



Simulação e estudo de viabilidade econômica de uma planta produtora de acetato de vinila

**Lucas Ferreira Bernardino
Nathália Teles Gomes Machado**

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Prof. Kese Pontes Freitas Alberton, D.Sc.
Prof. Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.**

Fevereiro de 2018

**SIMULAÇÃO E ESTUDO DE VIABILIDADE
ECONÔMICA DE UMA PLANTA PRODUTORA DE
ACETATO DE VINILA**

Lucas Ferreira Bernardino

Nathália Teles Gomes Machado

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

Aprovado por:

Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Giovani Cavalcanti Nunes, Ph.D.

Ricardo de Andrade Medronho, Ph.D.

Orientado por:

Kese Pontes Freitas Alberton, D.Sc.

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Fevereiro de 2018

Bernardino, Lucas Ferreira. Machado, Nathália Teles Gomes.
Simulação e estudo de viabilidade econômica de uma planta produtora de
acetato de vinila / Lucas Ferreira Bernardino, Nathália Teles Gomes Machado.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xi, 67 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química,
2018. Orientadores: Kese Pontes Freitas Alberton e Raquel Massad Cavalcante.

1. Simulação de processos. 2. Acetato de vinila. 3. Projeto conceitual. 4.
Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ) 5. Kese Pontes Freitas Alberton, Raquel Massad
Cavalcante. I. Título

*Aos professores Fernando, Manoel e Maurício, da Escola Municipal Jardim Gláucia,
que me fizeram ter consciência da paixão pelo saber acadêmico.*

*À Rosane, minha mãe e primeira professora,
por promover em mim o gosto pelas letras e números.*

"If you can't love yourself, how in the hell you're gonna love somebody else?"

RuPaul

"A inteligência é a insolência educada."

Aristóteles

AGRADECIMENTOS

À minha família, que, em muitas casas e subnúcleos, possibilitou o meu desenvolvimento como indivíduo com seu total amor e suporte. Lhes sou grato por todas as conquistas, desde as Olimpíadas de Matemática de Belford Roxo.

Aos amigos e professores do Colégio Pedro II – Duque de Caxias, onde todos os meus horizontes se abriram, e a quem devo minha empatia e pensamento crítico nas questões sociais e políticas. Além, é claro, da impecável formação acadêmica em todas as disciplinas do currículo.

Ao meu primeiro orientador Orlando de Brito (CENPES/PDEP/TES), junto ao Programa de Vocação Científica da Fiocruz, pelo primeiro contato com a programação.

À minha orientadora durante minha atuação no PILAB/UFRJ (A621) e jornada pelos derivados da isatina, prof^a Bárbara Vasconcellos. Você continua sendo minha referência em muitos níveis diferentes. Sua competência e proximidade tornaram nossa parceria muito fácil e agradável. Agradeço por todas as habilidades que desenvolvi com você, especialmente o pensamento analítico na resolução de problemas, e pela amizade que resultou desta parceria.

À minha companheira de bancada no A621 e amiga para a vida, Bianca, que acompanhou de perto uma fase importante de autoafirmação e encontro comigo mesmo. Seu suporte emocional foi imprescindível em muitos momentos, e sua amizade é valiosíssima para mim! Agradeço também pelas contribuições ao longo da minha caminhada na síntese orgânica.

Ainda quanto ao A621, agradeço a todos os colegas que lá trabalharam junto comigo, em especial: Raúl, Gabriel, Márcia, Rafael, Antonio e Kamilla. O ambiente de trabalho sempre foi muito agradável (com os melhores papos!), acolhedor e produtivo, o que tornou ainda mais prazerosa a minha estadia.

Ao prof. Argimiro, meu orientador durante minha atuação no LMSCP (G130) como aluno de iniciação científica. Muito obrigado por me proporcionar tanto (re)aprendizado com sua orientação, pela confiança depositada em mim para andar com minhas próprias pernas, e pela ajuda nos momentos em que mais foram necessários.

Aos amigos da G130 e agregados: Nayher, Reinaldo, Agnaldo, Alê, Carol Sá, Leo Netto, Rafael, Jasper, Carol "Bonita", Thiago Miceli, Fábio, Afrânio, Gobério, Sergio, Vitor Pirovani, Guilherme, Daniel, Mayara, Tahyná, Ataíde, Hudson, Camila, Cauê, Felipe Gomide, Bruno, Mirella, Roymel, e Tiago Lemos. Durante a minha jornada pela estimação de parâmetros e pelo TCC, vocês me ensinaram tantas coisas e me acolheram tão bem que fizeram de lá minha segunda casa. Vocês são a família que o Argimiro e a Kese me deram.

À minha orientadora e amiga prof^a Kese, por toda a sua dedicação ao longo dos projetos em que trabalhamos juntos. Você é uma pessoa muito iluminada, não só no aspecto acadêmico, mas principalmente no aspecto humano, e isso se traduziu na sua orientação, que nos direcionou academicamente, nos confortou emocionalmente, e desconheceu limitações de horário e lugar. Foi um imenso prazer trabalhar contigo.

Aos amigos professores (Camila, Thiago, Marlon, Patrick, Márcio, Susana, Pedro, Carlos, Viviane e Tawane) e alunos do Pré-Vestibular Social CEDERJ de São João de Meriti (em especial: Jaqueline Veloso, Guilherme Jesus, Andrew, Beatriz Freiman, Nilton, Telma, José Raimundo, Elisângela, Patrick Rafael, Adriel, Thaís Mendes, Catharine e Joselaine) onde tive a oportunidade de ensinar Matemática a nível médio. Muito obrigado pelos sábados sempre divertidos e enriquecedores!

Aos bons professores da Escola de Química, que me guiaram ao longo desses 5 anos e me motivaram a seguir fazendo o meu melhor, e a todos os colegas de graduação, em especial: Gizele, Thiago Pinheiro, Gabriela Dias, Felipe Costa, Talita, Maryanna, Jéssica, Diane, Gabriel Almeida, Natasha, Luíza, Léo Miranda, Lívia, Yasmin, Fernando, Wesley, Lucas Andrade, João Pedro e Helena. Compartilhamos tantos momentos, bons e ruins, e logo seguiremos pelos mais variados destinos. Muito obrigado pelo aprendizado e pelo companheirismo. Vejo uma safra brilhante de profissionais desabrochando!

Lucas Ferreira Bernardino

À minha família, em especial meus pais, Rosane e Renato, por me acompanharem e me encorajarem em cada passo dessa trajetória, ajudando-me a superar medos e inseguranças e ajudando a definir a pessoa que sou hoje.

Aos professores do meu ensino fundamental, em especial Jacqueline, Fabio, Rosa, D. Regina e D. Vera, por todos os ensinamentos adquiridos ao longo da minha infância e início da adolescência.

Aos professores e amigos do Colégio Pedro II- Campus Duque de Caxias, pelos três anos de intenso aprendizado e acúmulo de experiências enriquecedoras. Um agradecimento especial aos professores Alexandre Souza, Paula Mello e Alexandre Victer, que me incentivaram a seguir a carreira de Engenharia Química, e aos meus companheiros inseparáveis Carol, Thiago e Matheus, cuja amizade transpôs as barreiras do Ensino Médio e perdura até os dias de hoje.

À Suzana Pimentel, minha primeira orientadora na UFRJ, pela paciência, carinho e acolhimento, ajudando-me a ingressar no mundo científico. A sua orientação foi fundamental para que eu conseguisse enxergar o mundo acadêmico de uma perspectiva mais crítica e consciente.

Aos colegas do Grupo de Fenômenos Interfaciais da COPPE, João Victor, Amanda, Carla e Anderson, pela amizade e convivência durante os dois anos como aluna de Iniciação Científica, e às minhas professoras orientadoras da época, Dra. Helen Conceição Ferraz e Dra. Neuman Solange de Resende, por terem me proporcionado a oportunidade de amadurecimento científico e profissional, guiando-me por caminhos que até hoje sigo.

À minha orientadora de Projeto Final Kese, pelos conhecimentos transmitidos e pela paciência e incentivo surreais. Você é uma pessoa excepcional que eu tive o prazer de conhecer no início desse projeto, com a qual aprendi muito e que certamente levarei para toda a vida.

Aos meus queridos amigos da Liga de Desenvolvimento e Aprimoramento para a Indústria Química, Erick, Karol, Felipe, Amanda, Michele, Luiza, Luana, Thais e Bruna, por me proporcionarem a oportunidade de desenvolver projetos que trouxeram retorno para a Escola de Química, expressando um pouco do meu carinho e gratidão por essa Instituição tão tradicional e importante.

Ao André, meu namorado e amigo, que me apoiou nos momentos bons e ruins dos últimos dois anos, sendo não somente um bom ouvinte mas também um grande incentivador.

Aos meus queridos amigos da UFRJ, Rafael, Helena, João Pedro, Gabi, Lucas Andrade, Carol Ayeska e André Lourenço, pela grande amizade e pelos 5 anos incríveis que me proporcionaram, tornando a trajetória na Universidade um capítulo especial da minha vida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a minha formação como pessoa, cidadã e Engenheira Química, o meu mais sincero agradecimento.

Nathália Teles Gomes Machado

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

SIMULAÇÃO E ESTUDO DE VIABILIDADE ECONÔMICA DE UMA PLANTA PRODUTORA DE ACETATO DE VINILA

Lucas Ferreira Bernardino
Nathália Teles Gomes Machado

Fevereiro, 2018

Orientadores: Prof. Kese Pontes Freitas Alberton, D.Sc.

Prof. Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.

