



Seqüestro de CO₂ para Produção de Metanol: Avaliação de Rotas Alternativas de Produção

Projeto Final de Curso em Engenharia Química

**Emille Cristina Lima de Souza
Julia Di Domenico Pinto
Victor de Andrade Flores**

Orientadores:

Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D
Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M. Sc
Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc

Julho 2010

Seqüestro de CO₂ para Produção de Metanol: Avaliação de Rotas Alternativas de Produção

Emille Cristina Lima de Souza

Julia Di Domenico Pinto

Victor de Andrade Flores

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

Aprovado por:

Carlos Augusto G. Perlingeiro, Ph.D

Luiz Fernando Lopes R. Silva, D.Sc

Cíntia da Silva Lima, Eng. Química

Orientado por:

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D.Sc

Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2010

Souza, Emille Cristina Lima de. Pinto, Julia Di Domenico. Flores, Victor de Andrade.

Seqüestro de CO₂ para Produção de Metanol: Avaliação de Rotas Alternativas de Produção / Emille Cristina Lima de Souza, Julia Di Domenico Pinto e Victor de Andrade Flores. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xii, 91 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientadores: Ofélia de Queiroz F. Araújo, Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc e José Luiz de Medeiros.

1. Seqüestro de CO₂. 2. Metanol. 3. Simulação de Processos. 4. Segurança Intrínseca. 5. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Ofélia de Queiroz Araújo, Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, e José Luiz de Medeiros. I. Seqüestro de CO₂ para Produção de Metanol: 1. Avaliação de Rotas Alternativas de Produção.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os nossos familiares e amigos que estiveram, de alguma forma, envolvidos com nosso desenvolvimento acadêmico e profissional.

Aos professores da Escola de Química, pela formação que nos foi dada.

Aos nossos orientadores, Ofélia, Juliana e José Luiz, pela dedicação e confiança durante a realização o presente trabalho.

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

Seqüestro de CO₂ para Produção de Metanol: Avaliação de Rotas Alternativas de Produção.

Emille Cristina Lima de Souza

Julia Di Domenico Pinto

Victor de Andrade Flores

Julho, 2010

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc

Uma crescente discussão na atualidade refere-se aos efeitos dos gases conhecidos como “Gases do Efeito Estufa”, sendo CO₂ o principal gás nesse contexto. O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de propor nova rota para seqüestro químico de CO₂ para produção de Metanol, álcool com diversas aplicações industriais. A seleção é respaldada por análise de mercado apresentada.

Foram avaliadas, preliminarmente, cinco rotas para produção de metanol:

- ROTA 1: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- ROTA 2: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- ROTA 3: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- ROTA 4: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$
- ROTA 5: $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$

A análise preliminar baseou-se em métricas simplificadas de desempenho econômico, ambiental e de segurança, apontando para superioridade da ROTA 3. Na

seqüência, procedeu-se a proposição de um fluxograma de processo para ROTA 3, e analisada em detalhe por simulação realizada no Simulador Comercial UNISIM DESIGN (Honeywell). A segurança intrínseca do processo foi levantada mostrando-o com segurança compatível a resultados reportados na literatura. A produção de metanol no caso base foi otimizada e realizou-se uma análise econômica com metodologia apresentada por Turton et al. (2009). A ROTA 3 apresentou-se portanto como intrinsecamente segura e viável economicamente.

Ferramentas de otimização, dimensionamento, cálculo de custos e fluxo de caixa foram empregadas no fluxograma desenvolvido com o objetivo de realizar uma análise ampla do projeto proposto.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree on Chemical Engineering.

CO₂ sequestration for Methanol production: assessment of alternative synthesis routes.

Emille Cristina Lima de Souza

Julia Di Domenico Pinto

Victor de Andrade Flores

Julho, 2010

Supervisors: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

Juliana Garcia Moretz-Sohn Monteiro, M.Sc

Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Nowadays, a growing discussion refers to the effect of gases known as "Greenhouse Gases" and ways to minimize the release of them in the atmosphere. Carbon dioxide may be included in the referred context. This work was carried out in order to suggest a new route for kidnapping CO₂ for methanol production, alcohol known by its various industrial applications. The selection is supported by a market research.

Were evaluated preliminarily, five routes for production of methanol:

- ROUTE 1: $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- ROUTE 2: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- ROUTE 3: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
- ROUTE 4: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$
- ROUTE 5: $\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$

The preliminary analysis was based on simplified metrics of economic, environmental, and security development, pointing to the superiority of ROUTE 3. Further, a proposition of a flowchart of the process to ROUTE 3 was made and analyzed in detail by the

performance of the simulation on the Simulator Commercial UNISIM DESIGN (Honeywell). The intrinsic safety of the process is shown in comparison with the intrinsic safety results reported in the literature. The production of methanol in the base case has been optimized and was held an economic analysis with the methodology presented by Turton *et al.* (2009). Route 3 is thus presented as intrinsically safe and economically viable.

Optimization tools, design, costing and cash flow were employed in the flow chart developed in order to perform a comprehensive analysis of the proposed project.

ÍNDICE

Conteúdo

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO	1
1.2. CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2.1. AQUECIMENTO GLOBAL E O PROTOCOLO DE KYOTO	1
1.2.2. EMISSÕES DE CO ₂	5
1.3. ENGENHARIA VERDE	6
1.4. ALGUMAS APLICAÇÕES DO METANOL	7
1.5. ROTAS DE PRODUÇÃO DO METANOL	12
2. METODOLOGIA DE ANÁLISE	16
2.1. AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR	16
2.1.1. MERCADO MUNDIAL.....	16
2.1.2. MERCADO NACIONAL	18
2.2. POTENCIAL DE IMPACTO AMBIENTAL	23
2.2.1. DEFINIÇÃO.....	23
2.2.2. APLICAÇÃO DO ALGORITMO.....	24
2.3. ANÁLISE ECONÔMICA DAS ROTAS	24
2.4. ANÁLISE DE RISCO	25
2.5. ANÁLISE DO CICLO DE VIDA	25
2.6. ANÁLISE DA SEGURANÇA INTRÍNSECA	27
2.6.1. CÁLCULO DA SEGURANÇA INTRINSECA	35
3. ANÁLISE PRELIMINAR DE ROTAS DE PRODUÇÃO DE METANOL	42
3.1. RANKING ECONÔMICO	42
3.2. RANKING AMBIENTAL	44
3.3. RANKING DE RISCOS	45
4. FLUXOGRAMAS PROPOSTOS E SIMULAÇÃO	48
4.1. PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DE CO₂ E HIDROGÊNIO	48
4.2. SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL	50
5. OTIMIZAÇÃO DO FLUXOGRAMA	61
5.1. METODOLOGIA EMPREGADA	61

5.2. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO	61
6. SEGURANÇA INTRÍNSECA	65
7. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO	67
7.1. CUSTO CAPITAL (CAPEX)	68
7.1.1. TROCADORES DE CALOR	68
7.1.2. BOMBAS	69
7.1.3. COLUNAS.....	70
7.1.4. VASO E REATOR.....	75
7.1.5. CAPEX CONSOLIDADO.....	76
7.2. CUSTO OPERACIONAL (OPEX)	77
7.3. FLUXO DE CAIXA	79
8. CONCLUSÃO	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
ANEXO A: Balanço de Impactos Ambientais – algoritmo WAR	89
ANEXO B: Tabela com as condições das correntes da simulação da planta de Metanol	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Preços no Mercado de créditos de carbono	4
Figura 2: Derivados do metanol.....	11
Figura 3: Distribuição da capacidade de produção por tipo de processo.....	13
Figura 4: Rotas para produção de metanol	15
Figura 5: Produção de Metanol no ano de 2007	18
Figura 6: Destino das Vendas de Metanol no ano de 2006.	19
Figura 7: Dados de Importação, Exportação e Produção de Metanol.....	20
Figura 8: Evolução dos Preços da Importação do Metanol.	21
Figura 9: Resultado da Extrapolação de Tendências	22
Figura 10: Fluxo de massa e energia pela fronteira do sistema	23
Figura 11: Diagrama de <i>Hommel</i>	25
Figura 12: <i>Ranking</i> Econômico.....	44
Figura 13: <i>Ranking</i> ambiental para as rotas de produção do Metanol – Algoritmo WAR.....	44
Figura 14: <i>Ranking</i> de riscos em relação à saúde	46
Figura 15: <i>Ranking</i> de riscos em relação à Inflamabilidade.....	46
Figura 16: <i>Ranking</i> de riscos em relação à reatividade	47
Figura 17: Conversão e seletividade dos componentes da reação em relação à temperatura.	49
Figura 18: Reator de Conversão empregado na simulação.	50
Figura 19: Efeito da Temperatura com a Conversão de Metanol.....	51
Figura 20: Fluxograma da simulação.	52
Figura 21: Setor 1.....	53
Figura 22: Setor 2.....	53
Figura 23: Setor3.....	54
Figura 24: Vazão molar em Metanol 98% e Vazão Molar em Etanol_Reator, por iteração.	63
Figura 25: Vazão molar em Metanol 98% e Vazão Molar em H ₂ _CO ₂ _Reator, por iteração.	63
Figura 26: Gráfico do Parâmetro(Y) para Colunas de Recheio	73
Figura 27: Fluxo de Caixa	80

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Potencial de aquecimento global dos GEE.....	3
Tabela 2: Propriedades físicas do metanol.....	8
Tabela 3: Classificação da indústria química por Kline (1976).....	9
Tabela 4: Processos heterogêneos e suas condições de operação.....	14
Tabela 5: Vinte Maiores Empresas Produtoras de Metanol no Mundo.....	17
Tabela 6: Dados referentes ao mercado mundial.....	20
Tabela 7: Características de Segurança Intrínseca no projeto de um processo.....	31
Tabela 8: Índices e Subíndices de Segurança Intrínseca.....	35
Tabela 9: Determinação dos subíndices de calores de reação (IRM, Max, IRS, Max).....	36
Tabela 10: Determinação do subíndice de interação química (IINT, Max).....	37
Tabela 11: Determinação do subíndice de inflamabilidade (IFL).....	37
Tabela 12: Determinação do subíndice de explosividade (IEX).....	38
Tabela 13: Determinação do subíndice de toxicidade. (ITOX).....	38
Tabela 14 – Determinação do subíndice corrosividade (ICOR,Max).....	39
Tabela 15: Determinação do subíndice de inventário (II).....	39
Tabela 16: Determinação do subíndice de temperatura de processo (IT, max).....	40
Tabela 17: Determinação do subíndice de pressão de processo (IP, max).....	40
Tabela 18: Determinação do subíndice de equipamentos para ISBL (IEQ, Max).....	41
Tabela 19: Determinação do subíndice de equipamentos para OSBL (IEQ, Max).....	41
Tabela 20: Determinação do subíndice de estrutura de processo (IST, max).....	42
Tabela 21: Coeficientes estequiométricos das reações selecionadas.....	42
Tabela 22: Preço dos reagentes e produtos.....	43
Tabela 23: Diagrama de <i>Hommel</i> para as rotas a serem analisadas.....	45
Tabela 24: Unidades de Operação empregadas na simulação do processo.....	54
Tabela 25: Caracterização das correntes de do processo.....	57
Tabela 26: Caracterização das Correntes de Energia.....	59
Tabela 27: Caracterização das Utilidades dos trocadores de Calor.....	60
Tabela 28: Limites de Busca e Condição Inicial para Otimização.....	61
Tabela 29: Resultados da Otimização.....	62
Tabela 30: Resumo dos Resultados da Otimização.....	64
Tabela 31: Valores para o cálculo de segurança intrínseca.....	65
Tabela 32: Tabela do peso dos componentes de custo do CAPEX.....	67
Tabela 33: Tabela de valores do Coeficiente Global de Troca Térmica.....	68
Tabela 34: Dados dos Trocadores de Calor.....	69
Tabela 35: Dados da Bomba.....	69
Tabela 36: Dados dos refeedores.....	70
Tabela 37: Tabela de Ks.....	71
Tabela 38: Tabela do HETP.....	72
Tabela 39: Tabela do Fator de Empacotamento.....	74
Tabela 40: Dados das Colunas.....	75
Tabela 41: Dados do Vaso.....	76

Tabela 42: Dados do Reator	76
Tabela 43: CB e CM.	77
Tabela 44: Fatores de Custo.....	77
Tabela 45: Custos com matérias-primas.....	78
Tabela 46: Custos com utilidades	79

1. INTRODUÇÃO

1.1. OBJETIVOS E ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho tem como objetivo avaliar um processo alternativo de seqüestro químico de CO₂ para a produção de metanol. Este será simulado e submetido a avaliações de desempenho econômico e critérios de sustentabilidade.

O Capítulo 1 apresenta uma introdução abordando os assuntos relacionados às emissões de CO₂ e suas conseqüências, a descrição de rotas de produção de metanol via CO₂ e algumas aplicações deste no mercado. O Capítulo 2 consiste numa revisão bibliográfica das metodologias de análises, abordando análises ambiental, toxicológicas, de ciclo de vida e de segurança intrínseca, além da metodologia de desenvolvimento do algoritmo WAR. O Capítulo 3 apresenta a avaliação preliminar das rotas assim como os resultados obtidos por esta. O Capítulo 4 trata o fluxograma proposto para produção de metanol com recurso de simulação no software UNISIM DESIGN. O fluxograma simulado é otimizado no Capítulo 5.

No Capítulo 6, a segurança intrínseca do processo de produção de metanol proposto é analisada. Por último, o Capítulo 7 apresenta o dimensionamento dos equipamentos de acordo com os resultados do Capítulo 5, assim como os resultados dos custos de capital e operacional da planta e evolução do fluxo de caixa em 12 anos de vida do projeto.

Finalmente, no Capítulos 8 são apresentadas as conclusões e recomendações de desenvolvimentos futuros.

1.2. CONTEXTUALIZAÇÃO

1.2.1. AQUECIMENTO GLOBAL E O PROTOCOLO DE KYOTO

O aquecimento global é um fenômeno climático de grande proporção, e refere-se basicamente a um aumento da temperatura média da superfície terrestre, que se tem verificado nas décadas mais recentes e à possibilidade de sua continuação durante o corrente século.

Um dos principais fatores que o ocasiona é o agravamento do Efeito Estufa, a retenção da radiação solar refletida pela superfície terrestre devido à grande concentração de diversos gases, ditos Gases de Efeito Estufa (GEE). O excesso dos GEE provém principalmente da atividade humana, pela queima de florestas, pastagens, queima de

combustíveis fósseis, tais como carvão petróleo e derivados e pelo acelerado crescimento industrial dos últimos tempos, bem como a carga excessiva de poluição. Esses poluentes intensificam o efeito estufa, ocasionando sérios problemas ambientais. Dentre os mais graves, pode-se destacar o derretimento das camadas de gelo polares, que causa o aumento do nível dos oceanos, podendo levar a graves inundações, dizimando ilhas inteiras. Várias são as propostas para conter esse problema, sendo a principal iniciativa internacional o Protocolo de Kyoto (Cardoso,2006).

Firmado em 1997 em Kyoto, Japão, o protocolo estabelece metas de redução da emissão dos gases estufa pelos países industrializados, entretanto, esse tratado propõe níveis diferentes de redução para cada país. Essas metas são definidas de acordo com os níveis de emissão de dióxido de carbono (principal gás estufa) e mais cinco outros GEE, que são, o metano, óxido nitroso, hidrofluorcarbonetos, perfluorcarbonetos e hexafluoreto de enxofre (EIA, 1998).

Para países desenvolvidos como Estados Unidos e Japão, onde os níveis de emissão são altos, a diminuição prevista é de 7% e 6% respectivamente em relação às emissões de 1990. Visando não prejudicar a economia desses países, o protocolo diz que parte dessa redução pode ser feita através do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). O MDL permite que cada país compromissado com a diminuição das emissões, possa cumprir o projeto fora de seu território, via compra de créditos de carbono como veremos mais adiante (EIA, 1998).

Para países em desenvolvimento como o Brasil, que emite cerca de 0,48 toneladas anuais de gases estufa (78 milhões de toneladas a menos do que a vigésima parte do total dos EUA, o maior emissor), ainda não foram estabelecidos níveis de redução. Sendo assim, por estar fora do corte, o Brasil só tem a ganhar com esse acordo, já que qualquer projeto feito com intuito de minimizar o efeito estufa pode se transformar em Créditos de Carbono.

Entende-se por Créditos de Carbono a emissão de certificados quando ocorre a redução de emissão de gases do efeito estufa. Cada tonelada de dióxido de carbono equivale a um crédito, que são negociados no mercado internacional. O restante dos gases estufa é classificado de acordo com seu potencial de aquecimento global, como por exemplo, o gás metano, que possui um potencial 21 vezes maior que o do dióxido de

carbono. Desse modo, uma tonelada de metano corresponde a 21 créditos de carbono. A

Tabela 1 mostra o potencial de aquecimento global de alguns GEE (EIA, 2009).

Tabela 1: Potencial de aquecimento global dos GEE.

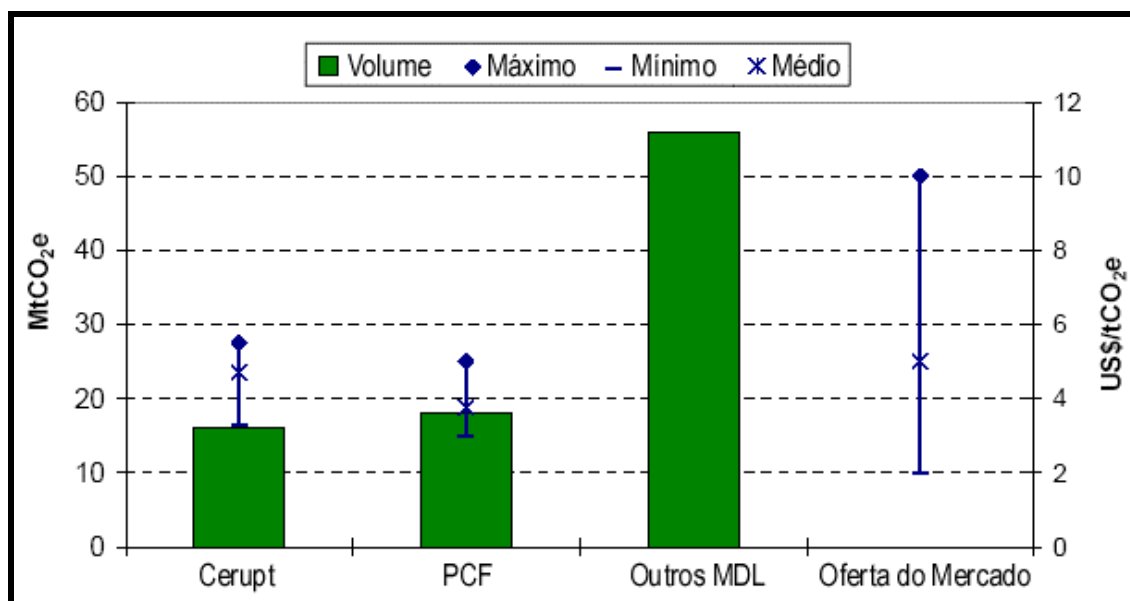
GEE	DESCRIÇÃO	POTENCIAL ¹
CO ₂	Dióxido de Carbono	1
CH ₄	Metano	21
N ₂ O	Óxido Nitroso	310
HFCs	Hidrofluorcarbonetos	140 ~ 11700
PFCs	Perfluorcarbonetos	6500 ~ 9200
SF ₆	Hexafluoreto de Enxofre	23900

FONTE: EIA, 2009

Logo, países ou indústrias que não conseguem alcançar as metas de reduções estabelecidas pelo Protocolo de Kyoto, podem por intermédio dos mecanismos de flexibilização, como o MDL anteriormente citado, tornar-se compradores desses créditos, incorporando-os assim a sua cota de redução.

O mercado internacional de créditos de carbono atualmente é bastante variável. Os preços praticados dependem substancialmente de fatores como tamanho e tecnologia de projeto, comprador, risco e agentes envolvidos. A **Figura 1** mostra os preços médios de projetos selecionados pelo CERUPT (Certified Emission Reduction Procurement Tender) e PCF (Project Portfolio Development.), apresentando US\$ 5/t. CO₂-eq e US\$ 4/t. CO₂-eq, respectivamente (Point Carbon, 2003).

¹ Fonte: ¹ Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática, *Climate Change 1995: The Science of Climate Change* (Cambridge, UK: Cambridge University Press, 1996). Este documento é parte do Segundo Relatório de Avaliação (do inglês Second Assessment Report - SAR) produzido pelo Painel Intergovernamental sobre Mudança Climática.



FONTE: adaptada de Point Carbon (2003).

Figura 1: Preços no Mercado de créditos de carbono

Nota-se pela figura acima que os preços ofertados neste mercado variam de US\$ 2/t. CO₂-eq até US\$ 10/t. CO₂-eq.

Vale ressaltar ainda que, no futuro, esses preços podem aumentar se os danos marginais das emissões de GEE crescerem, já que, para evitar um custo social maior, os países aumentariam sua disposição para pagar preços mais elevados. Outro fator que pode implicar aumento de preços dos Créditos de Carbono é o surgimento de legislações restritivas com relação às emissões de CO₂. A Noruega, por exemplo, criou uma taxa vinculada à emissão de CO₂.

Várias ONGs desenvolveram projetos que englobam todo o processo de desenvolvimento dos trabalhos de Redução ou Neutralização de Emissões e geração de créditos de carbono, desenvolvimento de projetos de compensação ambiental das emissões, até a venda dos créditos no mercado internacional e muitas são as grandes empresas que aderiram a essas iniciativas.

O processo de bio-absorção de carbono está diretamente ligado às espécies vegetais. Em cada bioma, é necessário realizar estudos específicos para se determinar quais são as espécies que o compõem e, em seguida, realizar estudos de volume de seqüestro de carbono para este bioma específico.

Grande parte dos projetos que têm a compensação ambiental por plantio é realizada no bioma da mata atlântica. Para este bioma específico são necessárias, em média, cinco (5) árvores para cada tonelada de CO₂ emitido.²

1.2.2. EMISSÕES DE CO₂

Segundo um estudo realizado por um consórcio internacional de cientistas, publicado no site do *Portal EcoDebate – Cidadania e Meio Ambiente*, em 27 de novembro de 2009, e de acordo com cientistas que participaram do relatório do *Global Carbon Project*, publicado na atual edição da *Nature Geoscience*, a taxa de aumento das emissões de dióxido de carbono através de combustíveis fósseis foi de 3,4% por ano no período de 2000 a 2008, em contraste com a taxa anual de 1% que vinha sendo observada na década anterior.

Os maiores responsáveis pela emissão de CO₂ na atmosfera são os países industrializados. Dentre eles temos os Estados Unidos, a China, União Européia, Rússia, etc. Nos Estados Unidos, as emissões de CO₂ em 2008, comparando-se ao ano de 2007, caíram 177,8 milhões de toneladas. Um importante fator que contribuiu para esse decréscimo das emissões, além dos altos preços de energia, foi a recessão da economia (EIA, 2009). A China, que superou as emissões de CO₂ dos Estados Unidos em 2006 tornando-se o país líder em emissões, anunciou em novembro de 2009 que reduziria até 2020 a intensidade das emissões por unidade do Produto Interno Bruto (PIB) em 40 a 45% relativamente aos níveis de 2005 (Expresso, 2009). No Brasil, a principal causa das emissões são as queimadas na floresta amazônica, que representam 75% do total no país. Segundo um estudo realizado pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA), houve redução de cerca de 1,783 milhão de toneladas de carbono desde o fim de 2008. Isso se deu pela queda de produção industrial dos principais setores exportadores do país, devido à crise financeira global (O Globo, 18/03/2009).

Tendo em vista que o CO₂ constitui-se no principal GEE, o principal enfoque do presente trabalho é o seqüestro de CO₂, através de sua utilização como matéria-prima visando obter um produto de valor comercial – o metanol.

² <http://www.sosmatatlantica.org.br/index.php>

1.3. ENGENHARIA VERDE

A situação do globo nos desafia a preservar os recursos naturais e, ao mesmo tempo, possibilitar um desenvolvimento social justo, permitindo que as sociedades humanas atinjam uma melhor qualidade de vida em todos os aspectos. A necessidade de consolidar novos modelos de desenvolvimento sustentável no país exige a construção de alternativas de utilização dos recursos, orientada por uma racionalidade ambiental e uma ética da solidariedade.

Por volta de 1970, foram realizados enormes progressos na qualidade ambiental. Isso foi possível através de um controle baseado em leis e regulamentos impostos às indústrias, visando à minimização do volume de liberação de produtos tóxicos para o meio ambiente. Muitas das medidas tomadas a fim de reduzir a poluição foram do tipo *end-of-pipe*, em que os poluentes produzidos são removidos antes de serem descarregados no meio ambiente. No entanto, essa abordagem aumenta os custos de produção e operação e gera um problema de gerenciamento de resíduos nessas indústrias. (MANAHAN, 2005).

