as condições operacionais (alimentação de 100kgmol/h de CO₂, 100 bar, razão H₂/CO₂ =0,25) variou-se a temperatura da alimentação do *Reator de Gibbs* em diferentes simulações e calculou-se a conversão do CO₂ e o rendimento de metanol e CO, como mostra o resultado do gráfico da Figura V.2.

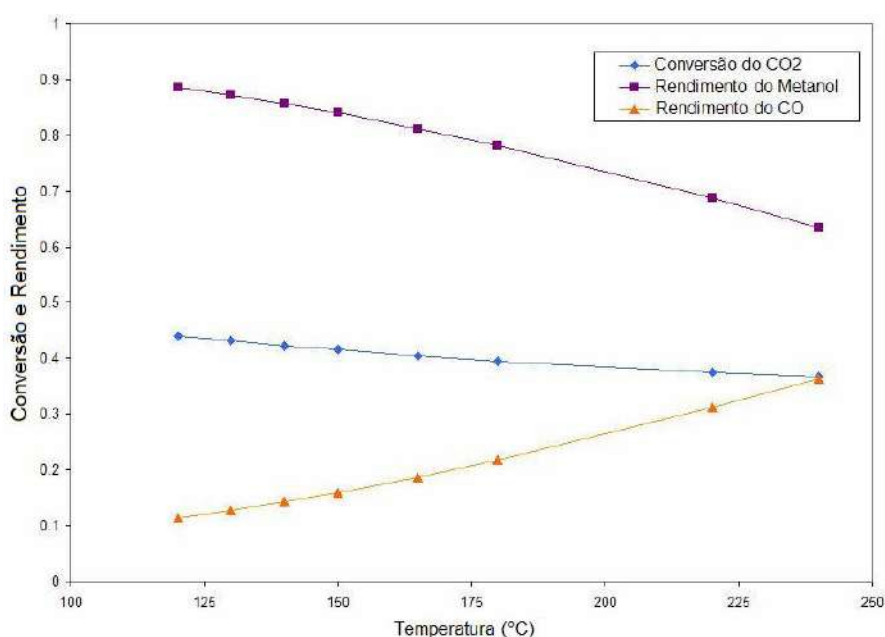


Figura V.2 – Avaliação da conversão/rendimento em função da temperatura

Observa-se que o aumento da temperatura confere uma sutil diminuição da conversão de CO₂. Em contrapartida, esta condição acarreta uma significativa queda do rendimento de metanol e aumento da produção de CO, subproduto indesejado nesta rota. Portanto, a otimização tenderá a apontar temperaturas mais baixas que estas aqui testadas.

V.2 – Otimização da produção de metanol

O algoritmo de otimização aplicado foi o Fletcher Reeves, do simulador de processos HYSYS, tendo como função objetivo a maximização da vazão molar de metanol na corrente de saída do processo. Não se optou pela maximização da conversão de CO₂, pois, dependendo das condições reacionais, o resultado implicaria num aumento da formação de CO, diminuindo, assim, a produção de metanol. Foram empregadas as seguintes variáveis de decisão:

- Pressão do reator GBR-100 (ligada diretamente à seção de compressão);
- Volume do reator GBR-100.
- Temperatura do reator GBR-100;
- Temperatura do vaso V-100

A pressão do vaso V-100 é a mesma do reator GBR-100, portanto basta manipular sua temperatura para atingir o ponto de melhor separação, de acordo com a pressão ajustada na otimização. O vaso V-100 pode ser dimensionado no HYSYS, de acordo com seu inventário, não entrando, portanto, na otimização.

V.2.1 - Resultados da Otimização da Produção de Metanol

De acordo com a Tabela V.1, foram utilizados os seguintes limites superiores e inferiores nas variáveis de decisão:

Tabela V.1 – Condições Iniciais e Limites de Busca

| | Limite Inferior | Condição Inicial | Limite Superior |
|--|-----------------|------------------|-----------------|
| Pressão (bar) Reator GBR-100 | 50 | 97,6 | 150 |
| Volume (m ³) Reator GBR-100 | 4,7 | 7,1 | 18,8 |
| Temperatura (°C) Reator GBR-100 | 25,8 | 64,7 | 103,3 |
| Temperatura (°C) Vaso V-100 | 16 | 32 | 64 |

As Figuras V.3 a V.6 a seguir apresentam os resultados da otimização.

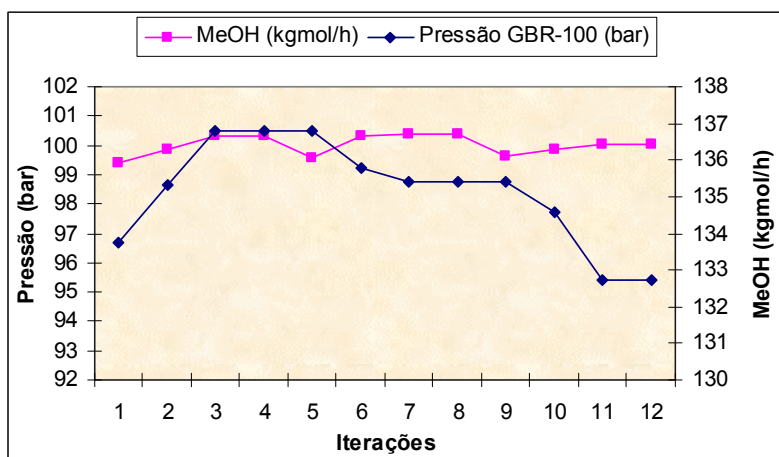


Figura V.3 – Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Pressão GBR-100 (bar)

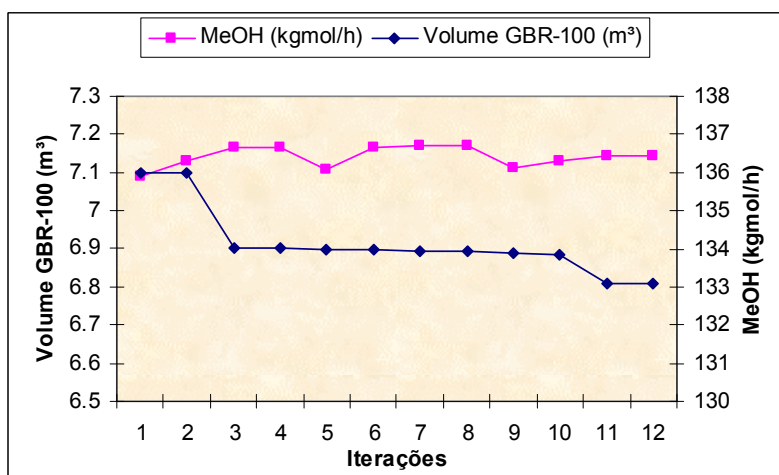


Figura V.4 - Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Volume GBR-100 (m³)

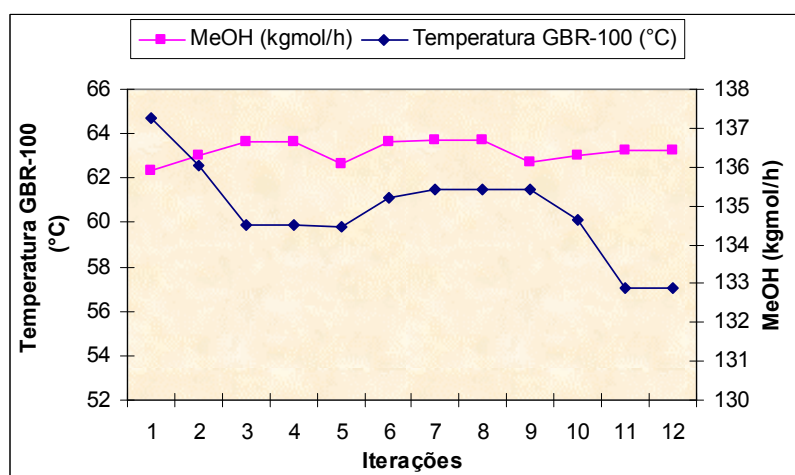


Figura V.5 - Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Temperatura GBR-100 (°C)

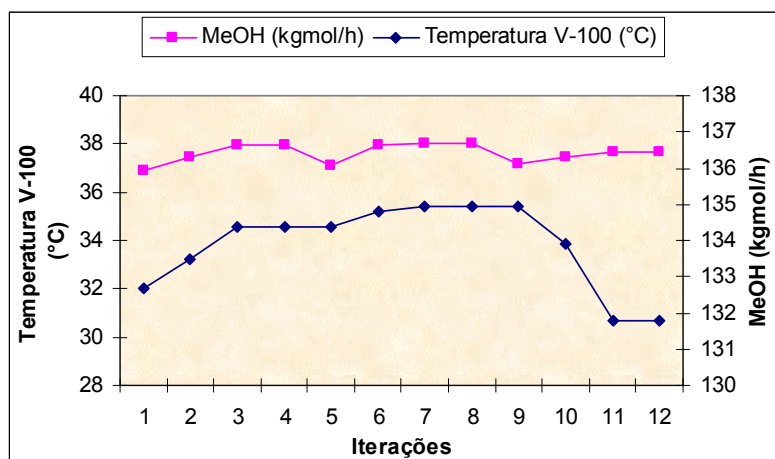


Figura V.6 - Vazão molar MeOH (kgmol/h) versus Temperatura V-100 (°C)

Com base nos resultados de otimização reportados, realizou-se a uma simulação de consolidação, com os valores das variáveis de decisão obtidos. A Tabela V.2 apresenta as condições operacionais encontradas, e o desempenho obtido na produção do metanol.

