



Estudo Tecnológico do Processo de Produção de Ácido Acético

Pedro Maia Araújo
Rafael Quaresma Bastos

Projeto Final de Curso

Orientadores

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.
Hugo Borges Pereira, M.Sc. (PETROBRAS)

Outubro de 2012

ESTUDO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Pedro Maia Araújo

Rafael Quaresma Bastos

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

Aprovado por:

Luiz Fernando Leite, D.Sc. (EQ/UFRJ)

Mário Sérgio Oliveira de Castro, Eng. Químico (EQ/UFRJ)

Carlos René Klotz, D.Sc. (PETROBRAS)

Orientado por:

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Hugo Borges Pereira, M.Sc. (PETROBRAS)

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Outubro de 2012

Ficha Cartográfica

Araújo, Pedro Maia.

Bastos, Rafael Quaresma.

Estudo Tecnológico do Processo de Produção de Ácido Acético/ Pedro Maia Araújo e Rafael Quaresma Bastos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

xiii, p.57; il. (Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012. Orientadores: Maria José de O. C. Guimarães e Hugo Borges Pereira.

1. Estudo Tecnológico. 2. Produção de Ácido Acético. 3. Carbonilação Metanol. 4. Projeto Final. (Graduação – EQ/UFRJ). 5. Maria José de O. C. Guimarães e Hugo Borges Pereira.

Dedicatória

Dedicamos este projeto final aos nossos familiares e amigos por sempre terem nos apoiado.

AGRADECIMENTOS

Aos nossos familiares.

Por todo apoio em todas as etapas de nossas vidas, nos aconselhando em momentos difíceis e em caminhos tortuosos.

Aos nossos amigos.

Sem a alegria de nossos amigos não seríamos quem somos. Sempre ao nosso lado para todos os momentos, sabendo arrancar sorrisos e gargalhadas de nós em todos os momentos.

Às nossas amadas.

Por todo amor e carinho.

Aos orientadores, Hugo Borges e Maria José.

Por terem acreditado neste projeto e terem nos guiado pelo melhor caminho. Por todo apoio, conhecimento e sabedoria.

Aos professores.

Por todo conhecimento que nos foi passado de forma exemplar. Por ter contribuído para nosso crescimento profissional, pessoal e intelectual.

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

ESTUDO TECNOLÓGICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Pedro Maia Araújo

Rafael Quaresma Bastos

Outubro de 2012

Orientadores: Prof. Maria José de O. C. Guimarães, D. Sc.

Hugo Borges Pereira, M.Sc.

O ácido acético é um intermediário químico com diversas aplicações, cujo consumo apresenta uma tendência de crescimento no mundo todo. Essa expectativa de aumento de consumo é baseada no aumento do consumo do ácido tereftálico purificado (PTA), utilizado para a produção do polímero poli(tereftalato de etileno) (PET), e do monômero de acetato de vinila (VAM), utilizado em sua maioria para a produção de poli(acetato de vinila) (PVA). Enquanto a capacidade instalada de produção de ácido acético internacional aumenta, a capacidade nacional fica estagnada em 62.000 t, sendo que a demanda do produto tende a crescer. Neste trabalho é proposta a instalação de uma hipotética planta de produção de ácido acético em 2015 para suprir a crescente demanda do produto.

As rotas de obtenção do ácido acético são diversas, podendo ser via: (i) Oxidação de nafta ou líquidos de gás natural; (ii) Oxidação de etileno; (iii) Oxidação de acetaldeído; (iv) Carbonilação de metanol e (v) Fermentação de carboidratos.

Por serem mais utilizadas no mundo, foram estudadas as rotas de carbonilação de metanol: (i) da BASF, cujo catalisador é de cobalto; (ii) da Monsanto, com catalisador de ródio com promotor de iodeto, (iii) Cativa da BP, com catalisador de irídio e iodeto com promotor de rutênio; (iv) Acetica da Chiyoda, com catalisador de ródio suportado em resina de poli(vinil piridina). Além das tecnologias acima citadas, também foi estudada a tecnologia mais utilizada no Brasil, de oxidação de acetaldeído. Este estudo serviu para uma comparação da viabilidade técnico-econômica das duas rotas tecnológicas. Por fim, apresenta-se uma análise justificando a escolha de uma das tecnologias estudadas para a hipotética planta de ácido acético.

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

TECNOLOGICAL STUDY OF THE ACETIC ACID PRODUCTION PROCESS

Pedro Maia Araújo

Rafael Quaresma Bastos

October, 2012

Supervisors: Prof. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Hugo Borges Pereira, M.Sc.

Acetic acid is a chemical intermediate with a variety of uses, whose consumption shows an increasing trend all over the world. This expectation of higher consumption is based on the increasing consumption of purified terephthalic acid (PTA), used for the polyethylene terephthalate (PET) production, and vinyl acetate monomer (VAM), used mainly for the polyvinyl acetate (PVA) production. While the international production capacity of acetic acid is increasing, the Brazilian capacity still remains at 62.000 t per year, and the product demand tends to increase. In this project, it is proposed the installation of a hypothetical acetic acid production plant with the startup in 2015, as a way to supply this increasing demand.

There are a variety of acetic acid production routes, which can occur by: (i) Natural gas or liquefied natural gas; (ii) Ethylene oxidation; (iii) Acetaldehyde oxidation; (iv) Methanol carbonylation and (v) Carbohydrate fermentation.

As it's the most common worldwide, the following carbonylation routes were studied: (i) BASF process, with cobalt catalyst; (ii) Monsanto process, with rhodium catalyst promoted by iodide; (iii) BP's Cativa process, with iridium/iodide catalyst with ruthenium promoter; (iv) Chiyoda's Acetica process, with rhodium catalyst supported by a polyvinyl pyridine resin. Besides these technologies above mentioned, it was also studied the acetaldehyde oxidation, the most common technology in Brazil. This study enable a technical-economic comparison between the two technology routes. Finally, it is presented an analysis justifying the choice of one of the studied technologies for the hypothetical acetic acid plant.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução e Objetivo	1
Capítulo II - Mercado Nacional, Internacional e Aplicações do Ácido Acético	3
II.1 - Mercado Internacional	3
II.2 - Mercado Nacional	5
II.2.1 - Produção e Capacidade instalada de Produção	5
II.2.2 - Empresas Produtoras	6
II.2.3 - Exportação e Importação	9
II.3 - Aplicação Global do Ácido Acético	12
II.4 - Capacidade da Planta de Ácido Acético a ser Implementada	14
Capítulo III - Rotas de Produção de Ácido Acético	15
III.1 - Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados	15
III.2 - Oxidação do Acetaldeído	16
III.3 - Oxidação do Etileno	17
III.4 - Oxidação do Etano	18
III.5 - Fermentação de Carboidratos	18
III.6 - Carbonilação do Metanol	18
Capítulo IV - Tecnologias de Produção de Ácido Acético	21
IV.1 - Processo da BASF	21
IV.2 - Processo Monsanto	24
IV.3 - Processo Cativa	27
IV.4 - Processo Acetica	30
IV.5 - Processo de Oxidação do Acetaldeído	32
IV.6 - Comparação das Tecnologias de Produção de Ácido Acético	36
Capítulo V - Premissas do Estudo de Viabilidade	39
Capítulo VI - Estudo de Viabilidade	44
VI.1 - Análise do Processo Monsanto	44
VI.2 - Análise do Processo Cativa	47
VI.3 - Análise do Processo de Oxidação do Acetaldeído	49

VI.4 -	Comparação entre as análises	51
Capítulo VII –	Considerações Finais	52
Referências Bibliográficas		54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1	Consumo global de ácido acético - 2009	3
Figura II-2	Produção global de ácido acético - 2008	4
Figura II-3	Principais produtores de ácido acético - 2007	4
Figura II-4	Processo de obtenção dos solventes da Cloroetil	8
Figura II-5	Exportação de ácido acético	11
Figura II-6	Importação de ácido acético	11
Figura II-7	Comparação dos preços de importação e exportação	12
Figura II-8	Divisão do mercado mundial de ácido acético de acordo com sua aplicação	12
Figura II-9	Usos do ácido acético	13
Figura III-1	Representação das principais rotas de produção de ácido acético	15
Figura IV-1	Ciclo de reação proposto para o processo da BASF	21
Figura IV-2	Fluxograma do processo da BASF	23
Figura IV-3	Ciclo de reação proposto para o processo Monsanto	25
Figura IV-4	Fluxograma do processo Monsanto	26
Figura IV-5	Ciclo de reação proposto para o processo Cativa	27
Figura IV-6	Efeito da concentração de água na taxa de carbonilação	28
Figura IV-7	Planta do processo Cativa em Hull, Reino Unido	29
Figura IV-8	Fluxograma do processo Cativa	30
Figura IV-9	Imobilização do ródio	30
Figura IV-10	Reator de ascensão gasosa	32
Figura IV-11	Fluxograma do processo de oxidação do acetaldeído	36
Figura V-2	Evolução do preço do aço nos últimos anos	41
Figura VI-1	Fluxo de caixa para o processo Monsanto	46
Figura VI-2	Fluxo de caixa para o processo Cativa	48
Figura VI-3	Fluxo de caixa para o processo via oxidação do acetaldeído	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-1	Empresas nacionais produtoras de ácido acético	6
Tabela II-2	Produção brasileira de ácido acético	6
Tabela II-3	Destino da exportação de ácido acético	9
Tabela II-4	Exportação para a América Latina e Caribe	9
Tabela II-5	Importação de ácido acético	10
Tabela II-6	Quantidade importada e exportada de Ácido Acético	10
Tabela III-1	Capacidade de produção por oxidação de n-butano no mundo	16
Tabela IV-1	Efeito dos promotores na taxa de carbonilação de metanol	29
Tabela IV-2	Comparação das tecnologias de produção de ácido acético	37
Tabela V-1	Evolução dos custos de investimento nacionais	41
Tabela V-2	Estimativa do ISBL dos outros processos	41
Tabela VI-1	Estimativa do ISBL do processo Monsanto	44
Tabela VI-2	Estimativa dos custos variáveis anuais do processo Monsanto	44
Tabela VI-3	Estimativa dos custos fixos anuais do processo Monsanto	44
Tabela VI-4	Estimativa do investimento inicial do processo Monsanto	45
Tabela VI-5	Estimativa do lucro líquido anual do processo Monsanto	45
Tabela VI-6	Análise econômica do processo Monsanto	46
Tabela VI-7	Estimativa do ISBL do processo Cativa	47
Tabela VI-8	Estimativa dos custos variáveis anuais do processo Cativa	47
Tabela VI-9	Estimativa dos custos fixos anuais do processo Cativa	47
Tabela VI-10	Estimativa do investimento inicial do processo Cativa	47
Tabela VI-11	Estimativa do lucro líquido anual do processo Cativa	48
Tabela VI-12	Análise econômica do processo Cativa	49
Tabela VI-13	Estimativa do ISBL do processo de oxidação do acetaldeído	49
Tabela VI-14	Estimativa dos custos variáveis anuais do processo de oxidação do acetaldeído	49
Tabela VI-15	Estimativa dos custos fixos anuais do processo de oxidação do acetaldeído	49

Tabela VI-16 Estimativa do investimento inicial do processo de oxidação do acetaldeído	50
Tabela VI-17 Estimativa do lucro líquido anual do processo de oxidação do acetaldeído	50
Tabela VI-18 Análise econômica do processo de oxidação do acetaldeído	51
Tabela VI-19 Comparação econômica dos processos	51

ÍNDICE DE SIGLAS E ABREVIACÕES

VAM	Monômero de acetato de vinila
PVA	Poli(acetato de vinila)
PTA	Ácido tereftálico purificado
PET	Poli(tereftalato de etileno)
CAN	Companhia Alcoolquímica Nacional
UE	União Européia
BP	British Petroleum
DMT	Tereftalato de dimetila
MMSA	Methanol Market Services Asia
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
MDIC	Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
LGNs	Líquidos de Gás Natural
OFL	Oxidação em Fase Líquida
AO	Otimização de Ácido Acético
IR	Imposto de Renda
IPI	Imposto sobre Produtos Industrializados
ICMS	Imposto sobre Circulação de Mercadoria e Serviços
VPL	Valor Presente Líquido
TIR	Taxa Interna de Retorno
ISBL	Inside Battery Limits
OSBL	Outside Battery Limits
IHS	Information Handling Services
ICIS	Independent Chemical Information Service

Capítulo I

Introdução e Objetivo

O ácido acético, cuja representação química é CH_3COOH , é encontrado geralmente em soluções diluídas em sistemas animais e vegetais. A solução mais conhecida dentre estas é o vinagre, que contém cerca de 4 a 12% deste composto e que é produzido pela fermentação do vinho, cujo processo é conhecido por mais de 5.000 anos. Em seu estado puro, este composto é encontrado como um líquido incolor, límpido e com um odor pungente similar ao do vinagre. É miscível com água, etanol, acetona, benzeno, éter e tetracloreto de carbono dentre outros solventes orgânicos, no entanto, não é solúvel em dissulfeto de carbono (CS_2).

Industrialmente, a produção do ácido acético pode se dar principalmente pelas seguintes rotas: pela carbonilação do metanol que é produzido a partir de combustíveis fósseis, por oxidação do etano, eteno ou acetaldeído ou por rotas fermentativas a partir de carboidratos. Na década de 70, a rota mais utilizada era a fermentativa, mas, atualmente, a rota de carbonilação do metanol é a mais empregada.

Os usos de ácido acético na indústria são diversos. Sua principal aplicação é para produção do monômero de acetato de vinila (“vinyl acetate monomer” - VAM) que é matéria prima para produção de polímeros usados no setor de tintas, adesivos e revestimentos, sendo o mais conhecido o poli(acetato de vinila) (“polivynil acetate” – PVA). O segundo maior uso é para a produção do ácido tereftálico purificado (“purified terephthalic acid” – PTA), cujo principal uso é na produção do polímero PET, poli(tereftalato de etileno).

O presente trabalho visa estudar as rotas tecnológicas existentes, fazendo uma avaliação de qual delas seria a mais adequada para a implantação de uma nova planta industrial de ácido acético no Brasil. Este estudo considera que a planta partiria em 2015 e que seria capaz de suprir a demanda local de ácido acético que vem crescendo devido ao aumento do consumo de VAM e PTA para a produção de PVA e PET, respectivamente.

Para a proposta da planta de produção de ácido acético, é abordado no trabalho:

- O estudo do mercado internacional e nacional, no capítulo II, para traçar um panorama geral sobre o mercado deste produto e suas aplicações. Neste capítulo avalia-se a capacidade de produção nacional, a importação e exportação do ácido acético no Brasil, as empresas produtoras nacionais e internacionais, qual país é o maior consumidor deste intermediário e outros aspectos.
- As rotas de produção de ácido acético disponíveis, no capítulo III.
- As tecnologias de produção, no capítulo IV, com o âmbito de aumentar o conhecimento sobre a tecnologia a ser utilizada na planta, agregando informação sobre qual tecnologia gera o produto de melhor qualidade, com catalisadores mais eficientes, com melhores rendimentos e condições operacionais. Neste capítulo é discutido o

mecanismo de reação das tecnologias e seus processos industriais, abordando a configuração da planta a ser instalada.

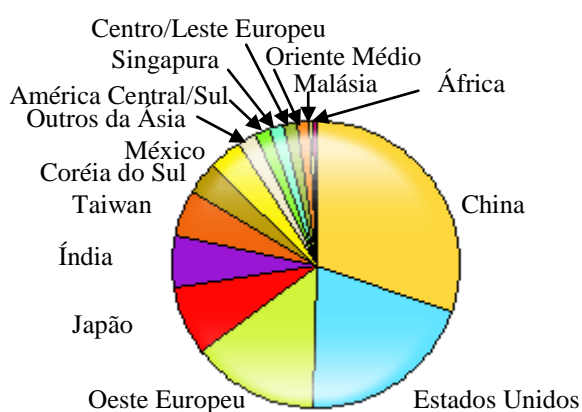
- As premissas do estudo de viabilidade, no capítulo V.
- O estudo de viabilidade econômica dos processos, no capítulo VI, com a finalidade de comparar as tecnologias, mostrando qual gera maior lucro, qual possui maior investimento fixo, capital de giro e tempo para retorno do investimento inicial.
- As considerações finais do projeto, no capítulo VII, destacando qual é a tecnologia mais interessante do ponto de vista técnico-econômico para produção de ácido acético.

Capítulo II

Mercado Internacional, Nacional e Aplicações do Ácido Acético

II.1 – Mercado Internacional

O ácido acético é um produto global, sendo que a China, os Estados Unidos, os demais países da Ásia e a Europa Ocidental detêm a maior parte de seu mercado. A China, responde por 30% da demanda total (figura II-1), os demais países asiáticos respondem por 27%, seguido pelos Estados Unidos com 20% e pela Europa Ocidental com 14%. Essas regiões, juntas, correspondem a 91% da demanda global de ácido acético. Nos últimos cinco anos, a demanda de ácido acético aumentou em aproximadamente 1,2 milhões de toneladas (IHS CHEMICAL, 2010).



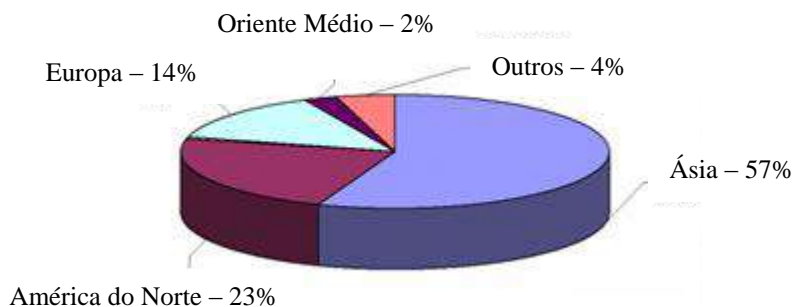
Fonte: IHS Chemical, 2010.

Figura II-1 - Consumo global de ácido acético – 2009.

O crescimento do mercado de ácido acético continuará a ser comandado pela China, cuja produção em 2008 chegou a corresponder 57% da produção global, como mostra a figura II-2. É esperado um crescimento de 6 a 7% ao ano em seu consumo. De um modo geral, uma média de crescimento anual de 3 a 4% é estimada para o consumo mundial deste produto de 2009 até 2014. A Ásia (excluindo a China), os Estados Unidos e a Europa Ocidental, terão um crescimento mais limitado, de 1 a 2% por ano no consumo de ácido acético (IHS CHEMICAL, 2010).

Pela figura II-2 pode-se ver as regiões de maior produção global de ácido acético em 2008. Neste ano a produção, como já dito, foi liderada pela Ásia (57%), cuja maior contribuição foi da China, seguido pela América do Norte (23%), cuja maior contribuição foi dos Estados Unidos da América. A terceira maior contribuição é da Europa, com 14% da produção global e em seguida Oriente Médio. O Brasil, se inclui nos 4% de outros países produtores, mostrando que em âmbito internacional, o país não

contribui para a produção do ácido acético, diferentemente da China, que domina a produção de ácido acético.

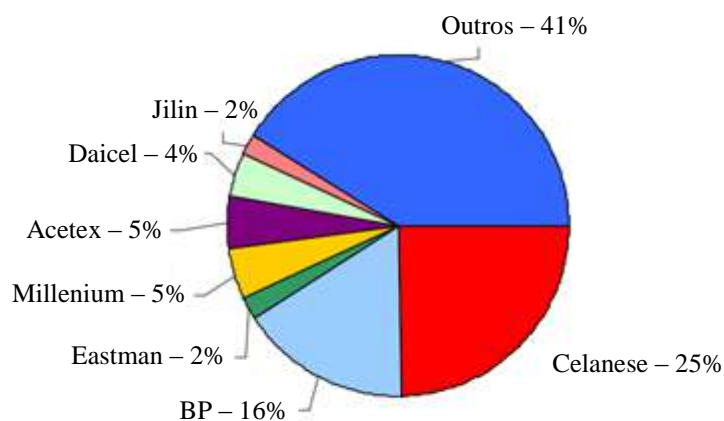


Fonte: Methanol Market Services Asia, 2012.

Figura II-2 - Produção global de ácido acético – 2008.

A China também possui a maior capacidade de produção de ácido acético (ácido virgem) no mundo, correspondendo a 44% deste total. O restante da Ásia contribui com 21%, os EUA com 19% e a Europa Ocidental com 6%. Essas regiões juntas somam 90% da capacidade mundial.

Os maiores produtores mundiais de ácido acético são a Celanese, com 25% da produção mundial, e a BP, com 16%, conforme a figura II-3. Apesar de possuir menor capacidade instalada, a BP tem diversos planos para novos projetos e expansões. A Sipchem, que acabou de ingressar no mercado de ácido acético, utilizando a tecnologia desenvolvida pela Eastman colocou uma planta em operação em 2009 (CHEMSYSTEMS, 2009), mostrando que as empresas têm apostado no crescimento deste segmento da indústria química.



Fonte: ChemSystems, 2009.

Figura II-3 - Principais produtores de ácido acético – 2007.

Celanese

A Celanese é uma empresa norte-americana fundada em 1918 e sua matriz está localizada em Dallas, Texas, nos EUA. A produção está dividida em quatro segmentos: especialidades de consumo, especialidades industriais, materiais de engenharia avançados e “intermediários acetil”. Destes segmentos, o que engloba maior parte dos produtos produzidos é o dos “intermediários acetil”.

British Petroleum

A BP é uma das maiores companhias mundiais de óleo e gás. Ela fornece combustível para transporte, energia para geração de calor e luz, serviços de varejo e produtos petroquímicos. Sua sede fica localizada em Londres, Inglaterra.