Ficou evidente então que o sistema industrial como um todo necessitava de uma tecnologia não poluidora e sustentável. Nos anos 90, essa necessidade começou a ser atendida através da Engenharia Verde, que pode ser definida como sendo uma busca por modos de produção que tenham por característica minimizar a quantidade de poluentes, energia e risco a saúde humana e ao meio ambiente, utilizando processos e produtos economicamente viáveis. De um modo geral, engenharia verde é caracterizada pelo desenvolvimento sustentável (MANAHAN, 2005).

Tendo em vista esse contexto de prevenção da poluição, (*Pollution Prevention, P2*), Shonnard (2002) organiza uma série de ações visando o gerenciamento de resíduos, das quais algumas delas serão abordadas no presente trabalho (Monteiro *et al.*, 2008):

1. Redução na fonte – o processo é modificado de modo a produzir menos resíduo ou um resíduo que ofereça menos perigo;
2. Reciclo no processo (*in-process*) – a matéria-prima alimentada e não reagida é separada e reciclada de volta ao reator;

3. Reciclo na planta (*on-site*) – o resíduo é convertido em um produto de valor comercial por um sub-processo associado (condicionamento da corrente de reciclo que é alimentada a um ou mais reatores, e unidades de separação do(s) produto(s) obtido(s));
4. Reciclo fora da planta (*off-site*) – o resíduo é separado e transportado para outra planta, onde é convertido em um produto de valor comercial;
5. Tratamento de resíduos – o resíduo é separado e então tratado, para que se torne menos perigoso;
6. Descarte seguro – o resíduo é separado e descartado em locais adequados, como aterros sanitários (no caso de resíduos sólidos);
7. Liberação no ambiente.

1.4. ALGUMAS APLICAÇÕES DO METANOL

O metanol, (CH₃OH), é um líquido incolor, com peso molecular igual a 32,04, possuindo um odor suave na temperatura ambiente. Desde sua descoberta, no final do século XVII, o metanol evoluiu para ser uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química. Já foi também chamado de álcool de madeira, devido à sua obtenção comercial a partir da destilação destrutiva de madeira.

As principais propriedades físicas do metanol podem ser encontradas na **Tabela 2**.

Tabela 2: Propriedades físicas do metanol

PROPRIEDADE		VALOR
Ponto de Fusão, °C		-97,68
Ponto de Ebulição, °C		64,7
Temperatura Crítica, °C		239,4
Pressão Crítica, kPa		8096
Calor de Fusão, J/g		103
Calor de Vaporização no Ponto de Fusão, J/g		1129
Calor de Combustão a 25°C, J/g		22662
Limite de inflamabilidade no ar	inferior, vol. %	6
	superior, vol. %	36
Temperatura de Auto-ignição, °C		470
Ponto de Fulgor (Vaso Fechado), °C		12
Calor Específico do Líquido a 25°C, J/g.K		2,533
Solubilidade em água		Miscível
Densidade a 25°C, g/cm ³		0,787
Viscosidade do Líquido a 25°C, cP		0,541
Constante Dielétrica a 25°C		32,7

FONTE: Adaptado de CONSIDINE,1974.

O metanol pode ser considerado uma *commodity*. *Commodity* é uma das categorias criadas por Kline (1976) para classificação dos produtos químicos. Kline considera a forma de comercialização dos produtos e, em particular, a forma como os produtos são especificados pelos compradores. As categorias mencionadas anteriormente, assim como suas principais características, podem ser encontradas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Classificação da indústria química por Kline (1976)

CATEGORIA	CARACTERÍSTICAS
<i>Commodities</i>	Especificações padronizadas com base na composição química
	Homogêneos
	Produzidos em Larga Escala
	Possuem Preço Baixo
<i>Pseudocommodities</i>	Especificações com base no desempenho
	Diferenciados
	Produzidos em Larga Escala
	Possuem Preços Baixos
Química Fina	Especificações padronizadas com base na composição química
	Homogêneos
	Produzidos em Pequena Escala
	Possuem Preço Alto
Especialidades	Especificações com base no desempenho
	Diferenciados
	Produzidos em Pequena Escala
	Possuem Preço Alto

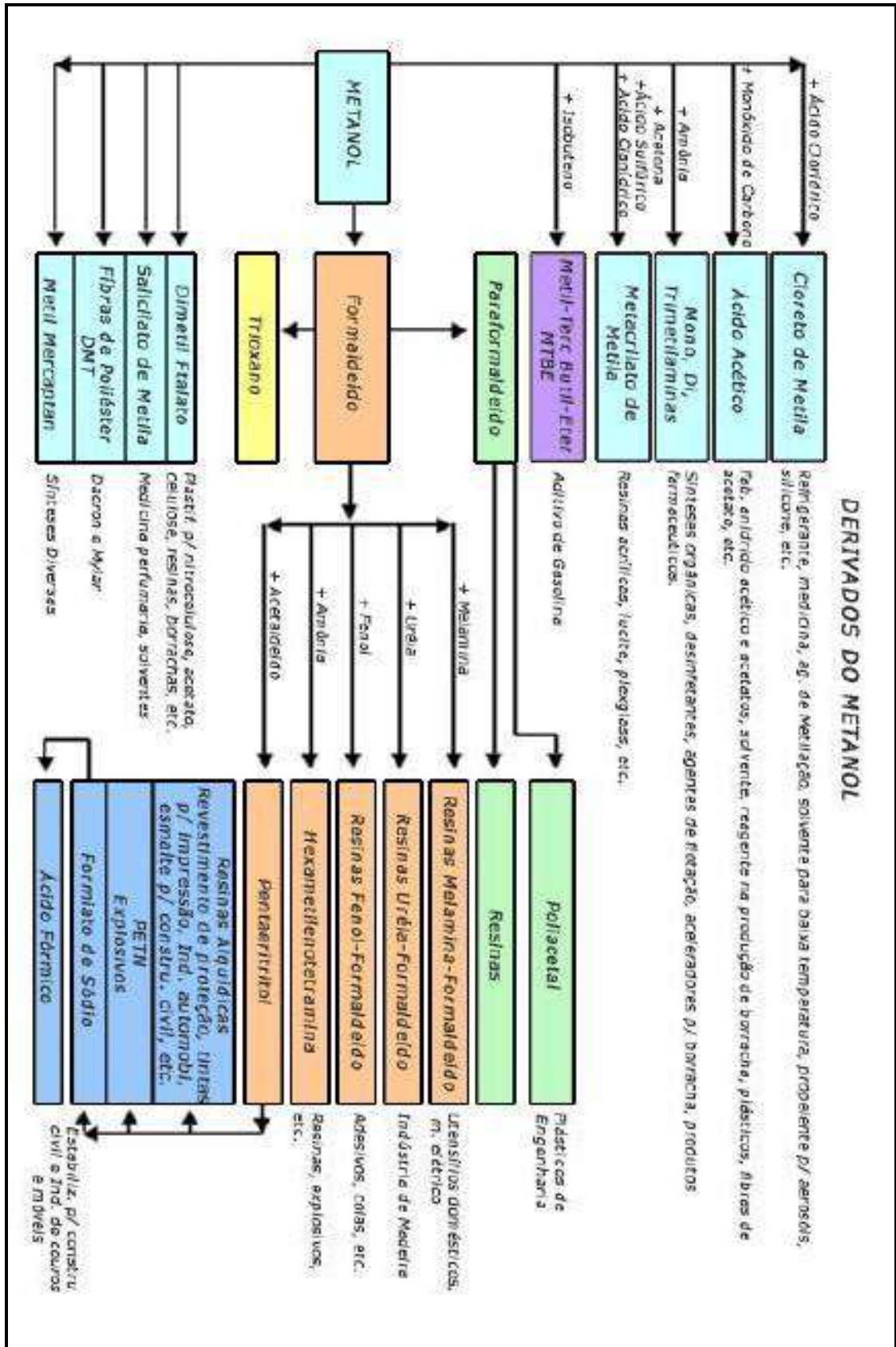
FONTE: Wikipédia, A enciclopédia livre. Acessado em 23 de maio de 2010.

O metanol é uma matéria-prima com diversas utilizações na indústria química. Devido a isso e ao seu baixo custo de produção, tem uma estabilidade econômica e uma taxa de consumo crescente nos últimos anos. O maior uso de metanol no mercado atualmente é na síntese de formaldeído. Também tem aplicação na síntese de outros compostos orgânicos como o dimetiltereftalato (DMT) e metilterciobutileter (MTBE). Dentre os demais usos do metanol podem-se destacar quatro áreas: anticongelante, solventes, inibidores e substratos. Como solvente, citam-se o uso de metanol como líquido de lavagem

para pára-brisa de automóveis³, co-solvente em várias formulações para tintas e vernizes, além do uso em processos químicos de extração, lavagem, cristalização e precipitação. Devido a sua alta capacidade de depressão do ponto de congelamento, o metanol também tem aplicação no mercado de anticongelante, porém tem perdido espaço devido a melhor performance do etilenoglicol neste mercado (CONSIDINE, 1974). Citam-se ainda o uso de metanol como inibidor da polimerização do formaldeído e como substrato devido a ser uma fonte barata de carbono, podendo ser utilizado como suprimento de energia para crescimento de microorganismos (CHENG e KUNG, 1994). Mais recentemente, o metanol tem sido utilizado como um combustível sintético limpo, e até o momento, sérias considerações o colocam como uma fonte importante deste recurso (SUNGGYU, 1990).

A **Figura 2**, representa a árvore de derivados do metanol.

³ Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, Volume 15; John Wiley & Sons: New York 1981, 398.



FONTE: Proshint, 2005

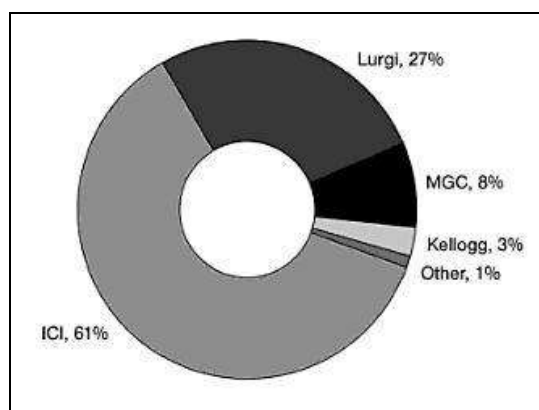
Figura 2: Derivados do metanol

1.5. ROTAS DE PRODUÇÃO DO METANOL

A produção de metanol a partir de gás de síntese em escala industrial, operando a altas pressões (250-350 atm) e temperaturas (300-400°C) foi introduzida pela BASF durante a década de 20. Desde então e até o final da segunda guerra mundial, a maior parte do metanol foi produzido a partir de derivados de gás de síntese, derivado de carvão e efluentes gasosos de instalações industriais, tais como fornos de coque e aço. O uso de matérias-primas que contém níveis elevados de impurezas tornou-se possível devido à concepção de um sistema de catalisador constituído de óxido de zinco e óxido de cromo, que é altamente estável a enxofre e compostos de cloro. Após a segunda guerra mundial, a principal matéria prima para síntese de metanol migrou rapidamente para o gás natural, que se tornou amplamente disponível e a custos menores (SUNGGYU, 1990).

O gás natural ainda é a matéria-prima mais utilizada para produção de metanol, pois oferece, além de um alto teor de hidrogênio, menor consumo de energia, e reduzidos investimentos de capital (CAPEX) e custos operacionais (OPEX). Além disso, o gás natural contém poucas impurezas capazes de envenenar os catalisadores (como enxofre, principalmente na forma de H₂S, COS ou mercaptanos, compostos halogenados ou metais). Quando presentes, essas impurezas podem ser removidas com relativa facilidade. Os menores níveis de impurezas possibilitaram o uso de outros catalisadores, operando em condições mais amenas de temperatura e pressão. Isso levou, durante a década de 60, ao desenvolvimento pela ICI (atualmente Syntex) de um processo usando um catalisador baseado em cobre e zinco, possibilitando a conversão do gás de síntese a metanol operando a temperaturas em torno de 200-300°C e pressões entre 50-100 atm. Essa rota a menores pressões é a base para os maiores processos de produção de metanol. A formação de subprodutos relacionada à antiga tecnologia de alta pressão foi drasticamente reduzida. A produção de metanol baseada no processo de alta pressão não é mais economicamente interessante e as plantas baseadas nesta tecnologia foram fechadas na década de 80. Mundialmente, a capacidade de produção de metanol é dominada por processos de poucas companhias, com a contribuição de aproximadamente 60% da capacidade instalada baseada no processo da Syntex (antiga ICI) e 27% do processo da empresa Lurgi (Olah *et al.*, 2006).

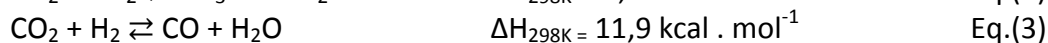
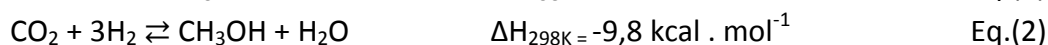
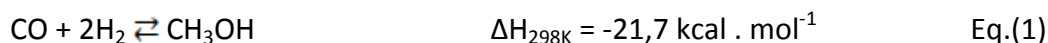
Todos os processos utilizados hoje em dia utilizam catalisadores de cobre com alta atividade e seletividade e quase exclusivamente utilizadas em processos na fase gás.



FONTE: Olah et al., 2006

Figura 3: Distribuição da capacidade de produção por tipo de processo.

Nos dias de hoje, o metanol é quase exclusivamente produzido a partir de gás de síntese (uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono), via catalise heterogênea, de acordo com as seguintes equações:



As reações representadas pela Eq.(1) e Eq.(2) são exotérmicas, com calor de reação igual a $-21,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-9,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Ambas resultam em um decréscimo de volume no decorrer da reação. De acordo com os princípios de Le Chatelier, a conversão a metanol é favorecida pelo aumento da pressão e a diminuição da temperatura. A Eq.(3) descreve a reação endotérmica reversa RWGS (*reverse water gas shift*) que também ocorre durante a síntese do metanol, produzindo monóxido de carbono que pode ainda reagir com hidrogênio para produzir metanol. Na verdade, a Eq.(2) é simplesmente a soma das reações na Eq.(1) e Eq.(3). Cada uma dessas reações é reversível e, portanto, limitadas por equilíbrios termodinâmicos, dependendo das condições de reação, principalmente temperatura, pressão e composição do gás de síntese (Olah et al., 2006).

As atuais sínteses comerciais de produção de metanol são exclusivamente baseadas em sistemas heterogêneos. Alguns processos heterogêneos e suas condições de operação estão listados na **Tabela 4**.

Tabela 4: Processos heterogêneos e suas condições de operação.⁴

PROCESSO	CATALISADOR	TEMPERATURA (°C)	PRESSÃO (atm)
Nissui-Topsoe	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	230-260	100-150
BASF	CuO-ZNO-Al ₂ O ₃	200-350	50-250
ICI	CuO-ZNO-Al ₂ O ₃	230-250	50-100
Lurgi	CuO-ZnO	230-250	40-50
Chem. Systems	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	250-275	50-120

FONTE: adaptada Sunggyu, 1990, pag 4.

Historicamente, a síntese de metanol foi tecnologicamente evoluindo de processos de alta pressão e alta temperatura para processos de baixa temperatura e baixa pressão. Os esforços de investigação e desenvolvimento nunca pararam, e cada vez mais pesquisas estudam processos com condições de temperatura e pressão mais amenas e com alta conversão do gás de síntese utilizado. De encontro a esses objetivos, diversos sistemas homogêneos foram analisados em laboratório e acredita-se que existem diversos tipos de metais que catalisam a conversão CO/H₂. Dentre esses metais tem-se: Cu/Co, Co, Rh, Fr, Pd, Pt, Ru, Ni e Zn (SUNGYUU, 1990).

Atualmente, não existem plantas comerciais de síntese de metanol baseadas em catalises homogêneas. As vantagens da catalise homogênea incluem uma alta conversão do gás de síntese, alta produtividade de metanol, menores temperaturas e pressões de operação, etc (SUNGYUU, 1990).

Como supracitado, a principal rota de metanol é a partir de gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio), porém o metanol pode ser sintetizado diretamente da reação do metano (CH₄) com oxigênio, além da reação de dióxido de carbono (CO₂) e oxigênio produzindo metanol e água. Além dessas rotas mais tradicionais, Lange (2006) lista outras duas rotas para a produção de metanol, a partir de cloreto de metila (CH₃Cl) e bisulfato de metila (CH₃OSO₃H) com co-geração de ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) respectivamente. As rotas estão esquematizadas na **Figura 4**. Estas serão analisadas

⁴ A composição dos catalisadores está apresentada na forma oxidada. A fim de tornar os catalisadores ativos, a redução adequada deve ser realizada.

preliminarmente de acordo com os aspectos ambiental, econômico e riscos em relação à saúde, inflamabilidade e reatividade.

$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	ROTA 1
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	ROTA 2
$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	ROTA 3
$\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl}$	ROTA 4
$\text{CH}_3\text{OSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	ROTA 5

Figura 4: Rotas para produção de metanol

Nota-se que apenas a ROTA 3 satisfaz o interesse do presente projeto, pois utiliza o seqüestro de CO₂. Devido a isso, mesmo que esta não se sobressaia em todos os aspectos preliminares, ela será a ROTA a ser estudada mais detalhadamente.

2. METODOLOGIA DE ANÁLISE

2.1. AVALIAÇÃO ECONÔMICA PRELIMINAR

Busca-se, no presente capítulo, realizar uma análise econômica preliminar com o objetivo de justificar a aplicação de metanol no contexto de seqüestro de CO₂, no cenário econômico brasileiro.

2.1.1. MERCADO MUNDIAL

A demanda mundial pelo metanol foi de aproximadamente 38 milhões de toneladas em 2007, e deverá continuar com seu crescimento histórico de 4,5% ao ano. (NETO, 2008). A Methanex é a principal fornecedora com aproximadamente 19% do mercado de metanol, seguida de longe pela MHTL (*Methanol Holdings Trinidad Limited*) e Sabic (*Saudi Basic Industries Corporation*), que tem 8,5% e 7,5% respectivamente (Methanex, 2007). Existem mais de 180 plantas de metanol instaladas atualmente no mundo, com capacidade produtiva total de 54.734 MTA (mil toneladas ano). As 20 maiores, localizadas principalmente em Trinidad e Tobago, Irã, Chile e Arábia Saudita, são listadas na **Tabela 5**. Além disso, a **Tabela 5** mostra que das 20 maiores unidades, 13 entraram em operação nos últimos 10 anos, indicando a tendência do crescimento das escalas de produção do metanol.

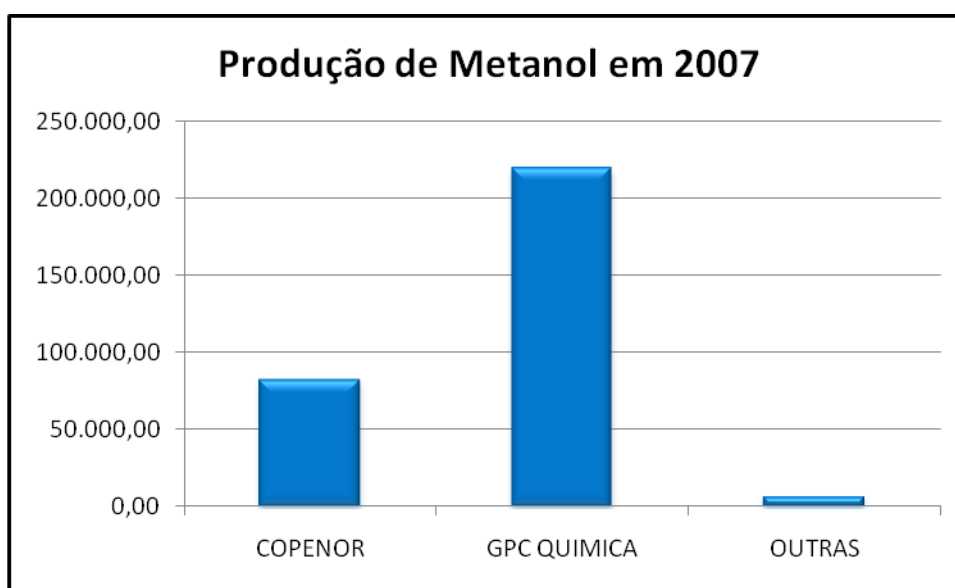
Tabela 5: Vinte Maiores Empresas Produtoras de Metanol no Mundo.

EMPRESA	LOCALIZAÇÃO	CAPACIDADE (MTA)	INÍCIO DE OPERAÇÃO
Methanol Holdings Trinidad Ltd (MHTL)	Point Lisas, Trinidad e Tobago	1800	2005
Atlas Methanol Co Unlimited	Point Lisas, Trinidad e Tobago	1700	2004
Zagros Petrochemical Co - (ZPC)	Assaluyeh, Irã	1650	2007
Fanavaran Petrochemical Co	Bandar Imam, Irã	1300	2004
Atlantic Methanol Production Co (Ampco)	Bioco, Guiné Equatorial	1100	2001
Methanex Chile Ltd (unidade III)	Cape Horn, Chile	1065	1999
International Methanol Co - (IMC)	Jubail, Arábia Saudita	1050	2004
Oman Methanol Co LLC	Sohar, Oman	1050	2007
Methanex Chile Ltd (unidade II)	Cape Horn, Chile	1010	1996
Siberian Methanol Chemical Co	Gubakha, Rússia	1000	1984
National Methanol Co - (Ibn Sina)	Jubail, Arábia Saudita	950	1984
Methanex Chile Ltd	Cape Horn, Chile	925	2001
Statoil Tjeldbergodden	Tjeldbergodden, Noruega	900	1997
Methanex Trinidad Unlimited	Point Lisas, Trinidad e Tobago	860	2000
Saudi Methanol Co - (Ar-Razi)	Jubail, Araábia Saudita	850	1997
Saudi Methanol Co - (Ar-Razi)	Jubail, Arábia Saudita	850	1999
Metanol de Oriente SA - (Metor)	Jose, Venezuela	840	1994
Methanex Chile Ltd	Cape Horn, Chile	840	2005
Qatar Fuel Additives Co Ltd - (Qafac)	Mesaieed, Catar	835	1999
Siberian Methanol Chemical Co	Tomsk, Rússia	825	1983

FONTE: Neto, 2008

2.1.2. MERCADO NACIONAL

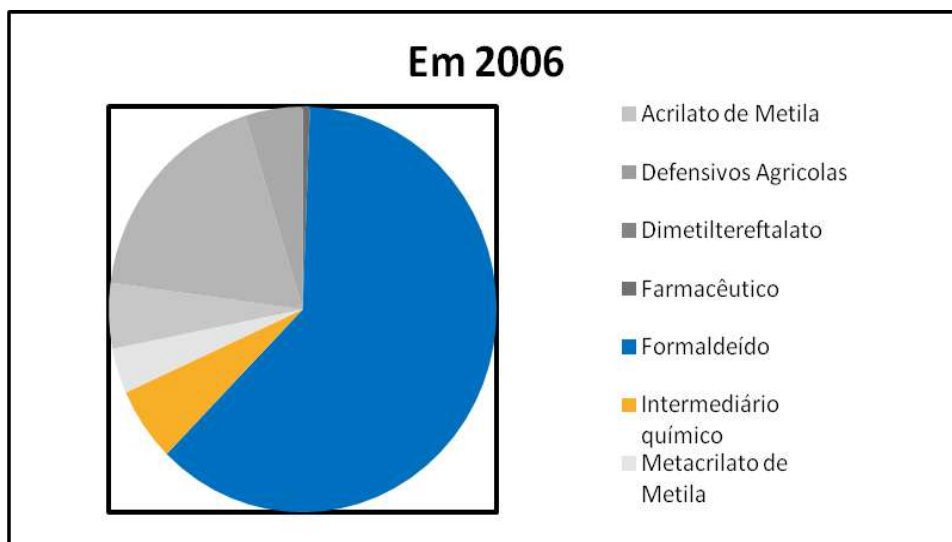
O mercado nacional de metanol apresenta-se concentrado, sendo apenas duas empresas as responsáveis por parte considerável de sua produção. São elas a Fosfertil, antiga Metanol, e a GPC Química, antiga PROSINT, conforme pode ser observado na **Figura 5**, a qual demonstra a divisão da capacidade produtiva das diferentes empresas do ramo, no ano de 2007.



FONTE: Anuário da Indústria Química Brasileira - ABIQUIM (2007)

Figura 5: Produção de Metanol no ano de 2007

Observou-se que os produtores nacionais de metanol o produzem com objetivo de consumo interno. Adicionalmente, na **Figura 6**, pode ser visto que o metanol pode ser utilizado em diversos ramos da indústria química, sendo que a maior parcela do mercado é destinada para a produção de formaldeído.



FONTES: Anuário da Indústria Química Brasileira - ABIQUIM (2006)

Figura 6: Destino das Vendas de Metanol no ano de 2006.