Tabela V.2 - Resultados de Otimização

| Variável | Resultado |
|---|--------------|
| Pressão (bar) Reator GBR-100 | 98,8 |
| Volume (m ³) Reator GBR-100 | 6,9 |
| Temperatura (°C) na alimentação Reator GBR-100 | 61,5 |
| Temperatura (°C) na alimentação Vaso V-100 | 35,4 |
| Produção de Metanol (kgmol/h) | 136,6 |

O valor de vazão molar obtido ao final da otimização corresponde a 91% do valor de CO₂ na alimentação do processo. No entanto, a avaliação definitiva das condições ótimas deve considerar a estimativa dos custos com compressão, separação e outros parâmetros do processo.

Depois desta otimização observou-se redução acentuada de CO, que nas condições acima também é consumido. O pouco que se forma permanece em *loop* no reciclo.

CAPÍTULO VI – OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA DOS PROCESSOS

Os processos descritos neste trabalho foram submetidos a uma avaliação de lucratividade, que será confrontada com aspectos referentes a sustentabilidade do processo, através do balanço de impacto ambiental (PEI/h).

VI.1 - Função Objetivo

O desempenho econômico previsto para um processo em fase de projeto pode ser avaliado através de critérios expressos por funções do tipo Lucro ou Custo (Perlingeiro, 2005). O Custo Anualizado Total do empreendimento (CAT, US\$/ano) é definido pela Equação (VI.1a).

$$\text{CAT} = \text{Custo Fixo Anualizado} + \text{Custo Operacional Anual} \quad (\text{VI.1a})$$

onde Custo Fixo Anualizado refere-se à amortização do investimento total além de impostos, seguros, juros, aluguéis, etc., e Custo Operacional Anual corresponde aos gastos com utilidades (água, vapor, energia) e insumos (matérias-primas, solventes, etc). Por outro lado, o investimento em equipamentos (ISBL – Inside Battery Limits – US\$) representa cerca de 1/3 do investimento total, semelhante ao valor estimado para os custos fixos, permitindo reescrever o CAT em termos de ISBL conforme apresentado na Equação (VI.1b).

$$\text{CAT (US \$ / ano)} = \text{ISBL Equipamentos} + \text{Custo Operacional Anual} \quad (\text{VI.1b})$$

A função objetivo utilizada na otimização econômica do seqüestro de CO₂, a ser maximizada, é o Lucro Anual (US\$/ano), definido como:

$$LA(\text{US\$ / ano}) = \text{Receita Anual (US\$ / ano)} - \text{CAT (US\$ / ano)} \quad (\text{VI.2a})$$

Para o processo estudado, o Lucro Anual está apresentado na Equação (VI.2b):

$$\begin{aligned}
LA(\text{US\$} / \text{ano}) = & \text{Crédito}_{\text{CARBONO}} (\text{US\$}/\text{kg}) * \text{Seqüestro}_{\text{CO}_2} (\text{kg}/\text{ano}) \\
& + \text{Preço}_{\text{PRODUTO}} (\text{US\$}/\text{kg}) * \text{Produção}_{\text{PRODUTO}} (\text{kg}/\text{ano}) \\
& - \text{Preço}_{\text{MAT-PRIMA}} (\text{US\$}/\text{kg}) * \text{Consumo}_{\text{MAT-PRIMA}} (\text{kg}/\text{ano}) \\
& - \text{ISBL} (\text{US\$}) \\
& - \text{Custo}_{\text{ÁGUA}} (\text{US\$}/\text{kg}) * \text{Consumo}_{\text{ÁGUA}} (\text{kg}/\text{ano}) \\
& - \text{Custo}_{\text{VAPOR}} (\text{US\$}/\text{kg}) * \text{Consumo}_{\text{VAPOR}} (\text{kg}/\text{ano}) \\
& - \text{Custo}_{\text{E ELETR}} (\text{US\$}/\text{kg}) * \text{Consumo}_{\text{E ELETR}} (\text{kg}/\text{ano})
\end{aligned}$$

Assim como no trabalho de Oliveira Filho (2006), foi considerado que cada planta opera 300 dias por ano, correspondendo a 7200 h, sendo os 65 dias restantes do ano utilizados para manutenção programada, paradas para reparo de equipamentos e outros. Como a cotação do crédito de carbono tende a sofrer muitas oscilações de acordo com o panorama econômico, optou-se por fixar o valor de 19,02 US\$/t, semelhante ao adotado por Oliveira Filho (2006). O cálculo do ISBL foi efetuado seguindo as correlações propostas por Douglas (1988), que serão apresentadas no próximo item.

VI.1.1 - Cálculo do ISBL dos equipamentos

Nas correlações do ISBL dos equipamentos aparece o índice de Marshall & Swift de Custo de Construção (M&S), que está relacionado à inflação. O valor utilizado nesse trabalho foi de 1274.8, correspondente ao quarto trimestre de 2005, o mesmo adotado por Oliveira Filho (2006)

➤ Compressores de Gás

O custo instalado dos compressores é dado pela seguinte correlação:

$$\text{Custo (US\$)} = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 517,5 \cdot (\text{bhp})^{0,82} \cdot (2,11 + F_c) \quad (\text{VI.3})$$

Onde:

- bhp = potência dos compressores, em hp;
- $F_c=1$, para compressores centrífugos.

➤ Trocadores de Calor

$$\text{Custo (US\$)} = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 101,3 \cdot A^{0,65} \cdot (2,29 + F_c) \quad (\text{VI.4})$$

$$F_c = (F_d + F_p) F_m \quad (\text{VI.5})$$

Onde:

- A = área de troca térmica, em ft²;
- Fd = constante que depende do tipo de projeto de trocador;
- Fm = constante que depende do tipo de material a ser usado;
- Fp = constante que depende da pressão de projeto;
- Fc = constante que depende dos fatores acima citados.

Tabelas VI.1 (a) e (b) – Parâmetros utilizados na correlação de custo dos trocadores

(a)

| Pressão de projeto | Fp |
|--------------------|------|
| 10 bar | 0 |
| 20 bar | 0,1 |
| 27,6 bar | 0,25 |
| 55 bar | 0,52 |
| Acima de 70 bar | 0,55 |

(b)

| Material (Casco/Tubo) | Fd | Tipo | Fm |
|-----------------------|------|--------|----|
| Aço Carbono | 0,85 | U-tube | 1 |

➤ Reatores, vasos de pressão e colunas (vasos externos)

$$\text{Custo (US\$)} = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 101,9 \cdot D^{1,066} \cdot H^{0,802} \cdot (2,18 + F_c) \quad (\text{VI.6})$$

$$F_c = F_m \cdot F_p \quad (\text{VI.7})$$

Onde:

- D = diâmetro do vaso, em ft;
- H= altura do vaso, em ft
- Fc = constante que depende do tipo do vaso;
- Fp = constante que depende da pressão de operação;
- Fm = constante que depende do tipo de material a ser usado.

Tabela VI.2 Parâmetros para custo de reatores, vasos de pressão e colunas

| Pressão de projeto | Fp |
|---------------------------|-----------|
| 7 bar | 1,05 |
| 27,6 bar | 1,35 |
| 70 bar | 2,5 |
| Material dos vasos | Fm |
| Aço carbono | 1 |

➤ Coluna de Destilação (vasos internos)

$$\text{Custo (US\$)} = \left(\frac{M \& S}{280} \right) \cdot 4,7 \cdot D^{1,55} \cdot H \cdot F_c \quad (\text{VI.8})$$

$$F_c = F_s + F_t + F_m \quad (\text{VI.9})$$

Onde:

- D = diâmetro do vaso, em ft;
- H= altura do vaso, em ft
- F_s = constante que depende do espaçamento dos estágios;
- F_t= constante que depende do tipo de bandeja,;
- F_m = constante que depende do tipo de material a ser usado.