O acetato de vinila (VAM – *Vinyl Acetate Monomer*) é uma comódite chave na indústria petroquímica, pois é um intermediário na síntese de diversas resinas poliméricas. O processo de produção deste monômero mais consolidado mundialmente é o de acetoxilação do etileno, alvo de estudo deste trabalho. Simulou-se uma planta de produção de VAM via acetoxilação de etileno com capacidade de produção de 12780 kg/h com 99,99% de pureza. Avaliou-se a possibilidade de integração energética da planta, obtendo uma rede de trocadores de calor que reduziu o consumo de vapor em 69% e o de água de resfriamento em 28%. Foi realizado também o dimensionamento preliminar dos principais equipamentos da planta sintetizada por este trabalho. A avaliação econômica do projeto em sua forma preliminar levou a um VPL de \$34.560.227,40 e uma TIR de 28%, superando, segundo estes indicadores, o processo após integração energética, devido ao alto custo relativo de aquisição do trocador de calor.

Sumário

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – Objetivos	2
Capítulo III – Revisão Bibliográfica	3
III.1. Acetato de vinila: aspectos gerais e mercadológicos	3
III.2. Tecnologias de produção de VAM	5
III.3. Acetoxilação do etileno	6
III.4. Integração energética de processos	7
III.5. Estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE)	11
Capítulo IV – Metodologia	16
IV.1. Simulação	16
IV.2. Integração energética	18
IV.3. Dimensionamento de equipamentos	19
IV.4. Avaliação econômica	22
Capítulo V – Resultados e Discussão	26
V.1. Simulação	26
V.1.a. Reator catalítico de leito fixo (PFR100)	30
V.1.b. Separação líquido-vapor do efluente do reator (V100)	33
V.1.c. Coluna absorvedora do vapor bruto (CAB100)	33
V.1.d. Coluna de destilação do líquido bruto inicial (T100)	34
V.1.e. Coluna de purificação do produto (T101)	38
V.1.f. Purgas do processo (SPLIT100 e SPLIT101)	40
V.1.g. Outros equipamentos	41
V.1.h. Integração do reciclo	42
V.2. Integração energética	45
V.3. Dimensionamento de equipamentos	56
V.4. Avaliação econômica	58

Capítulo VI – Conclusão e sugestões para trabalhos futuros	63
Referências Bibliográficas	65

Capítulo I – Introdução

A engenharia química pode ser definida como a “área que se dedica à concepção, desenvolvimento, dimensionamento, melhoramento e aplicação dos processos e dos seus produtos. Neste âmbito inclui-se a análise econômica, dimensionamento, construção, operação, controle e gestão das unidades industriais que concretizam esses processos, assim como a investigação e formação nesses domínios” (DEQUI/UFRGS, 2014). Para este fim, a criação de projetos é indispensável, sendo o projeto o conjunto de atividades desde a concepção de um processo, em diversos níveis de detalhamento, sob os pontos de vista técnico e econômico, até a sua concretização em um empreendimento em operação (TAMIETTI, 2009).

O projeto conceitual de engenharia é a fase inicial de um projeto de empreendimento. Nesta etapa, é feita a definição do fluxograma geral da planta, com os equipamentos principais utilizados, e a avaliação de viabilidade econômica do empreendimento, calculando métricas como a taxa interna de retorno e o tempo de *payback*. O projeto conceitual, portanto, deve ser a base para a decisão de prosseguir ou não com o empreendimento (TAMIETTI, 2009).

No contexto do projeto conceitual, a integração energética é uma ferramenta usada na diminuição do custo de um empreendimento, especialmente quando as despesas com utilidades contribuem com uma parcela significativa do custo unitário de produção. Em termos gerais, a integração energética visa a recuperação máxima de calor da planta, ou seja, promove a troca térmica entre correntes do próprio processo, reduzindo a necessidade do uso de utilidades quentes, como vapor pressurizado, e frias, como água de resfriamento.

A elaboração de um projeto conceitual para uma planta industrial de transformação química constitui uma competência fundamental para um engenheiro químico, sendo uma atividade que reúne os conceitos fundamentais aprendidos ao longo do curso de graduação em engenharia química. Este fato motiva a elaboração do presente trabalho.

Capítulo II – Objetivos

O objetivo geral desse trabalho é a elaboração de um projeto conceitual de uma planta industrial produtora de acetato de vinila a partir da acetoxilação do etileno. O principal resultado almejado é obter as condições operacionais, a relação dos principais equipamentos e suas dimensões aproximadas, a integração energética para principais correntes e equipamentos da planta, a estimativa de custo dos equipamentos e utilidades e uma análise de viabilidade econômica da planta.

Neste sentido este trabalho foi concebido nas principais linhas de ação:

- A simulação da planta produtora de acetato de vinila a partir da acetoxilação do etileno utilizando o software comercial Aspen HYSYS;
- O dimensionamento dos equipamentos principais da planta;
- A integração energética da planta via tecnologia *Pinch* com elaboração da rede de trocadores;
- O estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE) para a configuração proposta.

Capítulo III – Revisão Bibliográfica

III.1. Acetato de vinila: aspectos gerais e mercadológicos

O acetato de vinila é um líquido incolor, inflamável e de odor pungente, de fórmula química $C_4H_6O_2$. Suas principais propriedades são apresentadas pela Tabela 1 (DIMIAN; BILDEA, 2008; IVC, 2012).

Tabela 1 - Propriedades químicas e características principais do acetato de vinila

Massa molar (g/mol)	86,09	
Densidade (g/cm ³)	0,93	
P.E. normal (°C)	72,6	
Solubilidade (água-VAM / VAM-água)	0,9% / 2,3%	
Limites de exposição	TWA: 10 ppm / STEL: 15 ppm	
Azeótropo	Teor de água	25 mol%
	P.E. normal (°C)	65,5

O acetato de vinila (VAM) é essencialmente um intermediário na produção de alguns polímeros, principalmente (ICIS, 2007):

- Acetato de polivinila (PVA), componente principal de diversas colas comerciais (a cola branca, por exemplo) devido a suas propriedades adesivas, também usado na composição de tintas e revestimentos;
- Álcool polivinílico (PVOH), com diversas aplicações na área têxtil, de adesivos, filmes de embalagem, espessantes e revestimentos fotossensíveis;
- Poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), que, em diferentes proporções de acetato de vinila, pode ser usado na produção de espumas ou bastões de cola quente, por exemplo;

Entre os maiores produtores de VAM, estão a China, os Estados Unidos, Taiwan, Japão e Alemanha. A demanda mundial de VAM chegou a superar 5,8 milhões de toneladas no ano de 2013 (GRAND VIEW RESEARCH, 2015). O índice de utilização da capacidade instalada gira em torno de 90%, indicando que o setor encontra-se

aquecido, e o crescimento esperado para a indústria é de 4,5% ao ano, até o ano de 2027 (MERCHANT RESEARCH & CONSULTING LTD, 2018).

Entre os fatores que contribuem para o crescimento acelerado do setor estão o aumento das explorações de *shale gas* (gás de folhelho), sobretudo nos Estados Unidos, influenciando na produção de etileno e de acetato de vinila, e o crescimento das indústrias *downstream*, principalmente em países emergentes como a China e a Índia (PROCESS WORLDWIDE, 2013).

No Brasil, a Companhia Alcoolquímica Nacional era a única produtora de VAM, com uma planta de capacidade de 80 kt/ano. Entretanto, em 2008, essa planta foi desativada, e a demanda nacional passou a ser suprida pela importação (DA SILVA, 2010). Na época, comparado aos preços de importação apresentados na Figura 1, os preços de exportação, na Figura 2, começaram a não ser mais competitivos em 2007, quando ambos sofreram alta. O contexto econômico global era de crise, com a crise das hipotecas *subprime* (POZZI, 2017).