Outros dados referentes ao mercado nacional, nos últimos anos, podem ser encontrados na **Tabela 6**, a qual mostra o Consumo Aparente (CA), definido pela Equação (4), a Capacidade Instalada e a sua Porcentagem de Utilização. Nota-se que a capacidade instalada para produção de metanol é inferior a 100%, no entanto, como a maioria das empresas que o produzem tem como destino o consumo interno, este tipo de dado não pode ser considerado vital para a análise de investimento.

$$CA = P + M - X + \Delta E \quad \text{Eq. (4)}$$

onde,

CA: Consumo Aparente

P: Produção

M: Importação

X: Exportação

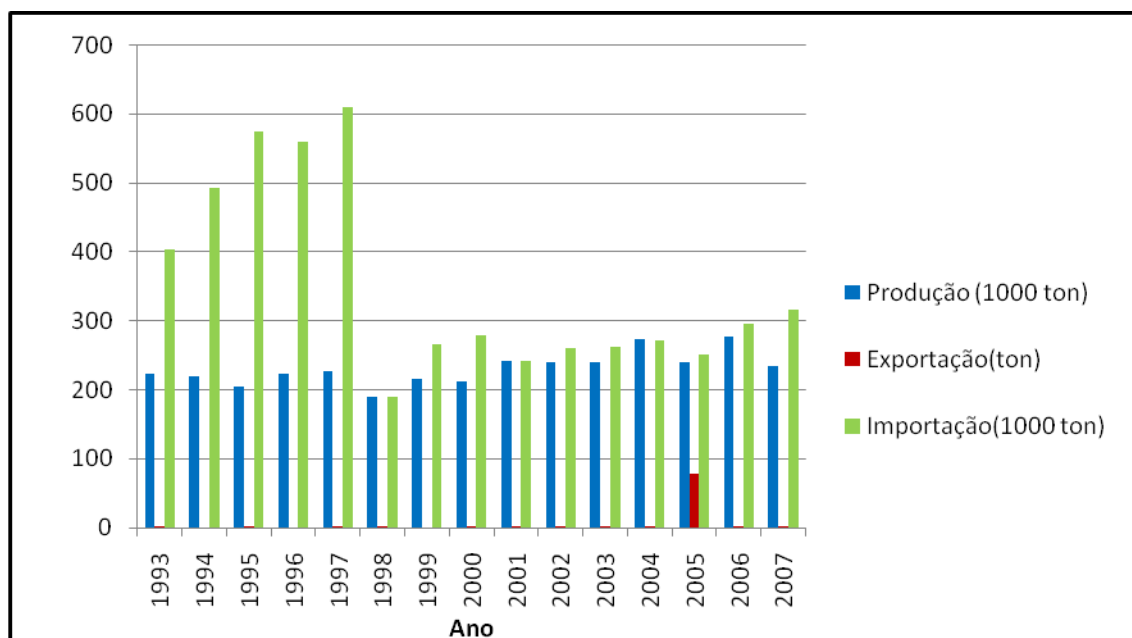
ΔE : Variação de Estoque

Tabela 6: Dados referentes ao mercado mundial

Ano	Produção (1000 ton)	Consumo Aparente (1000 ton)	Capacidade Instalada (1000t/ano)	% de utilização
1993	223,5	627,0710	**	**
1994	220,31	713,3190	**	**
1995	205,13	778,8060	**	**
1996	223,77	783,1320	**	**
1997	226,37	835,6000	248,77	91,00
1998	190,02	380,0370	246,49	
1999	215,49	482,2000	248,07	86,87
2000	211,58	490,2240	258,10	81,98
2001	242,22	484,2451	257,42	94,09
2002	240,09	500,5643	257,18	93,36
2003	240,87	503,3940	257,18	
2004	273,6	545,9024	277,18	98,71
2005	240,36	491,5780	277,18	86,72
2006	276,79	572,8601	273,46	101,22
2007	234,6	551,3768	309,50	75,80

FONTE: Anuário da Indústria Química Brasileira - ABIQUIM (2007)

Um dado relevante pode ser visto na **Figura 7**, onde mostramos que uma parcela considerável do metanol utilizado no país é originada da importação, enquanto a exportação representa uma quantia inexpressiva do mercado.



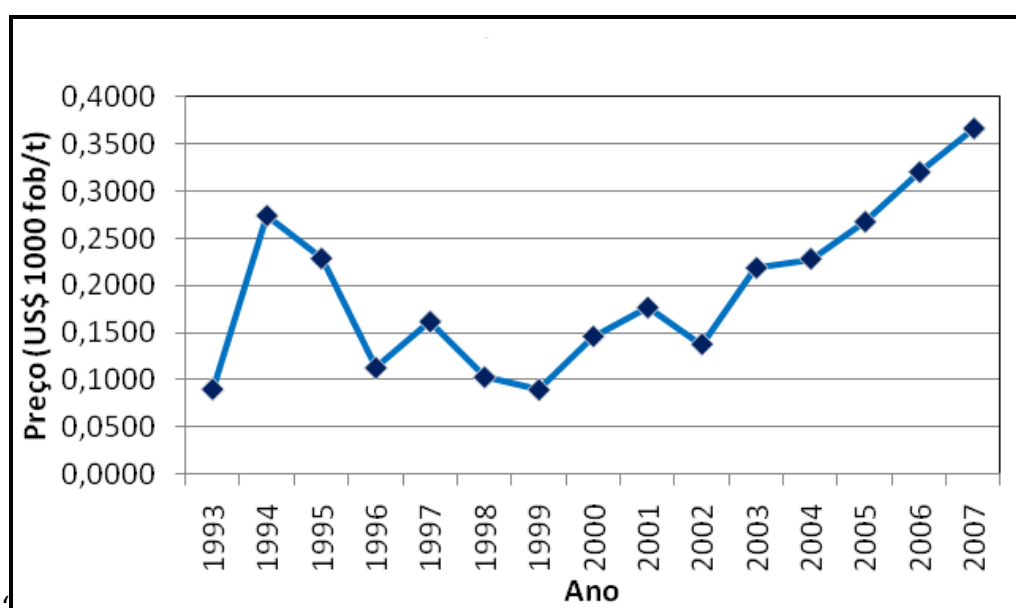
FONTE: Anuário da Indústria Química Brasileira - ABIQUIM

Figura 7: Dados de Importação, Exportação e Produção de Metanol.

Adicionalmente, na **Figura 8**, mostra-se que, além de representar uma parcela considerável da quantidade consumida do produto internamente no país, há um crescimento do preço do produto importado nos últimos anos, fato este que justifica a produção interna em detrimento da importação. A unidade do Preço encontrada no Anuário da Indústria Química Brasileira (ABIQUIM) e reproduzida na **Figura 8** é US\$ 1000 fob/t. O preço FOB (*Free on Board*) representa o valor do bem no porto de origem, ou seja, o preço pelo qual o exportador compromete-se a colocar a mercadoria em condições de ser embarcada. Estão nele incluídos o valor da mercadoria, da embalagem, do frete interno, do seguro interno, etc. Por sua vez o Preço CIF (*Cost, Insurance and Freight*) refere-se àquele em que a mercadoria é posta no porto de destino. Estão nele incluídos o valor FOB mais o valor do frete internacional, do seguro internacional, etc.⁵

O valor FOB pode ser calculado através do Preço FOB, através da multiplicação desse último pela quantidade, conforme mostrado na Equação 5.

$$\text{Valor}_{_}\text{FOB} = \text{Preço}_{_}\text{FOB} * \text{Quantidade} \quad \text{Eq. (5)}$$



FONTE: Anuários da Indústria Química Brasileira - ABIQUIM

Figura 8: Evolução dos Preços da Importação do Metanol.

Foi realizada, durante a avaliação econômica preliminar, a extrapolação de tendências, ou seja, ajustamento estatístico de uma função $Q=f(t)$, onde Q é o nível de consumo do produto ao longo do tempo t , dado em anos. O referido método tem como

⁵ Material didático da professora Flávia Chaves Alves, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

vantagem a simplicidade de resolução e como desvantagens a ausência de variável explicativa de conteúdo econômico e o fato de considerar que o passado determina o futuro.

As funções utilizadas para análise são descritas nas Equações 6 e 7, e o resultado pode ser visto na **Figura 9**.

$$\text{Linear: } Q = a + bt \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\text{Exponencial: } Q + Q_0 e^{bt} \quad \text{Eq. (7)}$$

Adicionalmente, as funções apresentadas nas Equações 8 e 9 também podem ser utilizadas para extrapolação de tendências.

$$\text{Potência: } Q = Q_0(1 + b)^t \quad \text{Eq. (8)}$$

$$\text{Curva S: } Q = e^{(a+b)/t} \quad \text{Eq. (9)}$$

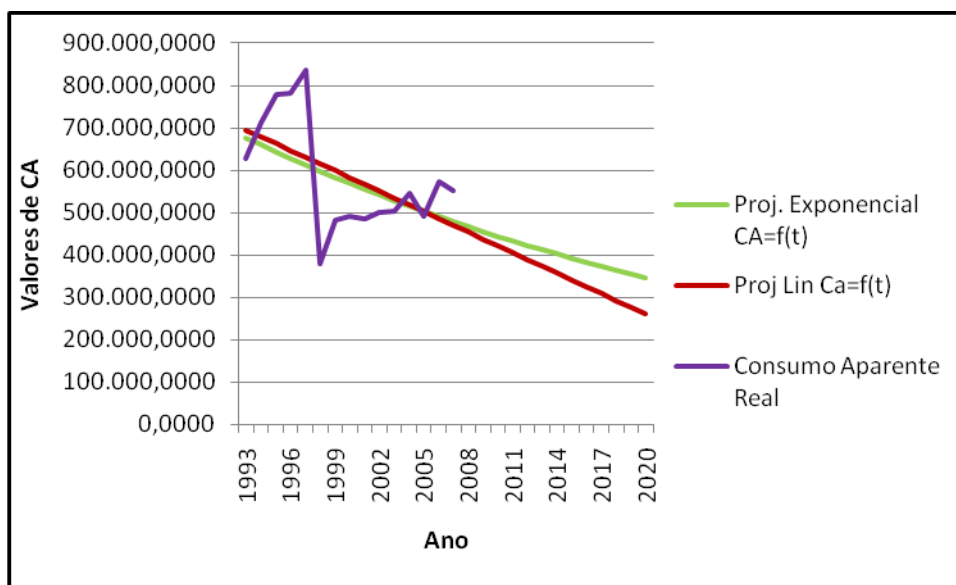


Figura 9: Resultado da Extrapolação de Tendências

A projeção feita através da extrapolação mostra retração no mercado do metanol. Porém, conforme exposto anteriormente, a produção do metanol é destinada para consumo no interior das indústrias de seus produtores, ou seja, para ser matéria-prima de outro processo. Então, pode-se considerar que o crescimento do consumo de metanol depende do aumento da demanda de seus derivados e que o tipo de análise realizado não resulta em conclusões determinísticas para a decisão de investir.

Além disso, com o aumento dos preços da importação, teríamos como boa alternativa a substituição da mesma pela produção interna de metanol.

2.2. POTENCIAL DE IMPACTO AMBIENTAL

2.2.1. DEFINIÇÃO

Na seleção de rotas tecnológicas, torna-se necessária métrica de avaliação do potencial de impacto ambiental de um processo. No presente trabalho, utiliza-se como ferramenta para análise de impacto ambiental o *Waste Reduction Algorithm* (WAR), desenvolvido na década de 90 por Sikdar e Hilaly (YOUNG *et al.*, 1999), investigadores da agência americana *Environmental Protection Agency* (EPA).

O WAR 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 para causar efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente das emissões originárias do sistema formado pelo processo químico em questão e os processos de geração de energia a ele associados. O fluxo de impactos ambientais ocorre devido à passagem de massa ou energia pelas fronteiras do sistema, representado pela **Figura 10**, onde \hat{I}_{in} é a taxa de massa e/ou energia na entrada do sistema, \hat{I}_{out} e \hat{I}_{gen} representam essas taxas na saída e na geração do processo respectivamente.

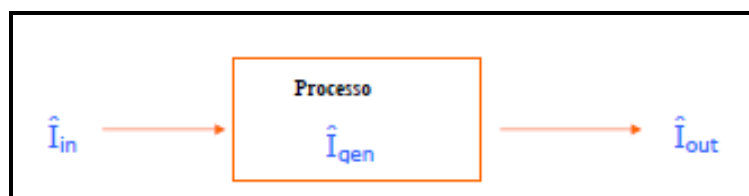


Figura 10: Fluxo de massa e energia pela fronteira do sistema

Apresentando-se como uma estimativa do efeito da emissão, não pode ser medido diretamente. Porém há a possibilidade de relacionar os potenciais de impacto ambientais com quantidades mensuráveis, como os índices de toxicidade de determinada substância e sua vazão mássica. As categorias de impacto de substâncias químicas analisadas no WAR são:

- a) HTPI: potencial de toxicidade para o homem por ingestão;

- b) HTPE: potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação);
- c) TTP: potencial de toxicidade terrestre;
- d) ATP: potencial de toxicidade aquática;
- e) GWP: potencial de aquecimento global;
- f) ODP: potencial de esgotamento do ozônio;
- g) PCOP: potencial de oxidação fotoquímica;
- h) AP: potencial de acidificação.

Neste trabalho, aplica-se a metodologia do Algoritmo WAR através do programa WAR GUI, um *software* livre e disponível no site da EPA: www.epa.gov. A ferramenta possui um banco de dados com mais de 1.600 produtos químicos e suas contribuições para cada uma das categorias de impacto individuais.

2.2.2. APLICAÇÃO DO ALGORITMO

As rotas apresentadas no item 1.5 serão inicialmente submetidas a uma avaliação de impacto ambiental mediante utilização do *software* WAR GUI.

Teremos 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 CO₂.

2.3. ANÁLISE ECONÔMICA DAS ROTAS

Para a análise econômica preliminar das ROTAS selecionadas para produção de metanol, adotou-se um método simples reportado por Anastas e Allen (2002), que posicionam diferentes rotas em um *ranking* econômico. Para tal, é necessário fazer uma organização das rotas destacando os coeficientes estequiométricos da reação em uma tabela. Com isso, é possível estimar o *ranking* econômico considerando-se que os processos ocorrem sob condições ideais, com conversão de 100% dos reagentes em produtos. Então,

calcula-se o potencial de lucratividade (*profit potencial*) de cada uma das rotas pela diferença de preços entre os reagentes e produtos (FAN, 2007).

2.4. ANÁLISE DE RISCO

A análise de risco utilizou como base o diagrama de *Hommel*, mundialmente conhecido devido à norma da NFPA (*National Fire Protection Association*), que classifica os produtos de acordo com o risco à saúde, inflamabilidade, reatividade e riscos específicos.

O diagrama de *Hommel*, também conhecido como "diamante de risco" é um losango que expressa os tipos de riscos em graus, especificados por uma cor, e que variam de 0 (sem risco, substância normal) a 4 (risco sério). Pode ser observado na **Figura 11**.

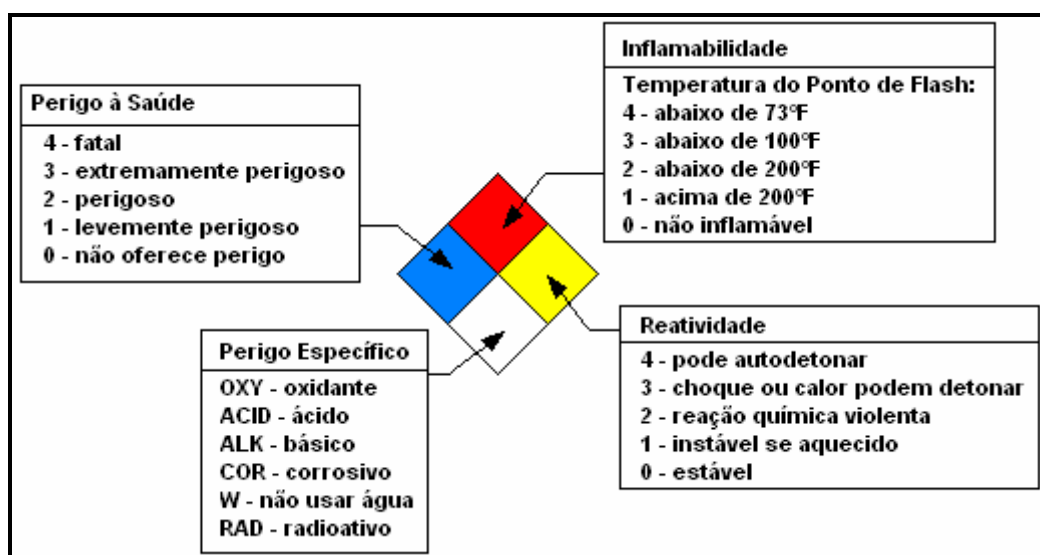


Figura 11: Diagrama de *Hommel*

2.5. ANÁLISE DO CICLO DE VIDA

A análise do ciclo de vida (LCA do inglês *life cycle assessment*) compreende a avaliação dos efeitos ambientais produzidos durante o seu ciclo de vida, desde sua origem como matéria-prima até sua disposição final, geralmente como resíduo. Este conceito vai além do conceito clássico de poluição das etapas de fabricação de um produto, tendo em conta as etapas que anteriores e posteriores ao processo que envolve o produto (LEWIS, 2004).

O ciclo de vida de um produto pode ser dividido em três fases: pré-produção, produção e pós-produção. A pré-produção se inicia quando as matérias-primas são extraídas do meio ambiente; a produção compreende as etapas necessárias à manufatura do produto final e à entrega do produto ao cliente; e a pós-produção trata dos processos de descarte ou de reciclagem após o uso (ROSSELOT e ALLEN, 2002).

Uma forma mais simples de dividir um ciclo de vida é utilizar o conceito de domínios, do ponto de vista das empresas. Desse modo, tomada uma empresa como base, todas as etapas necessárias à obtenção das matérias-primas utilizadas pela mesma pertencem ao domínio da pré-produção (*cradle-to-gate*). As etapas que ocorrem dentro da empresa constituem o domínio da produção (*gate-to-gate*). E, finalmente, as etapas de entrega do produto ao cliente, utilização e descarte final pertencem à pós-produção (HOSSAIN, 2007). O termo *cradle-to-grave*, que em português significa berço ao túmulo, refere-se ao ciclo de vida completo.

Segundo Saic (2006), a elaboração da LCA permite:

- Desenvolver uma avaliação sistemática das conseqüências ambientais associadas a um dado produto/processo;
- Analisar os *trade-offs* ambientais associados a produtos/processos específicos, passo importante para conseguir a aceitação do Estado e da comunidade local;
- Quantificar emissões (para a atmosfera, a água e o solo) relativas a cada estágio do ciclo de vida, identificando as etapas/processos com maior impacto ambiental;
- Analisar os efeitos locais e globais do consumo de materiais e das emissões associados ao produto/processo em questão;
- Comparar os impactos causados por duas ou mais opções de produtos/processos (SAIC, 2006).

O objetivo, a motivação para a investigação, deve ser claramente definida desde o início, porque as fases seguintes serão influenciadas pela sua definição inicial. A criação de inventários de ciclo de vida (LCI do inglês *life cycle inventories*) destina-se a identificar e avaliar a carga ambiental associada ao ciclo de vida completo de um produto, processo ou atividade. No caso de um produto, o inventário se inicia no processo de extração de matérias-primas do meio ambiente, continua na produção, consumo e utilização final do

produto, e termina quando o produto (ou seus derivados) se transforma em resíduo. Operações tais como transporte, reciclagem, manutenção, etc. também devem ser considerados no inventário (LEWIS, 2004).

Segundo Lewis (2004), a análise do impacto do ciclo de vida inclui diversas fases:

- Classificação das cargas ambientais no âmbito das diferentes categorias de impacto ambiental;
- Categorização de cargas ambientais por meio de uma referência de poluentes típicos de cada categoria de impacto ambiental;
- Normalização dos dados obtidos a partir da caracterização (categorização), dividindo-os em magnitude real ou prevista para a sua categoria correspondente ao impacto dentro de uma localização geográfica e num momento de referência; e
- Avaliação quantitativa ou qualitativa do significado relativo, relativa a diferentes categorias de impactos.

Essas categorias, o nível de detalhe e a metodologia, são escolhidos em função dos objetivos e o alcance da investigação. Seguindo essa análise, decisões mais objetivas relativas à gestão ambiental podem ser tomadas para a criação de diretrizes para um novo desenvolvimento do produto e prioridades ambientais (SETAC, 1993; LEWIS, 2004).

2.6. ANALISE DA SEGURANÇA INTRÍNSECA

Atualmente, muitos dos processos químicos existentes requerem que produtos perigosos sejam estocados, e algumas vezes em quantidades consideráveis, ou então que condições severas de operação sejam mantidas. Para a operação destes processos é necessário que haja segurança. O conceito moderno para se ter processos químicos seguros é aplicar a teoria de gestão de risco de processos. Essa teoria inclui o reconhecimento dos perigos, indicados pelo processo, e a análise dos riscos, procurando reduzi-los aos mínimos aplicáveis.

O perigo (*hazard*) é uma característica física ou química que tem um potencial de causar mal para pessoas, meio ambiente e propriedades (BOLLINGER *et al.*, 2009). O risco é definido como uma combinação da ocorrência de um evento perigoso (frequência ou

probabilidade) e das conseqüências (probabilidade). Para reduzi-lo, deve-se diminuir ou eliminar um destes fatores, aumentando-se assim a segurança (PASCON, 2006).

A Segurança Intrínseca é aquela inerente ao projeto do processo. O projeto de processos intrinsecamente seguros foca na eliminação ou redução dos perigos associados a um conjunto de condições, buscando remover o perigo na sua fonte, ao invés de aceitá-lo e posteriormente tentar mitigar seus efeitos. Em resumo, um projeto é chamado de "intrinsecamente seguro" se esse elimina ou reduz os perigos associados a materiais e operações utilizados no processo e essa eliminação ou redução é permanente e inseparável.

Apesar de um processo intrinsecamente seguro não ser isento do uso de procedimentos de projeto que maximizem a segurança intrínseca, este apresenta vantagens, como:

- A geração de um processo mais simples, reduzindo o custo tanto da instalação quanto da operação.
- Economias no sentido de reduzir a necessidade de sistemas e instrumentação de segurança, simplificando os planos de emergência dentro e fora da unidade.

A consideração da segurança intrínseca é mais eficiente quando feita nos estágios iniciais do projeto, nos quais ocorrem as escolhas das rotas e os conceitos do processo. Segundo Kletz, um projeto baseado em considerações de segurança intrínseca deve ter os princípios a seguir (Kletz, 1984, 1991, *apud* Heikkilä, 1999):

1. **INTENSIFICAÇÃO:** "O que você não tem não pode vazar". Reduzir os inventários contendo materiais perigosos diminui a tendência a vazamentos, além de reduzir os custos, pois quando se tem menos substâncias ou materiais perigosos, necessita-se de vasos ou estruturas menores para contê-los.
2. **SUBSTITUIÇÃO:** Se a intensificação não é possível, a substituição toma lugar. Usar um material seguro ao invés de um perigoso diminui a necessidade de adicionar equipamentos de proteção, o que torna o projeto menos complexo e mais barato.
3. **ATENUAÇÃO:** Quando a intensificação e substituição não são praticáveis, pode-se usar a atenuação. Ela significa minimizar a situação perigosa, ou seja, tentar

conduzi-la de uma maneira menos perigosa, como por exemplo, no caso de uma reação que acontece em condições extremas. Pode-se tentar conduzi-la em condições mais brandas, o que conseqüentemente resulta em um tempo de residência maior.

4. **LIMITAÇÃO DOS EFEITOS:** Se os passos 1, 2 ou 3 não podem ser aplicados, deve-se então limitar os efeitos de falhas. Tal limitação pode ser feita pela escolha e disposição de equipamentos ou mudanças nas condições de operação do processo, ao invés de adicionar proteção aos equipamentos.
5. **SIMPLIFICAÇÃO:** Projetos simples com menos equipamentos dão menos oportunidades para erros, além de serem mais econômicos.
6. **MUDANÇA RÁPIDA:** Essa etapa significa identificar um perigo o mais cedo possível no projeto.
7. **EVITAR EFEITOS DE "KNOCK-ON"** (também conhecido como efeito dominó): Plantas seguras são projetadas para o caso de incidentes que ocorrerem em certas seções fiquem restritos a ela e não saiam passando de uma seção a outra causando o chamado efeito dominó.
8. **STATUS CLARO:** Equipamentos devem ser escolhidos de modo a serem facilmente localizados, bem instalados ou se estão na posição fechada ou aberta.
9. **ASSIMILAÇÃO INCORRETA IMPOSSIVEL:** Plantas seguras devem ser projetadas de modo que assimilações incorretas não ocorram ou tornem-se extremamente difíceis de ocorrer, ou seja, todos os componentes da planta devem encontrar-se nos seus requeridos padrões.
10. **TOLERÂNCIA:** Os equipamentos devem tolerar a má operação ou manutenção sem falhar. Os materiais de construção devem ser resistentes a corrosão e a

condições físicas variadas. Para a maioria das aplicações, o metal é mais seguro que o vidro ou o plástico.

11. **CONTROLE FÁCIL:** Se um processo é difícil de ser controlado, é necessário pensar em meios de mudar o processo ou os princípios de controle antes de se investir em um sistema de controle complexo e caro.

12. **ADMINISTRAÇÃO:** Erros humanos são muito freqüentes. É preciso que haja um treinamento e qualificação do pessoal envolvido no processo.