II.2 – Mercado Nacional

O mercado nacional de ácido acético é muito dependente do mercado internacional, sendo a importação deste produto de grande importância para que sua demanda seja suprida. No período de janeiro de 2004 até dezembro de 2008 a importação foi 2,18 vezes maior que a produção nacional (ALICEWEB, 2010 e ABIQUIM, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010).

II.2.1 – Produção Nacional e Capacidade Instalada de Produção

Hoje no Brasil, a capacidade de produção instalada de ácido acético é de 62 mil toneladas por ano, como mostra a tabela II-1. Existem três empresas produtoras, sendo a Rhodia de maior capacidade, porém considerada de médio porte, com capacidade de 40 mil toneladas por ano. A Cloroetil e a Butilamil são consideradas de pequeno porte, com capacidade de 13 mil e 9 mil, respectivamente. Antigamente, a Cia. Alcoolquímica Nacional (CAN) tinha uma unidade de médio porte instalada em Pernambuco. Esta unidade era integrada à produção de acetato de vinila, no entanto, esta empresa encerrou sua produção e passou a importar o intermediário (MACROPLAN, 2006).

A produção nacional de ácido acético tem sido um pouco superior a 50 mil toneladas anuais, como mostra a tabela II-2, adaptada a partir de dados do Anuário da Indústria Química Brasileira da ABIQUIM. Como será apresentado no item II.2.3 a seguir, a produção nacional não consegue suprir a demanda deste produto, fazendo com que a importação seja muito maior que a exportação. A taxa de utilização média das plantas de ácido acético no Brasil foi de 85% em 2007 e 2008 (ABIQUIM, 2009).

A produção nacional de ácido acético utiliza como matéria prima o etanol proveniente da cana-de-açúcar e o acetaldeído, tendo em vista que o processo mais utilizado é via oxidação de acetaldeído, que será abordado mais adiante, na parte das tecnologias de produção de ácido acético para comparação com as tecnologias de produção de carbonilação de metanol. O pólo industrial de produção de ácido acético é no estado de São Paulo.

As empresas brasileiras produtoras de ácido acético, têm sua aplicação final em diversos setores industriais, como o da indústria têxtil, couro, outros processos

químicos, como a produção de ésteres de acetato, setor alimentício, setor de tintas e vernizes.

Tabela II-1 - Empresas nacionais produtoras de ácido acético.

Empresa	Localização	Capacidade Instalada em 2010 (t/ano)	Matéria-Prima	Processo	Aplicação
Rhodia Poliamida	SP	40.000	Etanol	Oxidação do acetaldeído	Auxiliar têxtil, consumo próprio, couro, processos químicos
Butilamil	SP	9.000	Etanol	A partir de etanol via acetaldeído isolado	Setor alimentício, auxiliar têxtil, consumo próprio, processos químicos, tintas e vernizes
Cloroetil	SP	13.000	Acetaldeído e etanol	Oxidação do acetaldeído	Setor alimentício, auxiliar têxtil, consumo próprio, processos químicos, tintas e vernizes

Fonte: ABIQUIM, 2011.

Tabela II-2 - Produção brasileira de ácido acético.

Ano	Produção (t)
2004	50.527
2005	54.926
2006	38.385
2007	52.905
2008	52.794
2009	n.d.
2010	n.d.
2011	n.d.

Fonte: ABIQUIM, 2006 – 2011.

II.2.2 – Empresas Produtoras

Nos itens a seguir, as três empresas produtoras nacionais de ácido acético são descritas de forma resumida.

Rhodia

A Rhodia é uma empresa que se encontra no Brasil desde 1919 e atua em âmbito mundial, sendo reconhecida nas áreas de polímeros, química e formulações. Possui um centro de pesquisa e desenvolvimento em Paulínia, assim como cinco unidades industriais instaladas no Brasil (duas em Santo André, São Bernardo do Campo, Jacareí e Paulínia, todas no estado de São Paulo)(RHODIA, 2012). Sua atuação é dividida em cinco áreas: bens de consumo, materiais avançados, materiais de poliamida, acetow e eco services e serviços de energia. A seguir tem-se a descrição da atuação em cada área.

- Bens de consumo:

- Desenvolve surfactantes especiais e soluções baseadas em polímeros para cosméticos, detergentes, agroquímicos, revestimentos, petrolífera e outras aplicações de mercado industrial.

- Desenvolve solventes oxigenados. Fabrica produtos à base de fenol e derivados, especificamente para o mercado latino-americano.

- Produz aromas para o mercado de alimentos e intermediários, para perfumaria, alimentos agrícolas, eletrônica e mercados das ciências da vida.

- Materiais avançados:

- Fornece formulações à base de terras-raras para a catálise automotiva, iluminação e polimento. Oferece sílicas de alto desempenho para fabricantes de pneus em nível mundial

- Materiais de Poliamida:

- Produz polímeros e intermediários derivados da cadeia de valor da Poliamida 6.6.

- Oferece plásticos de engenharia à base de poliamida de alta performance para a indústria automotiva, elétrica, eletrônica, artigos esportivos, e mercado de lazer.

- Desenvolve fios de poliamida para o mercado latino-americano.

- Acetow e Eco Services:

- Acetow: produtor global de “filter tow”, matéria prima utilizada na confecção de filtros de cigarros.

- Eco Services é especializada na produção de ácido sulfúrico e serviços de regeneração para suprir as refinarias de petróleo na América do Norte.

- Serviços de Energia:

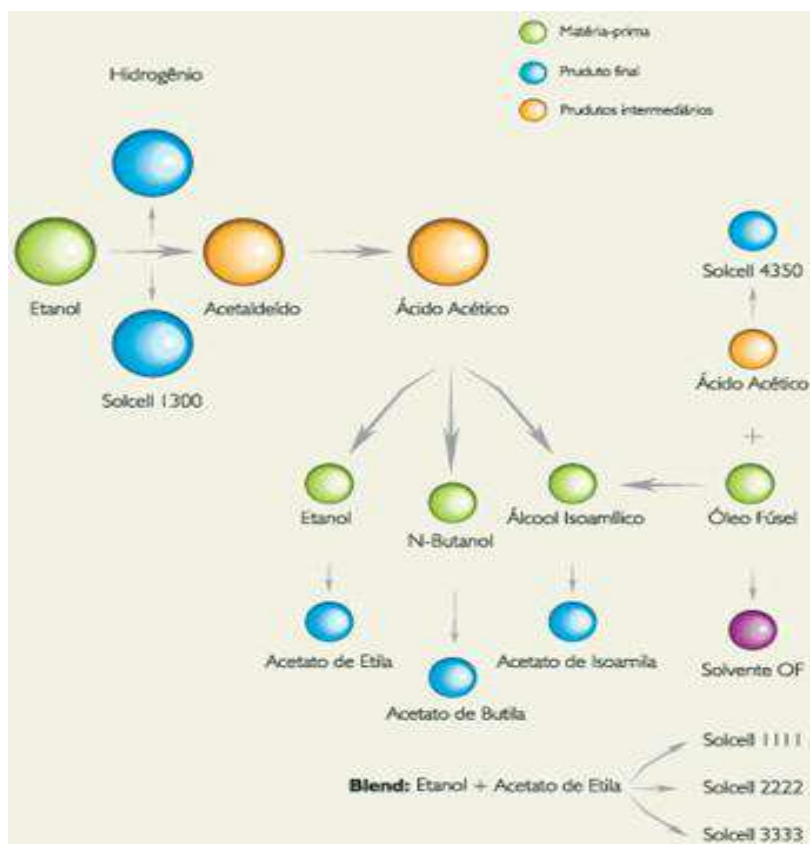
- Fornece serviços de gerenciamento de energia e desenvolve soluções em cuidados com o clima.

Cloroetil

A Cloroetil é uma empresa 100% nacional, que atua no mercado de solventes acéticos, tendo como matéria prima o álcool da cana de açúcar, operando no Brasil desde 1982. Seus produtos estão presentes na fabricação de tintas, vernizes, cosméticos, perfumes, embalagens de alimentos, borracha, têxtil, adesivos, calçados, fotografia, entre outros.

Dentre seus produtos podem ser listados: acetato de etila, acetato de isoamila, acetato de butila, misturas de ésteres e álcoois em diferentes proporções, ácido acético,

acetaldeído e misturas de acetato de etila com álcool etílico anidro em diferentes proporções (CLOROETIL, 2012). A figura II-4 mostra o esboço simplificado do processo de obtenção de seus diversos produtos.



Fonte: Cloroetil, 2012.

Figura II-4 - Processo de obtenção dos solventes da Cloroetil.

Butilamil

Desde 1959, ano de sua fundação, a Butilamil destaca-se pela produção orgânica de ácido acético glacial e acetato de etila. Esses produtos são utilizados nas indústrias de tintas e vernizes, embalagens, couros, adesivos, têxteis e afins, complementando com a produção de álcool neutro, distribuído também para indústrias de bebidas e alimentos.

Em seu quadro de produtos constam os seguintes: acetato de amila, acetato de etila, ácido acético glacial, álcool anidro industrial, álcool extra neutro e destilado alcoólico de cana, álcool isoamílico e solventes de mistura de acetato de etila e álcool anidro industriais e em casos especiais com álcool isopropílico (BUTILAMIL, 2012).

O álcool extra neutro e o destilado alcoólico de cana são álcoois de elevada pureza, desenvolvidos especialmente para uso farmacêutico, cosmético, bebidas finas e perfumes (BUTILAMIL, 2012).

II.2.3 – Exportação e Importação

A produção de ácido acético se encontra estável, sem muitas oscilações, com a maioria das suas vendas para o mercado interno. Estas vendas são destinadas para suprir a demanda dos seguintes segmentos consumidores: 98,8% para processos químicos, 0,9% para o setor têxtil, 0,2% para o setor alimentício e 0,1% para tintas e vernizes. Como já foi mencionado, a importação de ácido acético supera sua exportação, sendo desprezível o volume da última em relação à primeira. O maior alvo das exportações brasileiras é a América Latina, com 97,64% do destino desse produto (ABIQUIM, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011).

Tabela II-3 - Destino da exportação de ácido acético – jan/2000 até dez/2001.

Região	Exportação Brasileira de Ácido Acético				% Ácido Acético Exp.
	US\$ FOB	t	US\$ FOB/t		
América Latina e Caribe	\$ 14.568.736,00	18.869,276	\$ 772,09		97,64%
União Européia	\$ 1.856,00	0,640	\$ 2.900,00		0,003%
Estados Unidos	\$ 456.431,00	454,748	\$ 1.003,70		2,353%
África	\$ 978,00	0,034	\$ 28.764,71		0,000%
Total	\$ 15.028.001,00	19.324,698	\$ 777,66		100%

Fonte: Alice Web, 2012.

O maior destino é a Argentina, com uma exportação de 6.234 toneladas no período de janeiro de 2000 até dezembro de 2011, seguido de Honduras com 3.246,5 toneladas, como mostrado a seguir na tabela II-4.

Tabela II-4 - Exportação para América Latina e Caribe – jan/2000 até dez/2011.

País	Exportação - América Latina e Caribe				% Ácido Acético Exp.
	US\$ FOB	t	US\$ FOB/t		
Argentina	\$ 4.238.160,00	6.234,043	\$ 679,84		33,038%
Bolívia	\$ 132,00	0,032	\$ 4.125,00		0,000%
Chile	\$ 1.054.683,00	1.499,395	\$ 703,41		7,946%
Colombia	\$ 113.072,00	119,801	\$ 943,83		0,635%
Costa Rica	\$ 110.761,00	140,000	\$ 791,15		0,742%
Guatemala	\$ 889.555,00	1.060,000	\$ 839,20		5,618%
Honduras	\$ 2.893.239,00	3.246,500	\$ 891,19		17,205%
México	\$ 745.930,00	1.064,027	\$ 701,04		5,639%
Nicaragua	\$ 94.414,00	100,000	\$ 944,14		0,530%
Panamá	\$ 132.142,00	115,060	\$ 1.148,46		0,610%
Paraguai	\$ 447.276,00	500,893	\$ 892,96		2,655%
Peru	\$ 210.918,00	282,000	\$ 747,94		1,494%
Porto Rico	\$ 6,00	0,006	\$ 1.000,00		0,000%
Republica Dominicana	\$ 1.622.545,00	2.051,500	\$ 790,91		10,872%
El Salvador	\$ 568.807,00	620,000	\$ 917,43		3,286%
Uruguai	\$ 802.455,00	1.073,673	\$ 747,39		5,690%
Venezuela	\$ 644.641,00	762,346	\$ 845,60		4,040%
Total	\$ 14.568.736,00	18.869,276	\$ 772,09		100,000%

Fonte: Alice Web, 2012.

De janeiro de 2000 até dezembro de 2011, a exportação para a União Europeia (UE) e África foram desprezíveis, sendo que em cada região não se chega perto de uma tonelada exportada.

Por outro lado, a importação brasileira é dominada pelos Estados Unidos; seguido pela União Européia (representado pela França e Reino Unido); Europa Ocidental (representada pela Sérvia) e Oriental (representada pela Rússia); e Ásia (representada pela China). Na tabela II-5, os dados de importações são apresentados por região.

Tabela II-5 - Importação de ácido acético – jan/2000 até dez/2011.

Região	Importação Brasileira de Ácido Acético			
	US\$ FOB	t	US\$ FOB/t	% Ácido Acético Importado
América Latina, Caribe e São Pedro e Miquellon	\$ 1.460.533,00	2.069,29	\$ 705,81	0,133%
África	\$ 398.389,00	1.553,85	\$ 256,39	0,100%
Canadá	\$ 5.352,00	0,44	\$ 12.219,18	0,000%
Ásia	\$ 3.954.533,00	5.188,79	\$ 762,13	0,333%
Estados Unidos	\$ 493.408.567,00	1.467.795,40	\$ 336,16	94,302%
Europa Oriental	\$ 1.603.897,00	6.297,45	\$ 254,69	0,405%
Oceania	\$ 137,00	0,02	\$ 9.133,33	0,000%
União Europeia	\$ 19.304.991,00	66.254,74	\$ 291,38	4,257%
Oriente Médio	\$ 101.730,00	162,41	\$ 626,36	0,010%
Europa Ocidental (excluindo UE)	\$ 6.098.031,00	7.163,20	\$ 851,30	0,460%
Total	\$ 526.336.160,00	1.556.485,59	\$ 338,16	100,000%

Fonte: Alice Web, 2012.

Na tabela II-6, são apresentados os dados de importação e exportação de ácido acético. A demanda deste produto no mercado interno é de cerca de 178 mil toneladas anuais, tendo em vista que a média anual aproximada da produção é de 50.000 t/a, a importação é de 130.000 t/a e a exportação de 1.610 t/a (média anual do período de janeiro de 2000 até dezembro de 2011). Mostra-se então que o mercado brasileiro é extremamente dependente da importação, visto que a produção nacional é supre somente 26% da demanda interna.

Tabela II-6 - Quantidade importada e exportada de ácido acético – jan/2000 até dez/2011.

Ano	Importação			Exportação		
	US\$ FOB	t	US\$ FOB/t	US\$ FOB	t	US\$ FOB/t
2000	\$ 32.621.791,00	130.063,88	\$ 250,81	\$ 8.580,00	7,51	\$ 1.143,24
2001	\$ 36.021.896,00	125.472,90	\$ 287,09	\$ 15.580,00	24,18	\$ 644,39
2002	\$ 29.475.461,00	318.108,31	\$ 92,66	\$ 212.278,00	322,60	\$ 658,03
2003	\$ 29.355.027,00	95.787,38	\$ 306,46	\$ 459.760,00	871,98	\$ 527,26
2004	\$ 41.518.875,00	117.868,64	\$ 352,25	\$ 524.139,00	984,03	\$ 532,64
2005	\$ 45.241.490,00	108.165,88	\$ 418,26	\$ 1.035.561,00	1.675,01	\$ 618,24
2006	\$ 60.125.246,00	127.080,34	\$ 473,13	\$ 1.002.890,00	1.285,89	\$ 779,92
2007	\$ 56.357.387,00	104.065,29	\$ 541,56	\$ 3.986.436,00	5.009,41	\$ 795,79
2008	\$ 52.632.643,00	87.267,78	\$ 603,12	\$ 5.192.467,00	5.564,66	\$ 933,11
2009	\$ 36.416.845,00	96.554,18	\$ 377,16	\$ 1.555.082,00	2.160,13	\$ 719,90
2010	\$ 50.378.348,00	121.011,73	\$ 416,31	\$ 646.644,00	936,81	\$ 690,26
2011	\$ 56.191.151,00	125.039,28	\$ 449,39	\$ 388.584,00	482,50	\$ 805,36
Total	\$ 526.336.160,00	1.556.485,59	\$ 338,16	\$ 15.028.001,00	19.324,70	\$ 777,66

Fonte: Alice Web, 2012.

Com os dados da tabela percebe-se que houve um aumento considerável da exportação, até o ano de 2009 e, em seguida, uma queda brusca, devido à crise instalada na Europa, como mostrado na figura II-5. A importação teve seu ápice no ano de 2002, chegando a 318.108,31 toneladas de ácido acético importadas, conforme a figura II-6. Houve também um crescimento considerável do preço do intermediário químico internacional, com um aumento de 198,58 US\$ FOB/t no final de dezembro de 2011 em relação a janeiro de 2000, um percentual de 79,2%, tendo sua maior alta em meio à crise de 2008, quando sua importação chegou a custar 603,12 US\$ FOB/t, como apresentado na figura II-7.



Fonte: Alice Web, 2012.

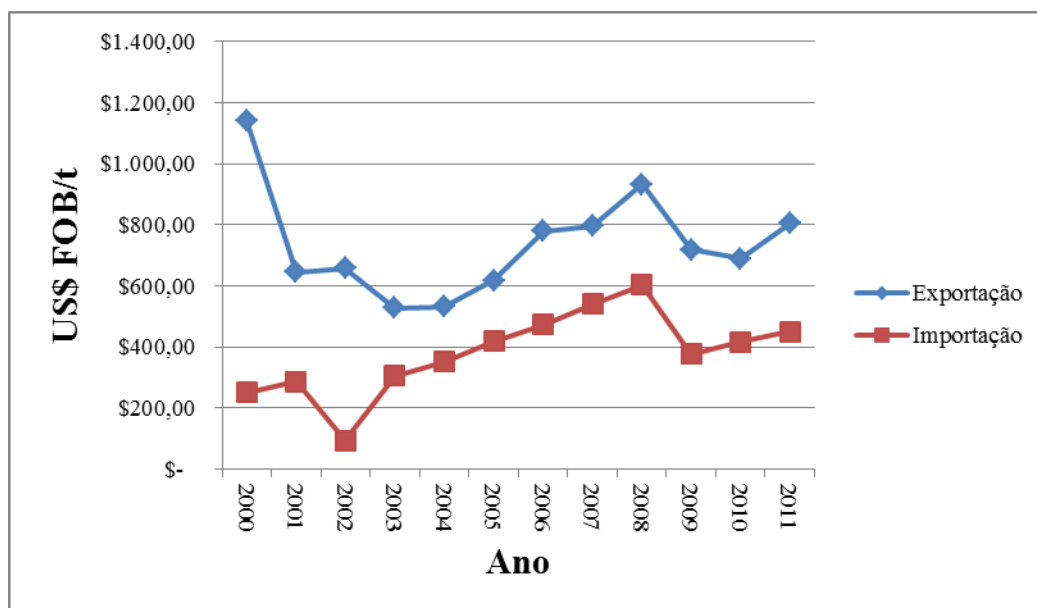
Figura II-5 - Exportação de ácido acético – jan/2000 até dez/2011.



Fonte: Alice Web, 2012.

Figura II-6 - Importação de ácido acético – jan/2000 até dez/2011.

Na figura II-7, tem-se a comparação dos preços de exportação e importação de ácido acético, no período de janeiro de 2000 até dezembro de 2011, obtido por dados da Alice Web.

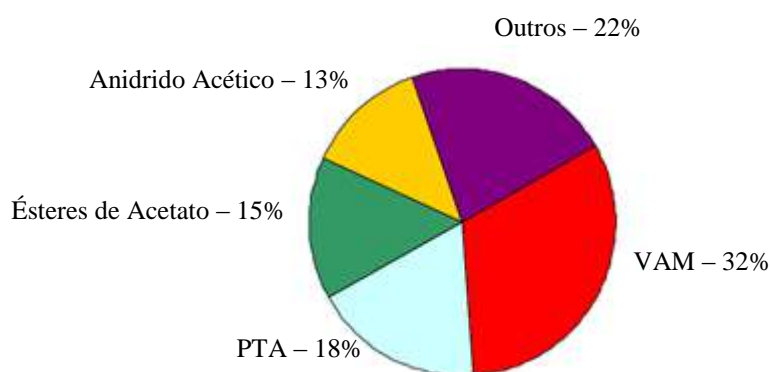


Fonte: Alice Web, 2012.

Figura II-7 - Comparação dos preços de importação e exportação.

II.3 – Aplicação Global de Ácido Acético

O ácido acético produzido mundialmente é usado principalmente na produção do monômero de acetato de vinila (VAM), com 32% de seu destino. Com 18%, o segundo maior uso do ácido acético é na produção de ácido teraftálico purificado (PTA). A figura abaixo mostra como se dividem as aplicações do ácido acético produzido mundialmente.



Fonte: ChemSystems, 2009.

Figura II-8 - Divisão do mercado mundial de ácido acético de acordo com sua aplicação.