Tabela VI.3 Parâmetros para custo de colunas de destilação

| Material | Fm | Espaçamento entre estágios | Fs | Tipo de bandeja | Fp |
|-----------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
| Aço carbono | 0 | 24 in | 1 | Pratos valvulados | 0 |

- Pressure Swing Absortion (PSA)

O custo deste equipamento foi estimado com base no trabalho de Kralij e Glavic (2008), que utilizaram o equivalente a 0,1 EUR/kg de hidrogênio produzido na PSA, operando a 26 bar e 35°C.

VI.1.2 - Custo Operacional

Engloba o custo anual com utilidades (vapor, água), com os reagentes, solventes e consumo de energia elétrica. Foram utilizadas as correlações propostas por Oliveira Filho (2006):

- Custo Vapor

$$\text{Custo Vapor (US\$/kg)} = \frac{3,72}{453,6} \cdot \left[\left(\frac{\text{Custo Combustível}}{\text{US\$4,0/10}^6 \text{ BTU}} \right) \cdot 0,85 + 0,15 \right] \quad (\text{VI.10})$$

- Custo Água de Resfriamento

$$\text{Custo Água (US\$/kg)} = \frac{0,03}{3777} \cdot \left[\left(\frac{\text{Custo Combustível}}{\text{US\$4,0/10}^6 \text{ BTU}} \right) \cdot 0,75 + 0,25 \right] \quad (\text{VI.11})$$

- Energia elétrica = US\$ 0,43/kWh

VI.1.3 - Custo dos Reagentes e Produtos

A Tabela VI.4 apresenta os preços dos reagentes e produtos dos processos de metanol, gás de síntese e ácido acético:

Tabela VI.4 - Preço dos Reagentes e Produtos

| Reagentes e Produtos | Preços (US\$/kg) |
|--------------------------------|-------------------------|
| CO ⁽¹⁾ | 0,031 |
| CH ₄ ⁽¹⁾ | 0,172 |
| Metanol ⁽²⁾ | 0,613 |
| H ₂ ⁽¹⁾ | 0,796 |
| Ácido Acético ⁽¹⁾ | 1,034 |

Fonte: (1) Indala (2004)

(2) www.icispricing.com

CAPÍTULO VII – RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO ECONÔMICA

Foi realizada a análise econômica dos fluxogramas de metanol, gás de síntese e ácido acético a partir dos seguintes critério e objetivos:

- Otimização econômica do caso base (150,6 kgmol/h de consumo de CO₂), a mesma vazão molar utilizada na planta de DMC de Oliveira Filho (2006).
- Determinação do potencial de impacto ambiental (PEI_{out}) nas condições ótimas dos processos e outros critérios de sustentabilidade, que serão detalhados no item VII.2.
- Tomando como base a escala da planta de DMC de Oliveira Filho (2006), o metanol foi produzido com o objetivo de alimentá-la, vendendo-se apenas o excedente. O objetivo é verificar se o custo da produção de metanol é inferior ao gasto anual na compra do solvente para a planta de DMC.
- Em caso afirmativo avaliar também se há a possibilidade de integração da planta de gás de síntese aos processos de metanol e DMC.

VII.1 Otimização econômica do ácido acético

Empregou-se o algoritmo SQP, partindo das condições e limites da Tabela VII.1:

Tabela VII.1- Ácido acético: condições iniciais e limites de busca

| Variável | Limite inferior | Condição Inicial | Limite superior |
|--|-----------------|------------------|-----------------|
| Temperatura na alimentação do Reator (°C) | 25 | 80 | 200 |
| Pressão no Reator (bar) | 25 | 30 | 50 |
| Pressão na entrada do V-100 (bar) | 10 | 20 | 50 |
| Temperatura na saída do reator | 25 | 50 | 200 |
| Vazão molar de CH ₄ alimentando no processo | 75.5 | 153.46 | 302 |

A Figura VII.1 apresenta um panorama geral da otimização econômica, cujas condições ótimas das variáveis e resultado da função objetivo encontram-se na Tabela VII.2 e VII.3

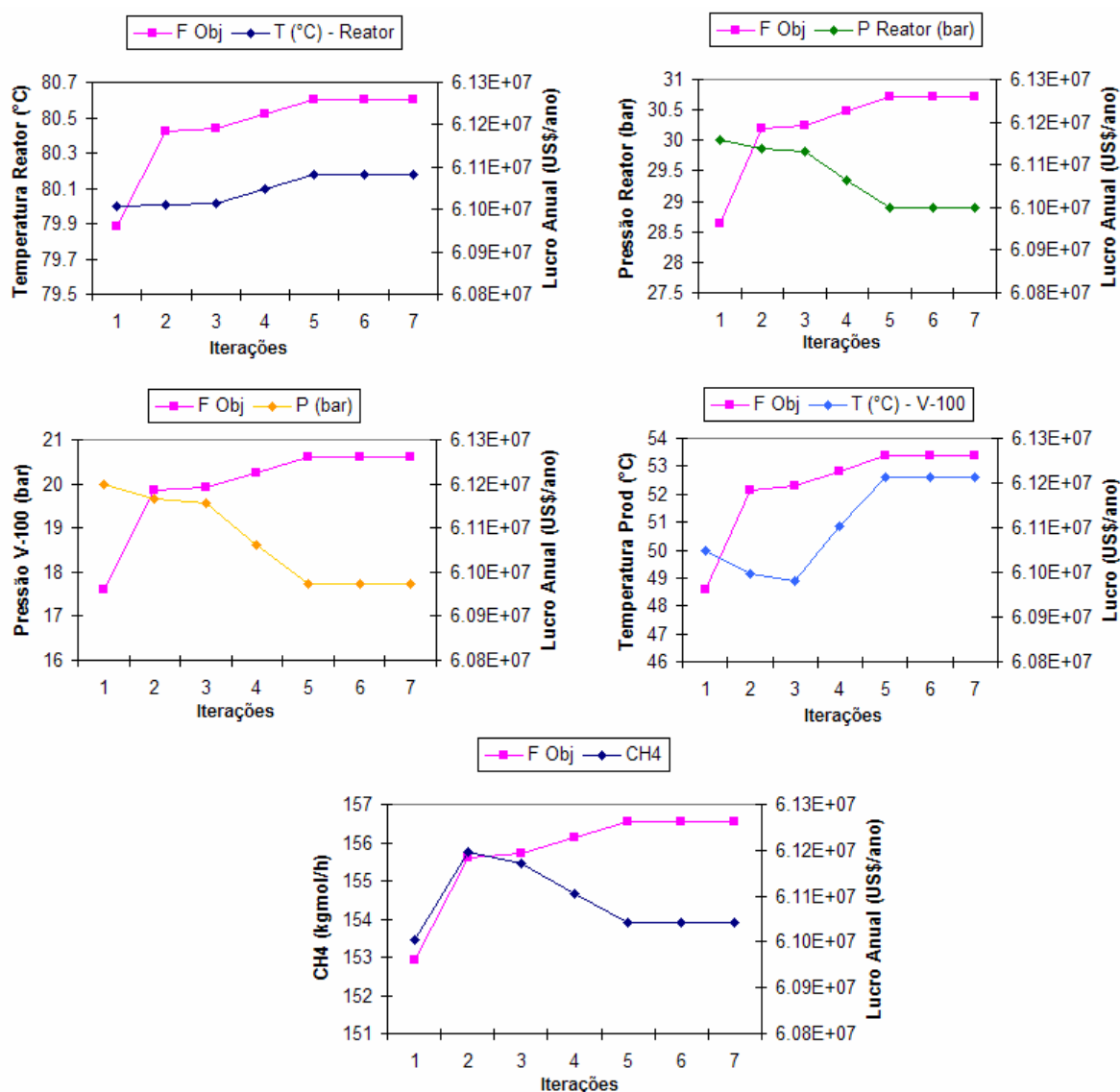


Figura VII.1 – Resultados da otimização econômica

Tabela VII.2 – Ácido Acético - Condições Ótimas

| Variável | Condição Ótima |
|---|----------------|
| Temperatura na alimentação do Reator (°C) | 80,18 |
| Pressão no Reator (bar) | 28,90 |
| Pressão na entrada do V-100 (bar) | 17,74 |
| Temperatura na saída do reator | 52,59 |
| Vazão molar de CH ₄ | 153,89 |

Tabela VII.3 – Ácido Acético - Resultados

| | |
|-------------------------------|---------------------|
| Produção Ácido Acético (kg/h) | 9.054,64 |
| Lucro Anual (US\$/ano) | 61.260.780,9 |

Pela Tabela VII.2 observa-se que as condições ótimas estão compatíveis com as reportadas na literatura.