Esses princípios devem cobrir o processo todo. Nos estágios iniciais, eles ajudam a escolher os materiais mais seguros, assim como condições de processo e tecnologias. Edwards e Lawrence (1993) e Heikkilä *et al.* (1996) selecionaram alguns parâmetros e correlacionaram com os princípios básicos de segurança intrínseca aplicáveis no estágio inicial de escolha das rotas de processo. A **Tabela 7** ilustra a escolha dos parâmetros feita por cada um deles e a conexão existente com os princípios de segurança intrínseca.

Tabela 7: Características de Segurança Intrínseca no projeto de um processo

PRINCIPIOS DE SEGURANÇA	PARÂMETROS	
	(Kletz, 1991)	(Edwards and Lawrence, 1993)
<u>Intensificação</u> - inventário - volume de reação	inventário campo de reação	inventário
<u>Substituição</u> - materiais mais seguros	inflamabilidade toxicidade explosividade	inflamabilidade toxicidade explosividade interações químicas
<u>Atenuação</u> - baixas temperaturas - baixas pressões	temperatura pressão	temperatura pressão
<u>Limitação dos Efeitos</u> - alternativas técnicas mais seguras - condições de reações mais seguras	temperatura pressão	segurança dos equipamentos segurança da estrutura do processo pressão temperatura interação química
<u>Simplificação</u> - simplificar o ambiente do processo		segurança da estrutura do processo
<u>Assimilação Incorreta</u> <u>Impossível</u> - escolha de equipamentos, tubos e conexões		segurança dos equipamentos segurança da estrutura do processo
<u>Tolerância</u> - resistência a mal operação		segurança dos equipamentos segurança da estrutura do processo corrosão
<u>Controle Fácil</u>		calor de reação segurança da estrutura do processo

FONTE: adaptada de Heikkilä,1999

De acordo com Heikkilä (1999), os parâmetros selecionados na **Tabela 7** podem ser explicados da seguinte forma:

- **Calor de Reação:**

Reações onde grandes quantidades de calor ou gás são liberadas são potencialmente perigosas particularmente durante rápidas decomposições, oxidações completas ou altas

taxas de geração de energia. De uma maneira mais simples, qualquer reação que levar a um aumento de temperatura maior ou igual a 300°C ou produzir quantidade significativa de gás ou vapor deve ser considerada perigosa (KING, 1990; IChemE, 1987). Vale lembrar que substâncias com entalpia de formação positiva liberam energia durante sua decomposição.

- **Substâncias Perigosas:**

Substâncias perigosas são normalmente identificadas com base em suas características de inflamabilidade, explosividade e toxicidade.

A inflamabilidade significa a facilidade com que um material queima no ar (KING, 1990). A inflamabilidade de líquidos depende do limite inferior de explosividade (LIE)⁶ e de sua pressão de vapor em uma dada temperatura. Geralmente, líquidos com ponto de fulgor na temperatura de operação do processo podem dar partida a uma mistura inflamável, o que é considerado bastante perigoso.

O ponto de fulgor é um parâmetro importante na análise de perigos em líquidos, pois ele significa a menor temperatura na qual um líquido libera quantidade suficiente de vapor para formar uma mistura inflamável que permita ignição com ar (Perry *et al.*, 1973), ou seja, a pressão de vapor do líquido é alta o suficiente para que a concentração de gás corresponda ao limite inferior de explosividade.

Segundo Heikkilä (1999), a explosividade significa a tendência de produtos químicos formarem uma mistura explosiva no ar. A explosividade de produtos químicos depende de seus limites inferior e superior de explosividade. A região intermediária entre esses dois limites é onde ocorre a maior probabilidade de explosões.

Marshall (1987) e Wells (1980) descreveram a toxicidade como sendo a propriedade que certas substâncias possuem de destruir a vida ou prejudicar a saúde quando introduzidas ou absorvidas por um organismo vivo. A exposição tóxica depende tanto da frequência e duração da exposição quanto da concentração do produto tóxico a que foi exposto.

⁶ Limite Inferior de Explosividade (LIE): Segundo Perry *et al.* (1973) significa a menor concentração de uma substância que misturada com o ar forma uma mistura inflamável.

- **Corrosividade:**

A corrosão de materiais diminui a integridade e confiabilidade da planta, já que reduz a resistência do material, podendo causar vazamentos. Materiais corrosivos afetam os equipamentos e a eficiência de processos, além de causarem incrustações. A corrosão pode ser evitada fazendo-se uma escolha apropriada de materiais. Os materiais são escolhidos de modo que a corrosão permitida não exceda o tempo de vida do equipamento.

- **Interações Químicas:**

A reatividade química de qualquer substância deve ser considerada como um potencial perigo se atender a um dos itens abaixo:

- Reatividade com elementos e compostos com que é requerido reagir no processo.
- Reatividade com oxigênio da atmosfera.
- Reatividade com água.
- Reatividade com ela mesma, ou seja, sua capacidade de se polimerizar, condensar, decompor ou explodir.
- Reatividade com outros materiais com que pode vir a ter contato sem intenção durante o processo, armazenamento ou transporte.
- Reatividade com os materiais dos equipamentos, isto é, corrosividade.

- **Inventário:**

Existem algumas medidas que reduzem os perigos relacionados aos inventários de um processo, tais como:

- Diminuir a quantidade de inventários.
- Melhorar o *layout* da planta.
- Reduzir o tamanho dos reatores.
- Evitar armazenamentos de inventários que possuam um potencial perigo.

- **Temperatura:**

O uso de altas temperaturas juntamente com altas pressões aumenta consideravelmente a quantidade de energia da planta. Além disso, o uso de temperaturas altas e baixas submete a planta a um estresse térmico, principalmente durante procedimentos de partida e parada da planta. Plantas atuando a baixas temperaturas mantêm vários fluidos no estado líquido. No impedimento operacional de manutenção dos fluidos nestas temperaturas, eles podem começar a vaporizar. Outro problema comum em baixas temperaturas são as possíveis impurezas sólidas contidas nos fluidos, que podem causar bloqueios, e em alguns casos até explosão.

- **Pressão:**

Como já mencionado no item anterior, a utilização de altas pressões aumenta a quantidade de energia da planta. Altas pressões combinadas a altas ou baixas temperaturas, ou a substâncias agressivas podem causar sérios danos aos equipamentos. Vale ressaltar que com plantas operando a altas pressões, os problemas de vazamento ficam bem mais sérios, pois a quantidade de fluido que pode vazar é muito maior devido à diferença de pressão.

- **Segurança dos Equipamentos:**

Esse aspecto se refere à iniciativa de verificação de equipamentos não seguros (Heikkilä e Hurme, 1998). São considerados apenas os equipamentos isolados, sem as interações com o resto do processo. A avaliação nesse aspecto é feita pela quantidade de acidentes e falhas e pela experiência e recomendações de engenheiros. A experiência de engenheiros pode ser usada para recomendar o melhor *layout* da planta, minimizando-se o risco para trabalhadores, otimizando os acessos de emergência e assegurando a manutenção e operação da planta. Já os dados estatísticos contêm os detalhes, causas e taxas de falhas dos equipamentos, podendo-se fazer uma análise dos equipamentos envolvidos e dos itens que falharam de cada equipamento.

- **Segurança da Estrutura do Processo:**

Nesse tópico, é descrita a configuração do processo, ou seja, é feita uma lista das operações que estão envolvidas no processo e de como elas se correlacionam. Neste caso, esta análise é feita pelo ponto de vista de engenheiros. Eles descrevem a adequação da operação de unidades, ou como alguns equipamentos se comportam quando interconectados, como esses deveriam estar conectados e controlados, como os sistemas auxiliares devem estar dispostos na planta. Em outras palavras, eles descrevem a integração da planta. Não há uma regra certa para esse aspecto. Tudo é baseado em experiências passadas de engenheiros e históricos de acidentes, que podem apontar possíveis soluções.

2.6.1. CÁLCULO DA SEGURANÇA INTRINSECA

A segurança intrínseca pode ser analisada através do cálculo do Índice de Segurança Intrínseca Total (I_{TI}) proposto por Hurme e Heikkilä (1998). Para tal, primeiramente é necessário separar os parâmetros previamente apresentados em dois grupos, de acordo com a **Tabela 8**.

Tabela 8: Índices e Subíndices de Segurança Intrínseca.

ÍNDICE QUÍMICO (ICI)	ÍNDICE DE PROCESSO (IPI)
Subíndice para perigos de reação	Subíndice para condições de processo
Calor da reação principal (I_{RM}) _{MAX}	Inventário (I_i)
Calor de reações secundárias (I_{RS}) _{MAX}	Temperatura de Processo (I_T) _{MAX}
Interações químicas (I_{INT}) _{MAX}	Pressão de processo (I_P) _{MAX}
Subíndice para substâncias perigosas	Subíndice para o sistema de processo
Inflamabilidade (I_{FL}) _{MAX}	Equipamento (I_{EQ}) _{MAX}
Explosividade (I_{EX}) _{MAX}	
Toxicidade (I_{TOX}) _{MAX}	Estrutura de processo (I_{ST}) _{MAX}
Corrosividade (I_{COR}) _{MAX}	

FONTE: adaptada de Hurme e Heikkilä, 1998

De acordo com Heikkilä *et al.* (1996), o I_{TI} pode ser calculado da seguinte forma:

$$I_{TI} = I_{CI} + I_{PI} \quad \text{Eq. (10)}$$

onde,

$$I_{CI} = I_{RM, \max} + I_{RS, \max} + I_{INT, \max} + (I_{FL} + I_{EX} + I_{TOX})_{\max} + I_{COR, \max} \quad \text{Eq. (11)}$$

e

$$I_{PI} = I_I + I_{T,max} + I_{P,max} + I_{EQ,max} + I_{ST,max} \quad \text{Eq. (12)}$$

Os cálculos para a segurança intrínseca são realizados para o pior cenário, ou seja, para a situação que contém os maiores riscos. É possível obter o mesmo valor de I_{PI} através de valores distintos de seus subíndices para os diferentes processos. Nestes casos, vale à pena fazer-se um estudo de comparação entre subíndices. Para realizar esse cálculo, adotam-se certos critérios para a determinação dos valores dos subíndices.

1. Subíndices para perigos de reação:

- Calor de Reação ($I_{RM, Max}$, $I_{RS, Max}$):

No caso dos calores das reações principal e secundárias, a classificação foi feita seguindo-se os critérios adotados por King (1990), de acordo com a **Tabela 9**.

Tabela 9: Determinação dos subíndices de calores de reação ($I_{RM, Max}$, $I_{RS, Max}$)

CALOR DE REAÇÃO	VALOR
Neutra ≤ 200 J/g	0
Exotérmica Média < 600 J/g	1
Exotérmica Moderada < 1200 J/g	2
Exotérmica Forte < 3000 J/g	3
Extremamente Exotérmica ≥ 3000 J/g	4

Os calores liberados das reações principal e secundárias são calculados pela Equação (13), porém, no caso das reações secundárias, é necessário obter-se um valor para cada reação, e o maior valor será utilizado.

$$\Delta H_r = \sum_{produtos} (H_f)_{produtos} - \sum_{reagentes} (H_f)_{reagentes} \quad \text{Eq. (13)}$$

- Interações Químicas ($I_{INT, Max}$):

O subíndice $I_{INT, max}$ utiliza a matriz da EPA (HATAYAMA *et al.*, 1980) para classificar os perigos das interações químicas durante o processo. A pior interação que aparece entre as substâncias presentes na planta é levada em conta. A **Tabela 10** ilustra os valores correspondentes aos casos de interações químicas.

Tabela 10: Determinação do subíndice de interação química ($I_{INT, Max}$)

INTERAÇÃO QUÍMICA	VALOR
Calor de Formação	1;2;3
Fogo	4
Formação de substância não perigosa ou gás não inflamável	1
Formação de gás tóxico	2;3
Formação de gás inflamável	2;3
Explosão	4
Rápida polimerização	2;3
Substâncias químicas tóxicas	1

2. Subíndices para substâncias perigosas:

Os subíndices de inflamabilidade, explosividade e toxicidade devem ser determinados para cada substância presente no processo separadamente e somados. A soma máxima é a que será utilizada.

○ Inflamabilidade (I_{FL}):

A inflamabilidade de líquidos é medida através dos pontos de fulgor e ebulição. A classificação utilizada é baseada na *EU directive* (Pyötsiä, 1994), e pode ser vista na **Tabela 11**.

Tabela 11: Determinação do subíndice de inflamabilidade (I_{FL})

INFLAMABILIDADE	VALOR
Não inflamável	0
Combustível (ponto de fulgor > 55°C)	1
Inflamável (ponto de fulgor ≤ 55°C)	2
Facilmente inflamável (ponto de fulgor < 21°C)	3
Muito inflamável (ponto de fulgor < 0°C e ponto de ebulição ≤ 35°C)	4

○ Explosividade (I_{EX}):

Esse subíndice descreve a tendência que um gás tem de formar uma mistura explosiva com o ar. A explosividade é determinada pela diferença entre os limites superior e inferior de explosividade. Os valores desse subíndice são exibidos na **Tabela 12**.

Tabela 12: Determinação do subíndice de explosividade (I_{EX})

EXPLOSIVIDADE (LES - LEI) %vol	VALOR
Não explosivo	0
0 – 20	1
20 – 45	2
45 – 70	3
70 – 100	4

○ Toxicidade (I_{TOX}):

A avaliação da toxicidade é baseada no *Threshold Limit Values* (TLV). O TLV expressa os limites prejudiciais de exposição a uma determinada substância em um tempo limite de 8 horas. Quanto menor o TLV, mais tóxica é a substância. Os valores na **Tabela 13** estão baseados no índice de Mond (ICI, 1985).

Tabela 13: Determinação do subíndice de toxicidade. (I_{TOX})

LIMITE TÓXICO (ppm)	VALOR
TLV > 10000	0
TLV ≤ 10000	1
TLV ≤ 1000	2
TLV ≤ 100	3
TLV ≤ 10	4
TLV ≤ 1	5
TLV ≤ 0.1	6

○ Corrosividade (I_{COR,Max}):

Incluem-se como materiais corrosivos os ácidos, os anidridos ácidos e os álcalis. A corrosividade em equipamentos pode resultar em perdas de contaminantes e em subsequente fogo, explosão ou liberação de tóxicos. A corrosão geralmente é medida em taxas - mm/ano, e os materiais dos equipamentos são escolhidos de modo que a taxa de corrosão permitida não seja excedida durante o tempo de vida do equipamento. Às vezes essa corrosão não é conhecida.

O subíndice de corrosividade é baseado no tipo de material requerido pela planta (**Tabela 14**).

Tabela 14 – Determinação do subíndice corrosividade ($I_{COR,Max}$)

MATERIAL DE CONSTRUÇÃO REQUERIDO	VALOR
Aço Carbono	0
Aço Inoxidável	1
Necessidade de um material melhor	2

3. Subíndices para condições de processos:

○ Inventário (I_I):

Já que o valor do inventário é difícil de se calcular devido a não se saber exatamente o tamanho dos equipamentos na planta, é prático basear a estimativa do inventário em vazão mássica e em um tempo de residência estimado. Conseqüentemente o inventário foi incluído no Índice de Segurança Intrínseca (ISI) como uma vazão de massa no ISBL do equipamento, incluindo-se ciclos com uma hora de tempo de residência para cada vaso de processo (e.g. reator, colunas, etc). Para grandes tanques, o tamanho deve ser estimado. O inventário total é a soma dos inventários de todos os vasos de processo.

Os valores de inventários de OSBL basearam-se no Índice de Mond (ICI,1985). (Tabela 15).

Tabela 15: Determinação do subíndice de inventário (I_I)

INVENTÁRIO		VALOR
ISBL	OSBL	
0 - 1 t	0–10 t	0
1–10 t	10–100 t	1
10–50 t	100–500 t	2
50–200 t	500–2000 t	3
200–500 t	2000–5000 t	4
500–1000 t	5000–10000 t	5

○ Temperatura (I_T, max):

Segundo os perigos existentes a altas e baixas temperaturas, explicados anteriormente, os valores para o subíndice de temperatura seguem a **Tabela 16**.

Tabela 16: Determinação do subíndice de temperature de processo ($I_{T, \max}$)

TEMPERATURA DE PROCESSO	VALOR
< 0 °C	1
0–70 °C	0
70–150 °C	1
150–300 °C	2
300–600 °C	3
>600 °C	4

○ Pressão ($I_{P, \max}$):

O subíndice de pressão é determinado baseado na pressão máxima de processo durante operação normal da planta. Os limites de pressão na **Tabela 17** estão baseados no Índice Dow E&F (DOW, 1987).

Tabela 17: Determinação do subíndice de pressão de processo ($I_{P, \max}$)

PRESSÃO DE PROCESSO	VALOR
0.5–5 bar	0
0–0.5 ou 5–25 bar	1
25–50 bar	2
50–200 bar	3
200–1000 bar	4

4. Subíndices para o sistema de processo:

○ Equipamento ($I_{EQ, \max}$):

O subíndice de equipamento é dividido em duas áreas: a área *onsite*, onde as substâncias são convertidas em produtos, referindo-se ao espaço de dentro do limite de bateria ISBL (*Inside Battery Limits*) e a área restante, fora do limite de bateria OSBL (*Outside Battery Limits*). (**Tabela 18** e **Tabela 19** respectivamente)

Tabela 18: Determinação do subíndice de equipamentos para ISBL ($I_{EQ, \max}$)

TIPO DE EQUIPAMENTO	VALOR
Equipamentos contendo substâncias não inflamáveis e não tóxicas	0
Trocadores de calor, bombas, torres, vasos	1
<i>Air coolers</i> , reatores, bombas de alto risco	2
Compressores, reatores de alto risco	3
Fornos e aquecedores	4

Tabela 19: Determinação do subíndice de equipamentos para OSBL ($I_{EQ, \max}$)

TIPO DE EQUIPAMENTO	VALOR
Equipamentos contendo substâncias não inflamáveis e não tóxicas	0
Tanques reservatórios atmosféricos, bombas	1
Torres de resfriamento, compressores, sistema de <i>blowdown</i> , tanques reservatórios pressurizados ou refrigerados	2
<i>Flares</i> , queimadores, fornos	3

○ Estrutura de processo ($I_{ST, \max}$):

O subíndice de estrutura de processo é dividido em 6 grupos com valores variando de 0 a 5 de acordo com o conhecimento existente no seu comportamento quando a planta está em operação. O primeiro grupo, de valor zero, é o mais seguro, e consiste no processo padrão recomendado. O segundo grupo é baseado na prática dos engenheiros responsáveis pelo processo. O terceiro grupo destina-se a processos para os quais não há dados de segurança a disposição, ou a processos que aparentam ser neutros. O quarto grupo inclui as configurações que são questionáveis, mesmo que, historicamente, acidentes ainda não tenham ocorrido. Os grupos cinco e seis contêm casos em que há ocorrência documentada de acidentes de menor e maior escala, respectivamente. (**Tabela 20**)

Tabela 20: Determinação do subíndice de estrutura de processo (IST, max)

NÍVEIS DE ESTRUTURAS DE PROCESSO	VALOR
Recomendada	0
Prática de engenheiros	1
Neutra ou sem dados disponíveis	2
Provavelmente insegura	3
Acidentes pequenos	4
Acidentes grandes	5

3. ANÁLISE PRELIMINAR DE ROTAS DE PRODUÇÃO DE METANOL

3.1. RANKING ECONÔMICO

Para a construção do *ranking* econômico, as cinco ROTAS selecionadas foram organizadas na **Tabela 21** de acordo com o método descrito no item 2.3.

Tabela 21: Coeficientes estequiométricos das reações selecionadas⁷

SUBSTÂNCIA	ROTA 1	ROTA 2	ROTA 3	ROTA 4	ROTA 5
	Coeficientes estequiométricos das reações				
Ácido Clorídrico				1	
Ácido Sulfúrico					1
Água			1	-1	-1
Bissulfato de Metila					-1
Cloreto de Metila				-1	
Dióxido de Carbono			-1		
Hidrogênio	-2		-3		
Metano		-1			
Metanol	1	1	1	1	1
Monóxido de Carbono	-1				
Oxigênio		-0,5			

Os preços de mercado para as referidas substâncias encontram-se na **Tabela 22**

⁷ Para a construção desta tabela, foi considerado apenas o domínio gate-to-gate.

Tabela 22: Preço dos reagentes e produtos⁸

SUBSTÂNCIA	PREÇO
	\$/mol
Ácido Clorídrico	0,00342
Ácido Sulfúrico	0,01201
Bissulfato de Metila	0,02922
Cloreto de Metila	0,01401
Hidrógeno	0,00159
Metano	0,00275
Metanol	0,04417
Monóxido de Carbono	0,01400
Oxigênio	0,00477

Para o cálculo do potencial de lucratividade (PL_j), utilizaram-se as equações abaixo, e para o melhor entendimento, considerou-se como base unitária o potencial de lucratividade da ROTA 1.

$$PL_j = \sum_{i=1}^n v_{ji} P_{ji} \quad \text{Eq. (14)}$$

$$IL_j = \frac{PL_j}{PL_1} \quad \text{Eq. (15)}$$

onde:

PL_j = potencial de lucratividade da rota j;

IL_j = índice de lucratividade da rota j;

v_{ji} = coeficiente estequiométrico da substância i na rota j;

P_{ji} = preço em US\$/mol da substância i na rota j.

Os resultados obtidos encontram-se na **Figura 12**.

⁸ Preços dos produtos e reagentes retirados de: Icis Pricing; Innovation Group; Indian Chemicals; Contratos de compra do Governo de Kansas; Indala (2004).

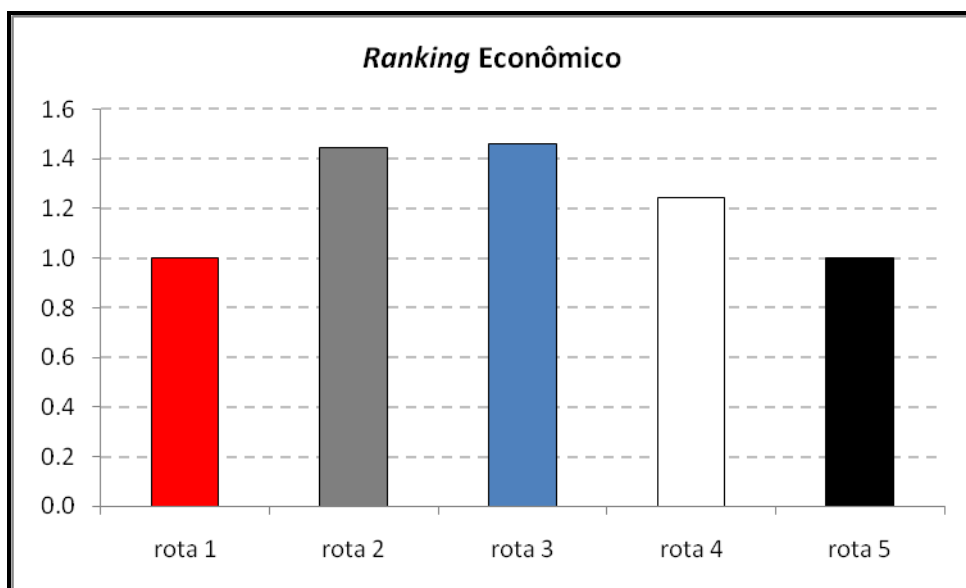


Figura 12: Ranking Econômico

3.2. RANKING AMBIENTAL

A análise ambiental foi feita através do algoritmo WAR. Para tal, considerou-se que os processos recebem correntes puras e com fluxo mássico de 1 kg/h de cada reagente e produzem correntes também puras e de mesma vazão dos produtos (como já mencionado anteriormente no item 2.2.2). O resultado encontra-se na **Figura 13**.

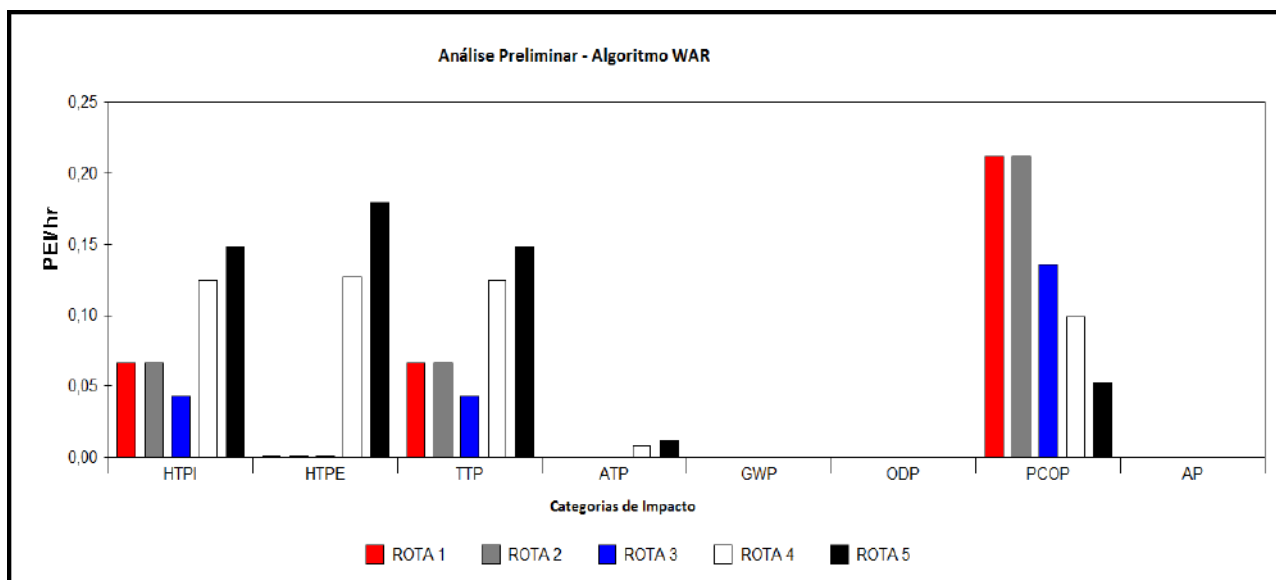


Figura 13: Ranking ambiental para as rotas de produção do Metanol – Algoritmo WAR

3.3. RANKING DE RISCOS

O ranking de riscos foi obtido através da simples soma dos índices de risco à saúde, inflamabilidade e reatividade dos reagentes e produtos de cada rota. Os diagramas de *Hommel* para cada substância encontram-se na **Tabela 23**, e os resultados obtidos podem ser visualizados nas figuras 14, 15 e 16.