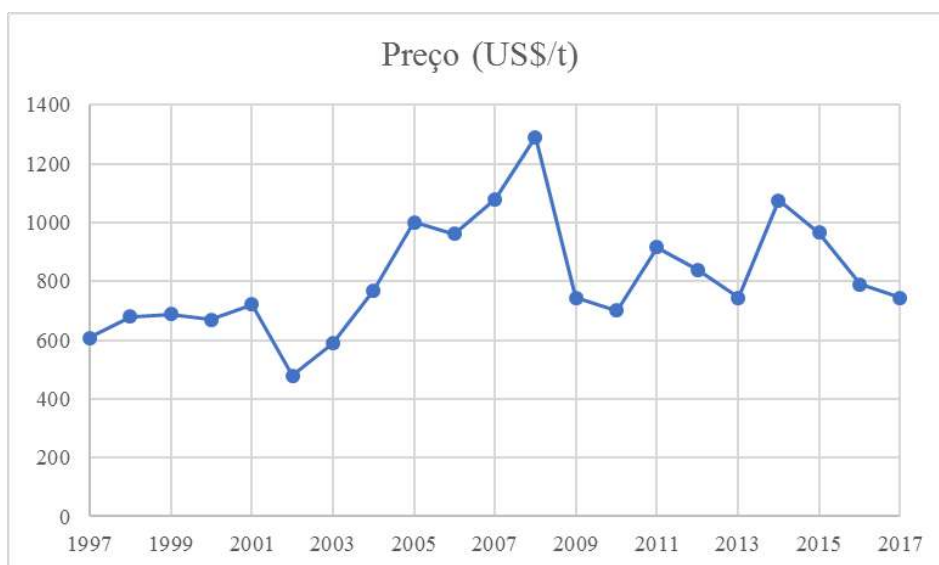


Figura 1 - Série de preços médios de importação (FOB) de VAM do Brasil

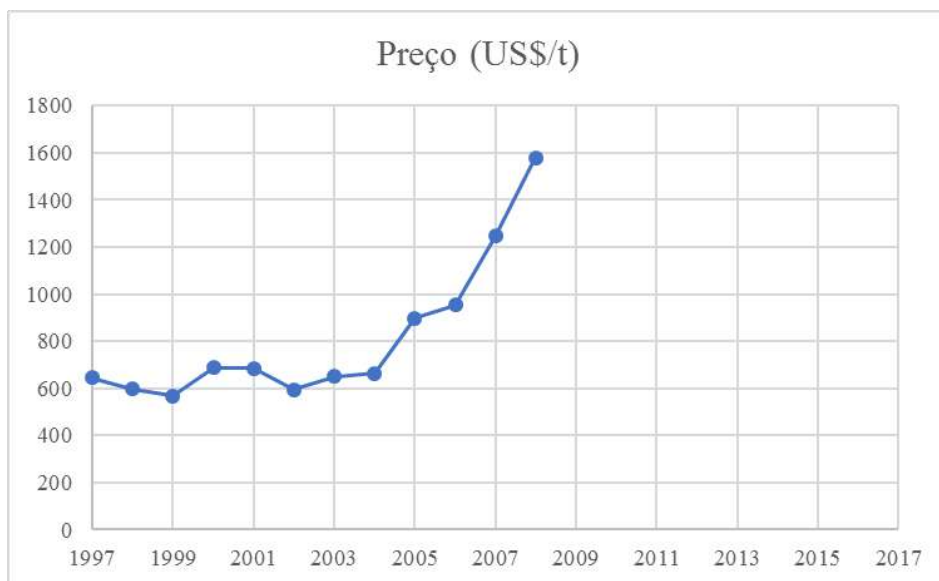


Figura 2 - Série de preços médios de exportação (FOB) de VAM do Brasil

III.2. Tecnologias de produção de VAM

Existem algumas tecnologias conhecidas para a produção de VAM. Esse composto pode ser produzido pela adição de ácido acético ao acetileno, pela reação de ácido acético com etileno e gás oxigênio, pela adição de anidrido acético ao acetaldeído e subsequente eliminação de ácido acético, ou pela reação catalítica de acetato de metila ou dimetiléter com monóxido de carbono e gás hidrogênio. A adição de anidrido acético ao acetaldeído não é mais praticada por razões econômicas, bem como o uso de fase líquida nas adições de ácido acético (ROSCHER, 2000; WEISSERMEL; ARPE, 2003).

A hidroesterificação de acetileno com ácido acético foi o primeiro processo industrial desenvolvido para a produção de VAM. A reação é conduzida em fase gasosa utilizando catalisador de zinco suportado em carvão. A alta seletividade (93% em acetileno e 99% em ácido acético), alta conversão por passe de acetileno (60-70%) e estratégia de controle simples para a reação são vantagens do processo. Entretanto, o alto custo e a dificuldade de transporte e armazenamento da matéria-prima tornam o processo menos atrativo e competitivo (WEISSERMEL; ARPE, 2003).

A reação entre acetaldeído e anidrido acético é outro processo clássico para a produção de VAM (SCHNIZER, 1958). Esse processo ocorre em duas etapas. A primeira etapa é a formação de diacetato de etilideno, catalisada por $FeCl_3$. A segunda etapa é a

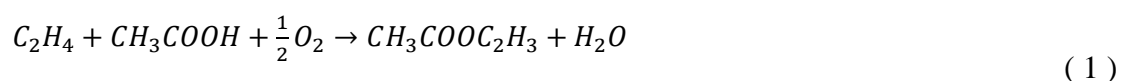
eliminação de uma molécula de ácido acético em meio ácido. Entretanto, o processo é obsoleto e foi substituído pelo processo baseado em etileno (ROSCHER, 2000).

A acetoxilação de etileno é o processo mais consolidado para a produção de VAM. Esse processo consiste na reação em fase gasosa de etileno, ácido acético e gás oxigênio em presença de catalisador baseado em paládio. O processo apresenta como vantagem a alta seletividade, podendo chegar a 94% com base no etileno. Entretanto, a existência de reações indesejáveis, como a combustão de etileno a CO₂ durante o processo, acarreta em custos adicionais para o processo (DIMIAN; BILDEA, 2008). A seguir é detalhada esta tecnologia, para melhor contextualização do problema.

III.3. Acetoxilação do etileno

O processo de acetoxilação do etileno é, atualmente, o processo predominante na indústria mundial (IHS, 2012; PROCESS WORLDWIDE, 2013). Os processos antigos baseados em acetileno, exceto na China devido às fontes de carvão, tem a tendência de serem substituídos por este processo, pois o etileno é mais facilmente trabalhado que o acetileno, do ponto de vista logístico e de segurança, além de mais barato (ROSCHER, 2000; DIMIAN; BILDEA, 2008).

O conjunto de reações envolvidas no processo de acetoxilação é dado pelas Equações 1 e 2. A reação paralela principal é a combustão completa de etileno (Equação 2), que é favorecida pelo aumento da temperatura. Outros subprodutos, como acetato de etila e diacetato de etilideno, são formados em pequenas quantidades (ROSCHER, 2000). O catalisador da reação é baseado em paládio, ouro e acetato de potássio (HAN et al., 2005; RENNEKE et al., 2006).



No processo descrito, a mistura de reagentes é alimentada a um reator PFR com controle de temperatura, geralmente com água pressurizada. A pressão da água saturada é usada para controlar a temperatura da reação. O efluente do reator então é resfriado em contracorrente com o etileno fresco, para que este último seja pré-aquecido. A mistura então é levada a uma coluna, onde há a obtenção de uma mistura de VAM e água como

produto. Ocorre então a separação de fases, e o VAM bruto é submetido a posterior purificação. Os gases obtidos do topo da coluna são submetidos a lavagem com ácido acético, para aumentar a recuperação do produto de interesse, e posteriormente com potassa, para que o gás carbônico formado no reator seja removido da corrente gasosa (ROSCHER, 2000; DIMIAN; BILDEA, 2008).

A recuperação do ácido acético e do etileno não reagidos é necessária, visto a baixa conversão por passe no reator (por volta de 10% com base no etileno). Também se faz necessária a operação em baixos teores de oxigênio, devido à possibilidade de formação de mistura explosiva com o etileno (DIMIAN; BILDEA, 2008). As impurezas minoritárias, como o acetato de etila, são removidas geralmente com uma saída lateral das colunas envolvidas no processo, não necessitando de colunas específicas para a separação das mesmas (ROSCHER, 2000).

A remoção do CO₂ na corrente gasosa de produto acarreta em gastos com o hidróxido de potássio usado na lavagem, por isso a formação de CO₂ deve ser controlada por meio do uso de temperaturas brandas. Em contrapartida, é necessário manter um compromisso com a conversão do reator, de forma que a redução demasiada da temperatura acarreta em maiores volumes de reciclo, tornando o processo mais oneroso nesse sentido. A faixa de temperatura entre 150 e 160 °C mitiga estes efeitos, bem como previne a desativação do catalisador, que ocorre a temperaturas acima de 200 °C. Como as reações são exotérmicas, o controle da temperatura torna-se ainda mais crítico (DIMIAN; BILDEA, 2008).

III.4. Integração energética de processos

A integração de processos tem sido alvo de interesse da engenharia de processos, pela necessidade de redução de desperdícios do ponto de vista econômico e ambiental. A integração de processos pode ser vista como uma metodologia sistemática para o entendimento da utilização de recursos de um dado processo e o emprego deste entendimento para a identificação de metas de desempenho e para a otimização estrutural no que diz respeito à mínima utilização destes recursos. Do ponto de vista da integração de recursos, a integração de processos pode ser dividida entre integração mássica e integração energética. Energia e massa são os principais itens manipulados em um processo em termos de geração e consumo, e, portanto, são os mais visados na integração de processos (EL-HALWAGI, 2006).

A integração energética, em particular, objetiva a recuperação de calor num processo, e por consequência menor uso de utilidades energéticas. A recuperação de calor deve ser feita pelo fornecimento de calor, pelo uso de correntes quentes, para as correntes frias que precisam ser aquecidas. Para isso, é necessária a mudança na configuração da planta, de forma a incluir trocadores de calor que possam realizar essa operação.

Nesse contexto, a análise *pinch* (LINNHOFF MARCH, 1998; SMITH, 2005; HECK; POTH; SONI, 2009) é uma metodologia que permite a determinação do mínimo de energia consumida para a operação da planta, em termos das utilidades. Este mínimo é a meta que deve ser atingida na especificação da rede de trocadores de calor (RTC) subsequente.

A obtenção dessa meta energética é feita através da construção das curvas compostas do sistema. As curvas compostas são perfis de temperatura (T) contra entalpia (H) da disponibilidade de calor, a partir das correntes quentes, e da demanda de calor do processo, a partir das correntes frias, gerando, respectivamente, as curvas compostas quente e fria. Quando as correntes se encontram representadas separadamente, a inclinação das curvas se relaciona com a taxa de capacidade térmica (C), através da Equação 3:

$$\frac{dT}{dH} = \frac{1}{C} \quad (3)$$

Na representação em curvas compostas, a inclinação das curvas corresponde à soma de todas as taxas de capacidade térmica das correntes envolvidas relativas à respectiva temperatura. Uma representação esquemática desta regra é apresentada na Figura 3, adaptada de LINNHOFF MARCH (1998). Na Figura 3a, representam-se duas correntes quentes de temperaturas inicial e final e taxas de capacidade térmica conhecidas. Na Figura 3b, a curva composta é representada, na qual a região de 80 a 130 °C está relacionada às duas correntes e, portanto, possui inclinação correspondente à soma das duas taxas de capacidade térmica.