VII.2 Otimização econômica do gás de síntese

Empregou-se o algoritmo BOX, partindo das condições e limites da Tabela VII.4. Optou-se por não otimizar a pressão pois, segundo .Shamsi (2002), o aumento da pressão tende a diminuir conversão de metano no meio reacional.

Tabela VII.4- Gás de Síntese: condições iniciais e limites de busca

| Variável | Limite inferior | Condição Inicial | Limite superior |
|---|-----------------|------------------|-----------------|
| Temperatura na alimentação do Reator (°C) | 600 | 800 | 1600 |
| Volume de Reator (m ³) | 1 | 10 | 20 |

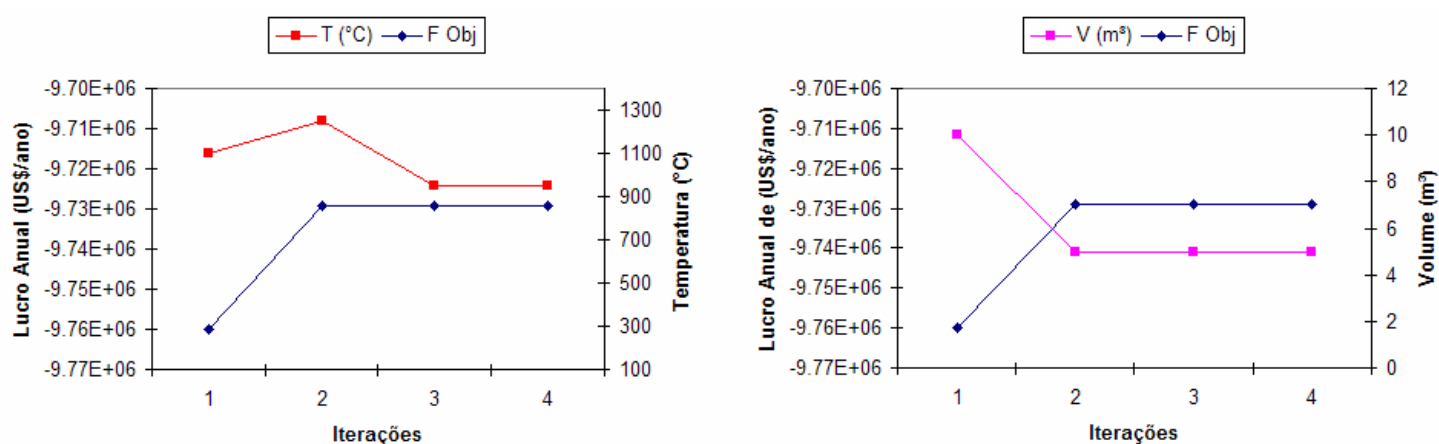


Figura VII.2 - Resultados da otimização econômica

Tabela VII.5- Gás de Síntese - Condições Ótimas

| Variável | Condição Ótima |
|---|-----------------------|
| Temperatura na alimentação do Reator (°C) | 1175 |
| Volume de Reator (m ³) | 5 |

Observa-se nos gráficos da Figura VII.2 valores negativos da função objetivo, que pouco evoluíram na tentativa de otimização. As variáveis utilizadas (temperatura e volume do reator) tiveram pouco impacto sobre a função objetivo, que foi fortemente afetada pelo baixo valor da receita e alto custo de utilidades.

Não foi encontrado um preço comercial para o monóxido de carbono. O valor adotado neste trabalho toma como base o preço calculado por Indala (2002), que também o estimou em função do poder calorífico do CO, tomando como base a razão do preço do CH₄ pelo calor de combustão de 1 kg do mesmo gás. Este preço pode estar muito aquém do valor de mercado e contribuindo assim, para um resultado negativo.

Tabela VII.6- Gás de Síntese Resultados

| | |
|------------------------------------|----------------------|
| Produção de H ₂ (kg/h) | 604,79 |
| Produção de CO ₂ (kg/h) | 8.411,57 |
| Lucro Anual (US\$/ano) | -9.729.042,90 |

Para tentar reverter o quadro de lucro negativo da planta de gás de síntese foram realizadas simulações variando a escala da planta, ou seja, consumindo a metade, o dobro e o triplo de CO₂ do caso base na alimentação do processo, nas condições da Tabela VII.2. A Figura VII.3 mostra o lucro em função do CO₂ alimentado e gás de síntese obtido.

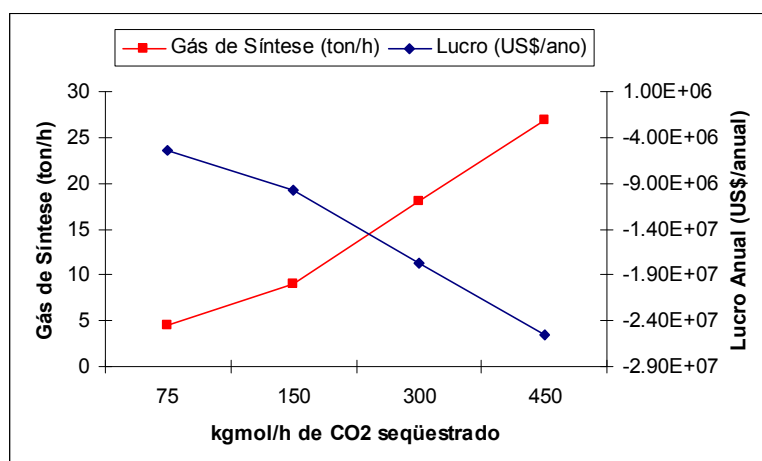


Figura VII.3 – Variação da escala da planta de H2 e CO.

O aumento da escala de produção tende a decrescer o lucro em função dos elevados gastos com energia elétrica, pois quanto maiores as vazões processadas mais potência é consumida pelos compressores que antecedem a PSA. E como o preço do CO é muito baixo, a receita tende a não acompanhar o mesmo ritmo dos gastos com utilidades e ISBL dos compressores. Logo, a produção de hidrogênio não será incorporada à planta de metanol.

VII.3 Otimização econômica do metanol

Foi utilizado o algoritmo BOX, partindo das condições e limites da Tabela VII.7. Os resultados são apresentados nas Figura VII.4 e Tabela VII.8 e VII-9.

Tabela VII.7 - Metanol: condições iniciais e limites de busca

| Variável | Limite inferior | Condição Inicial | Limite superior |
|--|-----------------|------------------|-----------------|
| Temperatura (°C) na alimentação do GBR-100 | 32,35 | 61,5 | 129,4 |
| Pressão no Reator (bar) | 48,35 | 98,8 | 193,4 |
| Volume de Reator (m³) | 3,55 | 6,9 | 14,2 |
| Temperatura (°C) na alimentação do V-100 | 16 | 35,4 | 64 |