Tabela 23: Diagrama de *Hommel* para as rotas a serem analisadas⁹

DIAGRAMA DE <i>HOMMEL</i> PARA AS SUBSTÂNCIAS				
	REAGENTES		PRODUTOS	
		CO	H ₂	CH ₃ OH
ROTA 1				
	CH ₄	O ₂	CH ₃ OH	
ROTA 2		N.A.		
	CO ₂	H ₂	CH ₃ OH	H ₂ O
ROTA 3	N.A.			N.A.
	CH ₃ Cl	H ₂ O	CH ₃ OH	HCl
ROTA 4		N.A.		
	CH ₃ OSO ₃ H	H ₂ O	CH ₃ OH	H ₂ SO ₄
ROTA 5		N.A.		

⁹ N.A.: Não aplicável; COR.: Corrosivo; EXP.: Explosivo ; W: Reage com água de maneira não usual ou perigosa..

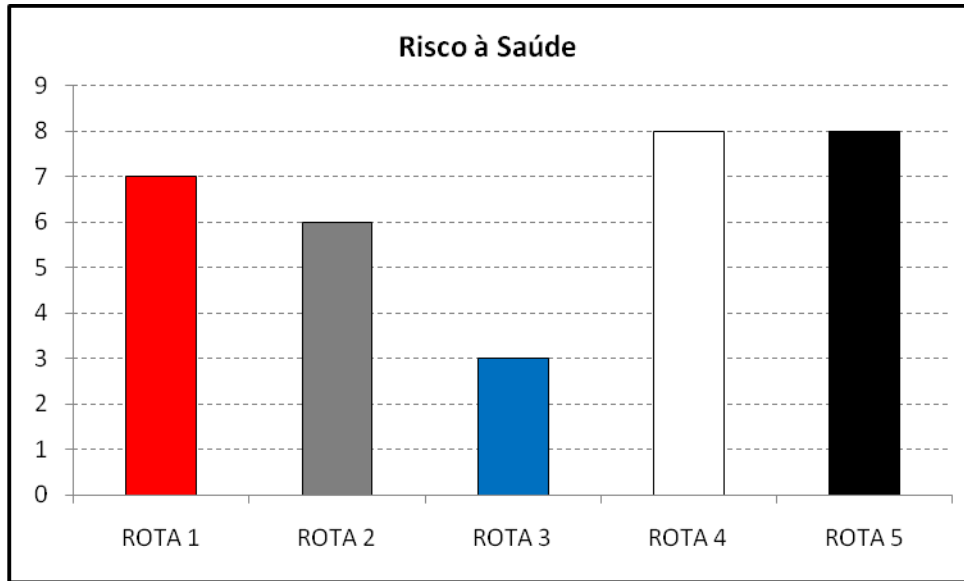


Figura 14: *Ranking* de riscos em relação à saúde

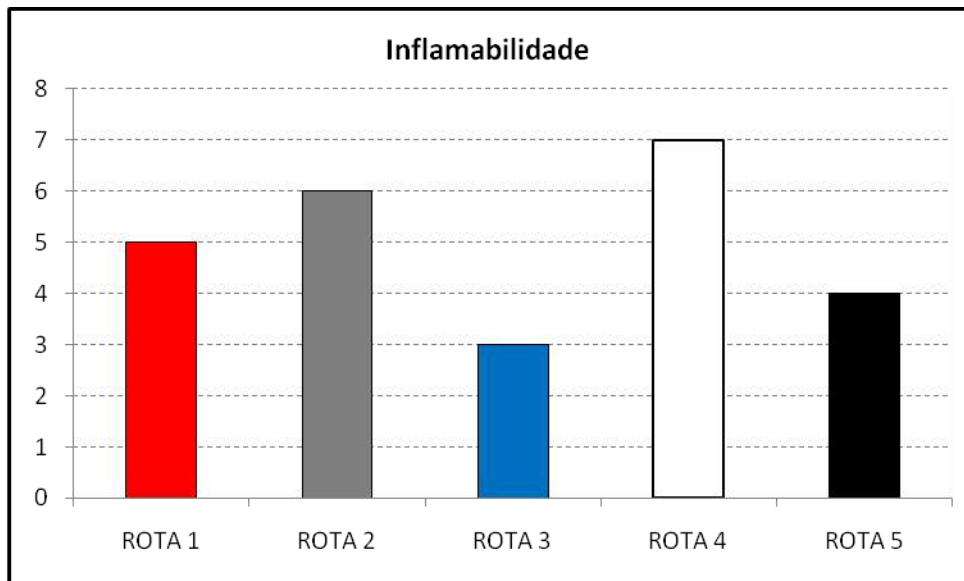


Figura 15: *Ranking* de riscos em relação à Inflamabilidade

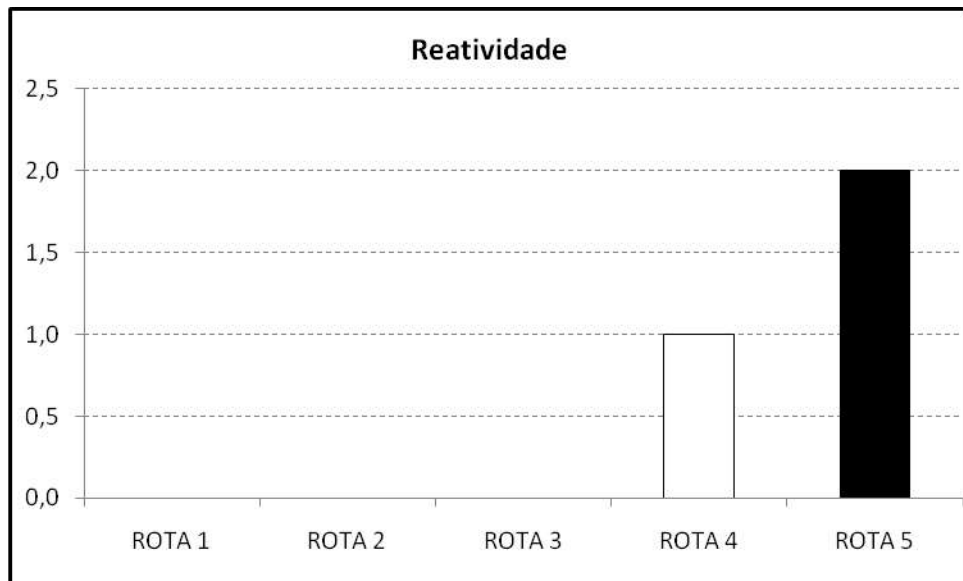


Figura 16: *Ranking* de riscos em relação à reatividade

Analisando os resultados dos três *rankings*, podemos eliminar as ROTAS 4 e 5 principalmente pelos impactos ambientais e toxicológicos. A ROTA 2 tem um índice de inflamabilidade muito alto, apresentando maior risco em relação à segurança do processo. Dentre as rotas restantes, 1 e 3, a 3 foi a escolhida, pois comparando-se essas duas, a ROTA 3, além de ser mais econômica, apresenta menor risco que a ROTA 1 em dois aspectos, inflamabilidade e risco à saúde.

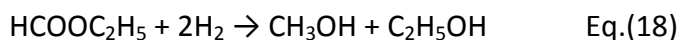
Os resultados da análise preliminar apresentada neste capítulo indicam a ROTA 3, que será simulada e discutida nos próximos capítulos.

4. FLUXOGRAMAS PROPOSTOS E SIMULAÇÃO

Neste capítulo, é proposto o fluxograma de processo para a rota de produção de metanol.

4.1. PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DE CO₂ E HIDROGÊNIO

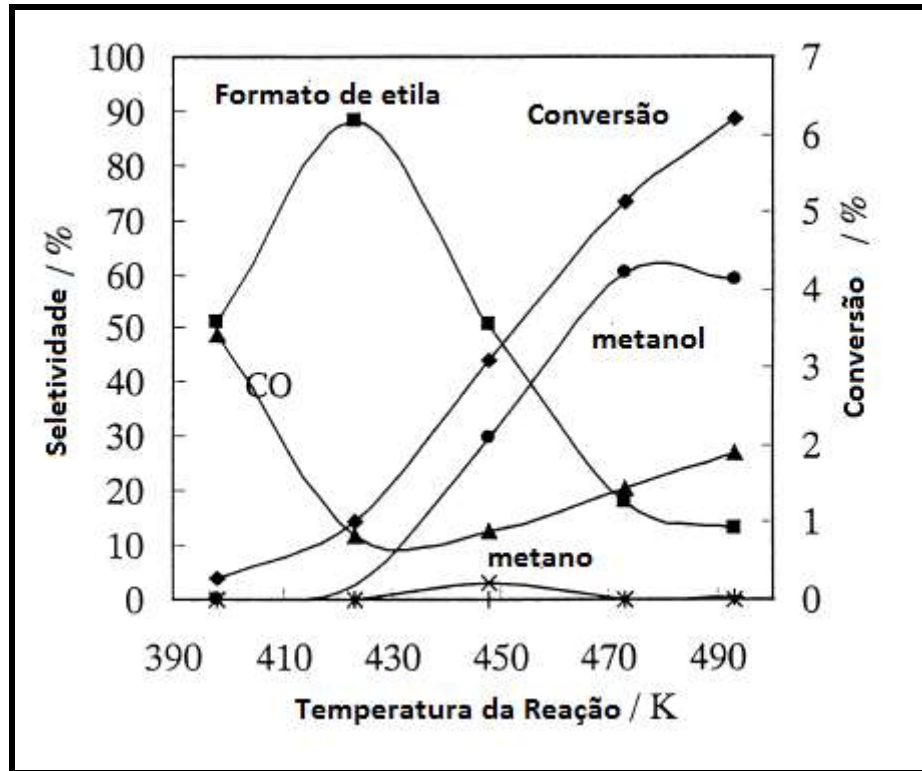
O estudo proposto por Fan *et al.* (1998) apresenta uma rota alternativa de reação para produção de metanol, a qual se refere à hidrogenação de CO₂ a CH₃OH via éster fórmico. Mais detalhadamente, a ROTA selecionada é composta por três etapas: (i) hidrogenação de dióxido de carbono a ácido fórmico, (ii) o ácido fórmico formado reage imediatamente, com etanol para formar formato de etila, e (iii) metanol e etanol são produzidos pela hidrogenólise adicional do formato de etila, conforme as **Equações 16 a 18**.



Termodinamicamente, a síntese de metanol a partir de CO₂ e H₂ é favorecida por baixas temperaturas, contribuindo para a viabilidade desta nova rota (ROTA 3).

Na verdade, a primeira etapa deve ser facilmente realizada, devido ao fato do produto formado ser um intermediário bem reconhecido da WGSR (*water gas shift reaction*). A segunda etapa é reconhecida como uma reação rápida e a terceira etapa é industrialmente operada a 453K e 30bar com catalisador sólido. Teoricamente, esta nova rota não aparenta muita dificuldade se um catalisador adequado for utilizado.

O referido estudo resultou na **Figura 17** como resultado de trabalhos experimentais, os quais foram utilizados na escolha do tipo de reator a ser empregado na simulação feita (simulador UNISIM DESIGN, também conhecido como HYSYS) e para determinação dos parâmetros inseridos no mesmo.



FONTE: Fan *et al.* (1998).

Figura 17: Conversão e seletividade dos componentes da reação em relação à temperatura.

4.2. SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE METANOL

O fluxograma de processos proposto para a ROTA 3 foi simulado em ambiente UNISIM DESIGN (Honeywell). Os resultados da **Figura 17** foram reproduzidos pela utilização do modelo "Reator de Conversão" (**Figura 18**), no qual se aplica uma relação entre conversão e temperatura e que dispensa as constantes cinéticas para modelar as reações que culminam na produção de etanol. A espelho do estudo de Fan *et al.* (1998), optou-se por utilizar como condições de reação: pressão de 30 bar e temperatura de 200°C.

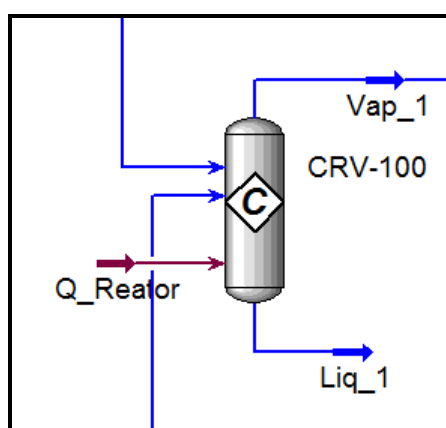


Figura 18: Reator de Conversão empregado na simulação.

A **Figura 19** foi obtida através do estudo de Fan *et al.* (1998), dando como resultado a reta que melhor se ajusta à relação Conversão vs Temperatura, empregada como base para a Equação 16 na simulação. Além disso, ainda foi considerado que a reação mostrada na Equação 17 apresenta conversão de 100%, já que ela foi caracterizada como uma reação rápida. Para a reação mostrada na Equação 18, a conversão considerada foi de 95%, de modo que, nas condições de reação, haja a produção de formato de etila na quantidade indicada pelo estudo de Fan *et al.* (1998).

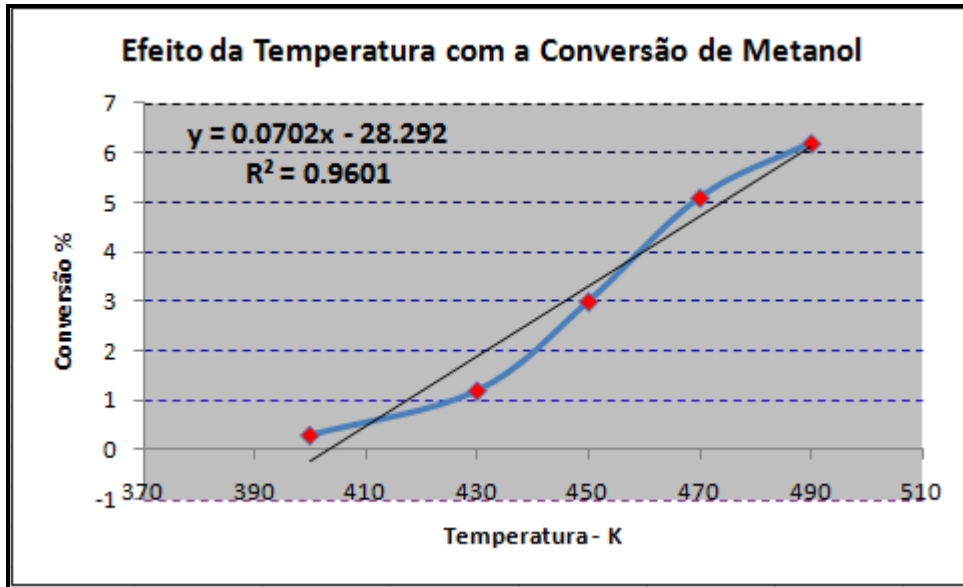


Figura 19: Efeito da Temperatura com a Conversão de Metanol.

O fluxograma do processo é mostrado na **Figura 20** e pode ser encontrado abaixo, mediante observação da lista das unidades de operação empregadas na **Tabela 24**. Para uma melhor visualização, o fluxograma foi dividido em três setores, que são apresentados individualmente na **Figura 21**, **Figura 22** e **Figura 23**.

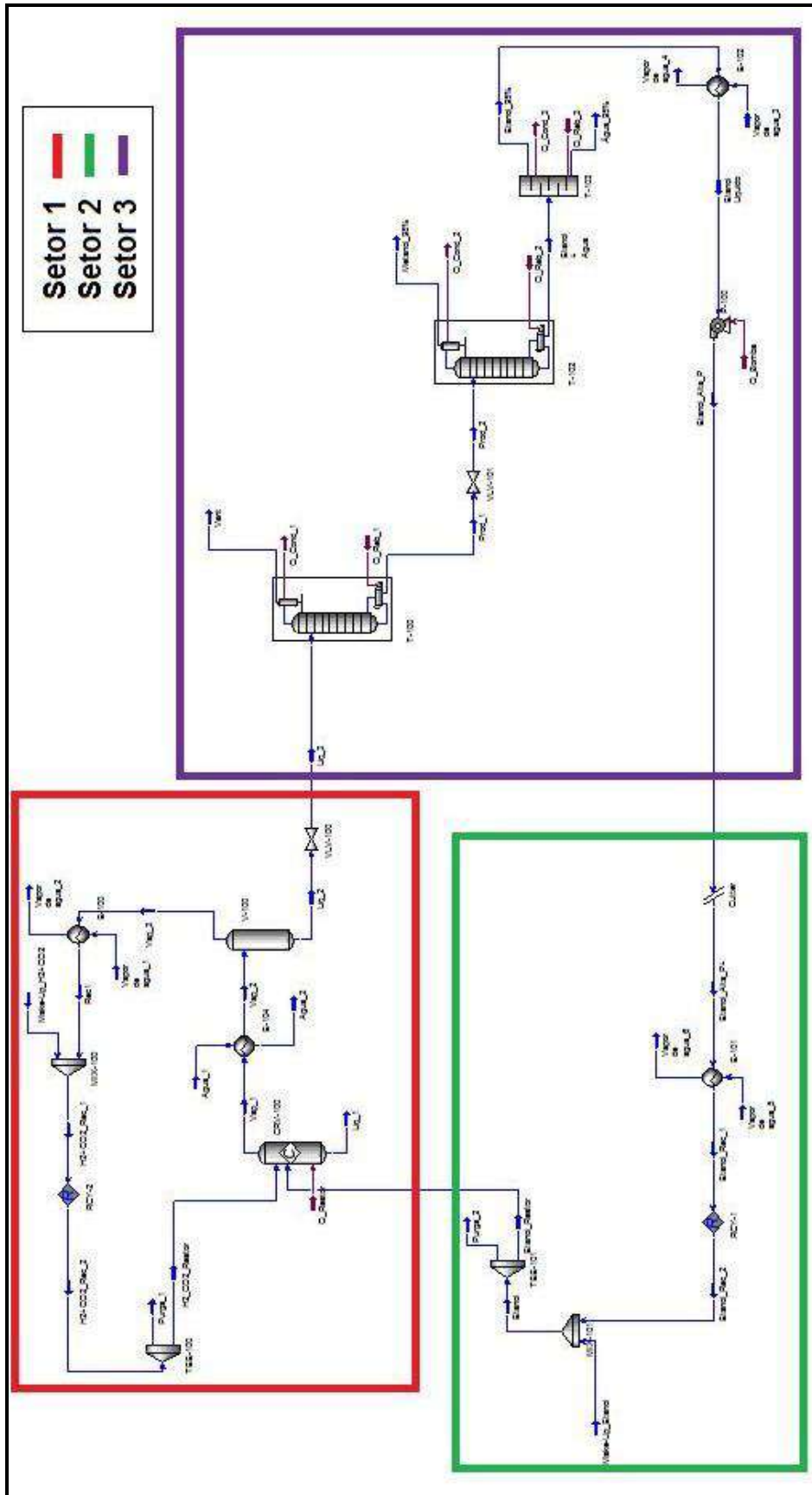


Figura 20: Fluxograma da simulação.

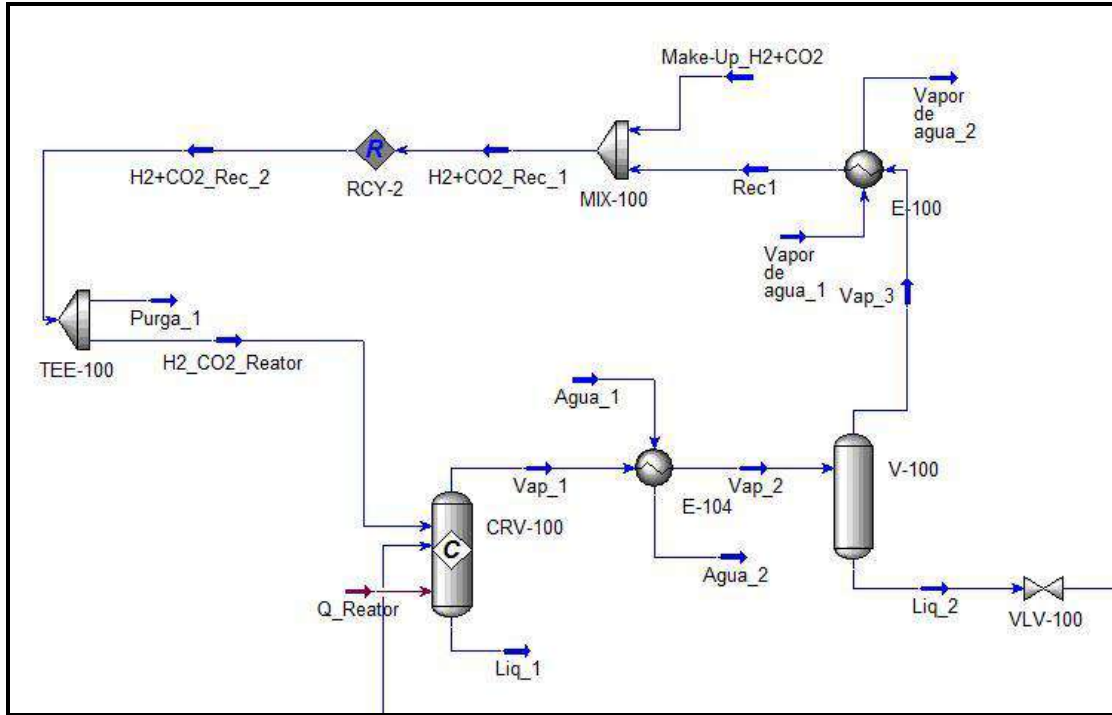


Figura 21: Setor 1.

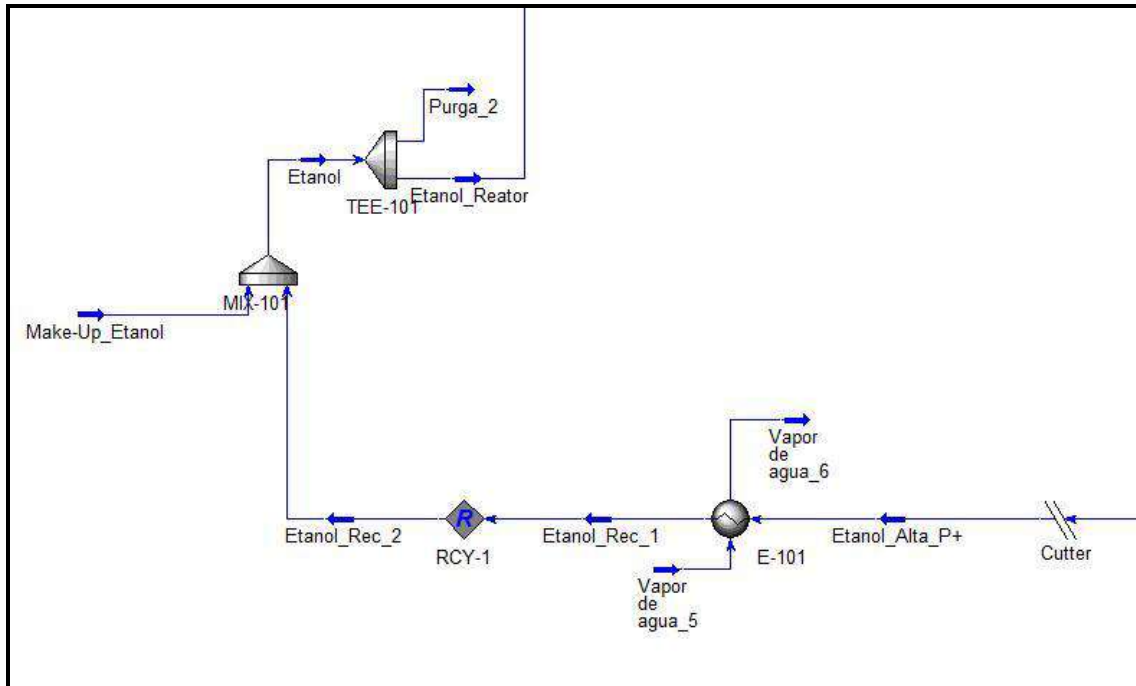


Figura 22: Setor 2.