Este importante intermediário químico pode ser utilizado para a produção de diversas substâncias com aplicações em vários setores, como por exemplo, o de tintas e vernizes, adesivos, farmacêutico, alimentício e outros. Dentre os diversos produtos obtidos por ácido acético estão inclusos vários ésteres, como:

- Acetato de metila: A maioria deste éster comercializado é obtido como subproduto da produção de ácido acético, porém também pode ser produzido pela esterificação de metanol e ácido acético com ácido sulfúrico como catalisador. É utilizado como solvente de processo para a preparação de nitrocelulose.

- Acetato de etila: É produzido pela reação de etanol com ácido acético em batelada ou em processo contínuo. A principal etapa no processo contínuo é a remoção do éster, que é feita por um processo de destilação. Este processo separa o éster tirando vantagem do azeótropo álcool-éster-água. É um solvente para revestimentos, adesivos, tintas e cosméticos. Indústrias farmacêuticas e de químicos especiais usam-no como um solvente para síntese em processos.

- Acetato de butila: Produzido pela reação de butanol e ácido acético com o ácido sulfúrico como catalisador. É utilizado principalmente no setor de revestimentos, sendo também um bom solvente com baixa volatilidade.

Na figura II-9 vê-se o destino da produção de ácido acético para diversos intermediários e utilidades finais.

Ácido Acético	Acetanilida	Ésteres de acetato de celulose	Estabilizador de peróxido Acelerador de vulcanização de borracha Intermediários para fabricação de tinta Medicinais Farmacêuticos
	Anidrido acético	Ésteres acetoacéticos Aspirina Acetato de vinila	Tintas Solventes em geral Ingrediente para fluxo de solda Antiácido em lacas, explosivos e cosméticos
	Cloreto de acetila Acetato de amônio	Misturas orgânicas, tintas Acetamida	Plastificante em couro, pano e filmes Herbicidas Promotor de detergente Estabilizador de emulsões
		Ácidos 2,4-D e 2,4,5-T	Alimentos (ex: sorvete)
	Acetato de celulose Ácido cloroacético	Carboximetilcelulose de sódio Cloroacetato de etila Glicina Sarcosina Ácido tioglicólico	Sínteses orgânicas Solventes Aditivo alimentício Detergentes Reagente para ferro Estabilizador de vinila
	Acetato de butila Acetato de isopropila	Solventes para perfumes Essências Ésteres acetoacéticos	Caféina sintética Plásticos Lacas Resinas sintéticas
	TPA/DMT Acetato de vinila	Acetato de polivinila Cloreto de polivinila	Gomas naturais Farmacêuticos Álcoois polivinílicos Polivinil butiral Produtos industriais plásticos Revestimentos de superfícies Vidros de proteção Processamento têxtil

Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

Figura II-9 - Usos do ácido acético.

É previsto um aumento no consumo de ácido acético para a produção de VAM na China de 7%, anualmente, pelos próximos 5 anos, como um resultado de processos comerciais utilizados. Também haverá um bom crescimento no consumo de anidrido acético, já que a demanda doméstica no exterior por acetato de celulose vem crescendo. Uso em ésteres de acetato irá crescer de 5 a 6% anualmente, visto que a China continua com sua alta produção de acetato de etila e butila. Devido ao aumento da capacidade de produção do ácido tereftálico purificado (PTA), o uso do ácido acético destinado a este mercado aumentará em aproximadamente 6% por ano. Seu uso para outras destinações, como farmacêuticas, tintas e vernizes, tem previsão de aumento de aproximadamente 9% por ano (IHS CHEMICAL, 2010).

Além do crescimento esperado na Ásia, é esperado esse aumento também em outras regiões, como no Oriente Médio, devido a um aumento na capacidade de produção de VAM e PTA. Na Europa Central e Ocidental também espera-se um aumento no consumo de ácido acético, visto que está prevista uma ampliação no futuro, da capacidade de produção de PTA (IHS CHEMICAL, 2010).

O mercado de ácido acético vem crescendo mundialmente pela necessidade que há em suprir-se a demanda de VAM e PTA, sendo estes os principais motivos do crescimento da produção de ácido acético.

II.4 – Capacidade da Planta de Ácido Acético a ser Implementada

A capacidade produtiva da planta de ácido acético a ser analisada foi estimada com base na extrapolação do consumo aparente e da produção nacional para o ano de 2020. A estes dados foi adicionado também o consumo de ácido acético pela planta da Suape, que, ao entrar no mercado, aumentará a demanda deste ácido.

O consumo nacional foi definido como a diferença entre a importação e a exportação somada à produção nacional. Para o cálculo do consumo de ácido acético em 2020, foi utilizada a taxa de crescimento anual deste produto. A taxa prevista para o crescimento no consumo do ácido acético em 2012 e 2020 era de 3,5% (NETO, 2009), no entanto, devido a recente crise mundial, foi decidido utilizar uma taxa mais conservadora de 1,4%. Devido à falta de dados recentes e à relativa estabilidade na produção nacional, a produção dos anos de 2009 em diante foi considerada constante e igual a 54 mil toneladas anuais. Desta forma, foi estimado que a demanda nacional em 2020 será de aproximadamente 200 mil toneladas anuais.

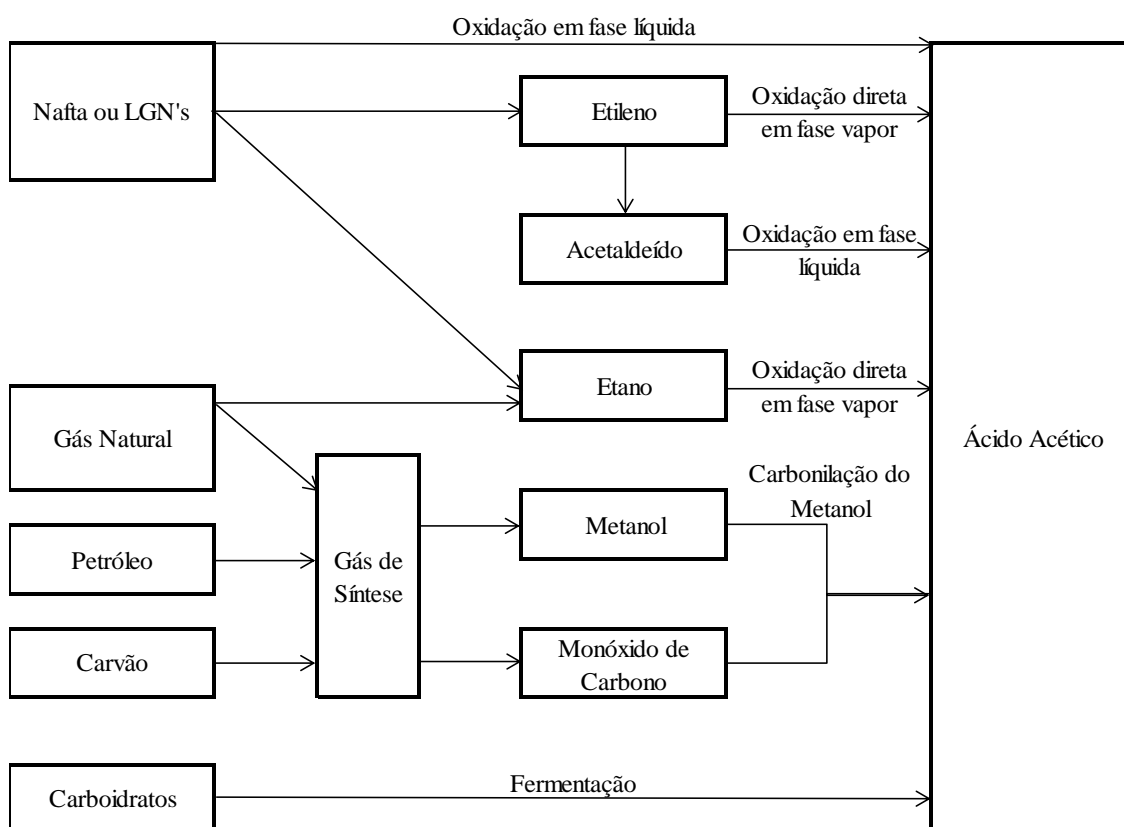
A petroquímica Suape, que produzirá 700.000 toneladas anuais de PTA. Considerando que são necessários entre 80 e 160 kg de ácido acético para cada tonelada de PTA produzida (HANOTIER e DAUBY, 1982), o seu consumo de ácido acético será de 84.000 toneladas anuais.

A capacidade da planta será estabelecida tendo em vista o abastecimento total do mercado interno, porém sem competição com os atuais produtores. Dessa forma, foi estipulado que a planta a ser analisada no capítulo VI terá capacidade produtiva de 230 mil toneladas anuais de ácido acético, equivalentes a diferença entre o consumo nacional (284 mil toneladas anuais) e a produção nacional (54 mil toneladas anuais). Esta capacidade significa um Market Share de 81% para o mercado nacional, fazendo com que em 2018 esta unidade torne o Brasil autossuficiente neste produto.

Capítulo III

Rotas de Produção de Ácido Acético

O ácido acético é um dos produtos que possui o maior número de possibilidades de rotas de obtenção dos químicos industriais orgânicos (Figura III-1). Entretanto, a rota de carbonilação vem se destacando ao longo dos anos. As unidades de produção que fazem uso desta rota correspondem a cerca de 65% da capacidade produtiva global (CHEMSYSTEMS, 2003).



Fonte: ChemSystems, 2009.

Figura III-1 - Representação das principais rotas de produção de ácido acético.

III.1 – Oxidação de Hidrocarbonetos Saturados

A rota de oxidação em fase líquida (OFL) de hidrocarbonetos alifáticos foi muito usada no passado (Equação III.1), mas devido à competição das tecnologias de carbonilação, as unidades industriais com esta rota reduziram sua produção significativamente. Os processos mudam de acordo com a viabilidade das matérias primas, que incluem n-butano e nafta leve. Nos Estados Unidos e Canadá, a Celanese utiliza butano, enquanto que a BP no Reino Unido usa nafta leve para a produção de ácido acético. Na tabela III-1, tem-se as empresas produtoras de ácido acético por esta tecnologia, o local da planta de produção e a capacidade da planta de produção de ácido

acético em toneladas por ano. A Celanese possui plantas no Canadá e Estados Unidos da América, a BP na Inglaterra e a AKZO Zout Chemie na Holanda.

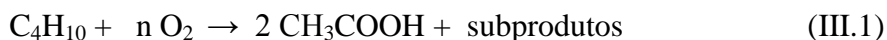


Tabela III-1 - Capacidade de produção por oxidação de n-butano no mundo.

Empresa	Local	Capacidade de Ácido Acético, t/a
Celanese	Pampa, Texas	250.000
	Edmonton, Alberta, Canadá	75.000
BP	Hull, Inglaterra	210.000
AKZO Zout Chemie	Europoort, Holanda	110.000

Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

III.2 – Oxidação do Acetaldeído

Depois da carbonilação do metanol, este é o processo mais utilizado para obtenção de ácido acético. Baseia-se na oxidação do acetaldeído com ar ou oxigênio para a produção do ácido e se dá através do mecanismo de radicais livres, com ácido peracético como intermediário (Equação III.2).



Hoje em dia a oxidação é usualmente realizada industrialmente com oxigênio gasoso, um exemplo é o processo da Hoechst, que opera continuamente a 50 – 70°C nas câmaras de oxidação feitas de aço inoxidável com ácido acético como solvente. Temperaturas de pelo menos 50°C são necessárias para atingir uma decomposição adequada do intermediário acetilperóxi ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{O}^*$) e taxa de oxidação suficiente, favorecendo a produção do ácido acético. O calor da reação é removido circulando a mistura de oxidação por um sistema de resfriamento. O rendimento de ácido acético chega a 95-97% (baseado no acetaldeído)(WEISSERMEL e ARPE, 2003).

Como uma alternativa a oxidação do acetaldeído com oxigênio, Rhône-Poulenc/Melle Bezons desenvolveram um processo utilizando ar como agente oxidante. Foram obtidas seletividades similares às com gás oxigênio. No entanto, grande parte do gás inerte na oxidação com ar é desvantajoso já que contém o acetaldeído e ácido acético, que precisam ser removidos por lavagem.

Os subprodutos dos dois processos são muito similares, como por exemplo o dióxido de carbono e ácido fórmico, acetato de metila, metanol, formato de metila e formaldeído. A purificação do produto final é realizada por destilação. O ácido acético anidro é obtido diretamente, visto que os subprodutos agem como agentes para remoção de água (WEISSERMEL e ARPE, 2003).

Vantagens e desvantagens dos dois processos:

Hoechst: apesar do custo mais elevado devido à separação do oxigênio do ar para produção do gás oxigênio, este é mais vantajoso devido à ausência de inertes.

Rhône-Poulenc/Melle Bezons: o ar sendo usado como agente oxidante oferece melhores custos de matéria prima, porém desvantajoso devido à lavagem do gás inerte para remoção do acetaldeído e ácido acético.

III.3 – Oxidação do Etileno

Esforços para o desenvolvimento de um processo de obtenção direta de etileno a ácido acético sem a etapa de formação de acetaldeído têm sido realizados (Equação III.3). Embora o preço do etileno torne o processo não atrativo, algumas pesquisas têm sido realizadas com algum êxito. Em geral, a rota de oxidação do etileno é investigada com catalisadores a base de óxidos metálicos, como o pentóxido de vanádio. Seoane et al. (1980) demonstraram que a presença de paládio melhora a oxidação à ácido acético em temperaturas mais baixas que 230°C. Showa Denko, citado por Cheung, Tanke e Torrence (2002), por sua vez, combinou paládio com heteropoliácidos e patenteou um catalisador para a produção de ácido acético a partir de etileno e oxigênio. O catalisador contém paládio, um heteropoliácido, como o ácido silicotungstico, e telurito de potássio ou selenito de potássio. O processo é operado a 150°C e 7 bar. Embora a água não seja consumida na reação, sua presença aumenta a seletividade do ácido acético e é recomendada (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).



Apesar de ser uma rota utilizada em âmbito mundial, não é abordada no projeto, pois o foco deste foi na rota mais utilizada (carbonilação de metanol) e na utilizada no Brasil (oxidação de acetaldeído), além de dificuldades de suprimento desta matéria prima na região proposta.

III.4 – Oxidação do Etano

Diversos grupos têm investigado catalisadores para a obtenção de etano a ácido acético (Equação III.4).



Union Carbide desenvolveu o processo Ethoxene para a produção de etileno a partir de etano e oxigênio. O catalisador mais antigo consistia de molibdênio, vanádio e óxidos de nióbio e era extremamente seletivo para etileno a temperaturas abaixo de 300°C. Entretanto, o rendimento de etano era baixo (cerca de 10%) devido a inibição do produto. Descobertas futuras focaram-se na coprodução de etileno e ácido acético com um catalisador de molibdênio, vanádio, nióbio, cálcio e antimônio. Uma patente mais tarde mostrou que a adição de água e um catalisador que promove a hidratação do etileno aumentavam a seletividade a ácido acético (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Rhône-Poulenc patenteou um processo de oxidação do etano com óxido de vanádio ou pirofosfato de vanádio suportado em dióxido de titânio. Roy et al. (1996) demonstrou que a adição de molibdênio aumentava a seletividade a ácido acético. A dessorção do ácido acético da superfície do catalisador era a etapa controladora da reação.

Enquanto a BP Chemicals alegou que a adição de rênio a uma mistura de catalisadores de óxidos metálicos aumenta a seletividade a ácido acético da oxidação do etano e/ou etileno, a Standard Oil obteve boa seletividade a ácido acético com catalisador de pirofosfato de vanádio contendo um metal de transição. Já a Hoechst mostrou que um catalisador contendo molibdênio e paládio era o mais eficiente para a produção a partir do etano, com rendimento de 84% a 250°C e 7 bar, e 14 s de tempo de residência (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

A concentração de oxigênio deve ser limitada por razões de segurança e, por isso, a conversão do etano é limitada por passe no reator. Embora adição de oxigênio em etapas seja possível, a inibição do produto continua sendo um problema que limita a conversão de etano. Como a adição de água é necessária para o aumento da seletividade do produto em questão, água deve ser removida do ácido acético, usualmente por destilação extrativa.

Pelo mesmo motivo que a oxidação de etileno, a rota não é abordada no projeto.

III.5 – Fermentação de Carboidratos

Desde cerca de 10.000 a.C, soluções aquosas de ácido acético têm sido preparadas de vinho envelhecido. Etanol e carboidratos foram as primeiras matérias primas para a produção de ácido acético a partir de microorganismos, embora a biomassa tenha sido proposta. A concentração de ácido acético na solução é limitada pela habilidade da bactéria crescer em soluções de baixo pH. Consequentemente, pesquisadores mantiveram o foco em melhorar a produtividade do ácido acético e diminuir o pH da cultura bacteriana. Uma cepa mutante de *Clostridium thermoaceticum* foi desenvolvida para a produção do ácido em soluções com pH abaixo de 5. Melhoras na produtividade da cepa de *Acetobacter aceti*, foram obtidas pela ampliação do gene de aldeído desidrogenase com um vetor multicópia. A produção bacteriana vem ganhando interesse de novo, por ser um processo menos prejudicial ao meio ambiente. De qualquer modo, o custo da concentração do ácido acético e purificação continuam sendo um desafio (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

III.6 – Carbonilação do Metanol

A produção de ácido acético a partir do metanol e monóxido de carbono, a alta temperatura e alta pressão, foi descrita pela BASF em 1913 (Equação III.5) (LOWRY e AGUILO, 1974 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).



Em 1941 Walter Reppe comprovou a eficiência dos catalisadores de complexos coordenados de componentes do grupo VIII da tabela periódica nas reações de carbonilação (REPPE, 1949 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). O estudo levou ao desenvolvimento de um processo a alta temperatura e alta pressão (700 bar, 250°C) com catalisador de iodeto de cobalto (II). Em princípio, a vantagem da rota de carbonilação em relação às outras é a disponibilidade de matérias primas e menor custo energético. O gás de síntese requerido para esta rota pode ser obtido de diversas fontes, como carvão, petróleo e gás natural. O processo de carbonilação baseado no catalisador de cobalto começou a ser comercializado em 1960 pela BASF em Ludwigshafen, na Alemanha (HOHENSCHUTZ et al., 1966 apud CHEUNG, TANKE e

TORRENCE, 2002). A capacidade inicial de 3.600 t/a foi expandida para 45.000 t/a em 1981. Em 1966 a Borden Chemical Co. inaugurou uma unidade com capacidade de produção de 45.000 t/a de ácido acético, baseado na tecnologia da BASF, em Geismar, Louisiana, nos Estados Unidos. A unidade teve uma expansão para 64.000 t/a em 1981 antes de ser fechada em 1982, voltando a atividade em 1988 por um ano devido a falta de ácido acético nos Estados Unidos.

No final dos anos 1960, a empresa Monsanto desenvolveu um processo de produção de ácido acético a baixa pressão com um catalisador de iodeto de ródio cuja atividade e seletividade era significativamente mais alta que a do processo com catalisador de cobalto. O metanol pode ser carbonilado mesmo a pressão atmosférica com rendimento de 99% e 90% de metanol e monóxido de carbono, respectivamente. Esse processo começou a ser comercializado em 1970 na Cidade do Texas, nos Estados Unidos. A capacidade inicial da planta de 135.000 t/a tem sido expandida desde 1975, chegando a 270.000 t/a. As condições operacionais no reator são muito mais amenas (30 bar e 180°C) que no processo da BASF. Assim que o processo Monsanto começou a ser comercializado, o da BASF se tornou não competitivo. Desde a partida da planta de ácido acético no Texas, mais de 10 companhias licenciaram e operam essa tecnologia ao redor do mundo (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

No início dos anos 1980, Celanese Chemical Company desenvolveu um processo de carbonilação de metanol com baixa concentração de água e catalisador de ródio, modificando a química de alta concentração de água do processo Monsanto original. A otimização da composição do catalisador com adição de sais iodetos inorgânicos aumentaram suas estabilidade e atividade significativamente. Essa melhora na tecnologia desencadeou um aumento da capacidade da planta de Clear Lake, no Texas da Celanese, que tinha capacidade inicial de 27.000 t/a chegando a 90.000 t/a com custo capital mínimo.

Em 1986, a BP comprou da Monsanto a tecnologia e direitos de licenciamento da carbonilação do metanol de alta concentração de água, baixa pressão e catalisador a base de ródio. A aquisição da tecnologia não incluiu as melhoras desenvolvidas pela Celanese.

No início dos anos 1960, Monsanto também descobriu que o irídio, assim como o ródio, é um catalisador efetivo na reação de carbonilação do metanol. Esse sistema catalítico e sua subsequente tecnologia têm sido comercializados desde o início dos anos 1990 pela BP e é conhecido como processo Cativa. Diversas vantagens do processo Cativa são mencionadas pela BP em relação ao processo catalisado por ródio, como maior estabilidade catalítica, operação com baixos teores de água e menos subprodutos líquidos (WATSON, 1997 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Para superar as limitações do sistema catalítico homogêneo (por exemplo, a precipitação de ródio e limitações de solubilidade do catalisador), a imobilização do complexo de ródio em um suporte tem sido estudada. A Chiyoda introduziu resinas a base de piridinas e catalisadores que exibiram alta atividade, alto tempo de vida útil e sem perda significativa de ródio (YONEDA et al., 2001). Baseado no sistema catalítico heterogêneo de ródio, a Chiyoda e a UOP juntas, desenvolveram um processo de carbonilação do metanol, o processo Acetica, com melhoras em relação aos já apresentados. O sistema catalítico comercializado para este processo consiste em ródio

complexado em uma resina de poli(vinil piridina), que é tolerante a elevadas temperaturas e pressões. A carbonilação é conduzida em temperatura moderada (160 – 600°C) e pressão moderada (30 – 60 bar) com baixa concentração de água mesmo sem uso de aditivos (YONEDA et al., 2001).