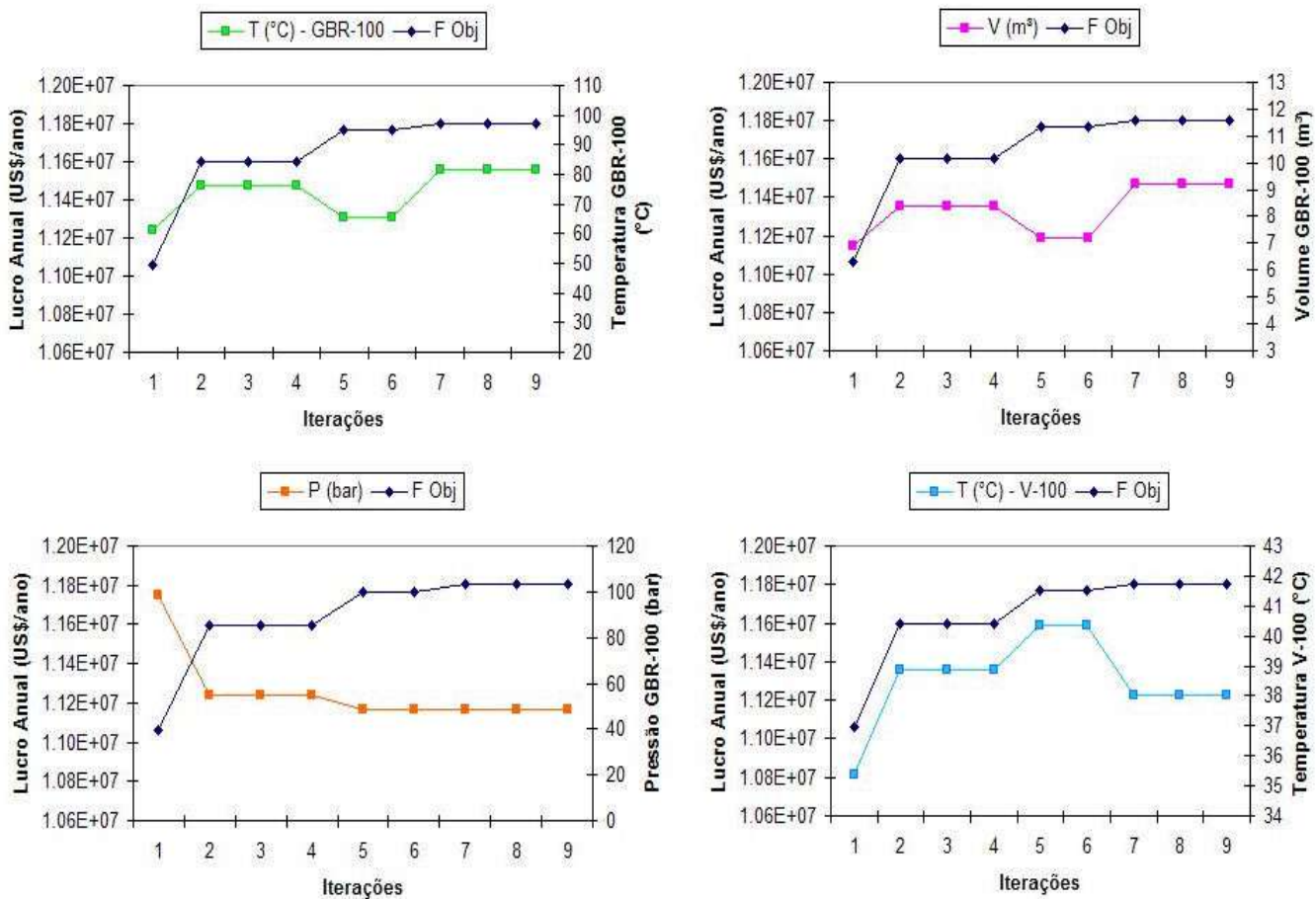


Figura VII.4 – Resultados da Otimização Econômica.

Tabela VII.8- Condições Ótimas

| Variável | Condições Ótimas |
|---|------------------|
| Temperatura na alimentação do Reator (°C) | 78,81 |
| Pressão no Reator (bar) | 48,35 |
| Volume de Reator (m³) | 7,93 |
| Temperatura alimentação do V-100 (°C) | 43,28 |

Tabela VII.9- Resultados

| | |
|-------------------------------|----------------------|
| Produção de Metanol (kg/h) | 4.784,97 |
| Produção de Água (kg/h) | 2.711,7 |
| Lucro Anual (US\$/ano) | 11.793.808,86 |

A Tabela VII.10 apresenta um resumo geral de alguns parâmetros dos três processos abordados, incluindo valores de CO₂ consumido, custos, potencial de impacto ambiental e lucro por tonelada de produto.

Tabela VII.10 - Panorama geral das otimizações

| Parâmetros | Metanol | Gás de Síntese | Ácido Acético |
|---|----------------|-----------------------|----------------------|
| t produto / t CO ₂ consumido | 1,13 | 1,36 | 1,36 |
| Custo Operacional (US\$) / t produto | 36,4 | 113,4 | 27,46 |
| ISBL (US\$) / t produto | 62,6 | 97,9 | 33,89 |
| PEIout / t produto | 316 | 32,4 | 596,2 |
| Lucro (US\$) / t produto | 218,5 | -149,8 | 939,5 |

De acordo com estes resultados, os três fluxogramas têm semelhante aproveitamento do CO₂ consumido em termos de geração de produtos. O custo operacional da rota de gás de síntese foi muito superior ao dos demais processos. O ISBL seguiu a mesma tendência, culminando no prejuízo da rota de gás de síntese.

Em compensação a produção de ácido acético apresentou os melhores resultados em termos de custo por produto, rendendo-lhe uma lucratividade extraordinariamente maior. Vale lembrar que o ácido acético possui maior valor agregado (US\$/kg) que os demais produtos, garantindo assim maior receita. No entanto esta rota apresenta um elevado valor de PEI, que será discutido no próximo item.

A rota de metanol manteve-se no segundo lugar em termos de potencial de impacto ambiental e com modesta lucratividade.

VII.4 Métricas de Sustentabilidade

O consumidor é cada vez mais consciente do peso ecológico e social de suas próprias escolhas. Assim, para a empresa garantir a satisfação dos consumidores ela terá, cada vez mais, que fornecer respostas coerentes a estes assuntos, reconhecendo a crescente

sensibilidade do mercado às temáticas como a sustentabilidade e empenhando-se a atingir resultados positivos a favor do ambiente.⁵

Neste contexto, além da avaliação do ponto de vista econômico torna-se necessário também focar a questão da sustentabilidade nos projetos, que pode ser abordada através da utilização de métricas que permitam comparar os processos e apontar quais são mais ambientalmente benignos.

Neste trabalho foram adotados três índices para métricas de sustentabilidade, utilizados por Marteel *et al.* (2003)

a) Índice de Material (M)

$$M = \frac{m_{\text{produtos}} (\text{kg} / \text{h})}{m_{\text{matéria-prima}} (\text{kg} / \text{h})} \quad (\text{VII.1})$$

b) Índice de Energia (E)

$$E = \frac{\text{Consumo}_{\text{energia}} (\text{kJ} / \text{h})}{m_{\text{produtos}} (\text{kg} / \text{h})} \quad (\text{VII.2})$$

c) Índice de Ecoeficiência (ε)

$$\varepsilon = \frac{IE}{IA} \quad (\text{VII.3})$$

onde:

m_{produtos} = taxa mássica de geração de produtos (kg/h);

$m_{\text{matéria-prima}}$ = taxa mássica de consumo de matérias-primas (kg/h);

$\text{consumo}_{\text{energia}}$ = taxa de consumo de energia (kJ/h);

IE = indicador econômico;

IA = indicador ambiental.

⁵ <http://www.wwf.org.br>

O índice econômico refere-se a diferença entre receita e os custos de matérias-primas e utilizadas. Já no caso do índice ambiental pode ser utilizado o PEI_{out} dos processos.

Jensen, Coll e Gani (2003) sugeriram um segundo índice de massa que também foi utilizado neste trabalho:

d) Fator de Acúmulo (FA)

$$FA = \frac{massa_{reciclo}}{massa_{saidoreciclo}} \quad (VII.4)$$

onde:

$m_{reciclo}$ = taxa mássica do componente no reciclo (kg/h);

$m_{matéria-prima}$ = taxa mássica total que deixa o reciclo(kg/h);

O fator de acúmulo permite verificar o comportamento acumulativo individual dos componentes no reciclo. Altos valores deste indicador mostram que há acúmulo, possivelmente causado por separação pobre ou baixa conversão da reação. Neste trabalho será adotado o FA dos processos de metanol e ácido acético.

VII.5 Avaliação da Sustentabilidade

Tomando como caso base o consumo de 150,6 kgmol/h de CO_2 foram calculados os índices de sustentabilidade dos processos sob condições ótimas. Os resultados encontram-se na Tabela VII.11.

Tabela VII.11 Métricas de sustentabilidade aplicadas aos processos

| Métricas | Processos | | |
|------------------------|---------------|----------------|---------|
| | Ácido Acético | Gás de Síntese | Metanol |
| Índice de Material (M) | 0,9944 | 0,9969 | 1,0011 |
| Índice de Energia (E) | 229,98 | 5287,66 | 8326,37 |

| | | | |
|------------------------------|----------|---------|---------|
| Indicador Econômico (IE) | 8815,33 | -467,93 | 2107,19 |
| PEIout/h | 5399,33 | 292,00 | 2368,95 |
| Ecoeficiência (ϵ) | 1,632 | -1,602 | 0,8895 |
| Fator de acúmulo (FA) | 4.82E-05 | - | 0,157 |

A produção de ácido acético mostrou-se a mais ecoeficiente das três opções. O alto valor de E no processo de metanol está relacionado ao fato de ser o processo que opera nas pressões mais altas (na ordem de 50 bar), consumindo assim muita energia nos compressores, bem como refeedor e condensador da coluna de destilação. Seu fator de acúmulo está numa faixa aceitável, menor que 0,5 (Gani, 2003). Em compensação, a separação de ácido acético é excelente.