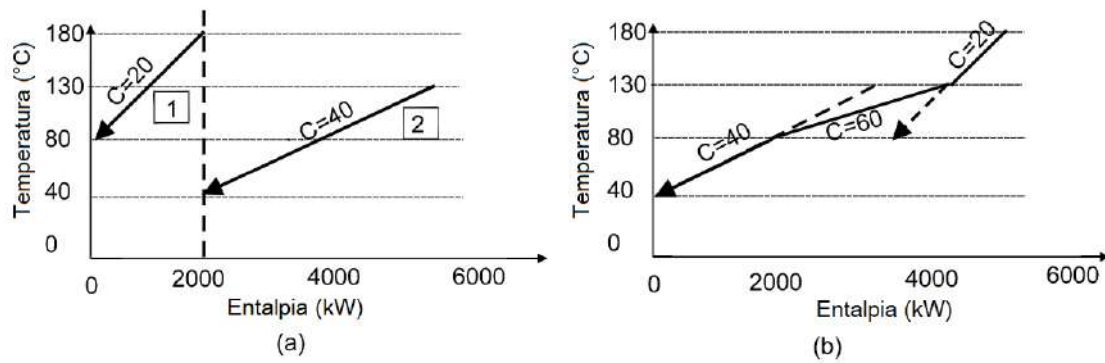


Figura 3 - Construção de uma curva composta genérica

Além da construção das curvas compostas, para a determinação da meta energética da integração, é necessária a definição de uma diferença de temperatura mínima para a troca térmica, denotada como ΔT_{pinch} . A adoção de um valor de ΔT_{pinch} implica na limitação física de troca térmica, pois uma diferença de temperatura menor não possibilitaria numa troca térmica efetiva entre as correntes do processo, levando a trocadores com áreas requeridas inviáveis (SMITH, 2005).

Com esta definição, é feita a combinação das curvas compostas quente e fria no mesmo gráfico, em que a curva fria pode ser deslocada livremente na horizontal. Para que se encontrem as metas energéticas, a menor distância vertical entre as curvas deve ser igual a ΔT_{pinch} . A temperatura dada por este ponto de estrangulamento entre as curvas é chamada de temperatura de *pinch*.

A partir deste gráfico, podem ser inferidas as quantidades mínimas de utilidades usadas para o processo. A Figura 4 ilustra o exemplo apresentado em HECK (2009), para $\Delta T_{pinch} = 15 K$. As quantidades mínimas requeridas de utilidades quente e fria após a integração são de, respectivamente, 4,85 e 6,35 MW. Para isso, todas as correntes com temperaturas na região branca do gráfico devem trocar o máximo de calor.

É possível definir também, a partir desta análise, a grande curva composta do sistema, que busca resumir a disponibilidade de calor, chamada de calor residual, a cada temperatura. A definição da temperatura para esta curva precisa ser compatibilizada em termos da diferença de temperatura permitida para a troca. Assim, a curva composta quente precisa ser deslocada por $0,5 \Delta T_{pinch}$ para baixo e a curva composta fria precisa

ser deslocada por $0,5 \Delta T_{pinch}$ para cima. Essa nova temperatura é chamada de temperatura deslocada (T^*), e também pode ser usada na curva composta comum.

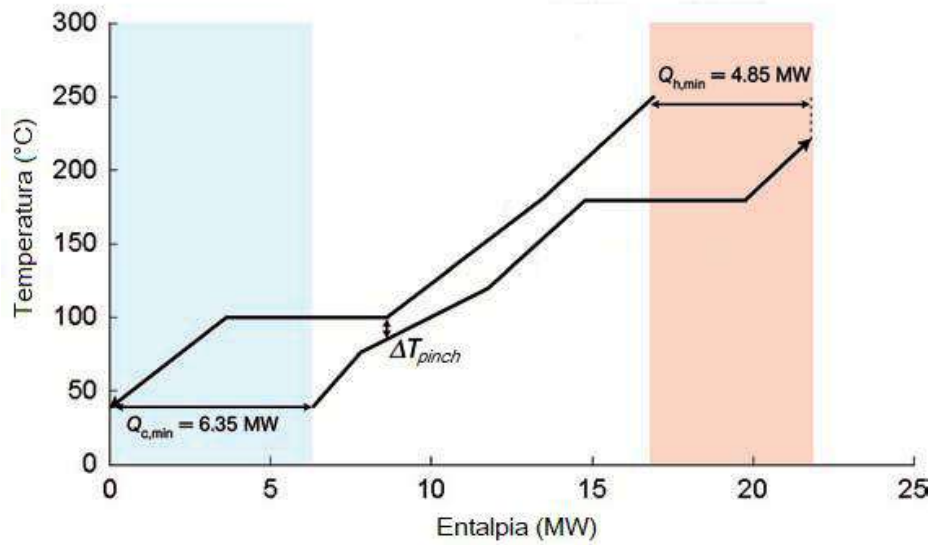


Figura 4 - Exemplo ilustrativo de análise *pinch* por curva composta

Com essa transformação, a grande curva composta é gerada pela diferença entre as entalpias das curvas à mesma temperatura. Para este mesmo processo (HECK; POTH; SONI, 2009), a grande curva composta é apresentada pela Figura 5 . Como, com a temperatura deslocada, as curvas compostas se tocam, o *pinch* é representado na grande curva composta por uma interseção com o eixo vertical, ou seja, um zero de calor residual.

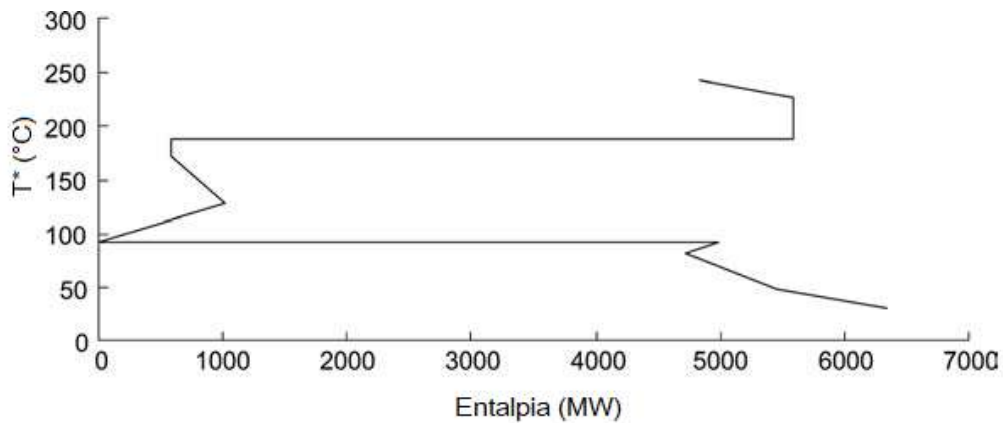


Figura 5 - Exemplo ilustrativo de análise *pinch* por grande curva composta

As restrições impostas no projeto da rede de trocadores de calor são as seguintes (HECK; POTH; SONI, 2009):

- Não deve haver troca térmica com cruzamento da temperatura de *pinch*;
- Não deve haver resfriamento externo acima do *pinch*;
- Não deve haver aquecimento externo abaixo do *pinch*.

Essas regras garantem a obtenção de uma solução termodinamicamente favorável, ou seja, respeitando as metas encontradas na análise *pinch*.

Existem alguns métodos para a síntese da rede de trocadores de calor. Como o problema é combinatorial no que diz respeito ao pareamento de correntes quentes e frias, é desejável que se recorra a métodos heurísticos de escolha dos pares. Entretanto, a rede obtida por estes métodos pode não ser efetivamente a rede ótima do ponto de vista estrutural, apesar de geralmente se aproximar disso em termos de desempenho. Esta só pode ser obtida com maiores garantias por métodos de otimização, buscando-se a minimização do custo total da rede por meio de avaliações exaustivas das possibilidades de pareamento. Outra possibilidade menos custosa para a melhoria da rede obtida é o uso de métodos evolutivos, com a identificação de redes “vizinhas” estruturalmente à rede atual (PERLINGEIRO, 2005).

III.5. Estudo de viabilidade técnico-econômica (EVTE)

A análise econômica constitui-se em um dos pilares do projeto de um processo. Sua função é obter uma estimativa dos custos dos equipamentos do processo previamente desenvolvido, bem como os gastos com matéria-prima, insumos, utilidades, mão-de obra, capital de giro etc, compreendendo desde as instalações até a produção (TOWLER; SINNOTT, 2013).

A obtenção de estimativas de custos de um processo pode ser realizada através de dados publicados ou de consultas a empresas do ramo. No primeiro caso, ganha-se em rapidez e praticidade de obtenção de informações; entretanto, frequentemente há problemas devido à escassez e à pouca precisão dos dados, em parte pela defasagem das informações devido à dinâmica das características mercadológicas. No segundo caso, as informações são mais precisas; porém, a obtenção de dados é demorada e pouco prática. Dessa forma, frequentemente são utilizados dados publicados em trabalhos científicos do ramo, atualizados através de índices (*Chemical Engineering Composite Index – CE*, *Marshall and Swift Index – MS*, *Nelson-Farrar Index – NF*) publicados anualmente por periódicos (*Chemical Engineering Journal*, *Oil and Gas Journal*).

O investimento fixo de um projeto é classicamente dividido em ISBL (*Inside Battery Limits*) e OSBL (*Outside Battery Limits*), que compreendem investimentos dentro e fora da área de produção, respectivamente. O ISBL compreende os custos de todos os equipamentos que compõem a planta de produção do produto de interesse, como separadores, reatores, bombas, compressores, torres de destilação, tanques etc., bem como os custos com instalação e operacionalização dos mesmos. Já o OSBL compreende custos fora do core de produção, como (SMITH, 2005):

- Gastos com utilidades
 - Geração e distribuição de eletricidade
 - Geração e distribuição de vapor
 - Água de resfriamento
 - Tratamento de água e efluentes
 - Refrigeração
 - Ar comprimido
 - Geração e distribuição de inertes
- Prédios auxiliares
- Sistemas de proteção contra incêndios
- Sistemas de comunicação
- Estocagem de materiais
- Veículos utilizados na planta
- Sistemas de disposição de água
- Estradas, passarelas, vias, praças e demais construções da planta

Os custos de operação da planta incluem (SMITH, 2005):

- Aquisição e transporte de matéria-prima
- Catalisadores e insumos
- Gastos com mão-de-obra (salários, benefícios etc)
- Manutenção da planta
- Logística de transporte dos produtos

A determinação desses itens em uma etapa inicial do projeto é pouco precisa. Dessa forma, são estabelecidas estimativas percentuais, geralmente em relação ao custo de equipamentos. A faixa típica é de 20-50% do custo de equipamentos (SMITH, 2005, *apud* ALBERTON e ALBERTON, 2014).