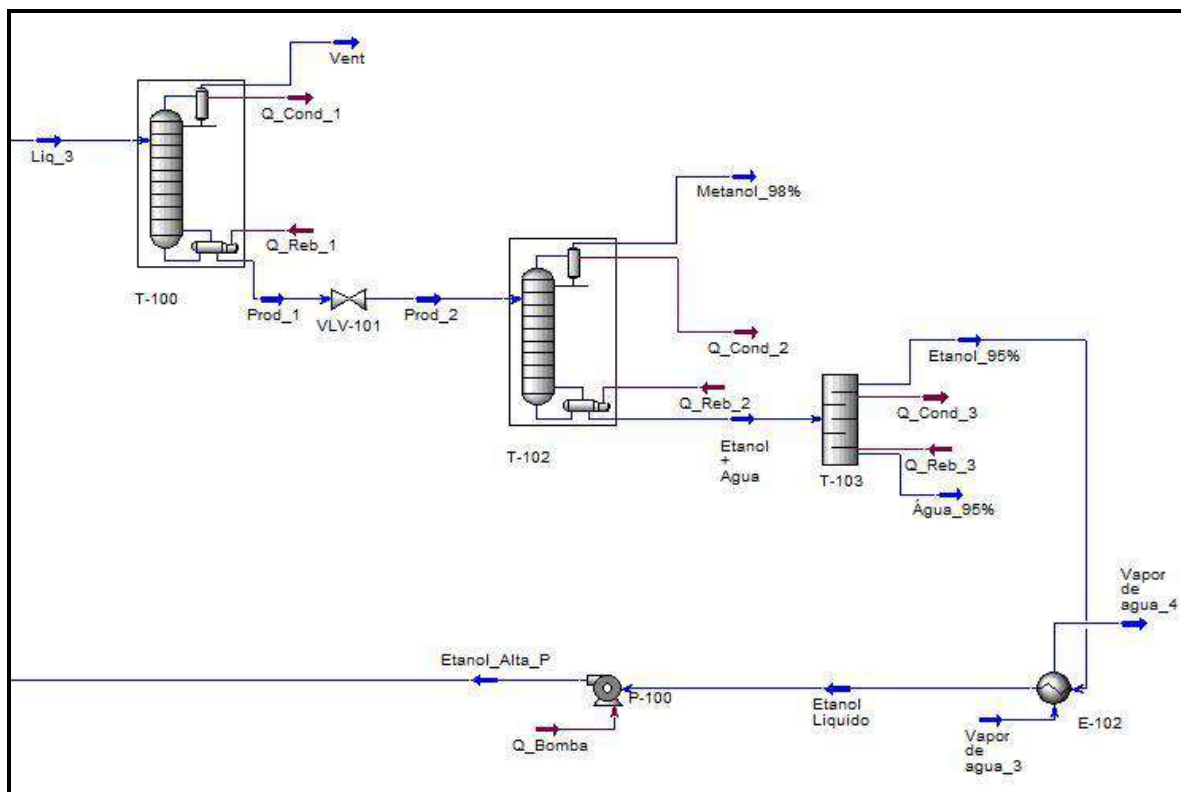


Figura 23: Setor3.

Tabela 24: Unidades de Operação empregadas na simulação do processo .

Unidade de Operação	Tipo de Objeto	Correntes de Entrada	Correntes de Saída
CRV-100	Reator de Conversão	H2_CO2_Reator Etanol_Reator Q_Reator	Liq_1 Vap_1
E-104	Trocador de Calor	Vap_1	Vap_2
E-102	Trocador de Calor	Etanol_95%	Etanol Líquido
V-100	Separador	Vap_2	Liq_2 Vap_3
VLV-100	Válvula	Liq_2	Liq_3
VLV-101	Válvula	Prod_1	Prod_2
T-100	Coluna de Destilação	Liq_3 Q_Reb_1	Vent Q_Cond_1 Prod_1
T-102	Coluna de Destilação	Prod_2 Q_Reb_2	Metanol 98% Etanol + Água Q_Cond_2
T-103	Coluna de Shortcut	Etanol + Água Q_Reb_3	Etanol_95% Água 95% Q_Cond_3

P-100	Bomba	Etanol Liquido Q_Bomba	Etanol_Alta_P
Cutter	Cutter	Etanol_Alta_P	Etanol_Alta_P+
E-100	Trocador de Calor	Vap_3	CO ₂ +H ₂
E-101	Trocador de Calor	Etanol_Alta_P+	Etanol_Rec_1
MIX-100	Misturador	Make-Up_H ₂ +CO ₂ CO ₂ +H ₂	H ₂ +CO ₂ _Rec_1
MIX-101	Misturador	Make-Up_Etanol Etanol_Rec_2	Etanol
RCY-1	Reciclo	Etanol_Rec_1	Etanol_Rec_2
RCY-2	Reciclo	H ₂ +CO ₂ _Rec_1	H ₂ +CO ₂ _Rec_2
TEE-100	Tee	H ₂ +CO ₂ _Rec_2	Purga_1 H ₂ _CO ₂ _Reator
TEE-101	Tee	Etanol	Purga_2 Etanol_Reator

Tanto no reator de conversão CRV-100 como no vaso V-100 e na Coluna de Destilação T-100, estes dois últimos, utilizados para separação da fração líquida das correntes de gases envolvidas, foi empregada a equação de estado *Peng-Robinson*, mais adequada para processos com gases.

Do vaso V-100 saem duas correntes: Vap_3 e Liq_2. A primeira contendo, na sua maioria, CO₂ e H₂, foi tratada e utilizada como reciclo para o reator. Unidades de *Make-up*¹⁰ e purga foram empregadas para que a corrente de reciclo tivesse o fluxo molar requerido pelas reações no reator CRV-100. Já a segunda, Liq_2, foi enviada para a coluna de destilação T-100 com objetivo de separar a maioria de H₂ e CO₂. Desta coluna, sai uma corrente Prod_1 contendo principalmente água, metanol e etanol que segue para a coluna de destilação T-102. Esta tem o objetivo de separar o produto (metanol 98%), de água e etanol, principalmente. Por fim, a coluna T-103 separa o etanol da água. A corrente de etanol é reciclada para o reator. Para as colunas T-102 e T-103, foi empregado o modelo termodinâmico UNIQUAC.

A coluna de destilação T-100, de refluxo total, foi empregada para separar o líquido composto majoritariamente por etanol, água e metanol dos gases que ainda estavam presentes. Foram mantidas fixas as seguintes especificações de T-100:

¹⁰ *Make-Ups* são unidades colocadas para completar a corrente que é encaminhada para o reciclo e posterior entrada no reator.

- Número de estágios: 6;
- Pressão no condensador é de 700kPa;
- Pressão no *reboiler* é de 750kPa;
- Especificações: - Razão de Refluxo: 1
- Fração de formato de etila no Vent: 0,1 molar

Entre as colunas T-100 e T-102, foi empregada a válvula VLV-101, com queda de pressão de 618,3 kPa, para que a pressão em T-102 fosse adequada para a separação do metanol da mistura entre água e etanol, posteriormente separada.

A coluna T-102 é uma coluna de destilação, por meio da qual o metanol 98% é separado. Foram mantidas fixas as seguintes especificações de T-102:

- Número de estágios: 42
- Pressão no Condensador: 101,32 kPa;
- Pressão no *reboiler*: 101,32 kPa;
- Especificações: - Razão de Refluxo: 12
- Fração de metanol no topo: 0,98 molar

A simulação da coluna T-103 utiliza o modelo *Short Cut*¹¹. Esta coluna, a qual faz a separação do etanol, enviado como reciclo para o reator CRV-100, da água. Foram mantidas fixas as seguintes especificações:

- Pressão no Condensador: 101,32 kPa;
- Pressão no *reboiler*: 101,32 kPa;
- Razão de Refluxo externa: 1,4.

A Corrente Etanol 95%, proveniente do topo da coluna T-103, deve ser tratada para ser utilizada como reciclo, assim como Vap_3. Além de alteração de pressão e temperatura, faz-se necessária a alteração do modelo termodinâmico de UNIQUAC para *Peng-Robinson*, uma vez que o reator, destino do reciclo, trabalha com o último. Unidades de *Make-up* e

¹¹ *Short Cut* é um tipo de coluna de destilação disponível no simulador HYSYS que utiliza aproximações McCabe-Thiele para a separação das substâncias.

purga também foram empregadas para que a corrente de reciclo de etanol tivesse o fluxo molar requerido pelas reações no reator CRV-100.

A **Tabela 25** e **Tabela 26**, mostram o resultado da simulação para correntes de massa e de energia empregados na simulação.

Tabela 25: Caracterização das correntes de do processo

Nome da Corrente	Vap_1	Liq_1	Vap_2	Vap_3
Fração de vapor	1	0	1	1
Temperatura (°C)	200	200	40	40
Pressão (kPa)	3.000	3.000	2.950	2.950
Vazão molar (kgmol/h)	2.006	0	2.006	1953,654885
Vazão mássica (kg/h)	15.017	0	15.017	13092,89526
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	4,00676579	0	64	61,6451859
Taxa de calor (kJ/h)	-8,55E+07	0	-9,76E+07	-8,33E+07
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-4,26E+04	-2,45E+05	-4,87E+04	-42663,43156
Nome da Corrente	Liq_2	Liq_3	Vent	Prod_1
Fração de vapor	0	0	1	0
Temperatura (°C)	40	41	93	137
Pressão (kPa)	2.950	772	700	750
Vazão molar (kgmol/h)	52	52	2	50
Vazão mássica (kg/h)	1.924	1.924	83	1.841
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	2	2	0	2
Taxa de calor (kJ/h)	-1,43E+07	-1,43E+07	-6,60E+05	-12548458,62
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-2,73E+05	-2,73E+05	-3,11E+05	-249218,446
Nome da Corrente	Prod_2	Etanol_Alta_P	Etanol_Alta_P+	Etanol_95%
Fração de vapor	0	0	0	0
Temperatura (°C)	83	79	79	78
Pressão (kPa)	132	3.000	3.000	101
Vazão molar (kgmol/h)	50	29	29	29
Vazão mássica (kg/h)	1.841	1.285	1.285	1.285
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	2	2	1,607379299	2
Taxa de calor (kJ/h)	-12548458,62	-7782206,226	-7803007,792	-7788881,518
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-249218,446	-269780,996	-270502,1112	-270012,4043
Nome da Corrente	Água_95%	Etanol Líquido	Rec1	Etanol_Rec_1
Fração de vapor	0	0	1	0
Temperatura (°C)	91	78	200	200
Pressão (kPa)	101	101	3.000	3.000

Sequestro de CO₂ para a produção de Metanol

Vazão molar (kgmol/h)	11	29	1.954	29
Vazão mássica (kg/h)	214	1.285	13.093	1.285
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	0	1,607379299	62	2
Taxa de calor (kJ/h)	-3082664,744	-7788881,518	-73802280,56	-7176545,297
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-279312,6801	-270012,4043	-37776,51884	-248784,918
Nome da Corrente	Make-Up_H2+CO2	H2+CO2_Rec_1	Etanol_Rec_2	H2+CO2_Rec_2
Fração de vapor	1	1	0	1
Temperatura (°C)	200	200	200	200
Pressão (kPa)	3.000	3.000	3.000	3.000
Vazão molar (kgmol/h)	48	2.002	29	2.002
Vazão mássica (kg/h)	614	13.707	1.288	13.710
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	1,686356664	63,33154256	1,611947017	63,33347271
Taxa de calor (kJ/h)	-4582479,476	-78384760,03	-7197236,482	-78416728
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-95468,32243	-39159,9774	-248778,3783	-39176,03316
Nome da Corrente	Purga_1	H2_CO2_Reator	Make-Up_Etanol	Etanol
Fração de vapor	1	1	0	0
Temperatura (°C)	200	200	200	200
Pressão (kPa)	3.000	3.000	3.000	3.000
Vazão molar (kgmol/h)	4	1.997	1	30
Vazão mássica (kg/h)	31	13.679	46	1.334
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	0,14150039	63,19197232	5,79E-02	1,669825233
Taxa de calor (kJ/h)	-175199,5761	-78241528,43	-248396,0816	-7445632,563
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-39176,03316	-39176,03316	-248396,0816	-248765,6054
Nome da Corrente	Purga_2	Etanol_Reator	Agua_1	Agua_2
Fração de vapor	0	0	0	0
Temperatura (°C)	200	200	25	50
Pressão (kPa)	3.000	3.000	400	350
Vazão molar (kgmol/h)	0	30	6.254	6.253,593834
Vazão mássica (kg/h)	-3	1.337	112.659	112.659
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	-3,69E-03	1,673512226	112,886472	112,886472
Taxa de calor (kJ/h)	16440,04243	-7462072,606	-1784785719	-1772636797
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-248765,6054	-248765,6054	-285401,6052	-283458,8949
Nome da Corrente	Vapor de agua_1	Vapor de agua_2	Vapor de agua_3	Vapor de agua_4
Fração de vapor	1	1	1	1
Temperatura (°C)	300	230	300	100
Pressão (kPa)	100	150	100	100
Vazão molar (kgmol/h)	3.769	3.769	0	1,19E-20
Vazão mássica (kg/h)	67.896	67.896	0	0
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	6,80E+01	68,03259755	2,15E-22	2,15E-22

Taxa de calor (kJ/h)	-872433266,1	-881980888,5	-2,76E-15	-2,84E-15
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-231487,4195	-234020,7416	-231487,4195	-238533,0398
Nome da Corrente	Vapor de agua_5	Vapor de agua_6	Metanol_98%	Etanol + Agua
Fração de vapor	1	1	1	0
Temperatura (°C)	300	230	68	78
Pressão (kPa)	100	100	101	101
Vazão molar (kgmol/h)	250	250	10	3,99E+01
Vazão mássica (kg/h)	4.495	4.495	342	1.499
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	4,50E+00	4,503851848	4,28E-01	1,83E+00
Taxa de calor (kJ/h)	-57756286,24	-58382748,73	-2,11E+06	-1,09E+07
Entalpia Molar (kJ/kgmol)	-231487,4195	-233998,2837	-201901,6132	-272793,7143

Tabela 26: Caracterização das Correntes de Energia

Corrente	Carga Térmica
	kW
Q_Reator	56,46390933
Q_Cond_1	22,69582908
Q_Reb_1	215,449543
Q_Bomba	1,854247779
Q_Reb_3	745,3261981
Q_Cond_3	-743,025236
Q_Cond_2	1230,782013
Q_Reb_2	1107,197169

Tabela 27: Caracterização das Utilidades dos trocadores de Calor.

Trocador de Calor E-104			Trocador de Calor E-102		
Nome da Corrente	Agua_1	Agua_2	Nome da Corrente	Vapor de agua_3	Vapor de agua_4
Fração de vapor	0	0	Fração de vapor	1	1
Temperatura (°C)	25	50	Temperatura (°C)	300	100
Pressão (kPA)	400	350	Pressão (kPA)	100	100
Vazão molar (kgmol/h)	6253,593834	6253,593834	Vazão molar (kgmol/h)	1,19E-20	1,19E-20
Vazão mássica (kg/h)	112659,1213	112659,1213	Vazão mássica (kg/h)	2,15E-19	2,15E-19
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	112,886472	112,886472	Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	2,15E-22	2,15E-22
Entalpia Molar (KJ/kgmol)	-285401,6052	-283458,8949	Entalpia Molar (KJ/kgmol)	-2,31E+05	-2,39E+05
Taxa de calor (kJ/h)	-1784785719	-1772636797	Taxa de calor (kJ/h)	-2,76E-15	-2,84E-15
Trocador de Calor E-100			Trocador de Calor E-102		
Nome da Corrente	Vapor de agua_1	Vapor de agua_2	Nome da Corrente	Vapor de agua_5	Vapor de agua_6
Fração de vapor	1	1	Fração de vapor	1	1
Temperatura (°C)	300	230	Temperatura (°C)	300	230
Pressão (kPA)	100	150	Pressão (kPA)	100	100
Vazão molar (kgmol/h)	3768,81503	3768,81503	Vazão molar (kgmol/h)	249,5007563	249,5007563
Vazão mássica (kg/h)	67895,58146	67895,58146	Vazão mássica (kg/h)	4494,781193	4494,781193
Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	68,03259755	68,03259755	Vazão volumétrica ideal (m ³ /h)	4,503851848	4,503851848
Entalpia Molar (KJ/kgmol)	-231487,4295	-234020,7416	Entalpia Molar (KJ/kgmol)	-231487,4195	-233998,2837
Taxa de calor (kJ/h)	-872433266,1	-881980888,5	Taxa de calor (kJ/h)	-57756286,24	-58382748,73

5. OTIMIZAÇÃO DO FLUXOGRAMA

5.1. METODOLOGIA EMPREGADA

Para otimizar a produção do metanol foi utilizada a ferramenta de otimização do simulador de processos UNISIM DESIGN. O algoritmo Mixed foi escolhido e o máximo de interações de 30 foi determinado como limite, tendo como função objetivo a maximização da vazão molar de metanol na corrente de saída do processo, ou seja, a corrente Metanol 98%.As seguintes variáveis de decisão foram empregadas:

- Fluxo Molar na Corrente Etanol_Reator;
- Fluxo Molar na Corrente H2_CO2_Reator;

A seleção foi exclusivamente para ilustrar o procedimento de otimização com variáveis que impactam o desempenho do processo, mas que não representam esforço computacional intenso posto que o fluxograma apresenta duas corrente de reciclo que dificultam a convergência da simulação.

5.2. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO

Utilizando-se a ferramenta de otimização do UNISIM DESIGN, na aba de varáveis, foram inseridas as variáveis de decisão e estabelecidos seus limites de busca, conforme mostrado na **Tabela 28**.

Tabela 28: Limites de Busca e Condição Inicial para Otimização.

Variável de decisão	Descrição da Variável	Valor Atual	Limite Inferior	Limite Superior
Etanol_Reator	Vazão molar (kgmol/h)	30	7,5	30
H2_CO2_Reator	Vazão molar (kgmol/h)	1997	500	2000

Os limites utilizados para as variáveis de decisão foram selecionados com o intuito de minimizar ao máximo a utilização de matérias-primas. Por esse motivo o limite superior foi o próprio valor da simulação de Etanol e no caso da corrente H2_CO2_Reator, o valor foi apenas 1,5% superior ao da simulação.

Na aba de Função, foi inserida a função objetivo a maximizar: a vazão molar da corrente Metanol 98% e, em seguida, foi iniciada a otimização. A **Tabela 29** mostra os resultados da otimização, assim como a **Figura 24** e **Figura 25**

Tabela 29: Resultados da Otimização.

Iteração	Função Objetivo (kgmole/hr) Metanol98%	Etanol_Reator(kgmole/hr)	H2_CO2_Reator(kgmole/hr)
1	9,436863292	28,67578805	1250
2	9,436863292	28,67578805	1250
3	9,886585402	21,08203805	1281,25
4	11,06452736	15,38672555	1492,1875
5	11,06452736	15,38672555	1492,1875
6	11,06452736	15,38672555	1492,1875
7	12,52453366	7,5	2000
8	12,52453366	7,5	2000
9	12,52453366	7,5	2000
10	12,52453366	7,5	2000
11	12,52453366	7,5	2000
12	12,52453366	7,5	2000
13	12,52453366	7,5	2000
14	12,52453366	7,5	2000
15	12,52453366	7,5	2000
16	11,95605141	11,06655426	1999,9964
17	12,51878278	17,81655426	2000

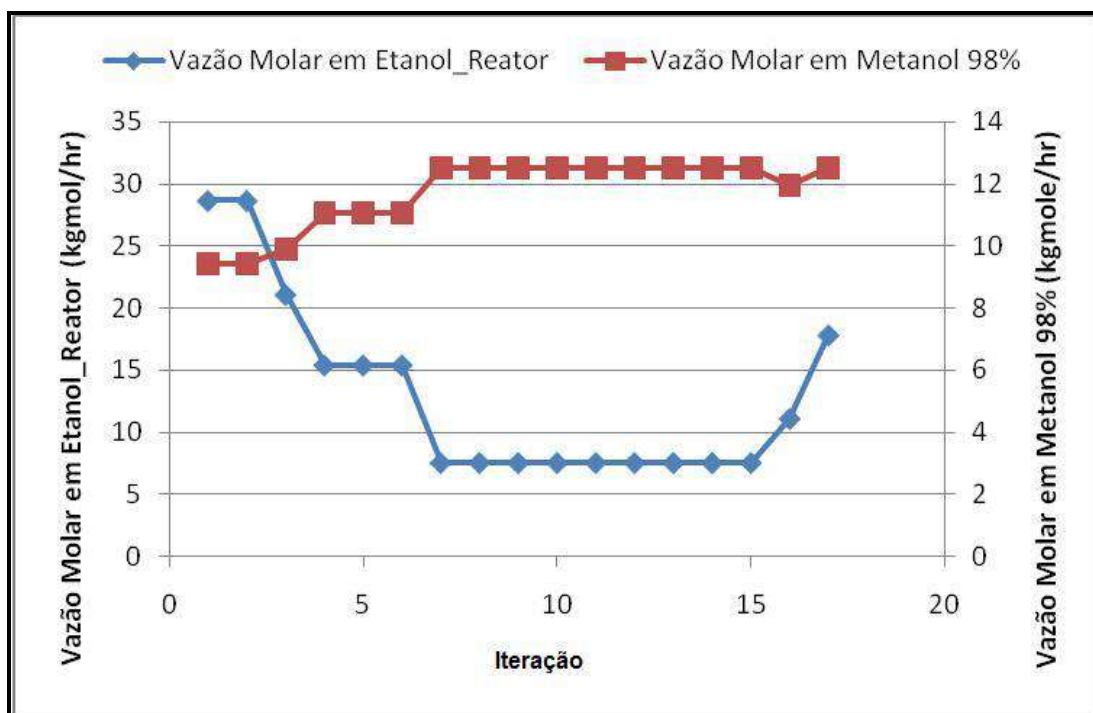


Figura 24: Vazão molar em Metanol 98% e Vazão Molar em Etanol_Reator, por iteração.

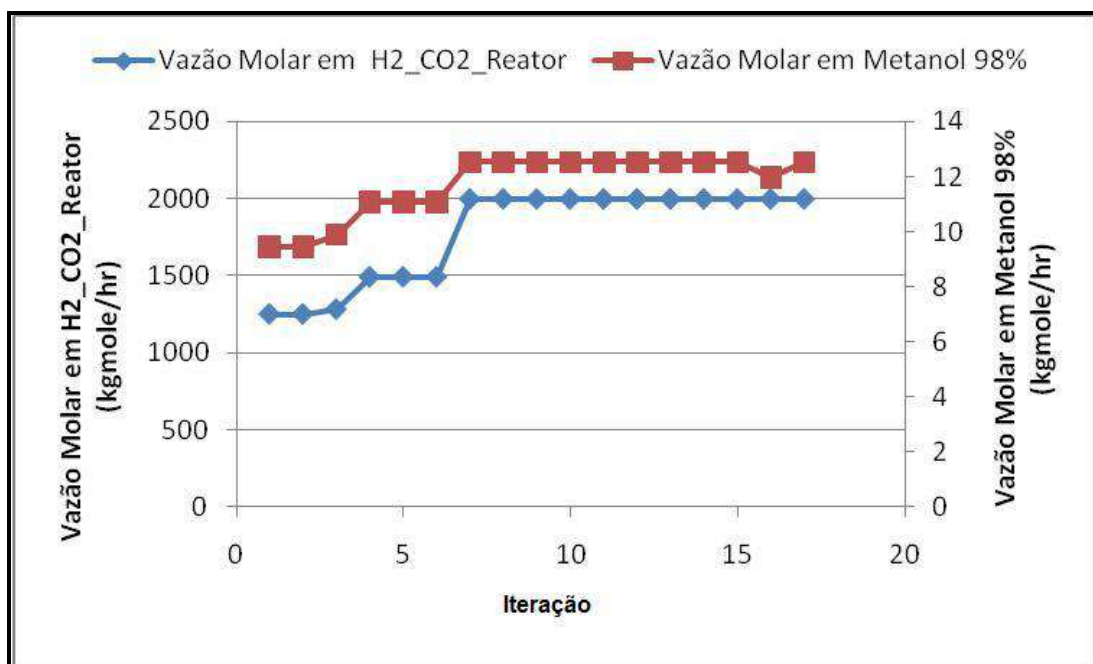


Figura 25: Vazão molar em Metanol 98% e Vazão Molar em H₂_CO₂_Reator, por iteração.

A **Tabela 30** apresenta um resumo dos resultados da otimização, incluindo o valor da função objetivo, ou seja, vazão molar da corrente Metanol 98%.

Tabela 30: Resumo dos Resultados da Otimização.