A Figura VII.5 apresenta a distribuição dos valores de PEIout listados na Tabela VII.10 de acordo com as categorias de impacto para cada processo. Este valor de PEIout foi obtido pela implementação dos parâmetros do War Algorithm no HYSYS, calculado após a etapa de otimização dos processos.

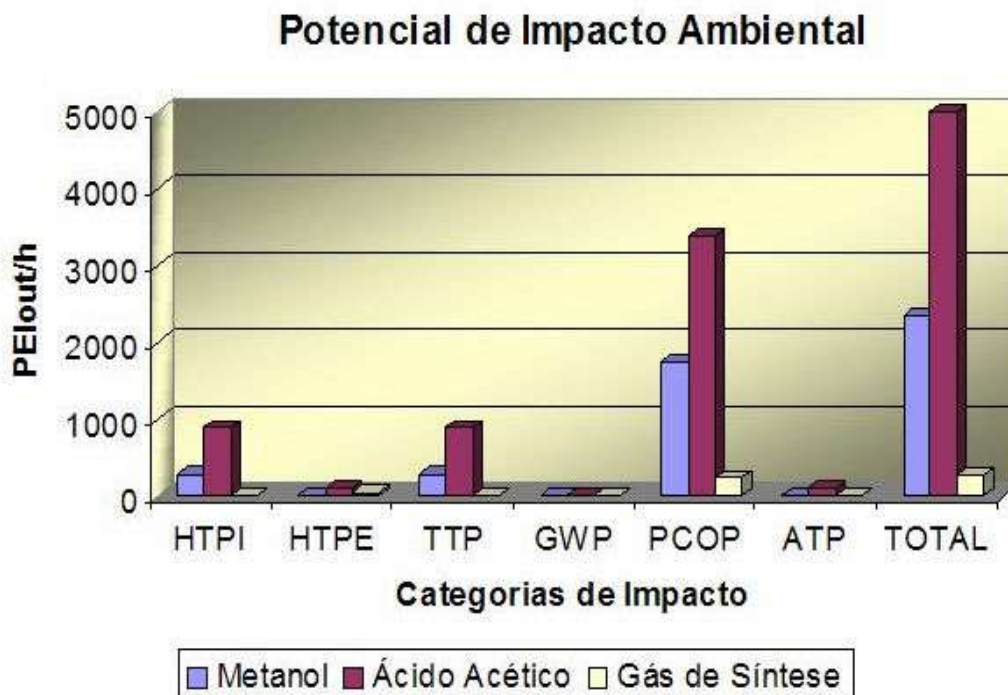


Figura VII.5 – Potencial de impacto ambiental dos processos do caso-base.

O gráfico da Figura VII.5 apresenta perfil geral semelhante ao da Figura III.2, com elevados valores de PCOP para os três processos, em especial, para ácido acético. Esta foi a categoria causou maior impacto no resultado do PEI total. Observam-se baixos valores de HTPI e TTP para metanol e principalmente para gás de síntese, tido como o processo de menor potencial de impacto ambiental.

O processo de produção de ácido acético, apesar de apresentar o maior valor de PEI total, foi classificado como o mais ecoeficiente porque este é um conceito relativo, que considera também o valor agregado do componente, e não apenas o potencial de impacto ambiental.

CAPÍTULO VIII – PRODUÇÃO DE METANOL DESTINADO A PLANTA DE DMC.

Foi realizada uma nova simulação do fluxograma de metanol, agora com objetivo de atender a planta de DMC de Oliveira Filho (2006), que consome 7.490 kg/h de metanol na produção anual 12,2 mil t de DMC, 1,8 mil t de carbonato de etileno e 8 mil t de etileno glicol.

Obteve-se o resultado da Tabela VII.12 para a planta de metanol. O lucro anual abaixo estimado refere-se a planta vendendo todo o metanol, sem fornece-lo a planta de DMC. O aumento da escala proporciona uma elevação do valor PEIout da planta de metanol, que chega a dobrar, quando comparado ao valor da Tabela VII.11.

Tabela VIII.1- Resultados

| | |
|-----------------------------------|----------------------|
| Consumo de CO ₂ (kg/h) | 20.114,63 |
| Consumo de H ₂ (kg/h) | 1.811,98 |
| Produção de Metanol (kg/h) | 9.983,25 |
| Produção de Água (kg/h) | 5.516,65 |
| Custo Total (US\$/ano) | 23.053.025,71 |
| PEIout | 4.988,67 |
| Lucro Anual (US\$/ano) | 23.790.344,48 |

Ao integrar as duas plantas a contribuição de PEIout do metanol diminuiria drasticamente, pois sai do processo apenas 2.493,5 kg/h do solvente, que terá seu excedente vendido. A vazão de metanol que alimentará o reator *one pot* não é contabilizada no PEIout da planta de DMC, que tenderia a aumentar pouco.

O custo total (utilidades+materia-prima+ISBL) da planta de metanol não é menor que o custo anual da compra de metanol da planta de DMC, conforme mostrado na Tabela VII.13. Porém a produção excedente de metanol torna viável a integração das rotas, incorporando a produção de DMC um aumento no lucro, que foi calculado pela equação VII.5:

$$\text{Novo Lucro}_{\text{DMC}} (\text{US\$/ano}) = \text{Lucro}_{\text{INICIAL}} + \text{Custo Compra}_{\text{MeOH}} - \text{Custo da Planta}_{\text{MeOH}} + \text{Venda}_{\text{MeOH}} \text{ excedente} \quad (\text{VII.5})$$

Tabela VIII.2 – Balanço econômico: novo lucro de DMC

| | |
|---|----------------------|
| Custo da compra de Metanol (US\$/ano)* | 19.252.296,00 |
| Lucro inicial da Planta de DMC (US\$/ano)* | 72.225.094,65 |
| Custo da planta de Metanol (US\$/ano) | 23.053.025,71 |
| Venda do excedente de metanol (US\$/ano) | 11.310.779,92 |
| Novo lucro da Planta de DMC (US\$/ano) | 79.735.144,86 |

* Dados de Oliveira Filho (2006)

Portanto agregar à produção de DMC a planta de metanol torna-se uma opção vantajosa por aumentar o lucro da planta de Oliveira Filho (2006) em 10,4% e ambientalmente benigna, pois há uma enorme quantidade de CO₂ sendo consumida, como mostra a Tabela VII.14

Tabela VIII.3 – CO₂ consumido

| | CO ₂ consumido (t/ano) |
|-----------------|-----------------------------------|
| Prod de Metanol | 144.825,3 |
| Prod de DMC | 47.520,0 |
| Total | 192.345,3 |

Deste modo, preenche-se a necessidade de metanol através de um processo limpo e sustentável.

CAPÍTULO IX – CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho abordou o seqüestro químico de CO₂ para redução de emissões deste gás de efeito estufa. Com base em **extensa** revisão bibliográfica, foram definidos os fluxogramas de processo para rotas de seqüestro de CO₂, a saber: as sínteses de metanol, gás de síntese e ácido acético a partir de CO₂.

Para analisar o impacto ambiental destas rotas, empregou-se o algoritmo WAR. A análise das rotas foi realizada com o Simulador de Processos HYSYS, incluindo-se no HYSYS as equações do método. Para simulação dos processos adotou-se modelos de reatores ideais (*Reator de Gibbs e Conversão*).

Foi realizado um estudo do desempenho da síntese de metanol em termos de conversão de CO₂ e rendimento de CO e metanol, variando-se temperatura e razão molar CO₂/H₂. Em seguida, o fluxograma (reator GBR-100 e vaso de flash V-100) foram otimizados com função objetivo de maximização da produção de metanol.

Os três processos foram otimizados com base em função objetivo econômica em ambiente HYSYS. Foram utilizadas as correlações de custo fixo dos equipamentos, utilidades e preço de matérias-primas e produtos e crédito de carbono do trabalho de Oliveira Filho (2006). O resultado dos processos de metanol e ácido acético otimizados apontam para um lucro total de US\$ 73 M, com produção anual de 65.193,4 t de ácido acético e 34.451,8 t de metanol, proporcionando um seqüestro anual de 95.514,0 t de CO₂.

O processo de ácido acético apresentou os menores valores de ISBL e custo capital por produto, seguidos de elevada lucratividade. O extremo oposto foi o fluxograma de gás de síntese, que apresentou lucro negativo mesmo aumentando a escala de produção.