O EVTE objetiva analisar o retorno sobre o investimento, se este apresentará lucro ou prejuízo dentro de um horizonte de planejamento previamente estabelecido e qual a estimativa de tempo para a recuperação do investimento (TOWLER; SINNOTT, 2013). Para o delineamento do EVTE, avalia-se a Demonstração do Resultado do Exercício (DRE) e o Fluxo de caixa de um projeto, em um horizonte de planejamento previamente definido pelo projetista.

A Tabela abaixo apresenta os itens que compõem a DRE (CLEMENTE, 2008):

Tabela 2 - Itens que compõem a DRE

Receita Bruta
(-) Impostos sobre vendas e devoluções
Receita Líquida de Vendas
(-) Custos Variáveis
(-) Custos Fixos Desembolsáveis
Lucro Operacional Bruto
(-) Despesas Operacionais
Lucro Operacional
(-) Despesas Financeiras (juros)
(-) Depreciação
Lucro antes do IR
(-) IR
Lucro depois do IR

Da apuração de lucros deriva o fluxo de caixa (FC), que pode ser livre (empresa) ou para os acionistas. A Tabela 3 ilustra um exemplo de FC para os acionistas (CLEMENTE, 2008)

Tabela 3 - Itens do FC para os acionistas

Entradas
Receitas Operacionais Líquidas
Financiamento (recebimento de empréstimos)
Capital de giro recuperado
Valor residual do projeto
Receitas financeiras
Saídas
Custos de produção
custos variáveis
custos fixos desembolsáveis
Despesas operacionais
despesas de vendas
despesas administrativas
despesas com fretes
despesas de P&D
outras despesas operacionais
Despesas financeiras (juros)
Investimento total
investimento fixo
capital de giro
Amortização da dívida
Impostos

O critério utilizado para a avaliação da viabilidade do investimento é baseado na análise de três parâmetros:

- O Valor Presente Líquido (VPL), que avalia o valor presente de proventos futuros descontados a juros, subtraindo-se o investimento inicial;
- A Taxa interna de Retorno (TIR), definida como a taxa necessária para igualar o investimento aplicado em um processo aos seus retornos futuros (ou seja, a taxa de juros para que $VPL = 0$);
- O *payback*, que representa o tempo para que o investimento inicial seja reavido.

Para que um projeto apresente viabilidade econômica e/ou financeira, é necessário que o VPL seja superior a 0, o que significa na prática que a TIR é superior à taxa mínima que torna o investimento atrativo para os acionistas (também chamada de TMA, taxa mínima de atratividade), e o período de *payback* esteja dentro do horizonte de planejamento do projeto.

Capítulo IV – Metodologia

IV.1. Simulação

A simulação da planta foi desenvolvida no Aspen HYSYS (V. 8.8). Usou-se o pacote termodinâmico “Extended NRTL” para a fase líquida, com a equação de Peng-Robinson para a fase vapor. Os coeficientes termodinâmicos foram estimados utilizando a função “*Coefficient Estimation*”, usando como referência o modelo “UNIFAC LLE”. Foram estimados apenas os coeficientes desconhecidos, selecionando a opção “*Unknowns Only*”. As taxas de reação foram definidas segundo a literatura, tomando as expressões e os valores obtidos por HAN *et al.* (2004, 2005).

A base de cálculo do processo foi a entrada do reator, definida de forma equivalente à reportada por DIMIAN e BILDEA (2008). As condições da corrente de entrada do reator foram definidas como temperatura e pressão iguais a 150 °C e 10 bar, respectivamente. A Tabela 4 apresenta as vazões dos componentes desta corrente: ácido acético (HAc), etileno (C₂H₄), gás carbônico (CO₂), água (H₂O), acetato de vinila (VAM) e gás oxigênio (O₂).

Tabela 4 - Vazões por componente de entrada no reator

Componente	Vazão molar (kmol/h)
<i>HAc</i>	600
<i>C₂H₄</i>	1450
<i>CO₂</i>	750
<i>H₂O</i>	0
<i>VAM</i>	0
<i>O₂</i>	180

A Figura 6 a seguir apresenta o fluxograma da seção de separação do processo descrito em DIMIAN e BILDEA (2008), usado como base para este trabalho.

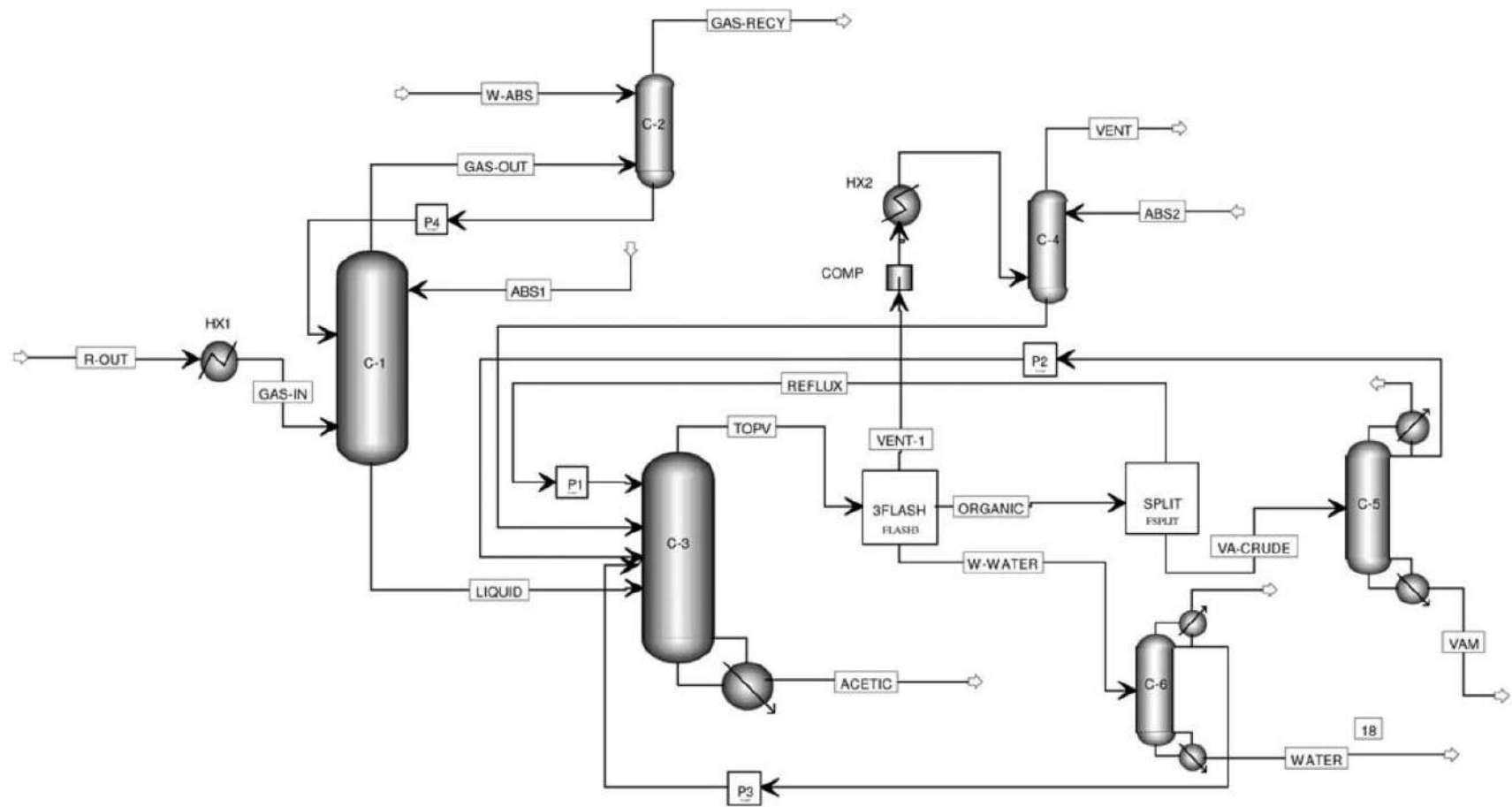


Figura 6 - Seção de separação da planta industrial de VAM (DIMIAN; BILDEA, 2008)

IV.2. Integração energética

Como etapa prévia da análise de integração energética, considerando as correntes passíveis de integração (correntes de entrada a trocadores de calor), foram construídos os perfis de calor recebido por temperatura das correntes (resolução de 0,1 °C na varredura). Com as curvas, foram definidos intervalos pequenos, assumiu-se perfil linear considerando os pontos inicial e final dos intervalos, e assim construiu-se um perfil linear por partes. Para os intervalos, foi calculada a taxa de capacidade térmica (C) da corrente, correspondente à razão $\Delta\dot{Q}/\Delta T$.

A integração energética, dadas as operações de aquecimento/resfriamento realizadas, foi baseada na tecnologia Pinch (LINNHOFF MARCH, 1998; SMITH, 2005; HECK; POTH; SONI, 2009), considerando um $\Delta T_{pinch} = 10\text{ °C}$, em duas etapas. A primeira, como aproximação, foi a consideração de c_p (capacidade calorífica) constante ao longo da troca térmica, e conseqüente perfil linear de calor por temperatura. A segunda, mais rigorosa, foi feita a partir das correntes definidas pelas aproximações lineares acima descritas.

Além dos cálculos realizados manualmente, também se utilizou o IntegraPinch (ALBERTON e ALBERTON, 2011) para geração da curva composta e grande curva composta. Com a grande curva composta, foi avaliada a possibilidade de integração energética das colunas de destilação do processo (SMITH, 2005). A partir desta análise, dimensionou-se uma nova rede de trocadores de calor para o caso, buscando, de forma heurística, eficiência e simplicidade da rede.