Capítulo IV

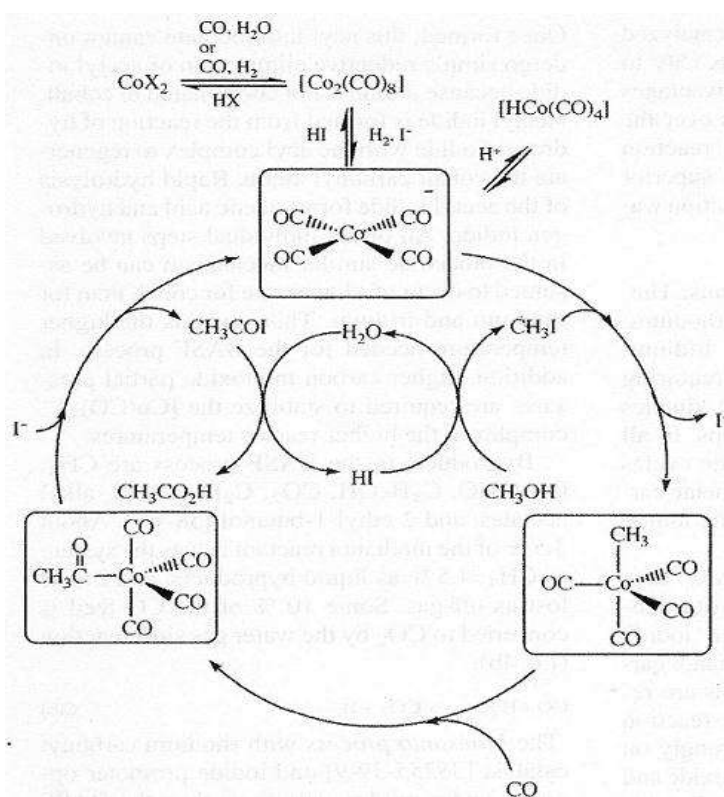
Tecnologias de Produção de Ácido Acético

Neste capítulo, é apresentado um panorama da evolução dos catalisadores e processos para produção de ácido acético pela rota de carbonilação de metanol. Esta foi escolhida frente às outras, já que cerca de 2/3 da capacidade produtiva mundial é atribuída a esta rota. Deste modo, são abordados o processo da BASF, Monsanto, Cativa e Acetica. Também foi abordado processo de oxidação de acetaldeído, que é a tecnologia mais utilizada no Brasil. Das cinco tecnologias estudadas, uma é realizada com catalisador de cobalto (BASF), duas por catalisador a base de ródio (Monsanto e Acetica, sendo o primeiro, sistema homogêneo e o segundo, sistema heterogêneo), uma por catalisador a base de irídio (Cativa) e outra por acetato de manganês (oxidação de acetaldeído).

IV.1 – Processo da BASF

A química dos processos catalisados por cobalto, ródio e irídio é similar pela necessidade de terem iodeto como promotor, porém as cinéticas de reação possuem etapas limitantes de taxa de reação diferentes. Nos três processos, dois importantes ciclos catalíticos são comuns, um que envolve o catalisador de complexo coordenado e outro com um promotor de iodeto.

Mecanismo de reação



Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

Figura IV-1 - Ciclo de reação proposto para o processo da BASF.

O processo catalisado por cobalto da BASF usa o iodeto de cobalto (II) para geração *in situ* de $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ e iodeto de hidrogênio. Comparado aos outros processos de carbonilação, são requeridas severas condições para termos taxas de reação aceitáveis comercialmente. A taxa depende fortemente da pressão parcial do monóxido de carbono e da concentração de metanol. O rendimento de ácido acético atinge 90% baseado em metanol e 70% em monóxido de carbono. Um mecanismo proposto para a reação com promoção de iodeto é resumido na figura IV-1.

A geração do nucleófilo ativo, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, pode ser considerada uma reação de shift (equação IV.1, IV.2) onde $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ é o catalisador e o hidrogênio formado é dissociado via complexo hidreto de tetracarbonil cobalto, $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$.



O iodeto de metila formado pela reação do iodeto de hidrogênio e metanol reage com o ânion $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. O iodeto facilita a reação por ser de mais fácil liberação que o grupamento hidroxila. Tem-se a formação do complexo $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4]$ e em seguida a migração do metil para, a reação deste complexo com o monóxido de carbono formando $[\text{CH}_3\text{COCO}(\text{CO})_4]$ (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Uma vez formado, o intermediário não reage com o iodeto, pois este não se coordena ao cobalto. O iodeto de acetila, CH_3COI , é formado pela reação do iodeto de hidrogênio com o complexo $[\text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4]$, regenerando o complexo aniônico $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$. A rápida hidrólise do iodeto de acetila produz o ácido acético e iodeto de hidrogênio. Todas etapas envolvidas em mecanismos similares a este podem ser assumidas que ocorrem à taxas menores para catalisadores de cobalto que para catalisador de ródio e irídio. Este fato explica a temperatura no processo da BASF ser maior que a temperatura nos outros processos, ou seja, tem-se que aumentar a temperatura para poder aumentar a taxa de reação. Além disso, altas pressões parciais de monóxido de carbono são requeridas para estabilizar o complexo $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ à altas temperaturas no reator.

Os subprodutos do processo da BASF são metano, acetaldeído, etanol, dióxido de carbono, ácido propanóico, acetatos de alquila e 2-etil-1-butanol (KING, USHIBA E WHYTE, 1982; ELLWOOD, 1969; MCKETTA e CUMMINGHAM, 1976 apud CHEUNG, TANKE e, TORRENCE, 2002). Cerca de 3,5% do metanol reagente sai do sistema como metano, 4,5% como subprodutos líquidos e 2% é perda como efluente gasoso. Cerca de 10% da alimentação de monóxido de carbono é convertido à dióxido de carbono pela reação de shift (equação IV.2).

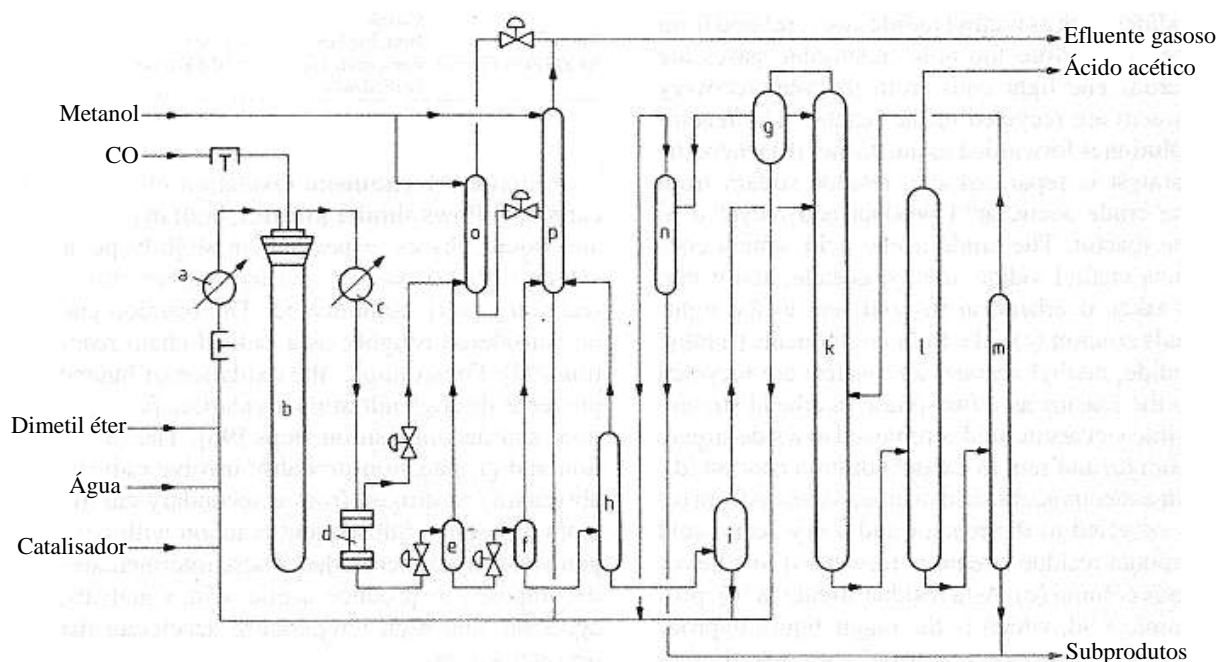


Processo Industrial da BASF

Após visto o mecanismo de reação do processo, na figura IV-2 pode-se encontrar os equipamentos necessários para a realização do processo em escala industrial.

O monóxido de carbono, metanol (contendo cerca de 60% de dimetil éter), reciclo de catalisador, make-up de catalisador e iodeto de metila (da coluna de extração) são enviados ao reator de alta pressão, que opera a 250°C e 700 bar (b). Parte do calor

de reação é usado para pré-aquecer a alimentação e o resto é dissipado. O produto da reação é resfriado e enviado para um separador de alta pressão (d). O gás de topo vai para uma coluna de lavagem (o) e o líquido sofre expansão para uma pressão de 5 – 10 bar no separador de pressão intermediária (e). O gás de topo do separador intermediário também é enviado para a coluna de lavagem; o líquido do separador é enviado para a câmara de expansão (f). O gás da câmara vai para a coluna de extração (p). Os gases desta coluna e da coluna de lavagem são descartados como efluente gasoso. Tanto a coluna de lavagem como a de extração usam alimentação de metanol para recuperação do iodeto de metila e outros compostos voláteis contendo iodo; esta solução retorna ao reator. A composição do efluente gasoso em % vol. é 65-75 CO, 15-20 CO₂, 3-5 CH₄ e o restante CH₃OH.



Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

Figura IV-2 - Fluxograma do processo da BASF. a) Pré-aquecedor; b) Reator; c) Resfriador; d) Separador de alta pressão; e) Separador de pressão intermediária; f) Câmara de expansão; g) Câmara de separação; h) Coluna degaseificadora; i) Coluna de separação de catalisador; k) Coluna de secagem; l) Coluna de separação do ácido acético; m) Coluna de resíduo; n) Coluna auxiliar; o) Coluna de lavagem; p) Coluna de extração.

O ácido proveniente da câmara de expansão contém 45% em peso de ácido acético, 35% de água e 20% de ésteres, principalmente acetato de metila. O ácido é purificado em cinco torres de destilação. A primeira tem o intuito de degaseificar o produto da câmara de expansão, sendo o gás de topo enviado para a coluna de extração. O catalisador é então separado como uma solução concentrada de ácido acético pela retirada dos componentes voláteis na coluna de separação de catalisador (i). Após esta etapa, o ácido acético é secado por destilação azeotrópica na coluna de secagem (k). O topo desta coluna contém ácidos acético e fórmico, água e subprodutos que formam azeótropo com a água. O produto de topo é um sistema bifásico que é separado na

câmara (g). Parte da fase orgânica, composta principalmente de ésteres, é retornada a coluna (k), onde atua como um agente de formação de azeótropo. O restante da fase orgânica é enviado para a coluna auxiliar (n) onde os compostos pesados são separados no fundo da coluna e os ésteres leves do topo são reciclados para o reator. A fase aquosa, da câmara de separação (g) e a solução com catalisador, da coluna (i), retornam para o reator. O produto da base da coluna de secagem é enviado para a coluna (l) com o intuito de finalizar a destilação do ácido acético, sendo o produto de interesse retirado puro no topo da coluna. O produto de fundo desta coluna é enviado para a coluna de resíduos (m). Após a separação na coluna de resíduos, seu produto de topo é enviado para a coluna de desidratação. O produto de fundo desta coluna contém cerca de 50% em peso de ácido propanóico, que pode ser recuperado, podendo agregar valor ao processo, visto que ácido propanóico é utilizado como preservativo de comida animal e de grãos por atuar como fungicida e bactericida, entre outros usos.

IV.2 – Processo Monsanto

O processo Monsanto, utiliza catalisador a base de ródio, ao invés do catalisador de cobalto (II) do processo visto anteriormente. As reações ocorrem com catalisador de carbonila de ródio com promotor de iodeto sob condições mais amenas que o processo da BASF. São obtidos rendimentos de ácido acético com base em metanol e monóxido de carbono de 99% e 85%, respectivamente (YONEDA et al., 2001). O sistema não é tão sensível ao gás hidrogênio como o da BASF, e por isso produtos da redução como metano e ácido propanóico são comparativamente insignificantes.

Mecanismo de reação

A química da reação de carbonilação do metanol catalisada por ródio tem sido estudada largamente (DEKLEVA e FORSTER, 1986). Estudos cinéticos mostram que a taxa de reação é de ordem zero em relação ao monóxido de carbono e metanol, e de primeira ordem em relação ao ródio e ao promotor de iodeto. A taxa de carbonilação é fortemente afetada pelo meio reacional, mas a cinética em geral não é afetada pelo solvente, sugerindo que a carbonilação não é a etapa limitante da taxa de reação (HJORTKJAER e JENSON, 1976, 1977). Acredita-se que a etapa limitante da reação é a adição oxidativa do iodeto de metila ao complexo $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ (YONEDA et al., 2001).

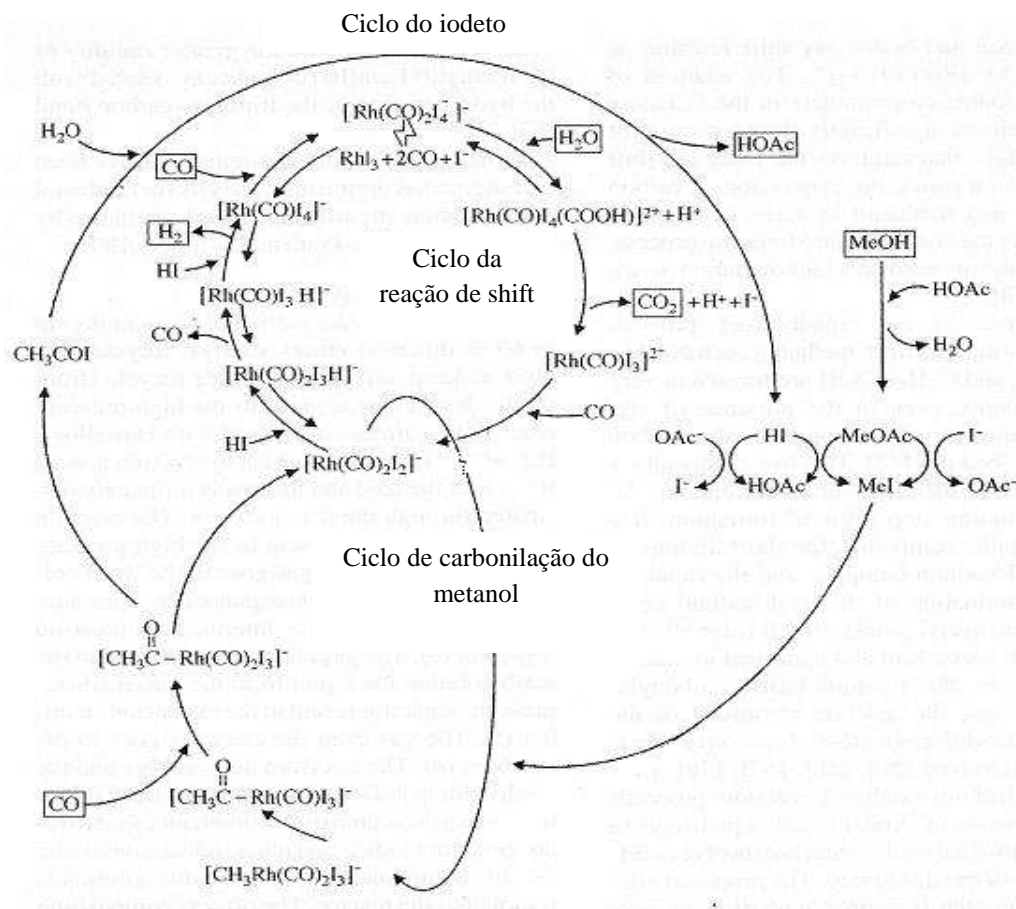
$$\text{Taxa} \propto [\text{catalisador}] \times [\text{CH}_3\text{I}] \quad (\text{IV.3})$$

Muitas composições diferentes de catalisadores de ródio agem como catalisadores eficientes para a carbonilação do metanol a temperaturas de reações entre 150°C e 200°C. O promotor de iodeto é normalmente o iodeto de metila, porém outras formas de iodeto, como o iodeto de hidrogênio podem ser utilizados sem diferenças significativas nas taxas de reação.

Por meio de análises espectroscópicas, foi mostrado que haletos de ródio (III) podem ser reduzidos em meio aquoso ou alcoólico a $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{X}_2]^-$ (FORSTER, 1979 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). A espécie de haleto de ródio predominante é $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$, sendo sugerido como a espécie ativa do catalisador.

O ciclo catalítico é apresentado na figura IV-3, que é baseado em estudos cinéticos e espectroscópicos (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). O complexo

aniônico $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ reage na etapa limitante da taxa com iodeto de metila por adição oxidativa para formar o intermediário $[\text{CH}_3\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$. A migração da metila dá o intermediário pentacoordenado $[\text{CH}_3(\text{CO})\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^-$ e depois este intermediário reage com monóxido de carbono gerando outro intermediário, não mais pentacoordenado, que elimina o iodeto de acetila, regenerando o complexo aniônico original. O iodeto de acetila resultante reage com água, regenerando iodeto de hidrogênio e produzindo ácido acético. O iodeto de hidrogênio reage com metanol formando o iodeto de metila, deste modo, tanto o complexo original de ródio e o promotor de iodeto de metila são regenerados. Uma quantidade substancial de água (14 – 15%) é requerida para atingir alta atividade catalítica e manter boa estabilidade do catalisador (YONEDA et al., 2001).



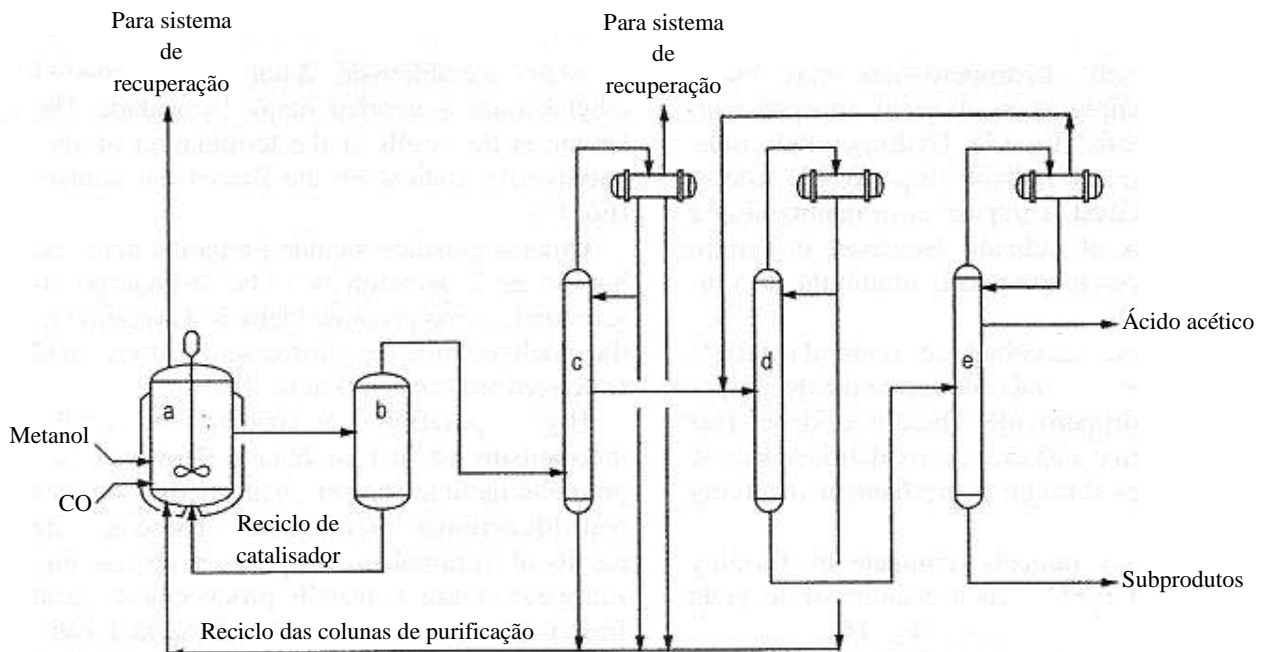
Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

Figura IV-3 - Ciclo de reação proposto para o processo Monsanto.

Processo Industrial Monsanto

O fluxograma do processo é apresentado na figura IV-4, onde tem-se a entrada de monóxido de carbono e metanol em um reator de mistura (a) a cerca de 150 – 200°C e 30 – 60 bar (GAUSS et al., 1996; HOWARD et al., 1993; EBY e SINGLETON, 1983 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). Os produtos paralelos não condensáveis (CO_2 , H_2 e CH_4) são liberados do reator para controle da pressão parcial do monóxido de carbono no reator. Os gases liberados do reator se misturam com as seções de purificação do processo e são enviados para o sistema de recuperação, no qual os compostos leves, incluindo iodetos orgânicos como o iodeto de metila, são extraídos

da corrente gasosa antes que os gases não condensáveis sejam queimados. Os leves extraídos são reciclados para o reator.



Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

Figura IV-4 - Fluxograma do processo Monsanto. a) Reator; b) Tanque de flash; c) Coluna de retirada de leves; d) Coluna de desidratação; e) Coluna de retirada de pesados.