Os processos foram avaliados por métricas de sustentabilidade e quantificação do PEI balanço de impacto ambiental, que classificaram o processo de ácido acético como mais ecoeficiente e a rota de gás de síntese com menor impacto ambiental.

A planta de metanol foi simulada para alimentar o fluxograma de DMC desenvolvido por Oliveira Filho (2006), que produz anualmente 12,2 mil t de DMC, 1,8 mil t de carbonato de etileno e 8 mil de etileno glicol, com lucro anual de US\$ 72 M e captura de 47,5 mil t de CO₂. A presumida integração do processo de metanol à planta de DMC mostrou-se favorável ao aumento do lucro do processo de DMC em 10,4%, além de uma produção excedente de 2493,5 kg/h de metanol e um novo consumo anual de 192,34 mil t de CO₂

Através do uso de CO₂ como matéria-prima torna-se possível reduzir emissões de GEE e propor novos processos através de tecnologia limpa, sustentável e lucrativa.

Como sugestão para trabalhos futuros recomenda-se:

- a) Explorar a sinergia dos processos de metanol e DMC aplicando métricas de sustentabilidade, tendo em vista o elevado consumo potencial de CO₂ por ambas as rotas; além da lucratividade proporcionada pelo DMC, um aditivo limpo de maior valor agregado que o metanol.
- b) Pesquisar novos preços para monóxido de carbono, investigar possibilidade de aumento da receita deste fluxograma, por se tratar de uma rota ambientalmente benigna.
- c) Exploração do CO como *building block*, com a finalidade de aumentar a receita do fluxograma de gás de síntese através da comercialização de um terceiro produto final de maior valor agregado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECKMAN, E. J.. *Supercritical and Near-Critical CO₂ in GreenChemical Synthesis and Processing*. Journal of Supercritical Fluids, 28, p. 121-191, 2004.

CCX. Chicago Climate Exchange Market Report. Vol 4, nº 12. Chicago, 2007.

CUI, H.; WANG, T.; WANG, F.; GU, C; WANG, P.; DAI, I; *Kinetic Study on the One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO₂ Conditions*. Ind. Eng. Chem. Res., 43, p. 7732-7739, 2004.

DING, Y-H., HUANG, W.; WANG, Y-G.; *Direct Synthesis of Acetic Acid from CH₄ and CO₂ by a Step-Wise Route over Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ Catalysts*. Fuel processing Technology, 88, p. 319-324, 2007.

DOUGLAS, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*, McGraw-Hill, 1998.

EDWARDS, J. H., MAITRA, A. M.; *The Chemistry of Methane Reforming with Carbon Dioxide and its Current and Potential Applications*. Fuel Processing Technology, vol. 42, 2-3, p. 269-289, 1995.

EPA. WAR Version 1.0.16.2007

FORMIGLI, J.; *O Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos - "Desafios Tecnológicos para Área da Engenharia"*, Apresentação externa da Petrobras, 2008.

INDALA, S.; *Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Plant Chemical Production Complexes*. Dissertação de Mestrado Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2004.

INUI, T., *et al.*; *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Studies in Surface Science and Catalysis, Proceedings of the Fourth International*

Conference on Carbon Dioxide Utilization. Vol 114, Elsevier Science Publishers, Amsterdam., 1998.

IYER, M. V. *et al.*; *Kinetic Modeling for Methane Reforming with Carbon Dioxide over a Mixed-Metal Carbide Catalyst*, 42, p. 2712-2721, 2003.

JENSEN, N., COLL, N. e GANI, R.; *An Integrated Computer-aided system for Generation and Evaluation of Sustainable Process Alternatives*. *Clean Techn. Environ. Policy*. 5, 209-225, 2003.

KRALJ, A. K.; GLAVIC, P.; *NPL Optimization of Methanol Plant by Using H₂ Co-Product in Fuel Cells*. 17^o European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE17. Ed. Elsevier, 2007.

MARTEEL, A. E., *et al.* *Green Chemistry and Engeneering: Drivers, Metrics and Reduction to Practice*. *Annual Rev. Environ. Resour.*, 28, p. 401-428, 2003

MONTEIRO, J. G. M-S; ABRAMOVITCH, R. N.; *Seqüestro de CO₂ por Produção de DMC: Avaliação de Rotas Alternativas de Produção*. Projeto Final de Curso, Escola de Química, UFRJ, 2008

MONTEIRO, J. G. M.-S., ARAÚJO, O. Q. F., MEDEIROS, J.L.. *Sustainability Metrics for Eco-Technologies Assessment, Part I: Preliminary Screening*. *Clean Technologies and Environmental Policy*. DOI:10.1007/s10098-008-0189-9. 2008

NOMURA, N., TAGAWA, T. GOTO, S.; *Fe Promoted Cu-based catalysts for hydrogenation of CO₂*. *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Studies in Surface Science and Catalysis*, 114, 427-430, 1998

NOMURA, N.; TAGAWA, T.; GOTO, S.; *Titania supported copper catalysts for Methanol synthesis from Carbon Dioxide*. *React.Kinet.Catal.Lett.*, 63, No.1, 9-13, 1998

OLAH, G., SHEKHAR, C.; *Methanol, the New Hydrogen*. *Technology Review*, 2006

OLIVEIRA FILHO, A. R.; *Química Verde na Mitigação do Efeito Estufa: Produção de DMC*. Projeto Final de Curso, Escola de Química, UFRJ, 2006

ONO, Y.; *Dimethyl Carbonate for Environmentally Benign Reactions*. Pure & Appl. Chem., Vol. 68, N° 2, p. 367-375, 1996

OMAE, I.; *Aspects of Carbon Dioxide Utilization*. Catalysis Today, 115, p. 33-52, 2006

PERLINGEIRO, C. A. G., *Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos* – Editora Edgard Blücher, 2005

POSADA, A., MANOUSIOUTHAKIS, V.; Heat and Power Integration, *Opportunities in Methane Reforming based Hydrogen Production with PSA Separation*. Chemical Engineering Department, University of California, Los Angeles, California, 2005.

SAIKKU, L., RAUTIAINEN, A.; KAUPPI, P. E.; The Sustainability Challenge of Meeting Carbon Dioxide Targets in Europe by 2020. Energy Policy, vol. 36, 2, p. 730-742, 2008.

SAITO, M.; R&D Activities in Japan on Methanol Synthesis from CO₂ and H₂. Catalysis Surveys from Japan, 2, p. 175-184, 1998

SHAMSI, A.; *Methane Dry Reforming over Carbide, Nickel-Based and Noble Metal Catalysts.*, ACS Symposium Series, 809, CO₂ Conversion and Utilization, 182-196, 2002.

SOARES, B. E. C.; NAVARRO, M. A.; FERREIRA, A. P. (2004). *Desenvolvimento Sustentado e Consciência Ambiental: Natureza, Sociedade e Racionalidade. Ciências & Cognição*; Ano 1, Vol 02

STÖCKER, J., Whysall, M., MILLER, G. Q.; 30 Years of PSA Technology for Hydrogen Purification. UOP, 1998.

TANIGUCHI, Y., HAYASHIDA, T., KITAMURA, T., FUJIWARA, Y.; Vanadium-Catalyzed Acetic Acid Synthesis from Methane and Carbon Dioxide. *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Studies in Surface Science and Catalysis*, 114, p. 439-442, 1998

WILCOX, E. M.; Direct Synthesis of Acetic Acid from Carbon Dioxide and Methane. Dissertação de Doutorado. North Carolina State University, 2004.

WELLS, G. M.; Petrochemicals and Processes, 2^a Ed., Ashgate Publishing Company, Brookfield, Vermont, 1999

YANG, C. *et al.* ; Methanol Synthesis from CO₂-rich Syngas over a ZrO₂ doped CuZnO catalyst. *Catalysis Today*, 115, p. 222-227, 2006.

XU, A. *et al.*; Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Plant Chemical Production Complexes. *Clean Techn Environ Policy*, v.7, p. 97-115, 2005

ZERELLA, M.; MUKHOPADHYAY, S.; BELL, A. T.; Synthesis of Mixed Acid Anhydrides from Methane and Carbon Dioxide in Acid Solvents, *Organic Letters*, 5 (18), 3193-3196, 2003.