IV.3. Dimensionamento de equipamentos

Foram dimensionados os equipamentos principais do processo (vaso de flash, colunas de destilação e absorção e trocadores de calor), tanto da planta original quanto da planta após integração energética.

Para as colunas de destilação, calculou-se a velocidade de inundação do vapor, através da Equação 4, em que u_f representa a velocidade de inundação, $\rho_{líq}$ e ρ_{vap} representam as densidades do líquido e do vapor, respectivamente, e K_1 é uma constante determinada a partir da Figura 7.

$$u_f = K_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\rho_{líq} - \rho_{vap}}{\rho_{gás}}\right)} \quad (4)$$

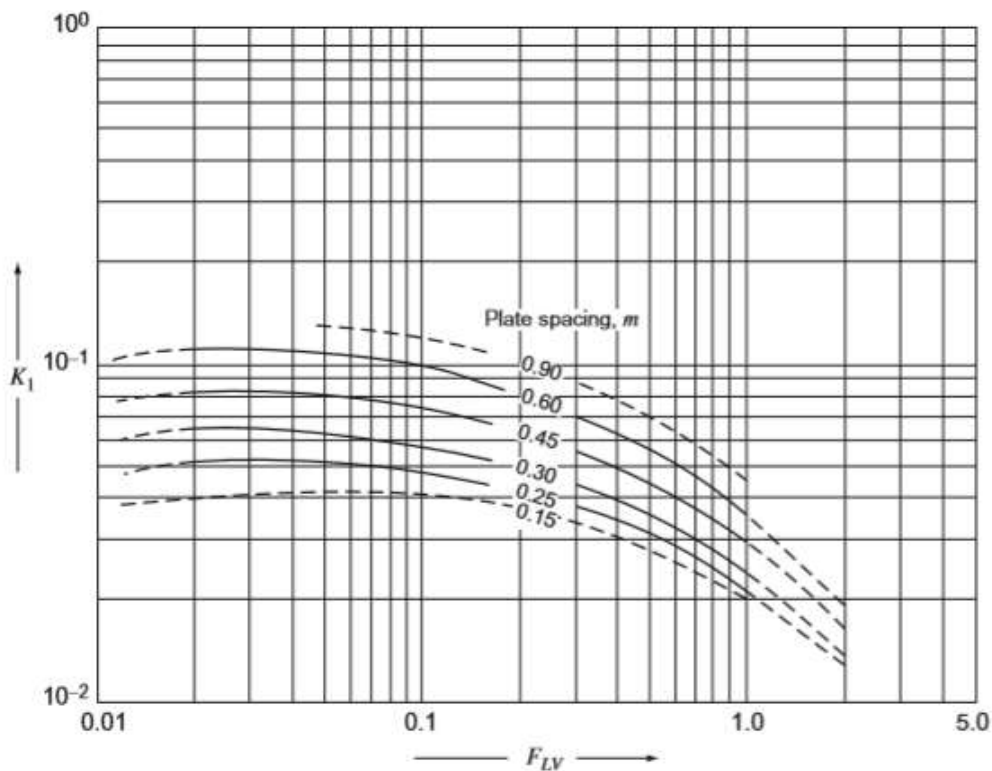


Figura 7 - Relação entre o fator de vazão líquido-vapor e K_1 para diferentes espaçamentos entre pratos (TOWLER; SINNOTT, 2013)

Na Figura 7, o eixo F_{LV} representa o fator de vazão líquido-vapor, calculado pela Equação 5, em que L_w e V_w representam as vazões mássicas, respectivamente, de líquido

e de vapor. Considerou-se também, para a determinação de K_1 , um espaçamento entre pratos de 45 cm.

$$F_{LV} = \frac{L_w}{V_w} \cdot \sqrt{\frac{\rho_{vap}}{\rho_{liq}}} \quad (5)$$

Com a velocidade de gás calculou-se o diâmetro (d) das colunas pela Equação 6, em que U_{vap} é a vazão volumétrica de vapor da coluna. O cálculo foi feito para todos os estágios das colunas, e, por segurança, selecionou-se o maior diâmetro em cada coluna.

$$d = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot U_{vap}}{u_f \cdot \pi}\right)} \quad (6)$$

O dimensionamento do vaso de flash foi feito a partir do cálculo da velocidade de decantação das gotas de líquido (u_t), através da Equação 7:

$$u_t = 0,07 \cdot \sqrt{\left(\frac{\rho_{liq} - \rho_{vap}}{\rho_{vap}}\right)} \quad (7)$$

Foram considerados os casos com eliminador de névoa e sem o mesmo, para comparação. Na ausência do eliminador, o valor de u_t obtido pela Equação 7 foi multiplicado por 0,15 (TOWLER; SINNOTT, 2013). Em seguida, o diâmetro mínimo do vaso de separação pode ser calculado pela Equação 8, em que V_v é a vazão volumétrica de vapor produzida no vaso.

$$d = \sqrt{\left(\frac{4 \cdot V_v}{u_t \cdot \pi}\right)} \quad (8)$$

Para calcular a altura do vaso, considerou-se um tempo de residência do líquido de 10 minutos, valor superior da faixa recomendada (TOWLER; SINNOTT, 2013). Este tempo de residência foi usado na estimativa do nível de líquido, h_{liq} , através da Equação 9, em que τ_{liq} representa o tempo de residência do líquido, V_l a vazão volumétrica de líquido, e d o diâmetro do vaso:

$$h_{liq} = \frac{4\tau_{liq} V_l}{\pi d^2} \quad (9)$$

A partir deste resultado, compôs-se a altura total do vaso (h) usando a Equação 10 (TOWLER; SINNOTT, 2013):

$$h = h_{liq} + 1,5 d \quad (10)$$

As áreas dos trocadores de calor foram estimadas usando a ferramenta Exchanger Design, opção de dimensionamento, do Aspen HYSYS, bem como os coeficientes globais de transferência de calor dos trocadores.

As utilidades usadas para o dimensionamento dos trocadores são apresentadas na Tabela 5. O uso de fluido refrigerante R134a tem por função o resfriamento de correntes para temperaturas abaixo de 45-50 °C.

Tabela 5 - Utilidades disponíveis para o processo

	Utilidade quente	Utilidades frias	
	Vapor saturado	Água de resfriamento	R134a
Temperatura (°C)	160	35 - 50	8,9
Pressão (bar)	6,18	1,5	4

IV.4. Avaliação econômica

Para a avaliação econômica da planta de processo, utilizou-se a metodologia que consta em TOWLER e SINNOTT (2013). Inicialmente calculou-se uma estimativa do custo de investimento total da planta, através da Equação 11, em que C_{Inv} , em milhões de dólares, corresponde ao custo de investimento para uma capacidade instalada de S , e a e n são parâmetros da correlação dependentes da tecnologia de produção.

$$C_{Inv} = a \cdot (S)^n \quad (11)$$

Foi considerado como referência de custo um processo patenteado desenvolvido pela Celanese® (TOWLER; SINNOTT, 2013). A Tabela 6 apresenta os parâmetros da equação que constam para este processo, bem como a faixa de validade da correlação.

Tabela 6 - Parâmetros da correlação do custo ISBL para o processo

a	n	$S_{mín}$ (MMlb/ano)	$S_{máx}$ (MMlb/ano)
6,647	0,6	300	800

Calculou-se também o custo dos equipamentos para os fluxogramas sintetizados neste trabalho. Para esse fim, utilizou-se o método fatorial de determinação de custos (TOWLER; SINNOTT, 2013), no qual é utilizada a Equação 12 como base, em que C_e é o custo do equipamento, S é a dimensão característica do mesmo, e a , b e n são parâmetros dependentes do tipo de equipamento.

$$C_e = a + b \cdot (S)^n \quad (12)$$

Para os equipamentos considerados neste trabalho, a Tabela 7 apresenta os respectivos parâmetros da Equação 12, bem como a faixa de validade da correlação com relação à dimensão característica (TOWLER; SINNOTT, 2013). Foram considerados vasos de pressão verticais as colunas de destilação e absorção e o vaso de flash, e foi considerado vaso de pressão horizontal o reator tubular de leito fixo.

Tabela 7 - Parâmetros das correlações de custo por equipamento

Equipamento	Dimensão característica	Faixa de validade	Parâmetros		
			a	b	n
Vasos de pressão verticais	massa (kg)	160-250000	17400	79	0,85
Pratos de coluna	diâmetro (m)	0,5-5,0	130	440	1,8
Vasos de pressão horizontais	massa (kg)	120-50000	12800	73	0,85
Misturadores e divisores	capacidade (L/s)	1,0-50,0	570	1170	0,4
Compressores (centrífugos)	potência (kW)	75-30000	580000	20000	0,6
Bombas (centrífugas)	capacidade (L/s)	0,2-126	8000	240	0,9
Trocadores de calor casco e tubo	área (m ²)	10-1000	28000	54	1,2

No método, são utilizados fatores de correção para a Equação 12 que levam em consideração o material de construção (f_M), a pressão (f_P), a temperatura (f_T), a localização (f_L) e a instalação (f_I), culminando na Equação 13:

$$C_e = (a + b \cdot S^n) \cdot f_M \cdot f_P \cdot f_T \cdot f_L \cdot f_I \quad (13)$$

Para o cálculo do custo de vasos de pressão extraiu-se as condições operacionais e dimensões dos equipamentos para a obtenção da tensão máxima suportada pelo material, segundo a Tabela 8:

Tabela 8 - Tensão máxima como função da temperatura (TOWLER; SINNOTT, 2013)