Variável de decisão	Descrição da Variável	Resultado da Otimização
Metanol 98%	Vazão molar (kgmol/h)	12,5188
Etanol_Reator	Vazão molar (kgmol/h)	17,8165
H2_CO2_Reator	Vazão molar (kgmol/h)	2000

6. SEGURANÇA INTRÍNSECA

A análise de segurança intrínseca foi feita de acordo com os resultados exibidos pela simulação da ROTA 3, melhor rota para a produção de metanol de acordo com as análises preliminares. A condição básica usada para a análise foi o ponto operacional obtido na otimização. Consideraram-se aqui apenas os equipamentos e o processo que acontece dentro do limite de bateria (ISBL). Alguns itens como o calor de reações secundárias ($I_{RS})_{MAX}$, índice de toxicidade, os níveis de estruturas de processo e os tipos de materiais requeridos pela planta não foram considerados nesta análise devido à ineficiência de informação.

A **Tabela 31** mostra os resultados encontrados para os subíndices considerados nesta análise.

Tabela 31: Valores para o cálculo de segurança intrínseca¹²

SUBÍNDICES		
PERIGOS DE REAÇÃO - reação principal		Valor Encontrado
-504.7734819	J/g	$I_{RM, Max} = 1$
INTERAÇÃO QUÍMICA		Valor Encontrado
Hidrogênio - Explosivo		$I_{INT, Max} = 4$
INVENTÁRIO		Valor Encontrado
14.26	t/h	$I_I = 2$
TEMPERATURA		Valor Encontrado
200	C	$I_T = 2$
PRESSÃO		Valor Encontrado
30	bar	$I_P = 2$
TIPO DE EQUIPAMENTO (ISBL)		Valor Encontrado
Reatores		$I_{EQ} = 2$
SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS		
Substância	Inflamabilidade (I_{FL})	Explosividade (I_{EX})
H2	Não determinado	4
H2O	0	0
CO2	0	0
Metanol	1	2
Etanol	2	1
E-Formato	1	0

¹² Informações do site da CETESB (produtos químicos), Faenquil, e fichas de segurança de produtos químicos em [HTTP://laboratórioescolares.net](http://laboratórioescolares.net)

A partir desses resultados é possível fazer os cálculos utilizando as fórmulas apresentadas anteriormente, resultando no seguinte grau de segurança intrínseca para a planta proposta para a ROTA 3 de produção de metanol:

$$I_{CI} = 1 + 4 + (1 + 2 + 1 + 4 + 2 + 1) = 16$$

$$I_{PI} = 2 + 2 + 2 + 2 = 8$$

$$I_{TI} = 24$$

O índice total de segurança intrínseca do processo é 24.

Heikkilä (1999), estudou o caso de um processo para a produção de ácido acético, e encontrou, para a análise de segurança intrínseca da seção de reação do processo, um $I_{TI} = 29$. Já para a seção de trem de destilação, encontrou um $I_{TI} = 19$. Vê-se então que o presente processo de produção de metanol é intrinsecamente mais seguro que o processo estudado por Heikkilä, 1999.

7. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DO PROCESSO

Após a simulação e otimização do processo, procedeu-se à análise de sua viabilidade econômica. Para tanto, deve-se estimar inicialmente, o custo capital (CAPEX – *Capital Expenditure*) e o custo operacional (OPEX – *Operational Expenditure*). Dentre os principais investimentos iniciais para construção de uma planta, podemos destacar os equipamentos do processo (ISBL – *Inside Battery Limits*); outros equipamentos como planta de utilidades, tratamento de efluentes, etc. (OSBL – *Outside Battery Limits*); além dos investimentos necessários para aquisição de terreno, obras, instalação, entre outros. Já os custos operacionais, englobam aquisição de matéria-prima, custos com utilidades, trabalhadores, impostos, etc.

De uma maneira geral, o custo com os equipamentos do processo representa a maior parcela dentre todos os investimentos que compõem o CAPEX, sendo necessário então o dimensionamento dos mesmos. A **Tabela 32** apresenta os pesos dos componentes de custo do CAPEX.

Tabela 32: Tabela do peso dos componentes de custo do CAPEX

Componente de Custo	Peso (%)
Equipamentos	61,0
- Equipamentos e máquinas	31,1
- Tubulação, válvulas e conexões	12,2
- Instrumentação e controle	4,3
- Bombas e compressores	4,3
- Equipamento elétrico	3,1
- Estruturas, isolamentos e tintas	6,1
Mão-de-obra de construção e instalação	22,0
Prédios, materiais e mão-de-obra	7,0
Engenharia e supervisão	10,0

A metodologia de dimensionamento dos equipamentos utilizada foi baseada em fórmulas matemáticas e tabelas apresentadas por Campbell (2001). Todas as variáveis necessárias para o dimensionamento foram obtidas a partir do fluxograma simulado no UNISIM DESIGN. De posse de todas as dimensões dos equipamentos, foi possível calcular o

custo de cada um deles pela planilha CAPCOST (TURTON, 2009). Os resultados são apresentados a seguir.

7.1. CUSTO CAPITAL (CAPEX)

7.1.1. TROCADORES DE CALOR

Os trocadores de calor, do tipo casco e tubos, foram simulados a partir das especificações de temperatura e queda de pressão. Com isso, o HYSYS calculou a carga térmica e o produto entre o coeficiente global de troca térmica, U, e a área de troca, A. A **Tabela 33** apresenta valores típicos de U para cada troca, disponíveis na literatura (CAMPBELL,2001).

Tabela 33: Tabela de valores do Coeficiente Global de Troca Térmica

Coeficiente Global de Troca Térmica, U (W/m ² .K)	Mínimo	Máximo
Resfriadores a água		
Gás (até 3.5 MPa)	200	285
Gás (3.5 a 7MPa)	285	455
Gás (acima de 7 MPa)	455	570
Gasolina	395	510
MEA	740	850
Ar	85	140
Água	965	1135
Condensadores a água		
Regeneradora de aminas	570	625
Condensador de topo de fracionadora	395	455
Hidrocarbonetos leves	480	765
Refervedores		
Vapor	795	910
Óleo quente	510	680
Glicol	55	115
Aminas	570	680
Geral		
Óleo-óleo	455	570
Propano-propano	570	740
MEA rica – MEA pobre	680	740
Gás-Gás (to 3.5 MPa)	285	395
Gás-Gás (about 7 MPa)	310	425
Gás-Chiller de propano	340	510
Forno de queima indireta	250	300

Além do valor de área, para calcular o preço dos trocadores de calor, é necessário informar a pressão máxima de operação nos cascos e nos tubos, além do material de construção do trocador. Para os trocadores de calor do projeto em questão, a área de troca

térmica calculada, os valores de U, pressões de operação, material de construção e o custo encontram-se na **Tabela 34**.

Tabela 34: Dados dos Trocadores de Calor

Trocador	U (W/m ² .K)	P _{máx casco} (barg)	P _{máx tubo} (barg)	Material	Área (m ²)	Custo
E-100	0,37	41	30	Aço-carbono	63,49	\$ 96.355,00
E-101	1,05	41	30,5	Aço-carbono	2,68	\$ 72.357,00
E-104	0,37	4	30	Aço-carbono	164,45	\$ 126.332,00

O Trocador de Calor E-102 foi utilizado na simulação apenas como um artifício para proteger a bomba, em casos de erros de cálculo durante a otimização, já que quando esta era rodada, começava a variar os valores das diversas correntes, podendo então algumas vezes produzir uma quantidade de vapor na corrente Etanol_95% (saída da coluna de destilação T-103) e desse modo o *software* HYSYS não conseguia mais conduzir a otimização, pois esta corrente seguia para a bomba (P-100), sendo a simulação interrompida. Logo, para que P-100 receba apenas uma corrente na fase líquida, foi inserido no fluxograma o trocador de calor supracitado. Este equipamento não existe no processo proposto e, portanto, não foi considerado no cálculo de investimento.

7.1.2. BOMBAS

Com a simulação no UNISIM DESIGN, foi obtida a potência requerida pela bomba. Além desse dado, também foi necessário informar o material de construção para calcular o custo. Tais informações encontram-se na **Tabela 35**.

Tabela 35: Dados da Bomba

Bomba	Potência (KW)	Equipamento reserva?	Material	Custo
P-100	0,5	sim	Aço-carbono	\$33.264,00

7.1.3. COLUNAS

A planta conta com colunas de pratos (T-102 e T-103) e com uma coluna de recheio (T-100). Para o dimensionamento de ambos os tipos de coluna, foram necessárias informações sobre o número de estágios teóricos, vazões e propriedades de transporte (viscosidade e densidade) do líquido e do vapor, tanto no topo quanto no fundo das colunas. Todas essas informações foram obtidas pela simulação no UNISIM DESIGN.

Os condensadores foram desconsiderados do custo capital visto que os dimensionamentos, efetuados a partir da metodologia de Campbell, apresentaram valores desprezíveis. Os refeedores das colunas foram considerados como fornos (*Fired Heater*), os quais utilizam gás natural para operar. Tal consideração foi feita para calcular o custo de sua operação e incorporá-lo ao CAPEX e OPEX. Resultados podem ser vistos na **Tabela 36** e na **Tabela 46**.

Tabela 36: Dados dos refeedores

Equipamentos	Material	Calor Necessário (MJ/h)	Custo
Refeedores	Aço-Carbono	5600	\$ 1.381.086,00

7.1.3.1. COLUNAS DE PRATOS

O diâmetro de colunas de pratos é dado pela expressão:

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi \rho_V K_S \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}}} \quad \text{Eq. (19)}$$

onde:

D = diâmetro da coluna (m)

V = vazão de vapor (kg/s)

ρ_V = densidade do vapor (kg/m³)

ρ_L = densidade do líquido (kg/m³)

K_S = parâmetro de velocidade (m/s)

A altura é dada por:

$$H = 1,15 \left(\frac{N}{\varepsilon} - 1 \right) \delta \quad \text{Eq. (20)}$$

onde:

H = altura da coluna (m)

N = número de estágios teóricos

ε = eficiência de separação nos pratos

δ = espaçamento entre pratos (m)

Para as colunas T-102 e T-103 estipulou-se uma eficiência de 80% e foi atribuído um $K_s = 0,0425$ m/s de acordo com a **Tabela 37** abaixo:

Tabela 37: Tabela de K_s

K_s (m/s)	δ (m)		
	0,46	0,61	0,76
Absorvedoras (óleo)	0,0594	0,0678	0,0719
Absorvedoras (glicol)		0,0425	0,0467
Absorvedoras (amina)		0,0297	0,0333
Fracionadoras	0,0372	0,0458	0,0508

Ambas as colunas de pratos atenderam às seguintes restrições:

$$0,45m < D < 5m$$

$$\frac{H}{D} < 30m$$

7.1.3.2. COLUNAS DE RECHEIO

A altura da coluna de recheio é dada pela seguinte fórmula:

$$H = 1,15N * HETP \quad \text{Eq. (21)}$$

onde:

H = altura da coluna (m)

N = número de estágios teóricos

HETP = altura correspondente do estágio teórico(m)

Para a coluna de recheio T-100, arbitrou-se o HETP igual a 0,46 m, tendo como base os valores exibidos pela **Tabela 38**.

Tabela 38: Tabela do HETP

	Packing Size (in)	(mm)	HETP (m)
Distillation	1	25,4	0,46
	1,5	38,1	0,67
	2	50,8	0,91
Vacuum Distillation	1	25,4	0,67
	1,5	38,1	0,82
	2	50,8	1,06
Absorption/Stripping	All sizes	All sizes	1,83

O diâmetro é dado por:

$$D = \sqrt{\frac{4V}{\pi G}} \quad \text{Eq. (22)}$$

$$G = \sqrt{Y \frac{\rho_L - \rho_V}{10,764 F \mu_L^{0,1} \rho_V}} \quad \text{Eq. (23)}$$

$$Y = f(X) \quad \text{Eq. (24)}$$

$$X = \frac{L}{V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \quad \text{Eq. (25)}$$

onde:

D = diâmetro da coluna(m)

V= vazão de vapor, kg/s

L= vazão de líquido, kg/s

G = parâmetro de vazão específica, kg/s.m²

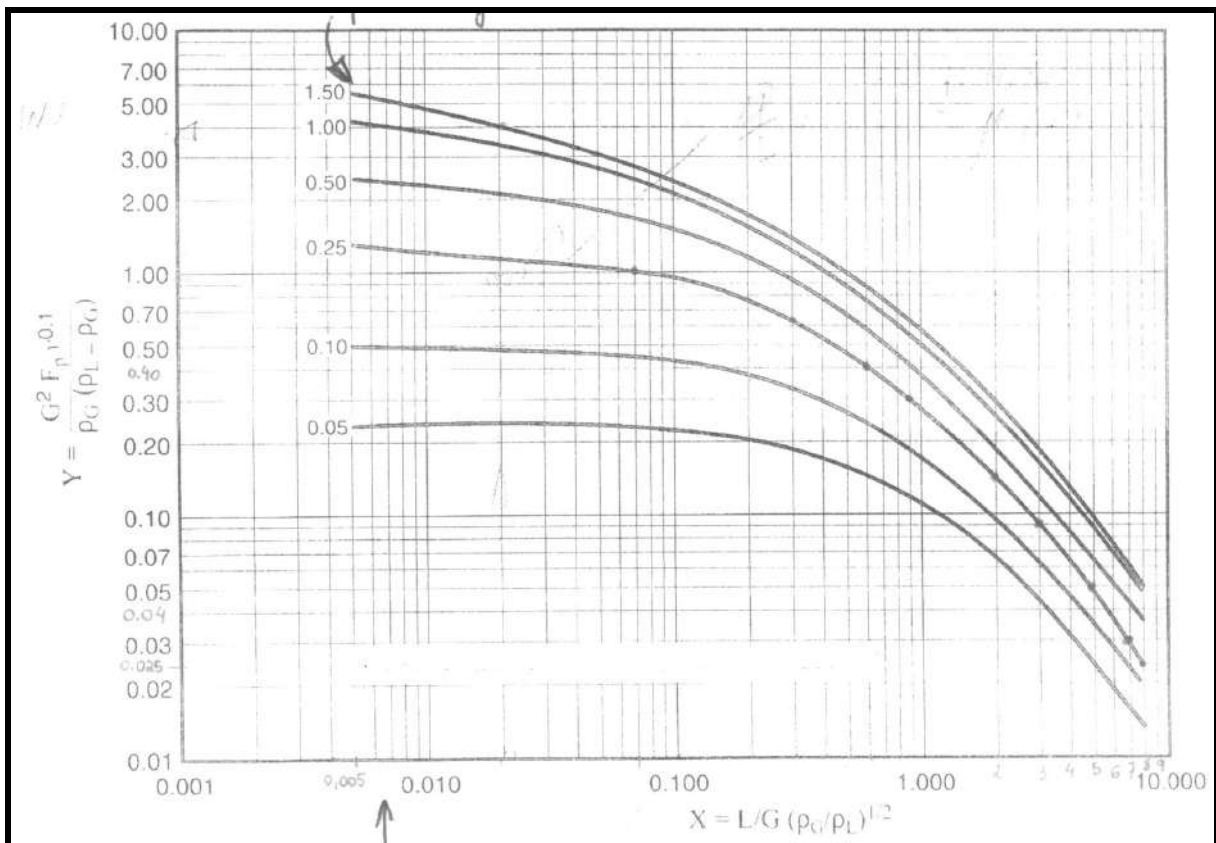
ρ_V = densidade do vapor, kg/m³

ρ_L = densidade do líquido, kg/m³

F = fator de empacotamento

O tipo de material escolhido para a coluna de recheio foi cerâmico, o que levou a adotar um fator de empacotamento de 540,00. O parâmetro Y foi igual a 0,8. Esses valores foram retirados da **Tabela 39** e da **FONTE: Campbell , 2001**

Figura 26 respectivamente.



FONTE: Campbell , 2001

Figura 26: Gráfico do Parâmetro(Y) para Colunas de Recheio

Tabela 39: Tabela do Fator de Empacotamento

PACKING TYPE	MATERIAL	SIZE (dp)	MASS(kg/m ³)	a (m ² /m ³)	VOIDAGE (e, %)	PACKING FACTOR (F)
R+ Raschig Ring	Ceramic	15mm	825	290	62	540
		19mm	840	260	68	255
		25mm	650	190	72	160
		38mm	600	135	74	95
		50mm	570	92	76	65
		75mm	560	79	78	36
R+ Raschig Ring	Carbon	12mm	679	360	60	450
		18mm	590	240	66	260
		25mm	600	195	65	180
		37mm	590	140	65	125
		50mm	530	98	68	65
P+ Pall Ring Steel	Stainless	16mm	580	340	93	70
		25mm	435	207	94	50
		38mm	355	128	95	28
		50mm	270	102	96	20
		90mm	230	85	97	16
C+ Ring Steel	Stainless	No.1	280	251	96	40
		No.2	227	145	96	22
		No.3	228	103	97	14
		No.4	170	80	96	10
I+ Ring Steel	Stainless	No.25	218	226	97	41
		No.40	153	151	97	25
		No.50	156	100	98	16
		No.70	117	60	98	13
P+ Pall Ring	Polypropylene	16mm	115	340	87	97
		25mm	80	196	90	64
		38mm	60	150	91	36
		50mm	60	106	91	25
		90mm	90	85	92	17
S+ Saddle	Ceramic	19mm	590	335	71	145
		25mm	580	250	77	92
		38mm	600	150	80	52
		50mm	560	110	79	40
		75mm	540	96	80	22
S+ Saddle	Polypropylene	No.1	85	190	90	36
		No.2	57	95	93	21
		No.3	45	65	94	16
SF+ Saddle	Polypropylene	90mm	45	92	95	13

Nesse caso, a coluna atendeu à seguinte restrição:

$$D/d \geq 10$$

onde:

D = diâmetro da coluna(m)

d = diâmetro do recheio (m)

Para o cálculo do custo de cada coluna, foi necessário informar o número de estágios teóricos, a altura, o diâmetro, tipo de material e a pressão de operação. A **Tabela 40** contém os dados consolidados.

Tabela 40: Dados das Colunas

Coluna	Tipo	Altura (m)	Diâmetro (m)	Material	Pressão (barg)	Custo
T-100	Recheio	3,5	0,45	Aço-carbono	8,48	\$13.981,00
T-103	25 Pratos	32	0,66	Aço-carbono	0	\$ 80.226,00
T-102	42 Pratos	54,48	1,17	Aço-carbono	0	\$ 214.071,00

7.1.4. VASO E REATOR

O reator de conversão utilizado opera em sua maior parte com a fase gás. Os cálculos para seu dimensionamento seguem as seguintes equações:

$$v = k \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad \text{Eq. (26)}$$

$$D = \sqrt{\frac{4Q_V}{\pi F_g v}} \quad \text{Eq. (27)}$$

onde:

v = velocidade do vapor (m/s)

ρ_L = densidade do líquido (kg/m³)

ρ_V = densidade do vapor(kg/m³)

k = parâmetro para reduzir “v” (perda de carga)

Q_v = vazão de vapor (m³/s)

F_g = fator geométrico

D = diâmetro do vaso (m)

O resultado pode ser visto na **Tabela 42** abaixo.

Tabela 41: Dados do Vaso

Vaso	Tipo	Comprimento (m)	Diâmetro (m)	Material	Pressão (barg)	Custo
V-100	Vertical	3.67	0.92	Aço-carbono	33	\$55.286,00

Tabela 42: Dados do Reator

Reator	Tipo	Volume (m ³)	Custo
CRV-100	Mistura	2,88	\$164.000,00

7.1.5. CAPEX CONSOLIDADO

O CAPEX final da planta é feito pela equação

$$CAPEX = 1,18 \sum_{i=1}^n CM_i + 0,5 \sum_{i=1}^n CB_i \quad \text{Eq. (28)}$$

onde:

CB é o custo base dos equipamentos, em dólares.

CM é o custo do módulo de cada equipamento, ou seja, o custo base corrigido e adaptado a operação da planta, em dólares.

Esses custos, em dólares, podem ser vistos na **Tabela 43**.

Tabela 43: CB e CM.

Equipamento	CB	CM
E-104	\$ 37.688,00	\$ 126.332,00
E-100	\$ 26.917,00	\$ 96.355,00
E-101	\$ 20.213,00	\$ 72.357,00
P-100	\$ 6.468,00	\$ 33.264,00
CRV-100	\$109.000,00	\$ 164.000,00
T-100	\$ 4.031,00	\$ 13.981,00
T-102	\$ 95.311,00	\$ 214.071,00
T-103	\$ 38.284,00	\$ 80.226,00
V-100	\$ 6.422,00	\$ 55.286,00
Refervedores	\$648.397,00	\$1.381.086,00
Somatório	\$992.731,00	\$2.236.958,00

FONTE: Planilha CAPCOST disponível por Turton, 2009

$$CAPEX = 3.135.975,94$$

7.2. CUSTO OPERACIONAL (OPEX)

O OPEX consolida além dos custos gerais, os custos diretos e fixos de produção. Seu cálculo foi baseado na Equação 29 (TURTON, 2009).

$$OPEX = F1*CAPEX + F2*COL + F3*(CRM + CUT + CWT) \quad \text{Eq. (29)}$$

onde:

CAPEX = custo capital.

COL = custo de operadores e salário dos mesmos.

CRM = custo com matéria-prima da planta em questão.

CUT = custo com utilidades.

CWT = custos de estações de tratamentos.

Tabela 44: Fatores de Custo¹³

Fatores de Custo	
F1	0,18
F2	2,73
F3	1,23

¹³ FONTE: Turton, 2009

O CAPEX consolidado foi calculado no item 7.1.6 e seu valor é de 3.135.975,94 dólares.

Para calcular o custo de operários e seus respectivos salários, foi necessário estimar o número de operadores da planta. Para tal, considerou-se a Equação 30.

$$N_{op} = 4,5(6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{eq})^{0,5} \quad \text{Eq. (30)}$$

onde:

N_{op} = número de operadores.

P = número de operações envolvendo sólidos.

N_{eq} = número de equipamentos principais.

A planta em questão não possui operações envolvendo sólidos, e são nove os equipamentos principais, portanto: $N_{op} = 13$. O custo por ano por cada operador foi estimado em \$30.000. Logo:

$$COL = \$390.000.$$

O custo com matéria-prima (CRM) é equivalente aos custos com H₂ e com etanol. De acordo com *ICIS Pricing*, o custo desses produtos em USD/mol é 0,00159 e 0,00282 respectivamente. A vazão de entrada dessas matérias-primas na planta adotada é de 35,69 kmol/h de H₂ e 1 kmol/h de etanol.

Segundo Turton *et al.* (2009), uma planta fica em média 15 dias parada por ano. Deste modo, têm-se 8400 horas de operação por ano. O CRM é apresentado na **Tabela 45**.

Tabela 45: Custos com matérias-primas

Matéria-Prima	Preço (\$/mol)	Vazão (kmol/h)	Operação (h/ano)	Custo (\$/ano)	CRM (\$/ano)
H ₂	0,00159	35,69	8400	476.675,64	500.363,64
Etanol	0,00282	1,00	8400	23.688,00	

O custo com utilidades foi baseado nos resultados exibidos pelo HYSYS e seu detalhamento é apresentado na **Tabela 46**.

Tabela 46: Custos com utilidades¹⁴

Trocador de Calor	Vazão	Tipo	Operação (h/ano)	Custo	Custo (\$/ano)	CUT (\$/ano)
E-101	77,03 kg/h	Vapor	8400	29,97 \$/1000kg	19.392,15	990.344,33
E-102	264,50 kg/h	Vapor	8400	29,97 \$/1000kg	66.587,35	
E-104	5,684 m ³ /h	Água de Resfriamento	8400	14,8 \$/m ³	706.634,88	
Refervedores	5578,028 MJ/h	Gás Natural	8400	4,22 \$/GJ	197.729,95	

O custo com estações de tratamento foi desconsiderado.

$$OPEX = 3.462.746,47 \text{ (em US$/ano)}$$

7.3. FLUXO DE CAIXA

O fluxo de caixa foi calculado de acordo com Turton (2009). Foi considerado que no primeiro foi feito um investimento de 60% do valor do CAPEX e os 40% restantes no segundo ano. A metodologia emprega ainda um cálculo de depreciação utilizando o índice MACRS com base de cinco anos. A taxa de desconto empregada foi de 10% e os impostos foram estimados em 45%, ainda segundo Turton (2009).

A receita esperada foi calculada de acordo com a produção de metanol e da venda dos créditos de carbono supracitados (\$5/t). Os valores para os mesmos foram \$4.659.406,72 e \$22.753,92 respectivamente. A **Figura 27** exhibe o resultado do fluxo de caixa para o cenário econômico descrito anteriormente.