A solução que sai do reator é enviada a um tanque de flash adiabático (b), onde o catalisador é separado como resíduo do produto cru de ácido acético e reciclado ao reator. O ácido acético cru, que contém iodeto de metila, acetato de metila e água é retirado no topo do tanque de flash e enviado para a coluna de destilação (c) que tem a função de separar os compostos leves (iodeto de metila, acetato de metila e água), que são reciclados para o reator como um sistema bifásico na corrente de topo, enquanto ácido acético com presença de água é removido na corrente lateral de (c) e enviado para a coluna de desidratação (d). Ácido acético aquoso da corrente de topo da coluna de desidratação é reciclado ao reator e ácido acético seco da corrente de fundo da coluna é enviado para a coluna de destilação (e), cujo intuito, além de separar o ácido acético, é retirar na corrente de fundo, os resíduos, tendo como subproduto de maior proporção o ácido propanóico junto com outros ácidos carboxílicos de alto ponto de ebulição. Os subprodutos do processo são: ácido propanoico (1200 – 2000 ppm), produtos da destilação do acetaldeído e seus derivados (< centenas de ppm) e compostos de iodeto (JONES, 2000). O ácido acético produzido é removido na corrente lateral, e a corrente de topo é reciclada para a seção de purificação do processo.

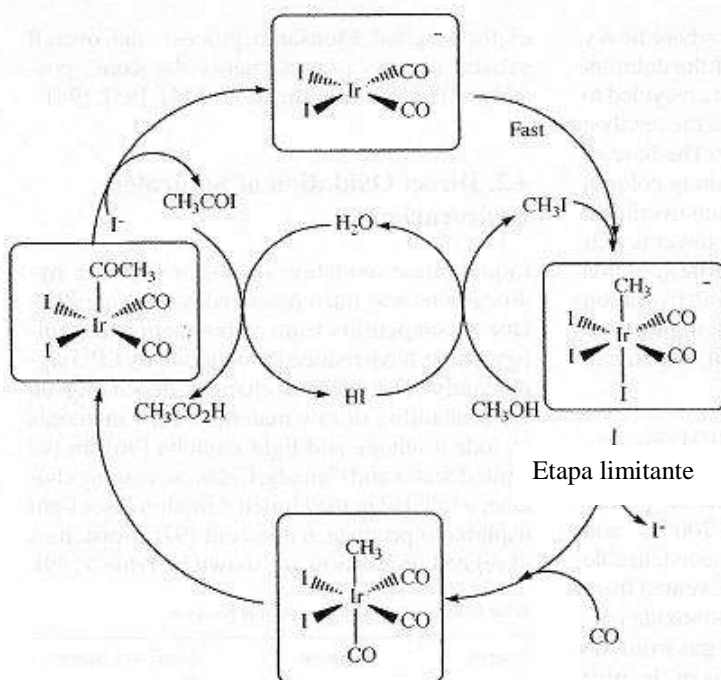
IV.3 – Processo Cativa

Mecanismo de reação

Similar aos processos de carbonilação baseado em catalisadores de ródio, a química de reação do processo Cativa, da BP, é muito bem caracterizada (CHEUNG, TANKE E TORRENCE, 2002). O processo utiliza catalisador de irídio e promotor de rutênio/iodeto e tem uma importante vantagem sobre o Monsanto: as maiores taxas catalíticas ocorrem à baixa quantidade de água (cerca de 5% em massa), enquanto no processo Monsanto ocorrem à alta quantidade (13-14% em massa) (MAITLIS e HAYNES, 2006). A reação em questão ocorre por uma série de rotas de reação similares ao sistema catalisado por ródio, mas envolve uma etapa limitante da reação diferente. A etapa limitante proposta da taxa de reação é a migração do grupamento metil para a formação do complexo alcil irídio. A rota envolve a eliminação do iodeto e a subsequente adição do monóxido de carbono. A dependência direta da taxa de reação com a concentração de monóxido de carbono e efeito inibidor das baixas concentrações de iodeto são consistentes com a etapa limitante proposta de reação (WATSON, 1997; HOWARD et al., 1993 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). O esquema catalítico proposto para a reação é dado na figura IV-5.

$$\text{Taxa} \propto ([\text{catalisador}] \times [\text{CO}]) / [\text{I}^-] \quad (\text{IV.4})$$

Essa dependência inversa na concentração do ânion iodeto sugere que altas taxas de reação seriam atingidas, operando a baixas concentrações de iodeto. Sugere também, que a adição de uma espécie capaz de auxiliar a remoção do iodeto da reação, ajudaria a aumentar esta taxa de reação da etapa limitante (JONES, 2000).

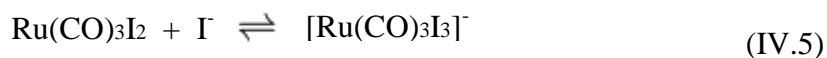


Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

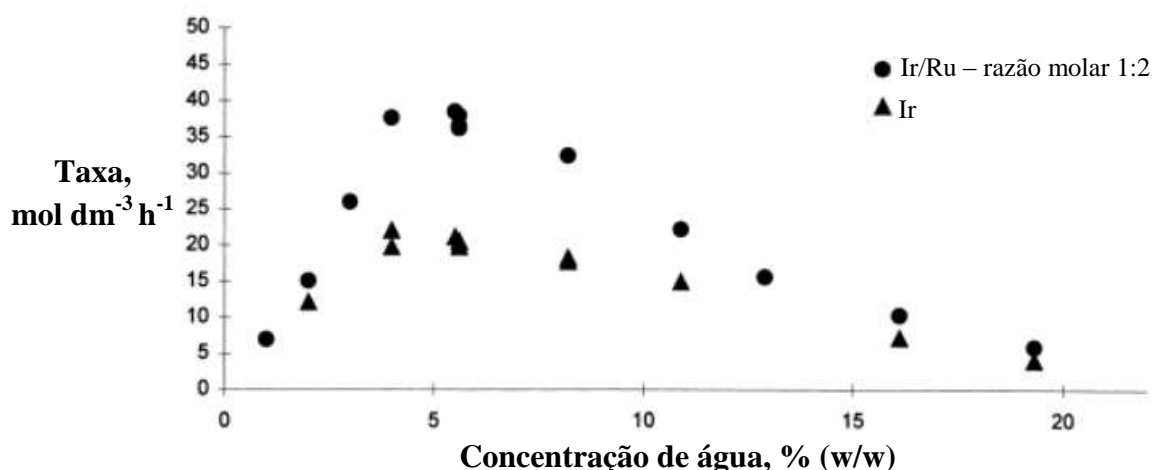
Figura IV-5 - Ciclo de reação proposto para o processo Cativa.

Estudos à 25°C demonstraram que a adição oxidativa do iodeto de metila para o irídio é cerca de 120 a 150 vezes mais rápido que para o ródio (WATSON, 1997; HOWARD et al., 1993 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). Entretanto, a migração do grupamento metil para o irídio é de 10^5 a 10^6 mais lento que para o ródio, confirmando que a etapa limitante da reação é a migração deste grupamento. Os principais subprodutos do processo catalisado por irídio também é dióxido de carbono e gás hidrogênio pela reação de shift (equação IV.2). A produção de CH_4 derivado do metanol é maior para o processo com irídio comparado ao com ródio. Essa observação é consistente com a maior estabilidade do complexo metil irídio (III) associado à hidrogenação da ligação irídio-carbono. O processo Cativa atinge rendimentos baseados em CO maiores que 94%, enquanto o Monsanto atinge rendimento baseado em CO de 85% (JONES, 2000). O uso de promotores permite que o processo atinja rendimentos maiores que 99% (SUNLEY e WATSON, 2000). A maioria dos estudos feitos para o processo Cativa foram feitos a temperatura de 190°C e pressão de 28 bar (SUNLEY e WATSON, 2000; JONES, 2000). Estes estudos foram conduzidos em autoclaves, em batelada, e em tanques agitados continuamente (CSTR).

Uma faixa de componentes aumenta a atividade do catalisador de irídio. Os promotores são divididos em duas categorias: (i) complexos carbonil ou halocarbonil de W, Re, Ru, Os e Pt; e (ii) iodetos simples de Zn, Cd, Hg, Ga e In. O promotor preferido é o de rutênio (Ru) ($\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$, $\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2$), que possui alta eficiência em uma faixa de concentração de água, tendo a maior taxa de reação a 5% em massa de água, como mostrado na figura IV-6. É dito que o este promotor funciona moderando a concentração de iodeto no meio reacional (MATLIS e HAYNES, 2006).



Na tabela IV-1 tem-se a comparação dos diversos promotores aplicados e a taxa de carbonilação obtidas sob as condições especificadas.



Fonte: Sunley e Watson, 2000.

Figura IV-6 - Efeito da concentração de água na taxa de carbonilação, em autoclave em batelada a aprox. 30% (w/w) MeOAc, 8,4% (w/w) MeI. 1950 ppm Ir. Pressão total: 28 bar. Temperatura: 190°C.

Tabela IV-1 - Efeito dos promotores na taxa de carbonilação de metanol^a.

Experimento	Promotor	Promotor:Ir, razão molar	Taxa de carbonilação, mol dm ⁻³ h ⁻¹
1	Nenhum	-	8,2
2	LiI	1:1	4,3
3	Bu ₄ NI	1:1	2,7
4	Ru(CO) ₄ I ₂	5:1	21,6
5	Os(CO) ₄ I ₂	5:1	18,6
6	Re(CO) ₅ Cl	5:1	9,7
7	W(CO) ₆	5:1	9,0
8	ZnI ₂	5:1	11,5
9	CdI ₂	5:1	14,7
10	HgI ₂	5:1	11,8
11	GaI ₃	5:1	12,7
12	InI ₃	5:1	14,8
13	InI ₃ /Ru(CO) ₄ I ₂	5:1:1	19,4
14	ZnI ₂ /Ru(CO) ₄ I ₂	5:1:1	13,1

^aCondições de reação: 190°C, 22 bar e 1500 rpm de agitação, alimentação da autoclave: acetato de metila (648mmol); água (943mmol); ácido acético (1258mmol); iodeto de metila (62mmol) e H₂IrCl₆ (1,56mmol) mais o promotor, taxa de carbonilação medida a 50% de rendimento de acetato de metila.

Fonte: Sunley e Watson, 2000.

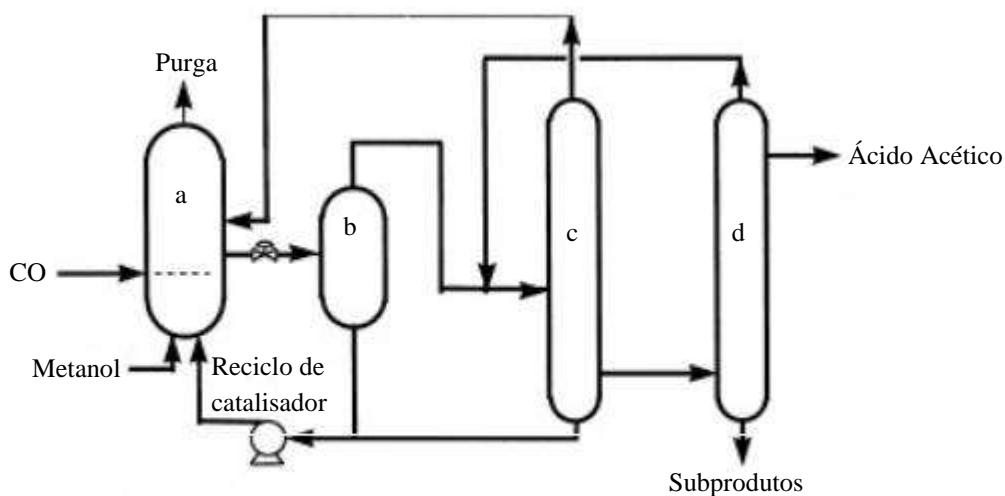
Na figura IV-7 tem-se a planta do processo Cativa, operando em Hull, no Reino Unido e na figura IV-8 tem-se o fluxograma deste processo. A unidade do processo Cativa é praticamente igual a do processo Monsanto, porém, por ter menor quantidade de água, a planta utiliza duas ao invés de três colunas de destilação, já que as colunas de retirada de leves e de desidratação se combinam (MAITLIS e HAYNES, 2006). Os subprodutos do processo são praticamente os mesmos que o processo Monsanto, porém em menores proporções, sendo eles: ácido propanoico (~400 ppm), produtos da destilação do acetaldeído (< 30 ppm) e compostos de iodeto (JONES, 2000).



Fonte: Jones, 2000.

Figura IV-7 - Planta do processo Cativa em Hull, Reino Unido.

Pela figura IV-8 nota-se que o processo possui menor quantidade de equipamentos, evidenciado pela retirada de uma coluna.

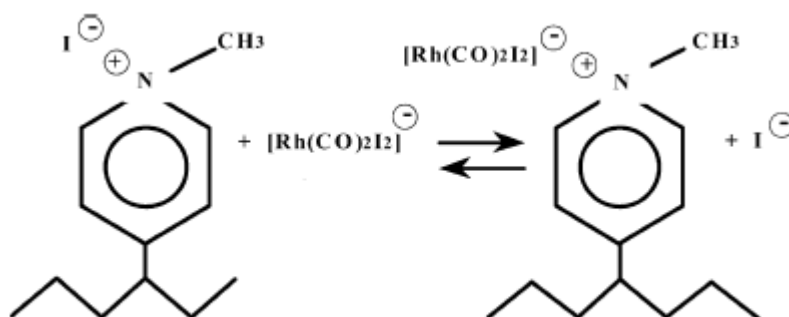


Fonte: Sunley e Watson, 2000.

Figura IV- 8 - Fluxograma do processo Cativa. a) Reator; b) Tanque de flash; c) Coluna de desidratação; d) Coluna de retirada de pesados.

IV.4 – Processo Acetica

O processo Acetica, diferentemente dos outros processos de carbonilação de metanol por catalisador de ródio patenteados, utiliza sistema catalítico heterogêneo. Este sistema baseia-se em um ródio complexado em uma resina de poli(vinil piridina). Nas condições de reação, o ródio é convertido para sua forma ativa catalítica aniônica $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^{-1}$. Ao longo da reação, os átomos de nitrogênio dos grupos da resina de piridina se tornam carregados positivamente após a quaternização com iodeto de metila. Então, essa forte associação iônica entre os grupos da piridina e o complexo de ródio causa a imobilização (figura IV-9). A concentração de ródio na fase sólida é determinada pelo equilíbrio da troca de íons (YONEDA et al., 2001).



Fonte: Yoneda et al., 2001.

Figura IV- 9 - Imobilização do ródio.

O processo é conduzido à temperatura e pressão moderadas, 160 até 200° C e aproximadamente 30 até 60 bar, respectivamente, e com baixa concentração de água sem aditivos. A estabilidade do catalisador foi demonstrada tanto uma planta com um único passe como em uma com reciclo contínuo, sob as condições de processo, pouca água e sem “make-up” de ródio ou resina. O catalisador não exibiu desativação após operação contínua por mais de 7000 horas (YONEDA et al., 2001).

Nas rotas de carbonilação de metanol com sistema catalítico homogêneo, a produtividade de ácido acético é diretamente proporcional à concentração de catalisador na solução de reação, e como resultado disto, a produção do ácido acético é restrita pela solubilidade do metal ativo. Pouco sucesso foi obtido na melhora da solubilidade destes catalisadores pelo aumento da concentração de água na mistura reacional ou pela adição de estabilizadores de sais de iodeto (MURPHY et al., 1986; SMITH et al., 1987; CELANESE, 1985; DAICEL, 1991, 1992, 1995 apud YONEDA et al., 2001). Ambas propostas, no entanto, resultam em aumento dos custos de reciclo e separação, aumento das taxas de oxidação e dificuldade na purificação do produto.

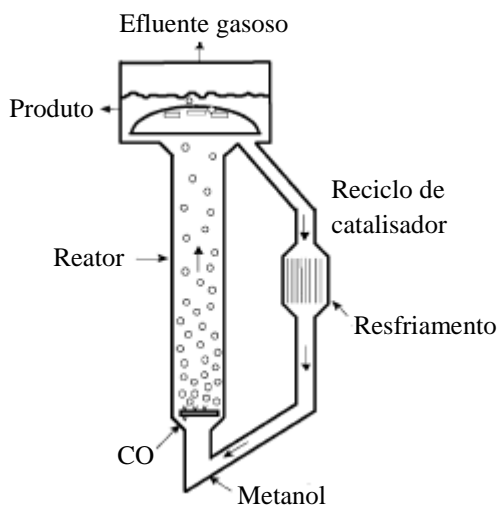
Com o sistema de catalítico heterogêneo, limitações da solubilidade do catalisador não mais ditam a capacidade do reator, visto que sua concentração é muito maior que as atingidas no sistema homogêneo. A imobilização também reduz significativamente a perda de ródio, pois este fica confinado ao reator ao invés de circulando pelas partes inferiores do reator e pelo processo, onde menores pressões podem causar a precipitação do ródio e perda por vaporização de compostos complexos de ródio-carbonila. A baixa quantidade de água de usualmente de 3-7% em peso do processo Acética, resulta em menor produção de CO₂ e subprodutos hidrogenados pela reação de shift (YONEDA et al., 2001). Além disso, por causa dessa menor quantidade de água, menos iodeto de hidrogênio está presente no sistema, e conseqüentemente o ambiente do processo é menos corrosivo.

Enquanto os reatores de mistura ideal (CSTR – Continuous stirred-tank reactor), que são utilizados nos processos homogêneos convencionais podem ser limitados pelas taxas de solução gasosa para líquido e são mais propensos a problemas mecânicos, a “coluna de bolhas” (bubble column), ou reator de ascensão gasosa empregado no processo Acética não sofre tais problemas e limitações. O reator de ascensão gasosa trifásica não possui partes móveis ou selos mecânicos e foi designado para maximizar o desempenho de seu sistema catalítico heterogêneo sem equipamentos rotatórios (figura IV-10). A alimentação de CO e metanol é feita pela parte inferior do reator, onde o gás CO comprimido é distribuído por um sistema de aspersão. Ambas correntes, assim como o reciclo de líquido e catalisador, fluem para a parte superior do reator, onde o CO é consumido na reação ao encontrar o suporte de poli(vinil piridina) com o catalisador de ródio imobilizado.

O processo atinge rendimento maior que 99% baseado em metanol (ICIS, 2010) e seu fluxograma é similar aos de processo homogêneo convencional, tendo um tanque de flash, uma coluna de desidratação e outra de finalização. O subproduto da reação é o iodeto de metila, que pode ser retirado por processo de purificação, podendo chegar a uma quantidade de iodeto menor que 3 ppb (YONEDA et al., 2001).

Na figura IV-10 tem-se o reator de ascensão gasosa, que foi elaborado para melhor a eficiência do processo de produção de ácido acético, obtendo alto rendimento

de processo, com melhoras no sistema mecânico para evitar paradas para manutenção de partes móveis.



Fonte: Yoneda et al., 2001.

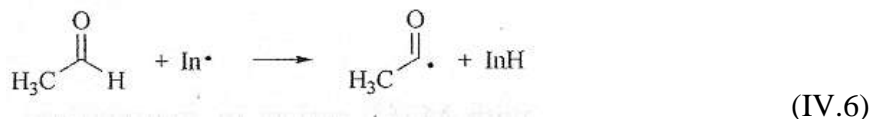
Figura IV- 10 - Reator de ascensão gasosa.

IV.5 – Processo de Oxidação do Acetaldeído

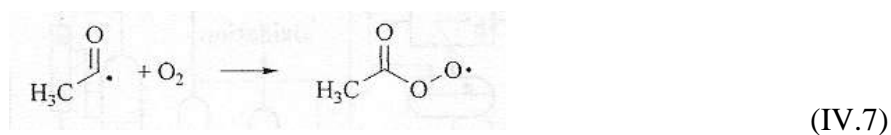
Mecanismo de reação

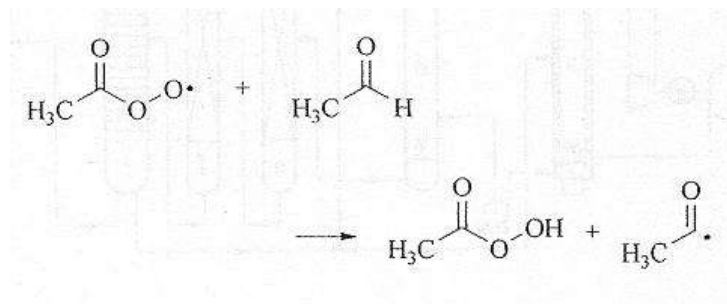
Depois da tecnologia de carbonilação é a tecnologia mais utilizada. A oxidação do acetaldeído a ácido acético ocorre pelo mecanismo de reação de radicais livres, sendo um processo complexo que produz ácido peracético como intermediário. A reação geral de produção é a já apresentada, equação III.1. A seguir, têm-se as etapas de iniciação e propagação para a obtenção do ácido peracético (equações IV.6 – 8). Após estas etapas, tem-se a reação do ácido peracético com acetaldeído para a produção de acetaldeído monoperacetato (equação IV.9). Este se decompõe eficientemente à ácido acético pela reação Baeyer-Villiger, onde tem-se a migração do hidreto ligado ao carbono para o oxigênio (equação IV.10). A migração do grupamento metila leva a obtenção do subproduto formato de metila (equação IV.11).