Material	Tensão máxima (em 1000·psi) como função da temperatura (em °F)				
	100	300	500	700	900
Aço-carbono	12,9	12,9	12,9	11,5	5,9
Aço-carbono calhado	17,1	17,1	17,1	14,3	5,9
Liga de aço com 1 ¼ Cr, ½ Mo,Si	17,1	16,6	16,6	16,6	13,6
Aço inoxidável 13Cr	18,6	17,2	17,2	16,2	12,3
Aço inoxidável 18Cr, 8Ni	20,0	15,0	12,9	11,7	10,8
Aço inoxidável 18Cr, 10 Ni, Cb	20,0	17,1	15,0	13,8	13,4
Aço inoxidável 18Cr, 10 Ni, Ti	20,0	16,5	14,3	13,0	12,3
Aço inoxidável 18Cr, 10 Ni, 2Mo	20,0	15,6	13,3	12,1	11,5

Calculou-se a espessura dos vasos seguindo a recomendação da ASME (*American Society of Mechanical Engineers*) de acrescentar 20% à pressão de projeto, conforme a Equação 14:

$$t = \frac{D \cdot P}{2 \cdot P_{m\acute{a}x} - 1,2 \cdot P} \quad (14)$$

Assumindo-se que todos os equipamentos são cilíndricos e foram construídos em aço carbono ($\rho = 8000 \text{ kg/m}^3$), calculou-se a massa necessária para a construção de cada equipamento, segundo a Equação 15, e depois aplicou-se a massa à correlação adequada.

$$m = \rho \cdot V = \rho \cdot \left(\pi \cdot D \cdot L + \pi \cdot \frac{D^2}{2} \right) \quad (15)$$

A atualização da estimativa de custos a tempo presente é realizada através da Equação 16, em que C é o custo de um equipamento ou processo:

$$C_{ano\ atual} = C_{ano-base} \cdot \frac{\text{índice de custo do ano atual}}{\text{índice de custo ano - base}} \quad (16)$$

Para o cálculo dos custos com utilidades, avaliou-se a carga térmica requerida pelos trocadores, refeedores e condensadores da planta, utilizando vapor d'água a 160°C como utilidade quente e água de resfriamento a 35°C como utilidade fria. Avaliou-se os dois cenários: sem e com integração energética. Calculou-se a vazão mássica de utilidade requerida para cada equipamento térmico e, por fim, utilizou-se os dados de custo unitário de utilidades mais recentes para o cálculo do gasto total. O custo unitário considerado para as utilidades é apresentado na Tabela 9 (PERLINGEIRO, 2005). Desconsiderou-se o custo com refrigerante R134a por insuficiência de dados.

Tabela 9 - Custo unitário das utilidades do processo

Utilidade	Custo unitário (\$/t)
Vapor a 100 psi	1,10
Água de resfriamento	0,05

Para o delineamento do EVTE, foi necessário construir o fluxo de caixa e o DRE do investimento. Considerou-se para o mesmo um horizonte de planejamento de 15 anos, razoável para a operação de uma planta industrial de grande porte, e uma taxa mínima de atratividade (TMA) de 15%, conforme OROSKI (2016). Os custos unitários dos insumos, bem como o preço (FOB) do produto, foram obtidos através do site de exportações e importações brasileiras AliceWeb (MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS, 2018). Adotou-se a prática de utilizar os preços referentes aos maiores volumes na comparação entre importação e exportação.

Calculou-se, então, o Valor Presente Líquido (VPL) e a Taxa Interna de Retorno (TIR) do projeto, com o auxílio das fórmulas previamente implementadas no Microsoft Excel.

Capítulo V – Resultados e Discussão

V.1. Simulação

Inicialmente, a simulação foi realizada sem a presença do reciclo, a fim de obter uma boa estimativa do valor de operação e assegurar a convergência da simulação. Adotou-se como base de cálculo para o processo as mesmas vazões por componente reportadas por DIMIAN e BILDEA (2008) para a entrada no reator (Tabela 4).

Os valores dos parâmetros cinéticos para as reações consideradas (HAN et al., 2004, 2005) foram convertidos para unidade compatível com a taxa de reação em $\text{gmol}/(\text{L s})$, conforme descrito pela Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros cinéticos da reação estudada

i	α_i	β_i	E_i (J/mol)	A_i
1	0,36	0,20	15000	$7,95 \times 10^{-5}$
2	-0,31	0,82	21000	$2,25 \times 10^{-4}$

As equações de taxa de reação, em mols por segundo por volume de catalisador, são do tipo lei de potências, como apresenta a Equação 17. O índice i representa a i -ésima reação (dentre as Equações 1 e 2), r_i representa a taxa da reação i , os parâmetros α_i e β_i representam as potências das pressões parciais, em unidade Pascal (Pa), E_i representa a energia de ativação da reação i , A_i representa o fator pré-exponencial da respectiva reação, R representa a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

$$r_i = A_i \exp \frac{-E_i}{RT} p_{C_2H_4}^{\alpha_i} p_{O_2}^{\beta_i} \quad (17)$$

A conversão de unidades para o cálculo da taxa foi feita usando a relação envolvendo a porosidade do leito (ε) dada pela Equação 18, em que $r_{v,sol}$ e $r_{v,cat}$ representam as taxas de reação em termos de volume do fluido e de catalisador, respectivamente. A porosidade considerada foi de 45% (DIMIAN; BILDEA, 2008).

$$r_{v,sol} = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} r_{v,cat} \quad (18)$$

A Tabela 11 apresenta os parâmetros termodinâmicos utilizados para a simulação, obtidos a partir do Aspen HYSYS. Como mencionado anteriormente (em IV.1), os parâmetros de interação binária para o par água-VAM não se encontravam disponíveis, e portanto tiveram que ser estimados.

Tabela 11 - Parâmetros termodinâmicos de interação binária dos componentes considerados

	<i>HAc</i>	<i>C₂H₄</i>	<i>CO₂</i>	<i>H₂O</i>	<i>VAM</i>	<i>O₂</i>
<i>HAc</i>		17,005	69,676	842,608	772,731	-12,163
<i>C₂H₄</i>	-641,357		0	101,950	-1334,129	0
<i>CO₂</i>	-3532,190	0		676,278	-3910,028	0
<i>H₂O</i>	-219,724	-215,472	-183,691		864,544	-80,370
<i>VAM</i>	-146,856	17,005	69,676	2763,530		-12,163
<i>O₂</i>	2054,400	0	0	29,190	1496,734	

A checagem da consistência dos dados estimados foi feita com a determinação da mistura azeotrópica a 1 bar, que foi de 74,8 mol% de VAM e 65,2°C, compatível com os dados reportados por DIMIAN e BILDEA (2008) (75 mol% de VAM e 65,5°C). Essa composição foi determinada de forma iterativa, com o auxílio de um vaso separador, especificando-se a fração de vapor como 50% e a pressão como 1 bar, alterando-se a composição global até que a composição do líquido se igualasse à composição do vapor em equilíbrio. A Figura 8 ilustra o bloco de simulação empregado para checagem da consistência dos parâmetros de interação binária estimados.

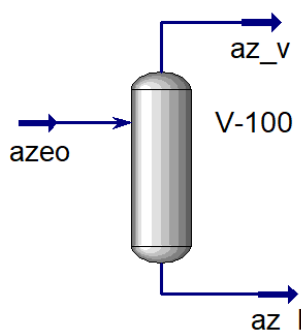


Figura 8 - Equipamento usado para a determinação do azeótropo

Com o teste de separação líquido-vapor bem-sucedido, realizou-se também a checagem do equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV). A mistura azeotrópica,

especificada da mesma forma que no equipamento V-100, foi alimentada a um vaso de separação trifásica, ilustrado pela Figura 9, em que as correntes de saída, azv2, azll2 e azhl2, representam a saída de vapor, de fase orgânica (leve) e de fase aquosa (pesada), respectivamente.

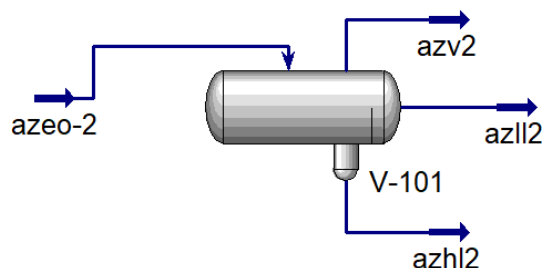


Figura 9 - Equipamento usado para o teste do equilíbrio líquido-líquido-vapor

Os resultados obtidos para a simulação do equipamento se encontram na Tabela 12. As composições de saída se mostraram dentro do esperado, dada a informação sobre o equilíbrio de fases reportada por DIMIAN e BILDEA (2008).

Tabela 12 - Resultados para a simulação do equipamento V-101

Corrente	azeo-2	azv2	azll2	azhl2
Vazão molar (kmol/h)	1,0000	0,5000	0,3970	0,1030
Fração molar de H ₂ O	0,2522	0,2521	0,0601	0,9934
Fração molar de VAM	0,7478	0,7479	0,9399	0,0066

O fluxograma completo para o processo de produção de VAM via acetoxilação simulado no Aspen HYSYS é apresentado pela Figura 10. A seguir são descritos os resultados detalhados de cada etapa da simulação, objetivando a síntese do fluxograma completo.