¹⁴ Dados de custos retirados do Turton, 2009

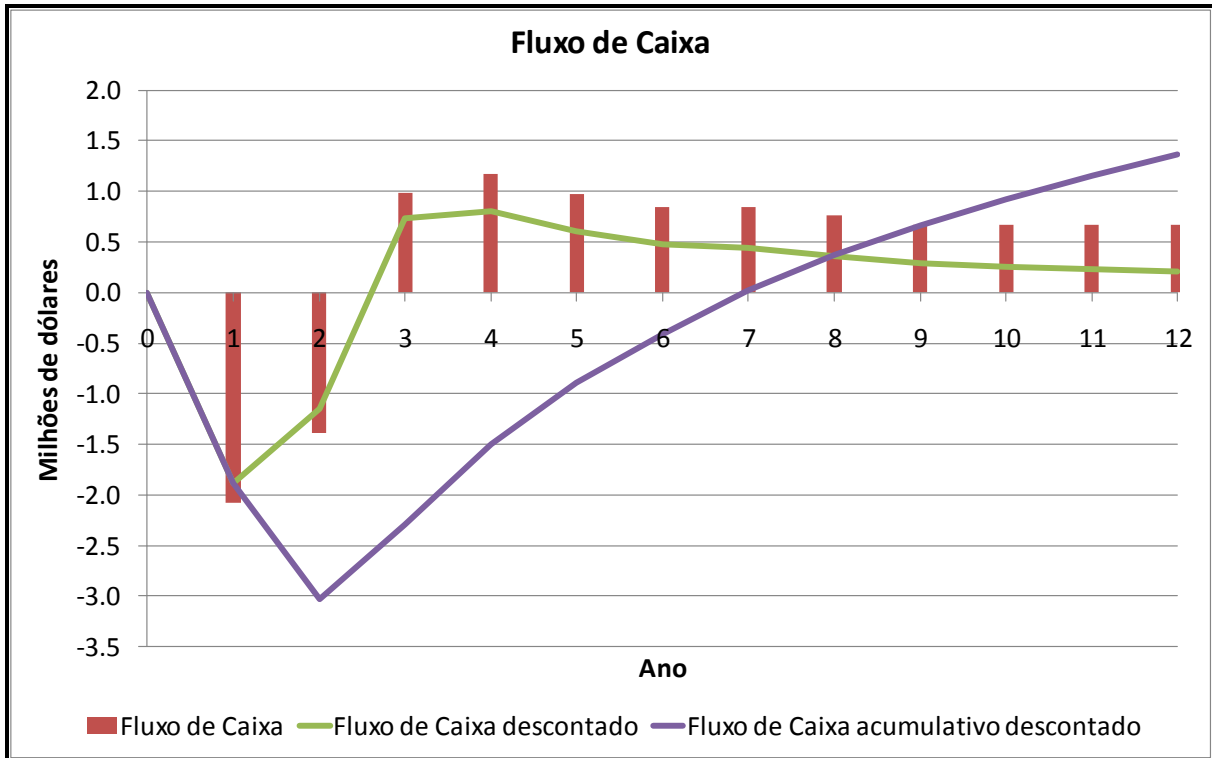


Figura 27: Fluxo de Caixa

Analisando a figura acima, foi verificado que a planta proposta apresenta valor presente líquido de \$1.370.000 após 12 anos de vida do projeto.

8. CONCLUSÃO

Visando minimizar os impactos causados pelo dióxido de carbono na atmosfera, o presente trabalho propõe o sequestro deste gás de efeito estufa para produção de uma *commodity* com potencial econômico. O metanol foi selecionado por apresentar potencial de mercado, conforme analisado no Capítulo 2.

Foram analisadas cinco rotas para a produção de metanol mediante utilização de procedimentos simplificados de análise econômica, análise ambiental e de toxicidade para estabelecer *ranking* das alternativas. Analisando os resultados dos três rankings, foi possível eliminar as ROTAS 4 e 5, principalmente, pelos impactos ambientais e toxicológicos. Já a ROTA 2 tem um índice de inflamabilidade muito alto, apresentando alto risco em relação à segurança do processos. Dentre as rotas restantes, 1 e 3, a três foi escolhida, uma vez que a ROTA 3 é a mais econômica e apresenta menor toxicidade, inflamabilidade e risco à saúde, quando comparada à primeira. Pelos motivos descritos anteriormente, a ROTA 3 foi selecionada para a etapa de simulação no ambiente UNISIM DESIGN.

A ROTA 3 foi simulada e, posteriormente, otimizada no espaço de busca definido pelo Fluxo Molar na Corrente Etanol_Reator e Fluxo Molar na Corrente H₂_CO₂_Reator, buscando-se maximizar o fluxo molar da corrente de Metanol 98%. Como resultados da otimização, obteve-se um aumento na produção de metanol em aproximadamente 25, 18%, redução de 40 % do fluxo molar da corrente de etanol, assim como um aumento de 1,5% da Corrente de H₂_CO₂_Reator. Com isso, foi possível aliar a ampliação da produção com redução de gastos com matéria-prima.

Posteriormente, foi analisada a segurança intrínseca do processo otimizado, resultando em um índice total de 24, resultado considerado aceitável uma vez que processos industriais, por exemplo, para produção de ácido acético, apresentam índice total em torno de 30.

Por último, foi utilizado o programa CAPCOST para cálculo do CAPEX. O OPEX foi calculado com base na metodologia apresentada por Turton *et al.* (2009), empregando os valores obtidos na simulação. A receita foi calculada considerando a venda do metanol produzido e dos créditos de carbono referentes ao consumo de CO₂. Os resultados foram empregados para o cálculo de fluxo de caixa do projeto. Mediante utilização dos resultados

provenientes do CAPCOST e do cálculo da receita pela produção de metanol, incorporada ao valor pela venda dos créditos de carbono, foi empregado o cálculo de fluxo de caixa. O fluxograma proposto e otimizado para produção de metanol exibiu um resultado positivo em termos econômicos.

É importante ressaltar que o valor compreendido pela venda dos créditos de carbono representa uma parcela pequena da receita.

O presente trabalho sugere os seguintes desenvolvimentos futuros:

- Maximização do lucro com restrição de impacto, maximização do lucro sem restrições e maximização da função de sustentabilidade como resultado da incorporação os Algoritmos WAR e das equações de cálculo de lucro e custo no UNISIM DESIGN;
- Aumento da dimensão do espaço de busca, incorporando outras variáveis de decisão;
- Avaliação de localização da planta industrial, condicionamento das frações gasosas, infra-estrutura de transporte e, escoamento da produção, por exemplo, são outros aspectos de mesma natureza.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANATAS, P. T. e ALLEN, D. *Green Chemistry*. In: ALLEN, D. T. *Green Engineering: Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR: New Jersey, 2002. p 177-196.

AQUINO, Aline Sabino de. *Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético*. Projeto Final de Curso, Escola de Química, UFRJ, 2008.

ABIQUIM. Anuário da Indústria Química Brasileira.

CAMARGO, André Moreira de. *Inventário do Ciclo de Vida do Metanol para Condições brasileiras*. Dissertação apresentada para Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para Obtenção do Título de Mestre em Engenharia. São Paulo, 2007.

CAMPBELL, J. M. *Gas Conditioning and Processing*. Volume 2: The equipment Modules. Oklahoma: John M. Campbell and Company, 8th ed., 2001.

CETESB. http://www.cetesb.sp.gov.br/Emergencia/produtos/produto_consulta.asp. Consulta em: 17 de Fevereiro de 2010.

CHEN, H., BADENSCHIER, S.M., and SHONNARD, D.R. Uncertainty analysis for toxicity assessment of chemical process designs, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41(18), 4440-4450.

CHEN, H., Wen, Y., WATERS, M.D., e SHONNARD, D.R., *Design guidance for Chemical Processes using Environmental and Economic Assessments*", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. 41(18), 4503 – 4513

CHENG, Wu-Hsun e KUNG, Harold H. *Methanol Production and Use Chemical Industries*, CRC Press. (1994).

CHIAVASSA, Dante L., BARRANDEGUY, Julieta, BONIVARDI, Adrian L. e BALTANA, Miguel A. Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃-Pd/silica catalysts: Impact of reaction products. INTEC, Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (Universidad

Nacional del Litoral and Consejo Nacional de Investigaciones Cientificas y Técnicas), Santa Fe, Argentina. (2008)

CONSIDINE, Douglas M. *Chemical and Process Technology Encyclopedia*, 1974.

DOW CHEMICAL COMPANY. *DOW's Fire & Explosion Index Hazard Classification Guide*. 6th ed. American Institute of Chemical Engineers. New York. (1987).

EDWARDS, D. W. e LAWRENCE, D. Assessing the Inherent Safety of Chemical Process Routes: Is There a Relation Between Plant Costs and Inherent Safety? *Trans IChemE*, Vol. 71, Part B, pp. 252–258. (1993).

EPA. WAR Version 1.0.15. 2002.

FAN, Li, SAKAIYA, Yoshitada e FUJIMOTO, Kaoru. Low- temperature methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen via formic Ester. Department of Applied Chemistry, School of Engineering, The University of Tokyo, Japan. (1998)

FÁTIMA, Cardoso. Livro *Efeito Estufa - Por que a Terra Morre de Calor*. Col. Repórter Especial.

FAENQUIL. http://www.faenquil.br/gsmc-cipa/3normalizacao/mini_fis/mini_pdf/005-Etanol.pdf. Consulta em: 03 de Fevereiro de 2010.

FONTANELE, Raimundo Eduardo Silveira, ZOURABICHVILI, Alexandre e CALDAS, Marcelo Costa. *Mercado Internacional de Créditos de Carbono: Perspectivas de Negócios para o Brasil*.

HEIKKILÄ, A.-M. *Inherent Safety in Process Plant Design*, D.Tech. Thesis, VTT Publications 384, 1999. Technical Research Centre of Finland.

HEIKKILÄ, A.-M. e HURME, M. *Equipment Safety as a Part of Inherent Safety Index for Preliminary Process Design*. Proceedings of 9th International Symposium (EFCE) Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, 4–8 May 1998, Barcelona. pp. 770–779.

HEIKKILÄ, A-M. e HURME, M. *Inherent Safety Index for Offsite Equipment in Preliminary Process Design*. Proceedings of 13th International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA'98, Prague.

HEIKKILÄ, A. M., HURME, M., JÄRVELÄINEN, M. Safety Considerations in Process Synthesis, *Computers chem.* (1996)

HOSSAIN, K. A., KHAN, F. I., e HAWBOLDT, K. *E-Green – A Robust Risk-Based Environmental Assessment Tool for Process Industries*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 8787-8795, 2007.

HOUGHTON, Eds. J., FILHO, L. B. Meira, Callander, HARRIS, N., KATTEMBERG, A. e MASKEL, K. I. IPCC, 1996, Observed climate variability and change, pp. 137-181 in *Climate Change 1995, The Science of Climate Change*. Cambridge University Press.

IChemE. *Hazards from Pressure, Exothermic Reactions and Unstable Substances*. Rugby: Institution of Chemical Engineer Symposium Series No 102, IChemE. (1987)

ICI Mond Division. *The Mond Index*. 2nd ed. Imperial Chemical Industries plc, Explosion Hazards Section, Technical Department, Winnington, Nortwich, Cheshire CW8 4DJ. (1985).

KING, R. 1990. *Safety in the Process Industries*. Butterworth-Heinemann. London

KLETZ, T. A. *Cheaper, Safer Plants, or Wealth and Safety at Work*. Rugby: IChemE, 1984.

KLETZ, T. A. *Cheaper, Safer Plants, or Wealth and Safety at Work*. Loss Prevention Hazard Workshop Module. Segunda Edição. Rugby: IChemE. 126, 1985.

KLETZ, T. A. *Plant Design for Safety: A User-Friendly Approach*. Hemisphere Publishing Corporation. New York, 1991.

KLINE, C. *Maximizing profits in chemicals*. Chemtec: 110-117, February, 1976.

LABORATORIOS ESCOLARES.
http://laboratoriosescolares.net/docs/ManualSegurancaLabsEscolares/fichasdeseguranca/04_alcoolmetilico.pdf. Consulta em: 02 de Fevereiro de 2010.

MACHADO, Priscilla Badega. Síntese de Processos Sustentáveis para Sequestro Químico de CO₂. Projeto Final de Curso, Escola de Química, UFRJ, 2010.

MAHAJAN, Devinder e GOLAND, Allen N. Goland. *Integrating low-temperature methanol synthesis and CO₂ sequestration technologies: application to IGCC plants*. Brookhaven National Laboratory, Energy Sciences and Technology Department, NY, USA. (2003)

MARSHALL, V. C. *Major Chemical Hazards*. Chichester: Ellis Horwood Limited. (1987).

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.

NETO, Ernesto Pires de Lima, ALMEIDA, Edmar Luiz Fagundes de e BOMTEMPO, José Vitor. *Reestruturando as cadeias da química e da energia: a via metanol*. Revista Brasileira de Energia, Vol. 14, No. 2, 2o Sem. 2008, pp. 127-149.

OLAH, G.A., GOEPPERT, A., PRAKASH, G.K. *Beyond Oil and Gas: the Methanol Economy*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2006, ISBN 3-527-31275-7.

OTHMER, Kirk. *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, Volume 15; John Wiley & Sons: New York 1981, 398.

PASTERNAK, A. *Methyl alcohol—a potential fuel for transportation*. *Energy Technology Handbook*, editado por D.M. Considine (1977). McGraw-Hill Book Company, New York, New York, USA.

PERRY, J. H. *Chemical Engineers' Handbook*. 5ª edição. McGraw-Hill. New York. (1973).

REUBROYCHAROEN, P., VITIDSANT, T., YONEYAMA, Y. e TSUBAKI, N. *Development of a new low-temperature methanol synthesis process*. (2003)

ROSSELOT, K. S. e ALLEN, D. T. *Life Cycle Concepts, Product Stewardship and Green Engineering*. ALLEN, D. T. *Green Engineering: Environmentally Conscious. Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR: New Jersey, 2002. p 419-455.

SAIC. *Life Cycle Assessment: Principles and Practice*. 2006. Disponível em <http://www.epa.gov/ORD/NRMRL/lcaccess/pdfs/600r06060.pdf>. Consulta em 04 de abril de 2010.

SETAC - SOCIETY OF ENVIRONMENTAL TOXICOLOGY AND CHEMISTRY. *Guidelines Life-cycle Assessment: A "Code of Practice*. Brussels: SETAC. 1993.

SOS MATATLÂNTICA. <http://www.sosmatatlantica.org.br/index.php>. Consulta em: 02 de fevereiro de 2010.

SUNGGYU, Lee. *Methanol synthesis technology*. CRC Press. Boca Raton, Fla, 1990. P 236.

TURTON, Richards, BAILIE, Richard C., WHITING, Wallace B., SHAEIWITZ, Joseph A. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes* (3rd Edition). Rendice Hall PTR, 2009.

VIEIRA, Kátia Regina Cunha Flor e BAZZO, Walter Antonio. *Discussões acerca do aquecimento global: uma proposta cts para abordar esse tema controverso em uma sala de aula*. Ciência e Ensino, Vol 1, Número especial, (2007)

VIGON, B. W. *Life-cycle assessment: inventory guidelines and principles*. Lewis, 1994. Boca Raton, London.

WEBCACHE.

<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:CAPHdhLOgtEJ:www.professor.cetfcampos.br/professores/franco/seguranca-intrinseca/SEGURANCA%2520INTRINSECA.doc+ethyl+formate+explosividade&cd=2&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br>. Consulta em: 04 de Fevereiro de 2010.

WELLS, G. L. *Safety in Process Plant Design*. Godwin, London. (1980).

WIKIPEDIA. <http://en.wikipedia.org/>. Consulta em: 23 de maio de 2010.

YOUNG, D. e CABEZAS, H. *Designing Sustainable Processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm; Computers and Chemical Engineering* 23 (1999), p. 1477-1491.

ZHAO, Tian-Sheng, ZHANG, Kun, CHEN, Xuri, MA, Qingxiang e TSUBAKI, Noritatsu. *A novel low-temperature methanol synthesis method from CO/H₂/CO₂ based on the synergistic effect between solid catalyst and homogeneous catalyst*. (2010)

ANEXOS

ANEXO A: Balanço de Impactos Ambientais – algoritmo WAR

Adaptado de EPA, 2002.

Considerando como sistema o processo químico a ser analisado, a variação do impacto ao longo do tempo pode ser descrita através das taxas de entrada (\hat{I}_{in}), de saída (\hat{I}_{out}) e de geração de impacto no sistema (\hat{I}_{gen}).

$$\frac{\partial I_{sistema}}{\partial t} = \hat{I}_{in} - \hat{I}_{out} + \hat{I}_{gen} \quad (A1.1)$$

O Balanço de Impactos acima é simplificado, uma vez que desconsidera os impactos gerados pelo processo de geração de energia. Uma alternativa mais robusta consiste em tratar os dois processos (químico e de geração de energia) como sistema e tratar não apenas os impactos devidos à entrada e saída de correntes de massa do sistema, mas também às entradas e saídas de correntes de energia.

Para o processo operando em estado estacionário, tem-se a Equação A1.2.

$$0 = \hat{I}_{in} - \hat{I}_{out} + \hat{I}_{gen} \quad (A1.2)$$

A taxa de entrada de impactos do processo pode ser calculada segundo a Equação A1.3.

$$\hat{I}_{in} = \sum_i^{Categorias} \alpha_i \sum_j^{Correntes} M_{j,in} \sum_k^{Componentes} x_{kj} \psi_{ki} \quad (A1.3)$$

Essa taxa leva em conta todas as i categorias e impacto (α), as vazões das j correntes de entrada de massa (M_{in}) e os k componentes de cada corrente, com composição x . A letra grega ψ (psi) diz respeito ao *score* normalizado e é calculada para cada categoria i e componente k , segundo a Equação A1.4.

$$\psi_{ki} = \frac{score_{ki}}{\langle score_k \rangle_i} \quad (A1.4)$$

Ou seja, o *score* normalizado de um componente k numa categoria i é a razão entre o *score* desse componente nessa categoria e a média do *scores* de todos os componentes na mesma categoria.

Analogamente, a taxa de saída de impactos do processo pode ser calculada segundo a Equação A1.5, mostrada a seguir:

$$\hat{I}_{out} = \sum_i^{Categorias} \alpha_i \sum_j^{Correntes} M_{j,out} \sum_k^{Componentes} x_{kj} \psi_{ki} \quad (A1.5)$$

A taxa de geração de impactos pode ser obtida diretamente do balanço de impactos. Os *scores* são calculados de acordo com a categoria de impacto. Assim:

$$score_{k,HTPI} = \frac{1}{LD_{50,k}} \quad (A1.6)$$

$$score_{k,HPTe} = \frac{1}{TLV_{50,k}} \quad (A1.7)$$

$$score_{k,ATP} = \frac{1}{LC_{50,k}} \quad (A1.8)$$

Os scores para as demais categorias são tabelados e podem ser obtidos de diferentes fontes. Os valores utilizados no software WAR GUI foram obtidos em Heijungs et. al. (1992).

ANEXO B: Tabela com as condições das correntes da simulação da planta de Metanol

Corrente	Pressão	Temperatura	Vazão	Fração de Vapor	Entalpia Específica	Entropia Específica	Volume Específico	Cp	Cv	k=Cp/Cv	Peso Molecular	Densidade	Fator de Compressibilidade	Viscosidade	Fase
	bar(a)	°C	kg/h	-	kJ/kg	kJ/(K.kg)	m3/kg	kJ/(kg.K)	kJ/(kg.K)	-	g/mol	kg/m3	-	cP	-
Vap_1	30.00	200.00	14397.40	1.00	-5835.57	16.36	0.1822	4.33	3.16	1.37	7.25	5.49	1.0073	0.01	Vap
Liq_1	30.00	200.00	0.00	0.00	-8121.21	3.16	0.0021	5.70	5.42	1.05	29.92	484.61	0.0471	0.06	Liq
Vap_2	30.00	40.00	14397.40	0.98	-6602.82	14.34	0.1185	4.34	3.16	1.37	7.25	8.44	N.D.	N.D.	ELV
Vap_3	30.00	40.00	13476.27	1.00	-6451.04	15.23	0.1266	4.39	3.13	1.40	6.89	7.90	1.0051	0.01	Vap
Liq_2	30.00	40.00	921.13	0.00	-8823.32	1.34	0.0012	3.58	3.09	1.16	30.39	839.03	N.D.	1.32	ELL
Liq_3	9.49	40.51	921.13	0.00	-8823.32	1.35	0.0014	3.59	3.58	1.00	30.39	725.51	N.D.	N.D.	ELV
Vent	7.00	46.56	22.93	1.00	-8716.06	3.94	0.0922	1.01	0.78	1.31	39.94	10.84	0.9699	0.02	Vap
Prod_1	7.50	138.57	898.20	0.68	-7655.38	4.63	0.1034	2.50	2.31	1.08	30.20	9.67	N.D.	N.D.	ELV
Prod_2	1.42	86.73	898.20	0.78	-7655.38	4.83	0.5438	2.08	1.87	1.11	30.20	1.84	N.D.	N.D.	ELV
Etanol_Alta_P	30.50	79.53	317.97	0.00	-6047.45	1.95	0.0013	3.58	3.26	1.10	44.66	748.12	0.0621	0.42	Liq
Etanol_Alta_P+	30.50	79.53	317.97	0.00	-6063.23	0.51	0.0013	3.38	3.06	1.10	44.66	748.12	0.0621	0.42	Liq
Etanol_95%	1.01	78.07	317.97	0.00	-6052.74	1.32	0.0013	3.57	3.23	1.10	44.66	743.57	0.0021	0.43	Liq
Água_95%	1.01	90.58	228.99	0.00	-14384.34	1.32	0.0011	4.13	3.51	1.17	19.42	938.89	0.0007	0.33	Liq
Etanol Liquido	1.01	78.07	317.97	0.00	-6052.74	1.32	0.0013	3.57	3.23	1.10	44.66	743.57	0.0021	0.43	Liq
Rec1	30.00	200.00	13476.27	1.00	-5740.81	17.06	0.1918	4.50	3.27	1.38	6.89	5.22	1.0079	0.01	Vap
Etanol_Rec_1	30.00	200.00	317.97	0.00	-5576.58	1.68	0.0018	5.60	4.66	1.20	44.66	569.20	0.0598	0.10	Liq
Make-Up_H2+CO2	30.00	200.00	613.71	1.00	-7466.84	9.92	0.1032	2.57	1.90	1.35	12.79	9.69	1.0059	0.02	Vap
H2+CO2_Rec_1	30.00	199.99	14089.98	1.00	-5815.99	16.75	0.1879	4.41	3.21	1.37	7.03	5.32	1.0079	0.01	Vap
Etanol_Rec_2	30.00	200.00	318.03	0.00	-5576.58	1.68	0.0018	5.60	4.66	1.20	44.66	569.20	0.0598	0.10	Liq
H2+CO2_Rec_2	30.00	199.99	14086.87	1.00	-5812.10	16.76	0.1880	4.41	3.21	1.37	7.03	5.32	1.0079	0.01	Vap
Purga_1	30.00	199.99	25.72	1.00	-5812.10	16.76	0.1880	4.41	3.21	1.37	7.03	5.32	1.0079	0.01	Vap
H2_CO2_Reator	30.00	199.99	14061.14	1.00	-5812.10	16.76	0.1880	4.41	3.21	1.37	7.03	5.32	1.0079	0.01	Vap
Make-Up_Etanol	30.00	200.00	46.07	0.00	-5391.72	1.56	0.0018	5.59	4.60	1.22	46.07	559.09	0.0628	0.10	Liq
Etanol	30.00	199.99	364.10	0.00	-5553.19	1.67	0.0018	5.60	4.65	1.20	44.84	567.96	0.0602	0.10	Liq
Purga_2	30.00	199.9939484	27.83	0	-5553.19	1.6691352	0.00	5.60163	4.65	1.2036	44.84	567.960047	0.0602	0.10	Liq
Etanol_Reator	30.00	199.99	336.26	0.00	-5553.19	1.67	0.0018	5.60	4.65	1.20	44.84	567.96	0.0602	0.10	Liq
Agua_1	4.00	25.00	102391.67	0.00	-15842.35	2.98	0.0010	4.31	3.76	1.15	18.02	1007.43	0.0029	0.89	Liq
Agua_2	4.00	50.00	102391.67	0.00	-15734.47	3.33	0.0010	4.32	3.72	1.16	18.02	988.34	0.0027	0.54	Liq
Vapor de agua_1	41.00	254.00	4764.63	1.00	-13047.09	8.88	0.0504	2.41	1.56	1.54	18.02	19.82	0.8502	0.02	Vap
Vapor de agua_2	41.00	200.00	4764.63	0.00	-15055.91	5.04	0.0012	4.87	4.04	1.20	18.02	856.22	0.0219	0.13	Liq
Vapor de agua_3	1.00	300.00	0.00	1.00	-12849.63	10.90	2.6385	2.01	1.55	1.30	18.02	0.38	0.9975	0.02	Vap
Vapor de agua_4	1.00	100.00	0.00	1.00	-13240.73	10.06	1.7075	1.91	1.43	1.33	18.02	0.59	0.9915	0.01	Vap
Vapor de agua_5	41.00	254.00	77.03	1.00	-13047.09	8.88	0.0504	2.41	1.56	1.54	18.02	19.82	0.8502	0.02	Vap
Vapor de agua_6	40.50	200.00	77.03	0.00	-15055.93	5.04	0.0012	4.87	4.04	1.20	18.02	856.17	0.0217	0.13	Liq
Metanol_98%	1.01	68.15	351.24	1.00	-6186.85	4.41	0.8464	1.50	1.22	1.23	32.44	1.18	0.9803	0.01	Vap