Iniciação:



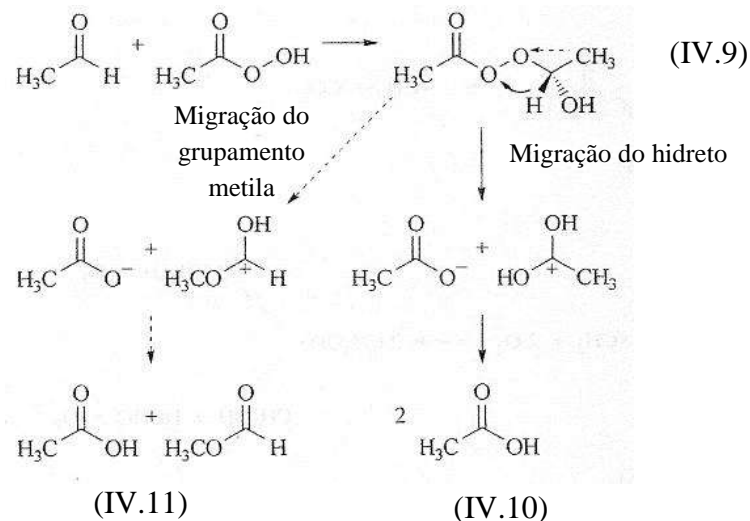
Propagação:



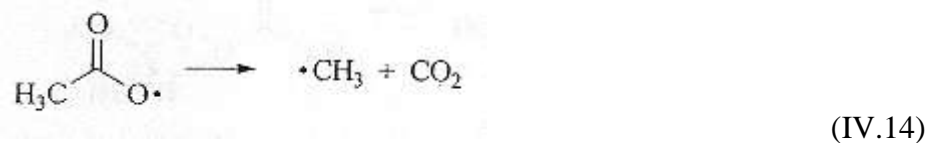
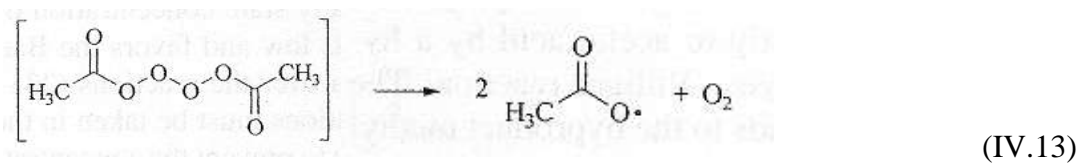
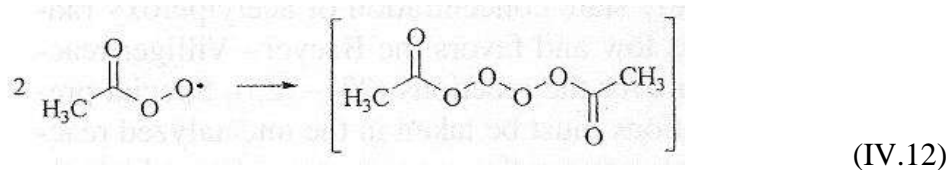


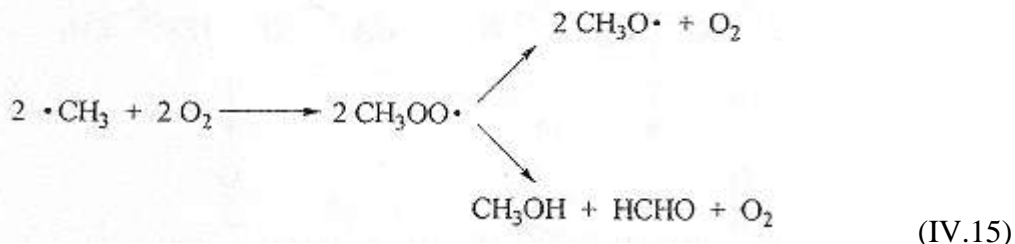
(IV.8)

Obtenção do ácido acético e formato de metila:



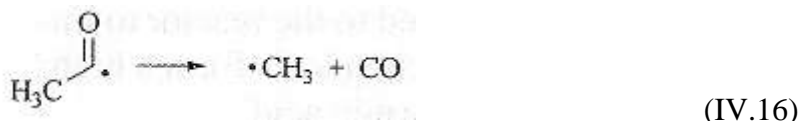
A etapa de terminação ocorre primeiramente por reações bimoleculares de radicais acetilperóxi via o intermediário tetróxido (equação IV.12). As equações IV.13 – 15, são a fonte da maioria dos subprodutos, como o dióxido de carbono, metanol, formaldeído e ácido fórmico.





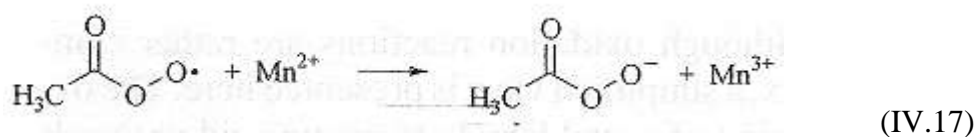
A oxidação sem catalisador é eficiente enquanto o rendimento de acetaldeído é baixo e tem-se uma significativa concentração de aldeído no solvente. Isso mantém a concentração baixa de radicais de acetilperóxi, favorecendo a reação de Baeyer-Villiger em relação as reações IV.13 – 15. Quando se utiliza a oxidação sem catalisador, devem-se ter precauções extras para prevenir que a concentração de acetaldeído monoperacetato atinja níveis explosivos.

Quando gás oxigênio está presente em baixas concentrações, outra decomposição radicalar ocorre (equação IV.16).

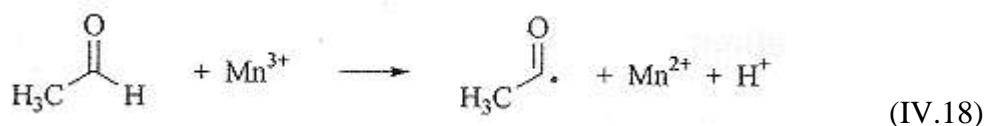


A taxa de decarbonilação aumenta com o aumento da temperatura, e torna-se significante quando gás oxigênio está presente de forma insuficiente para reagir com o radical de acetila na etapa de propagação.

Os catalisadores têm papéis importantes na oxidação de aldeídos, pois estes atuam decompondo peróxidos, o que minimiza o perigo de explosão durante o processo (equação IV.17). Além disso, manganês reduz os radicais acetilperóxi diretamente a ânions peróxi (DEKLEIN e KOOYMAN, 1965 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).



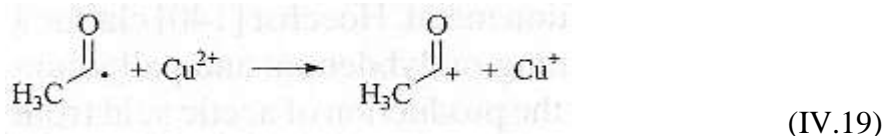
A reação com Mn^{2+} ajuda diminuindo a concentração dos radicais acetilperóxi. O Mn^{3+} formado gera o radical acil para a etapa de propagação (equação IV.18), mas não contribui com para reações que geram ineficiência no processo (equação IV.16).



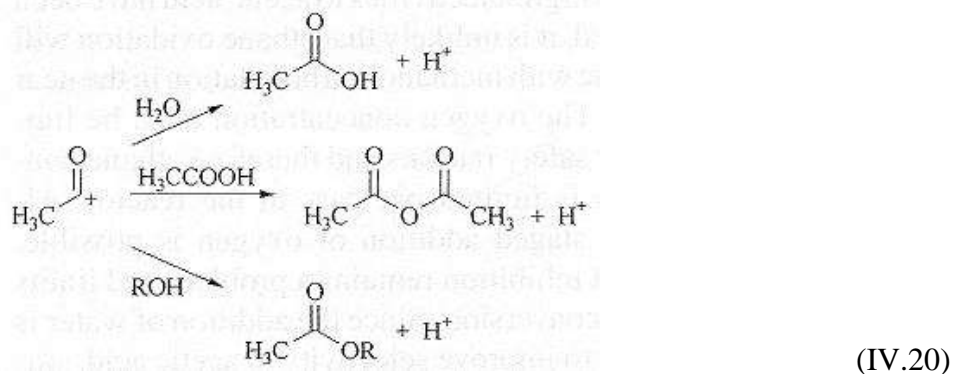
Manganês também aumenta a taxa de reação do ácido peracético e acetaldeído para a obtenção do ácido acético (ALLEN e AGUILO, 1968 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002). A reação na presença de manganês é de primeira ordem em relação ao perácido, aldeído e manganês. A decomposição do aldeído pelo Mn^{3+} faz com que haja outra fonte de radicais que não somente pela reação com o iniciador. Este

fato é importante, pois a oxidação requer fluxo constante destes radicais. Os íons manganês aumentam a taxa e a eficiência da oxidação.

O cobre pode interagir de modo sinérgico com o catalisador de manganês, este que tem aspectos negativos associados, pois aumenta demasiadamente a taxa de reação (LARKIN, 1990). Esse aumento da taxa de reação leva a falta de gás oxigênio e a um aumento da concentração de radicais em estado estacionário. Tanto cobre como manganês contribuem para a formação de subprodutos pela decarbonilação e decarboxilação. No entanto, Cu^{2+} consegue oxidar radicais acetil de maneira rápida (equação IV.19)(SHELDON e KOCHI, 1981 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).



O íon acil formado pode reagir como mostrado a seguir, na equação IV.20.

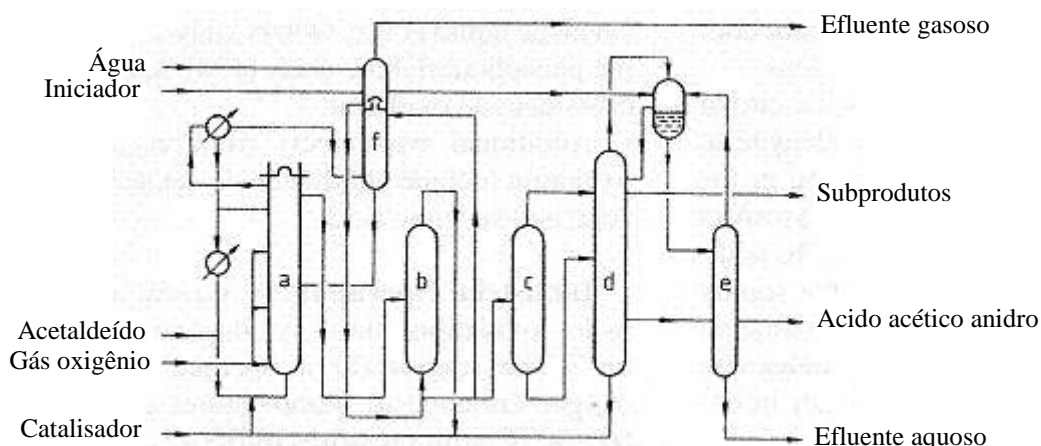


Peróxido ou Mn^{3+} podem reoxidar o Cu^+ . O cobre realiza parte da reação por rota que não é de radicais livres, conseqüentemente oferece uma etapa de terminação que não resulta em ineficiência (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Processo Industrial de Oxidação do Acetaldeído

Uma típica unidade de oxidação de acetaldeído é mostrada na figura IV-10. Tem-se a entrada de ar ou gás oxigênio no reator de aspersão gasosa (a), onde a temperatura é usualmente entre 60 – 80 °C com pressão de 3 – 10 bar. A reação de mistura de acetaldeído com ar é circulada rapidamente por um trocador de calor externo para remoção do calor de reação. A coluna de lavagem de gás (f) é resfriada, temos a entrada do iniciador e a lavagem da coluna com o produto que sai do trocador de calor, este efluente é enviado para o reator (a), após isto a coluna é lavada com água que é enviada para a coluna de recuperação de aldeído (b). O produto do reator é alimentado na coluna (b), onde o acetaldeído é reciclado e o produto refinado se encaminha para a coluna de remoção de acetato de metila (c). A coluna seguinte é a coluna de obtenção de ácido acético (d), onde água é removida no topo por destilação azeotrópica e o produto final é obtido como vapor na corrente lateral da coluna. Na coluna (e) temos a recuperação do iniciador. O processo atinge rendimento de 95 – 97% de ácido acético em relação ao acetaldeído (WEISSERMEL e ARPE, 2003). Comparado aos processos

com tecnologia de carbonilação de metanol, o processo de oxidação de acetaldeído possui maior número de equipamentos.



Fonte: Cheung, Tanke e Torrence, 2002.

Figura IV-11 - Fluxograma do processo de oxidação de acetaldeído. a) Reator; b) Coluna de recuperação de acetaldeído; c) Coluna de remoção de acetato de metila; d) Coluna de obtenção de ácido acético; e) Coluna de recuperação do iniciador; f) Coluna de lavagem de gás.

IV.6 – Comparação das Tecnologias de Produção de Ácido Acético

Na tabela IV-2 tem-se a comparação das tecnologias de produção de ácido acético.

A tecnologia da BASF utiliza catalisador de cobalto para realizar a carbonilação do metanol, necessitando de pressão e temperatura altas na autoclave para que o processo seja aceitável. O catalisador apresenta baixo rendimento e seletividade em relação aos outros processos. Com isto, possui uma grande quantidade de subprodutos, necessitando de cinco colunas de destilação no processo, aumentando o custo da planta. Diferentemente da tecnologia da BASF, o processo Monsanto utiliza catalisador de ródio em reator CSTR, assim a temperatura e pressão necessárias para a reação mais amenas, além de apresentar maiores rendimento e seletividade. Então, como são gerados menos subprodutos, é necessário uma menor quantidade de colunas de destilação, diminuindo o custo da planta, o que torna a tecnologia mais atrativa. Assim como no processo Monsanto, o reator do processo Cativa também opera a temperatura e pressão mais amenas, porém consegue atingir maior rendimento em relação aos processos anteriores, pois utiliza catalisador de irídio. A quantidade de subprodutos gerados neste processo é também menor.

O processo Acetica, que ainda não tem nenhuma planta industrial no mundo apresenta temperatura e pressão de reação mais amenas, assim como o Cativa e Monsanto, e utiliza catalisador de ródio. A diferença desse processo se dá no tipo de sistema catalítico, que é heterogêneo, utilizando o catalisador imobilizado em um suporte de poli(vinil piridina). Além disso, o reator do processo também difere dos outros, sendo projetado para maximizar a atividade do sistema catalítico. A reação que ocorre no processo de oxidação de acetaldeído, diferentemente dos processos de

carbonilação de metanol, se dá pelo mecanismo de radicais livres. Há a presença de iniciador que terá de ser removido ao final do processo. O reator é de leito fluidizado com catalisador de manganês e sem promotor. O processo produz maior quantidade de subprodutos, necessitando de quatro colunas de destilação, o que aumenta o custo da planta. Possui menor rendimento e, apesar de ter temperatura e pressão mais amenas, não é competitivo com os processos de carbonilação.

Tabela IV-2 - Comparação das tecnologias de produção de ácido acético.

	BASF	Monsanto	Cativa	Acetica	Oxidação de Acetaldeído
Catalisador	Cobalto	Ródio	Írídio	Ródio	Manganês
Promotor	Iodeto	Iodeto	Rutênio/Iodeto	Iodeto	-
Iniciador	Não	Não	Não	Não	Sim
Suporte	-	-	-	Resina de polivinil piridina	-
Reator	Autoclave	CSTR	Autoclave/CSTR	Leito Fluidizado	Leito Fluidizado
Temperatura no reator, °C	250	150 - 200	190	160 - 200	60 - 80
Pressão no reator, bar	700	30 - 60	28	30 - 60	3 - 10
Quantidade de água no reator, %	-	14 - 15	5	3 - 7	-
Colunas de destilação	5	3	2	2	4
Tanques de flash	-	1	1	1	-
Rendimento	90% baseado em metanol 70% baseado em CO	99% baseado em metanol 85% baseado em CO	> 99% baseado em metanol > 94% baseado em CO	> 99% baseado em metanol	95 - 97% baseado em acetaldeído
Subprodutos	Metano Acetaldeído Etanol CO ₂ Acetatos de alquila 2-etil-1-butanol	Ácido propanóico	Ácido propanóico (ppm) CO ₂ Metano	Iodeto de metila	Formato de metila CO ₂ Metanol Formaldeído Ácido fórmico

Fonte: Elaboração própria.

Então, percebemos que o processo que pode vir a competir com o Cativa é o processo Monsanto, com isso, citamos as vantagens do Cativa, como segue:

- Sistema catalítico mais estável.
- Menor dependência da pressão parcial de CO.
- O reator pode operar com menor taxa de ventilação, que resulta numa maior utilização do CO, o que pode ser melhorado pela adição de promotores selecionados. Essa ação praticamente desfaz a dependência da taxa de reação com a pressão parcial de CO. Além disso, por ter maior consumo de CO, menor quantidade é enviada ao meio ambiente, via flare.
- A produção do subproduto de ácido propanóico é reduzida, levando a uma redução nos custos de purificação, devido a menor necessidade de energia para esta etapa.

- A concentração de água no reator pode ser reduzida, já que o sistema tem alta tolerância à baixas concentrações de água. O reator contendo menor quantidade de água, menor quantidade terá que ser removida nos estágios de purificação, reduzindo custos de operação.
- O nível de acetaldeído no processo Cativa é menor que no processo com ródio, resultando em um produto de ácido acético com maior pureza. Hidrogenação de qualquer espécie insaturada presente é catalisada pelo catalisador de irídio, resultando na quase completa eliminação de produtos de condensação insaturados e compostos de iodeto.
- A reação de shift ocorre tanto no processo Cativa quanto no Monsanto, porém no primeiro, ocorre à menores taxas, resultando em uma menor emissão direta de CO₂ de aproximadamente 70%. Levando em conta as emissões indiretas de CO₂, o processo Cativa libera 30% menos CO₂ por tonelada de produto que o processo Monsanto (JONES, 2000).
- Como o sistema catalítico é estável a baixas concentrações de água, pode ocorrer a retirada completa de uma coluna de destilação, combinando a coluna de desidratação e de retirada de leves, diminuindo custo de operação.

Capítulo V

Premissas do Estudo de Viabilidade

Conforme mencionado no capítulo II, a produção nacional de ácido acético não é capaz de suprir a demanda nacional de ácido acético. Além disso, a crescente demanda por PET e PVA gera um possível nicho para uma nova planta de ácido acético nacional. Com base nessa possibilidade, foi realizado um estudo de viabilidade econômica para averiguar se tal indústria seria lucrativa. Serão analisados os processos Monsanto, Cativa e de oxidação de acetaldeído. O da BASF está ultrapassado e não será analisado.

Premissas do projeto:

- A planta entrará em operação em no ano de 2015.
- Ela estará localizada em Pernambuco, para se encontrar próxima do mercado consumidor, principalmente dos produtores de PTA.
- A cotação do dólar utilizada é de R\$ 2,1/US\$.
- A capacidade da planta será de 230 mil toneladas anuais, como definido no item II.4.

Sobre o projeto:

a) Metodologia da análise econômica

Serão utilizadas três metodologias: payback simples, VPL e TIR. O payback simples consiste na divisão entre o investimento inicial e o fluxo de caixa anual e serve para o cálculo do tempo necessário para reposição dos gastos com investimentos. O VPL serve para calcular o valor líquido atual de um investimento a partir de uma taxa mínima de atratividade, do investimento inicial e do fluxo de caixa. Um VPL positivo indica que o investimento é vantajoso. A TIR é a taxa que faz com que o VPL seja nulo no fim do período de operação. Se a TIR for superior à taxa mínima atratividade, o investimento é lucrativo. Nesse estudo a taxa mínima de atratividade será considerada 10% ao ano e o tempo de operação para o estudo será de 15 anos.

b) Tributação

Serão considerados o PIS, COFIN e IR. O IR pago será de 25% do lucro bruto, no entanto, os primeiros dez anos de operação o imposto pago será reduzido pela depreciação do equipamento. O PIS será 0,65% do faturamento de ácido acético e o COFIN 3% do mesmo. Devido aos benefícios fiscais oferecidos pro Pernambuco, não será cobrado ICMS e IPI. Nos primeiros dez anos de operação ocorrerá a depreciação de 95% do ISBL, do OSBL e do investimento na planta de reforma a vapor.

c) Investimento Inicial

Para o cálculo do investimento inicial serão utilizados o ISBL e o OSBL. O ISBL consiste basicamente no custo com os equipamentos envolvidos diretamente com a produção, por outro lado, o OSBL é composto pelos gastos às áreas de apoio à

produção (JUNIOR, 2010). O OSBL será estimado como 40% do ISBL (CHAUVEL e LEFEBVRE, 1989). A esse custo será adicionado o custo da planta de reforma a vapor responsável por gerar o monóxido de carbono a ser consumido.

Segundo estudos realizados, o ISBL para uma planta de ácido de 180.000 t/ano utilizando o processo Monsanto era de 96,8 milhões em 2005 (MACROPLAN, 2006). Para estimar o investimento necessário em 2014, será usada uma extrapolação baseado no aumento do preço do aço nos últimos anos, além de uma extrapolação para a produção desejada (230.000 t/ano). Nessa extrapolação de escala, será considerado um fator de escala de 0,6 (YAMAMOTO e KAMINSKI, 2011).

Para a estimativa do ISBL dos outros processos, serão utilizados o número de equipamentos na planta e a pressão e temperatura de operação. Por atuar indiretamente no custo (através do aumento da espessura), o produto pressão-temperatura estará elevado à um fator de amortecimento de 0,5. Dessa forma, tem-se que o ISBL do processo Cativa será considerado 77% do ISBL do processo Monsanto e o custo do ISBL do processo via oxidação do acetaldeído será de 34% do custo do ISBL do processo Monsanto.