ANEXO 1 – TABELA DE EXPERIMENTOS DE SÍNTESE DE METANOL – ADAPTADO DE SAITO, (1998)

| Performance de diversos catalisadores a base de cobre para síntese de Metanol a partir de H ₂ e CO ₂ | | | | | | | | | |
|--|--------------|-----------------------|---|---------------------|-------------------------------|------|-----|--------------------|-----------------------------------|
| Catalisadores | | | | | Performance dos catalisadores | | | | |
| Temp. (K) | Press. (MPa) | Veloc. Especial (1/h) | Alimentação (CO ₂ /H ₂ /CO) | Rendimento MeOH (%) | Seletividade (%) | | | Taxa (g-MeOH/kg-h) | Atividade Catalítica (g-MeOH/l-h) |
| | | | | | MeOH | CO | HC | | |
| 468 | 0.1 | | 1/5/0 | 0.16 | 3.4 | 96.6 | | 2.1 | |
| Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃ (32/CuO)(33/35 wt%) | | | | | | | | | |
| 463 | 0.1 | | 1/5/0 | 0.35 | 18.7 | 81.3 | | 4.5 | |
| G-66A, Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (42/CuO)(47/11 wt%) | | | | | | | | | |
| 513 | 1 | | 1/4/0 | 1.4 | 42.5 | 57.5 | | 36 | |
| Cu/TiO ₂ (CuO = 30 wt%) | | | | | | | | | |
| 513 | 1 | | 1/4/0 | 3.4 | 21.9 | 78.1 | | 88 | |
| Cu-ZnO/TiO ₂ (CuO = ZnO = 30 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 1.3 | 3600 | 1/3/0 | 8.7 | 31.9 | 68.1 | | | 112 |
| CuO/ZnO (50/50 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 1.3 | 3600 | 1/3/0 | 22.8 | 64.7 | 35.3 | | | 293 |
| CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ (47/47/6 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 1.3 | 3600 | 1/3/0 | 17.4 | 59.9 | 38.4 | 1.6 | | 224 |
| CuO/ZnO/ZrO ₂ (42/47/11 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 1.3 | 3600 | 1/3/0 | 9.0 | 47.0 | 53.0 | | | 115 |
| CuO/ZnO/MgO (47/47/6 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 3 | | 1/2/0 | 1.8 | 63 | 37 | | 51 | |
| Cu-ZnO/SiO ₂ (Imp. Cu 15 wt%, Cu/ZnO = 1) | | | | | | | | | |
| 493 | 3 | | 3/6/1(Ar) | 0.91 | 70.0 | 30.0 | 0.1 | 23 | |
| Cu-ZnO/SiO ₂ (Imp. Cu = Zn = 5 wt%) treat. at 973 K | | | | | | | | | |
| 493 | 3 | | 3/6/1(Ar) | 0.30 | 90.6 | 9.1 | 0.3 | 8 | |
| Cu-ZnO/SiO ₂ (Alk. Cu = Zn = 5 wt%) treat. at 973 K | | | | | | | | | |
| 523 | 3 | | 1/3/0 | 6.9 | 44 | 56 | | 503 | |
| CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ -Cr ₂ O ₃ (43 : 20 : 34 : 3 wt%) | | | | | | | | | |
| 503 | 5 | 12000 | 1/3/0 | 6.2 | 67.0 | 33.0 | | | 220 |
| 523 | 7 | 1800 | 1/3/0 | 19.9 | 78.9 | 20.5 | | | 98 |
| CuO-ZnO-TiO ₂ (30 : 35 : 35 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 7 | 2000 | 1/3/0 | 20.1 | 77.8 | 22.2 | | | 143 |
| Cu-ZrO ₂ (Cu = 50 wt%) | | | | | | | | | |
| 493 | 0.9 | | 1/3/0 | 1.9 | 53.1 | 46.9 | | 33 | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 16.2 | 63.3 | 36.7 | | 173 | |
| Cu-Zn-Cr (6 : 14 : 5 molar ratio) | | | | | | | | | |
| 438 | 0.1 | | 1/9/0 | | | | | 4 | |
| Cu/ZnO (Cu/Zn = 1 molar ratio, precursor = malachite) | | | | | | | | | |
| 438 | 0.1 | | 1/9/0 | | | | | 4.7 | |
| Cat. 16 (precursor = malachite + aurichalcite) | | | | | | | | | |
| 438 | 0.1 | | 1/9/0 | | | | | 5.8 | |
| Cat. 16 (precursor = aurichalcite) | | | | | | | | | |
| 523 | 8 | 18800 | 22/75/3 | 13.7 | 83.5 | 16.5 | | | 810 |
| Cu-Zn-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
| 543 | 8 | 18800 | 22/75/3 | 19.6 | 87.5 | 12.1 | 0.4 | | 1158 |
| (38.1 : 29.4 : 1.6 : 13.1 : 17.8) calc. at 623 K | | | | | | | | | |
| 523 | 8 | 18800 | 22/75/3 | 12.8 | 79.5 | 20.5 | | | 756 |
| Cu-Zn-Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ -Ga ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
| 543 | 8 | 18800 | 22/75/3 | 21.3 | 86.6 | 13.4 | | | 1261 |
| (38.1 : 29.4 : 1.6 : 13.1 : 17.8) calc. at 873 K | | | | | | | | | |
| 523 | 8 | 18800 | 22/75/3 | 19.2 | 86.1 | 13.5 | 0.4 | | 1135 |
| Pd-modified Cat. 20 (Pd-modified with 1 wt% Pd by physical mixing of Pd/g-alumina) | | | | | | | | | |
| 543 | 8 | 18800 | 22/75/3 | 22.0 | 84.3 | 14.9 | 0.8 | | 1300 |
| Cu/ZnO (50/50 wt%) | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 8.0 | 42.1 | 57.9 | | 516 | |
| Cu/ZnO/Ga ₂ O ₃ (50/25/25 wt%) | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 11.5 | 53.2 | 46.8 | | 738 | |
| Cu/ZnO/Al ₂ O ₃ (50/45/5 wt%) | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 11.2 | 52.3 | 47.7 | | 721 | |
| Cu/ZnO/ZrO ₂ (50/40/10 wt%) | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 10.4 | | | | 665 | |
| Cu/ZnO/Cr ₂ O ₃ (50/45/5 wt%) | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 11.9 | | | | 602 | |
| Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | 1/3/0 | 12.2 | | | | 767 | |
| Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | 10000 | 22/75/3 | 21.0 | | | | 785 | |
| Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃ | | | | | | | | | |
| 523 | 5 | | | | | | | 748 | |

ANEXO 2 – BALANÇO DE IMPACTOS AMBIENTAIS

Adaptado de Monteiro (2008)

Tomando o processo químico como um sistema, o comportamento da variável Potencial de Impacto Ambiental (PEI) ao longo do tempo pode ser descrito através das taxas de entrada (\hat{I}_{in}), de saída (\hat{I}_{out}) e de geração de impacto no sistema (\hat{I}_{gen}).

$$\frac{\partial I_{sistema}}{\partial t} = \hat{I}_{in} - \hat{I}_{out} + \hat{I}_{gen} \quad (A2.1)$$

A variável $I_{sistema}$ é a quantidade de PEI dentro do sistema, que além do processo químico pode também envolver o processo de geração de energia. Porém este último fator não foi focado neste trabalho.

No estado estacionário o PEI dentro do sistema é constante, e o balanço toma a forma:

$$0 = \hat{I}_{in} - \hat{I}_{out} + \hat{I}_{gen} \quad (A2.2)$$

Esta expressão pode ser usada para gerar uma série de índices que caracterizam a eficiência ambiental interna e externa do sistema.

Para calcular as taxas de entrada utiliza-se a equação descrita abaixo:

$$\hat{I}_{in} = \sum_i^{Categorias} \alpha_i \sum_j^{Correntes} M_{j,in} \sum_k^{Componentes} x_{kj} \psi_{ki}$$

Onde:

α = categorias de impacto (i)

M = vazão mássica da corrente j de entrada;

X = fração mássica do componente k na corrente j de entrada;

Ψ = potencial de impacto ambiental, determinado para o componente i como a razão entre o valor de uma categoria de impacto (HTPE, GWP, etc.) do componente i e a média dos valores dos demais componentes. Seria o equivalente a normalização da categoria de impacto.

Neste trabalho, as categorias de impacto normalizadas para as substâncias envolvidas encontravam-se disponíveis na biblioteca do War Gui e foram adicionadas ao HYSYS.

De maneira semelhante calcula-se a taxa de saída:

$$\hat{I}_{out} = \sum_i^{\text{Categorias}} \alpha_i \sum_j^{\text{Correntes}} M_{j,out} \sum_k^{\text{Componentes}} X_{kj} \Psi_{ki}$$

Onde:

α = categorias de impacto (i)

M = vazão mássica da corrente j de saída;

X = fração mássica do componente k na corrente j de saída;

Ψ = potencial de impacto ambiental.