Ao gasto com ISBL e OSBL será adicionado o gasto com uma planta de reforma a vapor, responsável por suprir a planta com o monóxido de carbono necessário. A literatura indica que uma planta que produz 1,4 milhões de Nm³ por dia custa 83 milhões de dólares (CHEMICAL ENGINEERING HANDBOOK, 1994 apud BASYE e SWAMINATHAN, 1997).

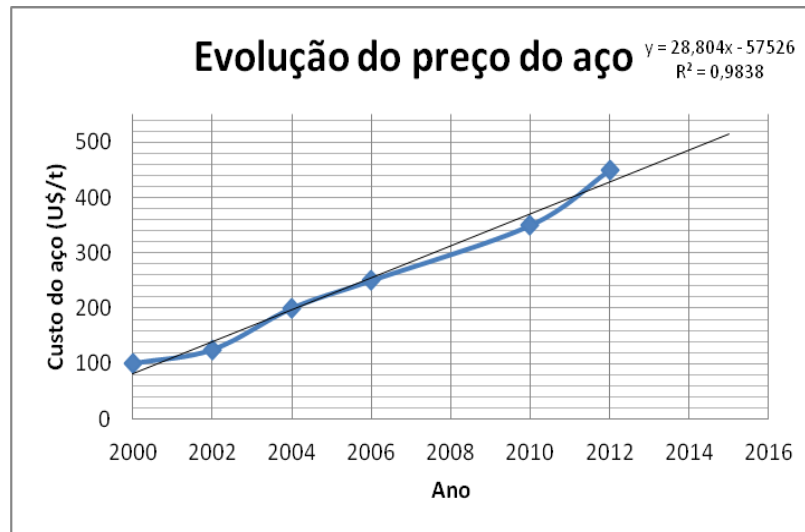
Os custos com terreno serão constituídos pela compra, pela terraplanagem e pelas construções. O custo do terreno em Pernambuco foi estimado em US\$21,00/m² e foi considerado que a planta ocuparia um espaço de 5.000 m². Para a terraplanagem foi considerado um custo de R\$0,33/m² (UFPR, 2012), enquanto para as edificações o custo foi considerado o produto do Custo Unitário Básico de construção por metro quadrado (CUB) pelo fator indicado na Tabela de Honorários do IAB. Foi considerado que 40% do terreno foi edificado, o CUB considerado foi de R\$511,31/m² (SINDUSCON/MA, 2012) e o fator utilizado foi de 3,9% (IAB, 2012).

Será considerado um custo de partida como 5% do custo total depreciável (YAMAMOTO e KAMINSKI, 2011). O capital de giro será considerado como o investimento necessário para manter a produção até que haja retorno de capital suficiente para cobrir as despesas e será aproximado pelo custo fixo e variável de um mês de produção (YAMAMOTO e KAMINSKI, 2011).

Nesse estudo, será realizada uma simplificação que contabilizará todos os custos no mesmo ano; no entanto, isso seria algo muito improvável, sendo necessário investir por cerca de três anos antes de haver retorno.

A seguir a figura V-1, com os dados da evolução do preço do aço, sem o ano de 2008, que foi atípico devido a crise mundial. Na tabela V-1 tem-se a evolução dos custos de investimento nacionais e na tabela V-2, tem-se a estimativa ISBL dos processos Monsanto, Cativa e de oxidação de acetaldeído, abordando na tabela a temperatura, pressão, número de equipamentos, o produto TxP, o custo percentual e o ISBL. O coeficiente R² obtido da linearização dos pontos do gráfico da evolução do

preço do aço foi de 0,9838, demonstrando que é uma boa aproximação a ser feita para a análise em questão.



Fonte: Elaboração própria.

Figura V-1 - Evolução do preço do aço nos últimos anos (desconsiderando o ano de 2008, que foi atípico).

Tabela V-1 - Evolução dos custos de investimento nacionais.

Ano	Custo do aço (U\$/t)
2000	100
2002	125
2004	200
2006	250
2008	XXX
2010	350
2012	450
2014	485

Fonte: Elaboração própria.

Tabela V-2 – Estimativa do ISBL dos outros processos.

Processo	Monsanto	Cativa	Oxidação
Número de Equipamentos	5	4	6
Temperatura	190	190	70
Pressão	30	28	6,5
Produto PxT	5700	5320	455
Custo percentual em relação ao ISBL	100,00%	77,29%	33,90%

Fonte: Elaboração própria.

d) Custos variáveis

• d.1) Matérias-primas:

i) Metanol: preço estimado para o metanol incluindo o frete e as taxas é de U\$375,00/t (IHS, 2012). O seu fornecimento será por navio, sendo as tarifas alfandegárias e de logística do porto à unidade industrial já incluídos.

ii) o oxigênio será realizado com custo de U\$110,00 por cada tonelada consumida de oxigênio(RNAS);

iii) e para o acetaldeído é de U\$725,00/t (Cloroetil apud CAMARGO et al., 2011).

iv) O monóxido de carbono será produzido na planta de reforma a vapor com custo de U\$0,053/Nm³ de H₂ produzido (Chemical Engineering Handbook, 1994 apud BASYE e SWAMINATHAN, 1997), no entanto, como o gás natural no Brasil é cerca de três vezes mais caro que nos EUA (FIRJAN, 2011) o custo considerado será de U\$0,159/Nm³. Será considerado que a razão molar entre o hidrogênio e o monóxido de carbono produzidos será de 3:1 (VASCONCELOS, 2006). O mercado de acetaldeído é restrito, portanto seria necessário realizar uma avaliação do impacto que esse nova planta teria neste mercado.

• d. 2) Rendimentos: Foi considerado um rendimento de 99% para o metanol nos processos Monsanto e Cativa. Para o monóxido de carbono, foi considerado um rendimento de 85% para o processo Monsanto e de 94% para o processo Cativa. O rendimento do processo via oxidação do acetaldeído foi considerado de 96%.

• d.3) Catalisadores: serão utilizados ródio, irídio e acetato de manganês. O preço estimado para o ródio é U\$1.278,13/onça (KITCO METALS, 2012); para o irídio é U\$1.080,58/onça (EBULLIONGUIDE, 2012); e, para o acetato de manganês, o preço estimado é U\$2.700,00/t.

• O único custo com transporte a ser considerado será o do transporte do ácido acético. O mercado consumidor estará localizado a cerca de 200 km da planta e a tarifa média utilizada será de R\$110,00/(mil t)*km (ILOS, 2008). Com isso, teremos um custo total com transporte de 2,03 milhões de dólares.

• O custo energético será considerado U\$57,60/MW.h (CHEMSYSTEM, 1998 apud JUNIOR, 2010). A demanda energética para o processo Cativa será de 4730kW (o equivalente a 41434,8MW.h/ano) (ALVAREDO et al., 2007). A demanda do processo Monsanto será 30% maior que o do Cativa (BP, 2012). A demanda do processo via oxidação do acetaldeído será estimada através de forma análoga ao ISBL, mas sem o fator de amortecimento, sendo portanto aproximadamente 15% da demanda do processo Cativa.

• O gasto com royalties para os processos Monsanto e Cativa será estimado em dois milhões de dólares anuais. O custo com royalties para o processo via

oxidação do acetaldeído será considerado nulo, devido a sua defasagem histórica.

e) Custos fixos

- Serão empregados 10 funcionários, recebendo U\$41,5 por hora trabalhada (CHEMSYSTEMS, 1998 apud JUNIOR, 2010), para o processo Monsanto. Para os outros processos o número de funcionários dependerá do número de equipamentos na planta; assim sendo, a planta do processo Cativa terá 8 funcionários e a planta do processo via oxidação do acetaldeído terá 12 funcionários. Em ambas as plantas foi considerado um total de 1800 horas trabalhadas por ano.
- Os gastos com manutenção, limpeza e outros serviços será estimada como 0,5% do ISBL.

f) Faturamento

- O preço do ácido acético utilizado foi U\$683,00/t (CHEMSYSTEMS, 1998 apud MELLO Jr, 2010).
- A capacidade será utilizada de forma gradual: no primeiro ano de operação será utilizada 60% da capacidade; no segundo ano, 80%; no terceiro ano, 90%; e, a partir do quarto ano, a planta entrará em operação total.

Capítulo VI

Estudo de Viabilidade

VI.1 – Análise do Processo Monsanto

Tabela VI-1 - Estimativa do ISBL do processo Monsanto.

ISBL em 2005 (para 180.000t/ano)	U\$ 96,8 milhões
ISBL em 2005 (para 230.000t/ano)	U\$ 112,1 milhões
ISBL em 2014 (para 230.000t/ano)	U\$ 241,7 milhões
OSBL	U\$ 96,7 milhões
Planta de reforma a vapor	U\$ 60,7 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Para o aumento de escala, multiplicou-se o ISBL antigo pela razão entre a nova capacidade e a antiga elevadas ao fator de escala (0,6).

Para a atualização do ISBL, foi feita a multiplicação do ISBL de 2005 pelo custo do aço de 2015, dividido pelo custo do aço em 2005. O custo do aço em 2005 foi considerado a médio entre os custos de 2006 e 2008.

Para o custo da planta de reforma a vapor, foi realizada uma diminuição de escala baseada nos dados da literatura previamente citados com fator de escala de 0,6.

Tabela VI-2 - Estimativa dos custos variáveis anuais do processo Monsanto.

Catalisador de ródio	U\$ 5,2 milhões
Metanol	U\$ 46,5 milhões
Monóxido de carbono	U\$ 48,2 milhões
Transporte	U\$ 2,4 milhões
Energia	U\$ 1,2 milhões
Royalties pela tecnologia	U\$ 2,0 milhões
Custos variáveis totais	U\$105,5 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Segundo Yoneda et al. (2001), ao utilizarmos 7 mmol/l de ródio, geramos 2,5 mol/l/h de ácido acético. Dessa forma, para que sejam produzidos 230.000 t/ano de ácido acético, são necessários 126 kg de ródio.

Tabela VI-3 - Estimativa dos custos fixos anuais do processo Monsanto.

Mão de obra	U\$ 0,8 milhões
Manutenção, limpeza e outros serviços	U\$ 1,2 milhões
Custos fixos anuais totais	U\$ 2,0 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Na tabela VI-4, tem-se a estimativa do investimento inicial do processo, abordando o ISBL, OSBL, planta de reforma a vapor, terreno, investimento fixo total, capital de partida e capital de giro.

Tabela VI-4 - Estimativa do investimento inicial do processo Monsanto.

ISBL	U\$ 241,7 milhões
OSBL	U\$ 96,7 milhões
Planta de reforma a vapor	U\$ 60,7 milhões
Terreno	U\$ 1,2 milhões
Investimento Fixo Total	U\$ 400,4 milhões
Capital de partida	U\$ 19,0 milhões
Capital de giro	U\$ 9,0 milhões
Investimento Total	U\$ 455,5 milhões

Fonte: Elaboração própria.

O custo do terreno já inclui o custo com terraplanagem e com as construções. O capital de partida foi considerado como 5% do custo depreciável e o capital de giro foi considerado o custo de 1 mês de operação.

Tabela VI-5 - Estimativa do lucro líquido anual do processo Monsanto.

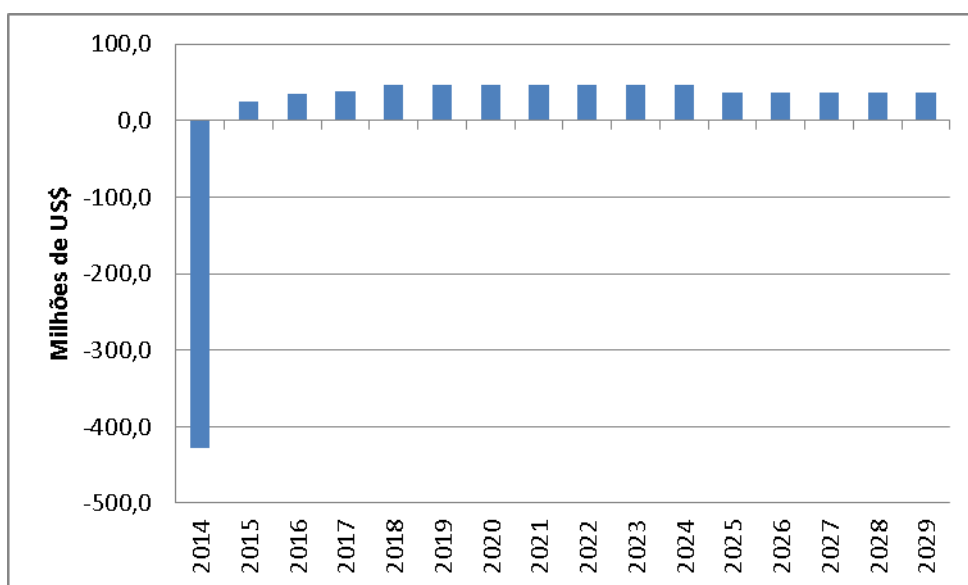
Faturamento com ácido acético	U\$ 157,1 milhões
Incidência de PIS/COFIN	U\$ 5,7 milhões
Receita bruta	U\$ 151,4 milhões
Receita do 1º ano	U\$ 90,8 milhões
Receita do 2º ano	U\$ 121,1 milhões
Receita do 3º ano	U\$ 136,2 milhões
Lucro bruto no 1º ano	U\$ 25,6 milhões
Lucro bruto no 2º ano	U\$ 34,7 milhões
Lucro bruto no 3º ano	U\$ 39,3 milhões
Lucro bruto após 3 anos	U\$ 49,6 milhões
Depreciação	U\$ 37,9 milhões
IR nos 2 primeiros anos	U\$ 0,0 milhões
IR no 3º ano	U\$ 0,4 milhões
IR entre o 4º e o 10º ano	U\$ 2,9 milhões
IR após 10 anos	U\$ 12,4 milhões
Lucro líquido no 1º ano	U\$ 25,6 milhões
Lucro líquido no 2º ano	U\$ 34,7 milhões
Lucro líquido no 3º ano	U\$ 39,0 milhões
Lucro líquido entre o 4º e o 10º ano	U\$ 46,7 milhões
Lucro líquido após 10 anos	U\$ 37,2 milhões

Fonte: Elaboração própria.

A receita bruta foi calculada como a diferença entre o faturamento e o PIS/COFINS. O lucro bruto foi calculado como a diferença entre a receita bruta e os custos fixos e variáveis.

Foi considerado que nos primeiros três anos a planta ainda não atingirá sua capacidade final. A unidade será capaz de operar com 60% de sua capacidade l no primeiro ano, com 80% no segundo e com 90% no terceiro.

Para a depreciação, foi considerado que apenas 95% do ISBL e OSBL eram depreciáveis e que a depreciação duraria dez anos. Dessa forma temos que nos primeiros dez anos o IR pago é sobre a diferença entre o lucro bruto e a depreciação. Nos anos seguintes, o IR será deduzido do lucro bruto. O lucro líquido é a diferença entre o lucro bruto e o IR pago. Nos primeiros 3 anos a depreciação é superior ao lucro, não havendo portanto pagamento de imposto de renda.



Fonte: Elaboração própria.

Figura VI-1 - Fluxo de caixa para o processo Monsanto.

Tabela VI-6 - Análise econômica do processo Monsanto.

Payback simples	10,04 anos
VPL de 15 anos	-US\$ 121,76 milhões
TIR	4,79% ao ano

Fonte: Elaboração própria.

O payback simples foi calculado através da razão entre o investimento inicial total e o lucro líquido anual. O VPL e a TIR foram calculados através de suas respectivas funções utilizando o fluxo de caixa e a taxa mínima de atratividade de 10%.

VI.2 – Análise do Processo Cativa

Neste item, tem-se a análise do processo Cativa para compararmos seus resultados, baseados nas premissas, com os resultados das outras tecnologias.

Tabela VI-7 - Estimativa do ISBL do processo Cativa.

ISBL do processo Monsanto	U\$ 241,7 milhões
ISBL do processo Cativa	U\$ 186,1 milhões
OSBL	U\$ 74,4 milhões
Planta de reforma a vapor	U\$ 57,1 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Tabela VI-8 - Estimativa dos custos variáveis anuais do processo Cativa.

Catalisador de irídio	U\$ 2,2 milhões
Metanol	U\$ 46,5 milhões
Monóxido de carbono	U\$ 41,7 milhões
Transporte	U\$ 2,4 milhões
Energia	U\$ 1,0 milhões
Royalties pela tecnologia	U\$ 2,0 milhões
Custos variáveis totais	U\$ 95,7 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Segundo Jones (2000), o processo Cativa utiliza cerca de 2750 ppm de irídio para gerar 15mol/L/h de ácido acético. É necessário, portanto, 63,04 kg de irídio para produzir as 230.000 t anuais de ácido acético.

Tabela VI-9 - Estimativa dos custos fixos anuais do processo Cativa.

Mão de obra	U\$ 0,6 milhões
Manutenção, limpeza e outros serviços	U\$ 0,9 milhões
Custos fixos anuais totais	U\$ 1,5 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Tabela VI-10 - Estimativa do investimento inicial do processo Cativa.

ISBL	U\$ 186,1 milhões
OSBL	U\$ 74,4 milhões
Planta de reforma a vapor	U\$ 57,1 milhões
Terreno	U\$ 1,2 milhões
Investimento Fixo Total	U\$ 318,9 milhões
Capital de partida	U\$ 15,1 milhões
Capital de giro	U\$ 8,1 milhões
Investimento Total	U\$ 342,1 milhões

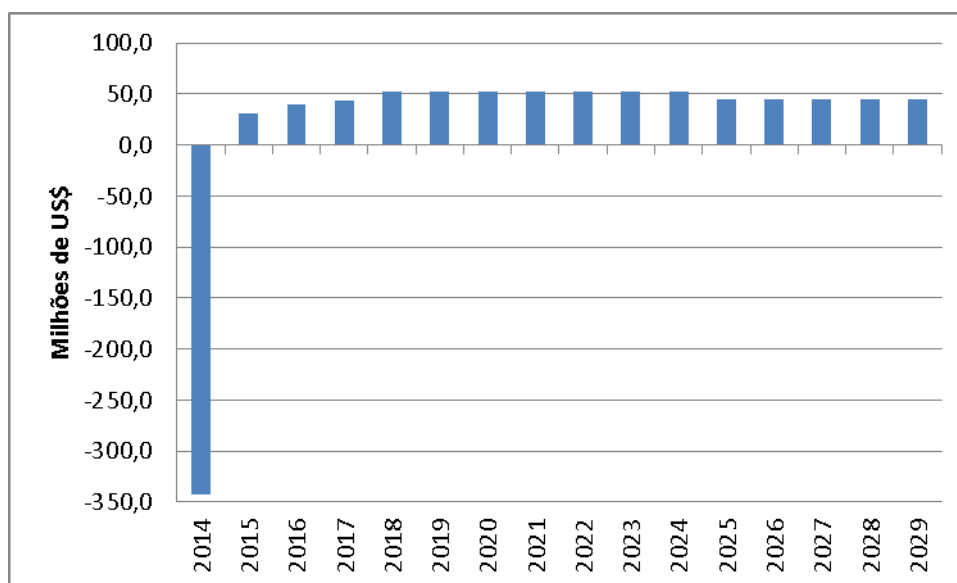
Fonte: Elaboração própria.

A seguir na tabela VI-11 tem-se a estimativa do lucro líquido anual do processo Cativa da BP e na figura VI-2 tem-se o fluxo de caixa do processo.

Tabela VI-11 - Estimativa do lucro líquido anual do processo Cativa.

Faturamento com ácido acético	U\$ 157,1 milhões
Incidência de PIS/COFIN	U\$ 5,7 milhões
Receita bruta	U\$ 151,4 milhões
Receita do 1º ano	U\$ 90,8 milhões
Receita do 2º ano	U\$ 121,1 milhões
Receita do 3º ano	U\$ 136,2 milhões
Lucro bruto no 1º ano	U\$ 31,9 milhões
Lucro bruto no 2º ano	U\$ 43,0 milhões
Lucro bruto no 3º ano	U\$ 48,6 milhões
Lucro bruto após 3 anos	U\$ 59,9 milhões
Depreciação	U\$ 30,2 milhões
IR no 1º ano	U\$ 0,4 milhões
IR no 2º ano	U\$ 3,2 milhões
IR no 3º ano	U\$ 4,6 milhões
IR entre o 4º e o 10º ano	U\$ 7,4 milhões
IR após 10 anos	U\$ 15,0 milhões
Lucro líquido no 1º ano	U\$ 31,4 milhões
Lucro líquido no 2º ano	U\$ 39,8 milhões
Lucro líquido no 3º ano	U\$ 44,0 milhões
Lucro líquido entre o 4º e o 10º ano	U\$ 52,4 milhões
Lucro líquido após 10 anos	U\$ 44,9 milhões

Fonte: Elaboração própria.



Fonte: Elaboração própria.

Figura VI-2 - Fluxo de caixa para o processo Cativa.

Com todos os dados obtidos, podemos elaborar uma tabela com a análise econômica do processo Cativa, abordando o payback simples, VPL e TIR. Obtém-se VPL negativo, logo, seria inviável a utilização do processo Cativa.

Tabela VI-12 - Análise econômica do processo Cativa.

Payback simples	7,33 anos
VPL	U\$ 9,81 milhões
TIR	10,48% ao ano

Fonte: Elaboração própria.

VI.3 – Análise do Processo de Oxidação do Acetaldeído

Tabela VI-13 - Estimativa do ISBL do processo via oxidação do acetaldeído.

ISBL para o processo Monsanto	U\$ 241,7 milhões
ISBL para oxidação do acetaldeído	U\$ 82,2 milhões
OSBL	U\$ 32,9 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Tabela VI-14 - Estimativa dos custos variáveis anuais do processo via oxidação do acetaldeído.

Acetato de manganês	U\$ 6,2 milhões
Acetaldeído	U\$ 127,4 milhões
Oxigênio	U\$ 6,7 milhões
Transporte	U\$ 2,4 milhões
Energia	U\$ 0,1 milhões
Royalties pela tecnologia	U\$ 0,00 milhões
Custos variáveis anuais totais	U\$ 142,9 milhões

Fonte: Elaboração própria.

O acetato de manganês será o catalisador da reação, e sua concentração deve estar por volta de 1% (BARSKY, 1933). Dessa forma, são necessárias 1.950 t de acetato de manganês.

Tabela VI-15 - Estimativa dos custos fixos anuais do processo via oxidação do acetaldeído.

Mão de obra	U\$ 0,9 milhões
Manutenção, limpeza e outros serviços	U\$ 0,4 milhões
Custos fixos anuais totais	U\$ 1,3 milhões

Fonte: Elaboração própria.

A seguir tem-se a tabela VI-16 e VI-17, contemplando a estimativa do investimento inicial do processo e a estimativa do lucro líquido anual, respectivamente.

Tabela VI-16 - Estimativa do investimento inicial do processo via oxidação do acetaldeído.

ISBL	U\$ 82,2 milhões
OSBL	U\$ 32,9 milhões
Terreno	U\$ 1,2 milhões
Investimento Fixo Total	U\$ 116,3 milhões
Capital de partida	U\$ 5,5 milhões
Capital de giro	U\$ 12,0 milhões
Investimento Total	U\$ 133,8 milhões

Fonte: Elaboração própria.

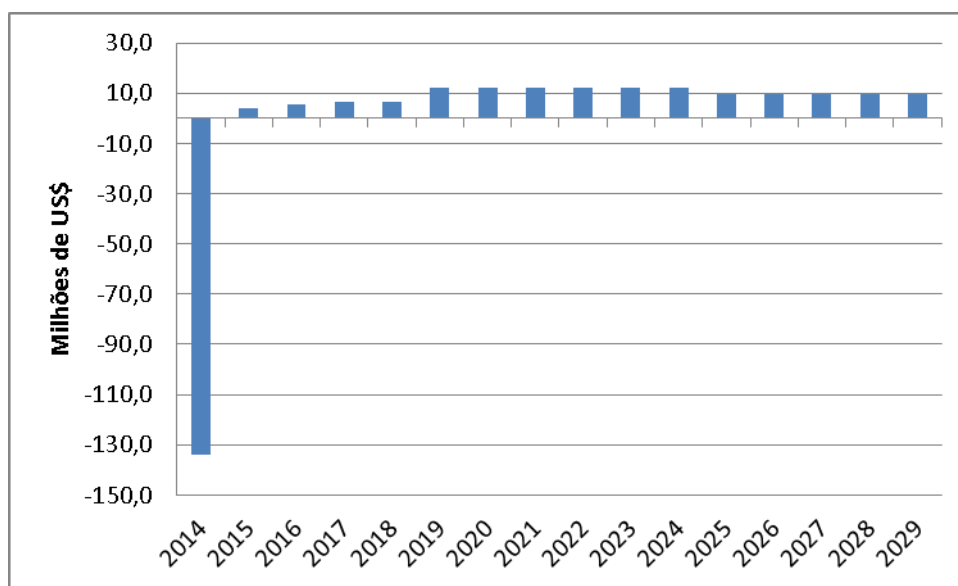
Tabela VI-17 - Estimativa do lucro líquido anual do processo via oxidação do acetaldeído.

Faturamento com ácido acético	U\$ 157,1 milhões
Incidência de PIS/COFIN	U\$ 5,7 milhões
Receita bruta	U\$ 151,4 milhões
Receita do 1º ano	US 90,8 milhões
Receita do 2º ano	U\$ 121,1 milhões
Receita do 3º ano	U\$ 136,2 milhões
Lucro bruto no 1º ano	U\$ 3,8 milhões
Lucro bruto no 2º ano	U\$ 5,5 milhões
Lucro bruto no 3º ano	U\$ 6,3 milhões
Lucro bruto após 3 anos	U\$ 12,9 milhões
Depreciação	U\$ 9,2 milhões
IR nos 3 primeiros anos	U\$ 0,0 milhões
IR entre o 4º e o 10º ano	U\$ 0,9 milhões
IR após 10 anos	U\$ 3,2 milhões
Lucro líquido no 1º ano	U\$ 3,8 milhões
Lucro líquido no 2º ano	U\$ 5,5 milhões
Lucro líquido no 3º ano	U\$ 6,3 milhões
Lucro líquido entre o 4º e o 10º ano	U\$ 12,0 milhões
Lucro líquido após 10 anos	U\$ 9,7 milhões

Fonte: Elaboração própria.

Com todos os resultados obtidos para o processo de oxidação do acetaldeído, pode-se fazer o fluxo de caixa para o processo, atribuindo que o investimento inicial de toda planta se dará no ano anterior do início da produção. Aborda-se na figura VI-3 o período de 2014 até 2029. Pode-se também elaborar a tabela com a análise do processo, abordando o payback simples, o valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR). Obtém-se VPL negativo, mostrando que não é uma tecnologia viável para

instalação, logo, a tecnologia utilizada no país não é rentável para a produção de ácido acético.



Fonte: Elaboração própria.

Figura VI-3 - Fluxo de caixa para o processo via oxidação do acetaldeído.

Tabela VI-18 – Análise econômica do processo via oxidação do acetaldeído.

Payback simples	13,54 anos
VPL	- U\$ 66,92 milhões
TIR	0,72% ao ano

Fonte: Elaboração própria.

VI.4 – Comparação entre as análises

A tabela abaixo compara o resultado obtido da análise dos três processos:

Tabela VI-19 – Comparação econômica dos processos

Processo	Monsanto	Cativa	Oxidação
Investimento Total	U\$ 428,3 milhões	U\$ 342,1 milhões	U\$ 133,8 milhões
Lucro com depreciação	U\$ 46,7 milhões	U\$ 52,4 milhões	U\$ 12,0 milhões
Lucro sem depreciação	U\$ 37,2 milhões	U\$ 44,9 milhões	U\$ 9,7 milhões
Tempo de Retorno	10,04 anos	7,33 anos	13,54 anos
Valor Presente Líquido	-U\$ 121,76 milhões	U\$ 9,81 milhões	- U\$ 66,92 milhões
Taxa Interna de Retorno	4,79%	10,48%	0,72%

Fonte: Elaboração própria.

Capítulo VII

Considerações Finais

Para verificar a tendência do mercado de ácido acético foi realizado um estudo de mercado, onde se concluiu que há expectativa de crescimento, principalmente na Ásia, tendo a China como a maior consumidora e depois os EUA e Europa, assim como no quesito produção. Uma confirmação dessa tendência é que a BP possui projetos para a instalação de novas plantas e novas empresas ingressaram nesse ramo, como por exemplo a Sipchem com a tecnologia desenvolvida pela Eastman. A expectativa de crescimento se dá devido ao aumento do consumo de ácido tereftálico purificado (PTA) e monômero de acetato de vinila (VAM) para obtenção de poli(tereftalato de etileno) (PET) e poli(acetato de vinilia) (PVA). No Brasil, a produção não chega a suprir 1/3 da demanda interna, tendo que importar grandes quantidades de ácido acético. Com isso, vê-se uma oportunidade de investimento na criação de uma planta de produção em Pernambuco para suprir a demanda local, visto que lá se encontram produtores de ácido tereftálico purificado.

Das rotas existentes de produção de ácido acético, a que domina o cenário internacional é a de carbonilação do metanol, com processos como o da BASF, Monsanto, Celanese, Cativa e Acetica. O Brasil, por sua vez, possui plantas antigas e de baixa capacidade de produção de ácido acético via oxidação do acetaldeído obtido a partir do etanol de cana de açúcar.

Com o intuito de verificar a viabilidade de instalação de uma planta de produção de ácido acético, foi realizado um estudo das tecnologias e uma avaliação econômica simplificada que apontaram vantagens competitivas para o uso da tecnologia Cativa frente às demais. Apesar de ter retorno de capital somente em cerca de seis anos, o processo Cativa possui maior lucro em relação aos processos estudados.

Em relação ao processo da BASF, este está ultrapassado, sendo inviável sua utilização devido ao baixo rendimento em relação ao Cativa. O material do reator do processo BASF tem que suportar altas temperaturas e pressões, onerando o investimento inicial. Adicionalmente, é previsto maior demanda de energia e menor seletividade a ácido acético, o que impacta no custo operacional. Devido à menor seletividade e, logo, à maior geração de subprodutos, possui cinco colunas de destilação para purificação do produto.

Em relação ao processo de oxidação de acetaldeído, é inviável sua instalação devido a maior quantidade de etapas de purificação, possuindo quatro colunas de destilação. Além disso, possui menor rendimento, maior número de subprodutos e maior custo com matéria prima.

Em relação ao processo Acetica, a configuração do sistema de separação é similar ao do processo Cativa, tendo duas colunas de destilação, porém, têm maiores custos quanto à purificação do ácido acético devido à presença de iodeto de metila ao final do processo. Este não foi incluído na análise econômica, pois não se tem planta industrial do mesmo, não sendo disponíveis informações de desempenho da unidade.

Em relação ao processo Monsanto, que é o mais competitivo depois do Cativa, alguns benefícios do Cativa podem ser destacados para explicar sua utilização, como

menor quantidade de subprodutos, devido a operação do sistema com menor quantidade de água. Este fator também leva a outra vantagem que é a remoção de uma coluna de destilação, com a junção da coluna de desidratação à coluna de retirada de leves.

Então, o menor impacto ao meio ambiente, como a redução de emissão de CO₂ devido ao maior consumo de CO, e redução nos custos em relação a todos as tecnologias estudadas, permitem maiores benefícios na utilização do processo Cativa, sendo este o processo mais viável e mais adequado para a criação de uma planta para a produção de ácido acético, no Brasil a partir do ano de 2015, em Pernambuco, com o intuito de atender a crescente demanda do produto para produção de ácido tereftálico purificado e monômero de acetato de vinila, para obtenção de poli(tereftalato de etileno) e poli(acetato de vinila).

A análise de viabilidade realizada foi apenas um estudo acadêmico, podendo, portanto, não retratar fielmente a realidade. Apesar disso, a análise dos resultados do estudo de viabilidade indica que o processo com maior possibilidade de sucesso é o Cativa.

Sugestões para aprimorar o trabalho realizado:

- Considerar o custo de utilidades ao invés de somente o custo de energia.
- Atualizar os dados.
- Considerar a possível compra de CO de uma planta de reforma a vapor próxima a Pernambuco.
- Realizar uma análise mais profunda do impacto da planta no mercado de acetaldeído.
- Considerar o investimento inicial dividido em mais de um ano, e não no ano anterior à partida da planta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. Anuário da Indústria Química Brasileira. 2007, 2008, 2009, 2010, 2011.

ALICEWEB. Disponível em <<http://aliceweb2.mdic.gov.br//index/home>>. Acesso em: 10 de Junho de 2012.

ALVAREDO, L. C. et al. Planta de Producción de Ácido Acético. Projeto Final. Disponível em: <<http://www.recercat.cat/bitstream/handle/2072/13547/PFC%20MeCO%201.pdf?sequence=1>>. Acesso 02 de novembro de 2012

BARSKY, G. Method of Producing Acetic Acid. Patente número 1934161. Novembro de 1933.

BASYE, L. e SWAMINATHAN, S. Hydrogen Production Cost – A Survey. Dezembro de 1997. Disponível em:< <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/674693-UIUZUy/webviewable/674693.pdf>>. Acesso em 02 de Novembro de 2012.

BP. Disponível em: <<http://www.bp.com/bodycopyarticle.do?categoryId=1&contentId=7052055>>. Acesso em: 11 de Junho de 2012.

BP. Disponível em: <<http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9025128&contentId=7071545>>. Acesso em: 23 de Agosto de 2012.

BUTILAMIL. Empresa. Disponível em: < <http://www.butilamil.com.br/empresa.html>>. Acesso em: 10 de Junho de 2012.

BUTILAMIL. Produtos. Disponível em: <<http://www.butilamil.com.br/produtos.html>>. Acesso em: 10 de Junho de 2012.

CELANESE. Disponível em: <http://www.celanese.com/index/celanese_home.htm>. Acesso em: 11 de Junho de 2012.

CAMARGO, R.C. et al. Avaliação da Planta de Acetaldeído por Oxidação de Etanol. 2011. Trabalho de graduação. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/52533427/Integracao-III-parte-1>>. Acesso em: 02/11/2012

CLOROETIL. Produtos Cloroetil. Disponível em: <<http://www.cloroetil.com.br/produtos.htm>>. Acesso em: 10 de Junho de 2012.

CHAUVEL, A.; LEFEBVRE, G. Petrochemical Processes, Technical and Economic Characteristics. 1989, Vol. 1.

CHEMSYSTEMS. Acetic Acid PERP02/03-1. Outubro de 2003. Disponível em: <http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0203-1-abs.pdf>. Acesso em: 16 de Junho de 2012.

CHEMSYSTEMS. Report Abstract: Acetic Acid PERP06/07-1. Abril de 2009
Disponível em: <
http://www.chemsystems.com/reports/search/docs/abstracts/0607_1_abs.pdf>. Acesso
em: 8 de Junho de 2012.

CHEUNG, H.; TANKE, R.S.; TORRENCE, G.P. Acetic Acid. In: ULLMANN, F.
(Org.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Reino Unido: Wiley-VCH,
2002, v.1, p. 149 – 178.

CMAI, Methanol Market Research. Abril de 2011. Disponível em
<http://www.cmaiglobal.com/marketing/samples/wmr_supplement.pdf>. Acesso em: 23
de agosto de 2012.

DEKLEVA, T.; FORSTER, D. Mechanistic Aspects of Transition-Metal-Catalyzed
Alcohol Carbonylations. In: ELEY, D. D. (Org.). *Advances in Catalysis*. Reino Unido:
Elsevier, 1986, v.34, p. 81 – 130.

EBULLIONGUIDE. Iridium Price History – Iridium Price Chart for the last 12 months.
Disponível em: <[http://www.ebullionguide.com/price-chart-iridium-last-12-
months.aspx](http://www.ebullionguide.com/price-chart-iridium-last-12-months.aspx)>. Acesso em: 5 de Setembro de 2012.

HJORTKJAER, J.; JENSON, V. W. Rhodium Complex Catalyzed Methanol
Carbonylation. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and
Development*, v. 15, 1, p. 46 – 49, Março de 1976.

HJORTKJAER, J.; JENSON, V. W. Rhodium Complex Catalyzed Methanol
Carbonylation. Effects of Medium and Various Additives. *Industrial & Engineering
Chemistry Product Research and Development*, v. 16, 4, p. 281 – 285, Dezembro de
1977.

IAB. Tabela de Honorários. Disponível em: [http://www.iab.org.br/images/stories/iab-
tabela-honorarios.pdf](http://www.iab.org.br/images/stories/iab-tabela-honorarios.pdf)>. Acesso em: 02 de Novembro de 2012

ICIS. Acetic Acid Production and Manufacturing Process. 23 Abril de 2010. Disponível
em: [http://www.icis.com/Articles/2007/10/31/9074780/acetic-acid-production-and-
manufacturing-process.html](http://www.icis.com/Articles/2007/10/31/9074780/acetic-acid-production-and-manufacturing-process.html). Acesso em: 16 de Junho de 2012.

IHS CHEMICAL. Acetic Acid. Julho de 2010 Disponível em:
<<http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/acetic-acid.aspx>>. Acesso em: 10 de
Junho de 2012.

IHS CHEMICAL. Global Methanol. Março de 2012. Disponível em:
<http://www.ihs.com/ar/images/Global_Methanol_mar12.pdf>. Acesso em: 23 de Agosto de
2012

ILOS. Preços de Frete Rodoviário no Brasil. Fevereiro de 2008. Disponível em
<[http://www.ilos.com.br/web/index.php?option=com_content&task=view&id=685&Itemid=74
&lang=br](http://www.ilos.com.br/web/index.php?option=com_content&task=view&id=685&Itemid=74&lang=br)>. Acesso em 23 de Agosto de 2012.

JONES, J.H. The Cativa Process for the Manufacture of Acetic Acid. *Platinum Metals
Review*, Londres, v. 44, n. 3, Julho de 2000. Disponível em:

<<http://www.platinummetalsreview.com/article/44/3/94-105/>>. Acesso em: 16 de Junho de 2012.

KITCO METALS. Charts & Data: Rhodium. Setembro de 2012. Disponível em: <<http://www.kitco.com/charts/rhodium.html>>. Acesso em: 5 de Setembro de 2012.

LARKIN, D. R. The Role of Catalysts in the Air Oxidation of Aliphatic Aldehydes. *Journal of Organic Chemistry*, v. 55, n. 5, Março de 1990.

MACROPLAN – PROSPECTIVA, ESTRATÉGIA & GESTÃO; GOVERNO DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO; PETROBRÁS; ESPÍRITO SANTO EM AÇÃO. Plano de Desenvolvimento Espírito Santo 2025: Agregação de Valor e Diversificação Econômica do Espírito Santo. Agosto de 2006. Disponível em: <<http://macroplan.com.br/Documentos/CasoMacroplan20091116182746.pdf>>. Acesso em: 7 de Junho de 2012.

MAITLIS, P.; HAYNES, A. Syntheses Based on Carbon Monoxide. In: CHIUSOLI, G. P.; MAITLIS, P. (Ed.). *Metal-catalysis in Industrial Organic Processes*. Reino Unido: RSC Publishing, 2006, p. 114 – 162.

MELLO Jr, D. C. Produção de Acetato de Etila em Biorrefinaria, uma Análise de Viabilidade. Dissertação de mestrado. São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/54204026/14/Tabela-4-2-1-%E2%80%93-Produtores-brasileiros-de-acetato-de-etila-2008>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2012.

METHANOL MARKET SERVICES ASIA. Acetic Acid. Disponível em <<http://www.methanolmsa.com/exec/sam/view/id=194/node=117/>>. Acesso em: 9 de junho de 2012.

LIMA NETO, E. P. Perspectiva de Reestruturação das Indústrias da Química e da Energia: a via Metanol. Tese de doutorado. Volume 1, Rio de Janeiro, 2009. Disponível em: <<http://tpqb.eq.ufrj.br/download/industrias-da-quimica-e-da-energia-a-via-metanol.pdf>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2012.

RHODIA. Sobre nós. Disponível em: <http://www.rhodia.com.br/pt/about_us/profile/index.tcm>. Acesso em: 10 de Junho de 2012.

RHODIA. Rhodia no Brasil. Disponível em: <http://www.rhodia.com.br/pt/about_us/rhodia_in_brazil/index.tcm>. Acesso em: 10 de Junho de 2012.

RNAS. Cost of Hydrogen Delivery. Disponível em: <http://www.rnasinc.com/o2zone/product-description/Cost_Of_Oxygen_Delivery> Acesso em: 04 de Novembro de 2012

ROY, M.; GUBELMANN-BONNEAU, M.; PONCEBLANC, H.; VOLTA, J.-C. Vanadium-molybdenum phosphates supported by TiO₂-anatase as new catalysts for selective oxidation of ethane to acetic acid. *Catalysis letters*, v. 42, n.1-2, p. 93 – 97, Junho de 1996.

SEOANE, J. L.; BOUTRY, P.; MONTARNAL, R. Abstract: Ethylene oxidation to acetic acid with Pd-V₂O₅ type catalysts: I. Gas-solid reactions. *Journal of Catalysis*, v. 63, 1, p. 182 – 190, Maio de 1980. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021951780900718>>. Acesso em: 29 de Agosto de 2012.

SINDUSCON/MA. Custo Unitário Básico do Maranhão por Metro Quadrado de Área Construída. Setembro de 2012. Disponível em: <<http://www.sinduscon-ma.com.br/downloads/cubvigente.pdf>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2012

STANLEY, G. Notas de Aulas. Departamento de Química da Louisiana State University. Disponível em: <<http://chem-faculty.lsu.edu/stanley/webpub/4571-Notes/chap17-Acetic-Acid.docx>> . Acesso em 05 de Outubro de 2012.

SUNLEY, G. J. e WATSON, D. J. High productivity methanol carbonylation catalysis using iridium: The Cativa™ process for the manufacture of acetic acid. *Catalysis Today*, v. 58, 4, p. 293 – 307, Maio de 2000.

UFPR. Anexo XII do edital nº 01/2012 - PCU/Arquitetura. Disponível em: http://www.concursosarquitetura.ufpr.br/wp-content/downloads/12_ANEXO%20XII_OR%C3%87AMENTO_BASE.pdf>. Acesso em: 02/11/2012.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Campo Petrolífero de Marlin. Disponível em: <<http://www.tpn.usp.br/petroleo/index.html>>. Acesso em: 16 de Junho de 2012.

VASCONCELOS, N. Reforma a Vapor do Metano em Catalisadores à Base de Níquel e Promovidos com Nióbia. Dissertação de mestrado. Junho de 2006.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. Industrial Organic Chemistry. Alemanha: Wiley-VCH, 2003. p. 467.

YAMAMOTO, C. I. e KAMINSKI, M. Análise Econômica de Projetos. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/53945915/Analise-Economica>>. Acesso em: 02 de Novembro de 2012

YONEDA, N. et al. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, 1-2, p. 253 – 265, Novembro de 2001.