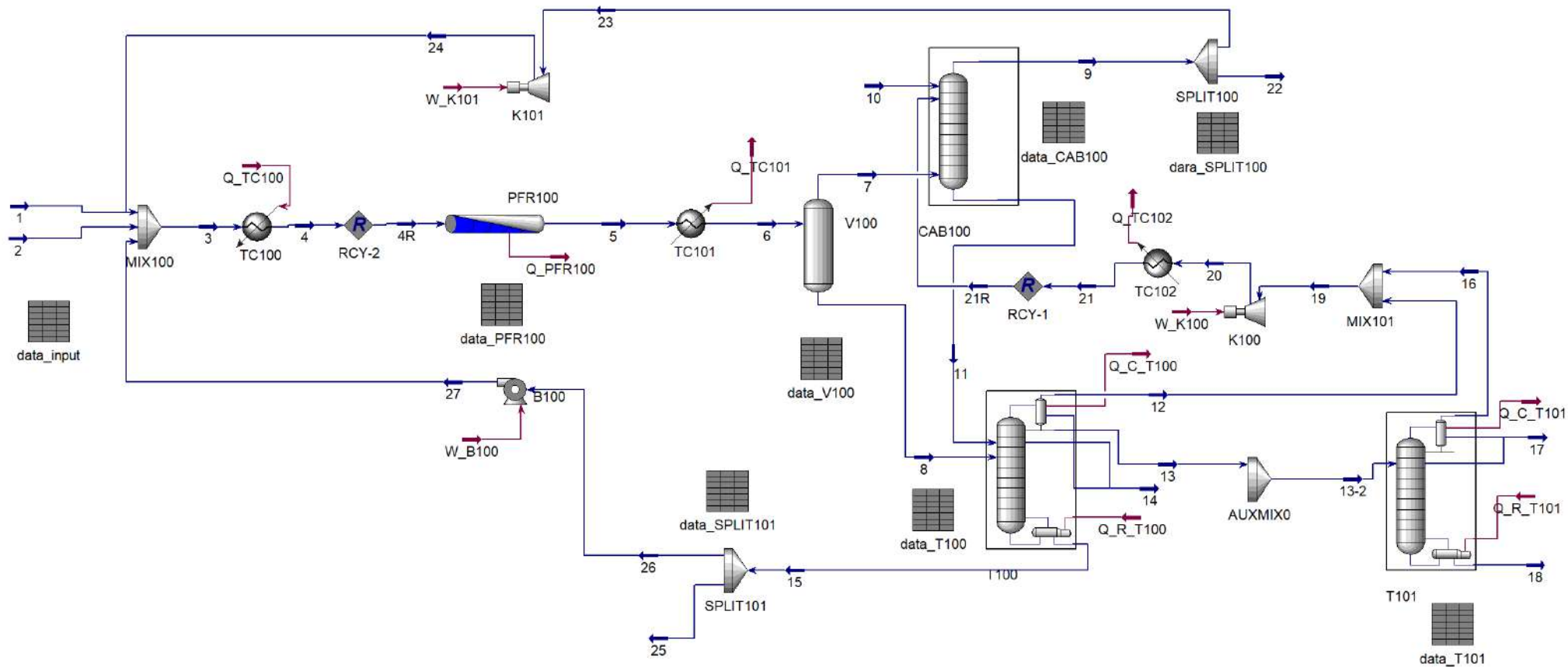


Figura 10 - Fluxograma completo para o processo de produção de VAM via acetoxilação simulado no Aspen HYSYS

V.1.a. Reator catalítico de leito fixo (PFR100)

O reator foi projetado de forma a atingir as especificações de 10,9% de conversão em etileno (DIMIAN; BILDEA, 2008). Para tanto, usou-se um feixe de 4900 tubos de 37 mm de diâmetro interno e espessura da parede de 5 mm. O comprimento do reator obtido pela simulação foi igual a 4 m. O catalisador selecionado é esférico e possui diâmetro de partícula de 5 mm, com densidade de 1000 kg/m³. Levando em consideração a porosidade do leito, definida em 45%, o volume total do reator calculado foi 21,07 m³. A perda de carga no leito foi calculada pela equação de Ergun, e a pressão de saída do reator calculada foi igual a 9,72 bar.

Para o controle da temperatura do reator utilizou-se um fluido de processo a 140 °C, considerando para a transferência de calor um coeficiente global de 250 W/m² K. Para que fosse mantida a temperatura do reator sob controle, foi utilizada uma taxa de capacidade térmica (produto vazão – capacidade calorífica) de 1,875 x 10⁷ kJ/(°C h), atingindo a carga térmica de 10359 kW.

A Figura 11 apresenta o perfil de temperatura axial do reator e demonstra a efetiva manutenção do reator na condição operacional requerida (150-160 °C).

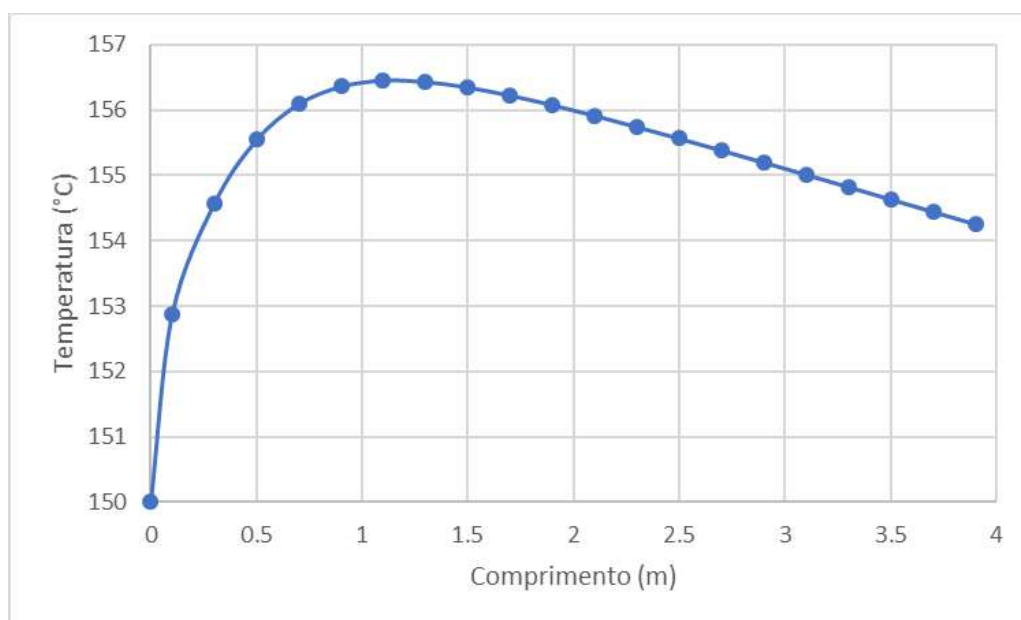


Figura 11 - Perfil de temperatura no reator para o caso base

O fluido usado para o controle de temperatura do reator não sofreu grandes variações, visto que a temperatura de saída do fluido calculada foi de 142 °C.

Apesar de ter sido considerado na simulação um fluido de processo genérico, acredita-se que a melhor opção, do ponto de vista da configuração da planta, seria o uso de água pressurizada em estado de líquido saturado, a fim de que o calor recebido do reator possibilite a formação de vapor, servindo de utilidade quente para a planta.

A conversão de etileno por passe simulada para este caso foi 10,94%, próximo do desempenho recomendado. O rendimento calculado de etileno em acetato de vinila foi de 94,19%. Embora o etileno não convertido em acetato de vinila tenha sido consumido na reação paralela de combustão, essa perda foi considerada aceitável para o processo.

Tomando este ponto de operação, fez-se uma análise de sensibilidade da conversão e do rendimento obtidos a partir de variações na temperatura do fluido de banho e na pressão de entrada do reator.

A Figura 12 ilustra como o aumento da pressão provoca um aumento na conversão de etileno e na seletividade sobre o acetato de vinila. Nesta figura nota-se a influência positiva da pressão em ambas as taxas de reação, quando a equação da taxa é escrita em termos da pressão total do sistema, definida como P, como mostra a Equação 19, em que y_j representa a composição do vapor no componente j.

$$r_i = A_i \exp \frac{-E_i}{RT} y_{C_2H_4}^{\alpha_i} y_{O_2}^{\beta_i} P^{\alpha_i + \beta_i} \quad (19)$$

A soma dos expoentes para a reação desejada é igual a 0,56, enquanto para a reação indesejada é igual a 0,51. Assim, ambas as taxas possuem relação de aumento com relação à pressão. O rendimento em acetato de vinila sofreu aumento com a pressão, pois a pressão influencia mais a reação desejada que a indesejada.

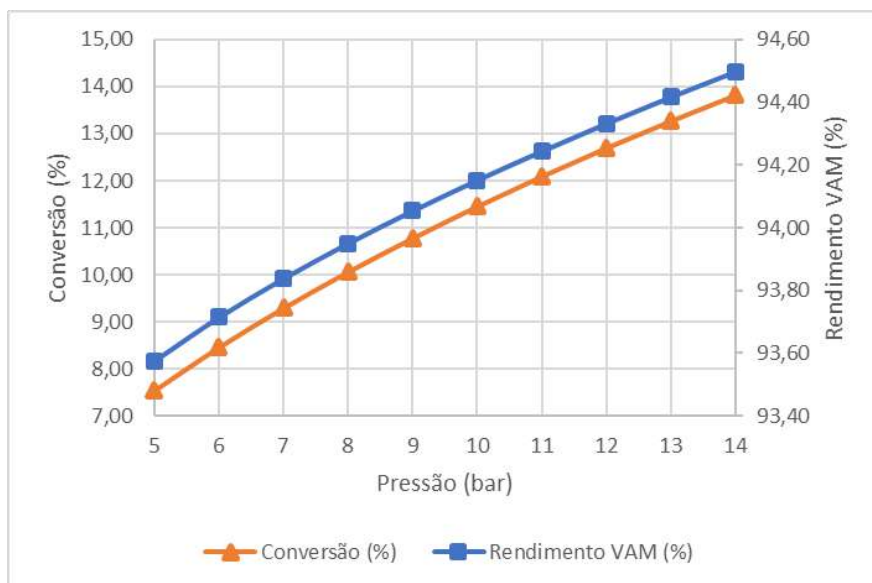


Figura 12 - Efeito da pressão sobre a operação do reator

A Figura 13 apresenta a resposta da conversão e do rendimento em acetato de vinila em relação à temperatura do fluido refrigerante. O aumento na conversão com a temperatura é natural, uma vez que a taxa de reação está descrita em termos da equação de Arrhenius. A redução no rendimento deve-se à maior energia de ativação da reação indesejada, tornando-a mais sensível a aumentos de temperatura.

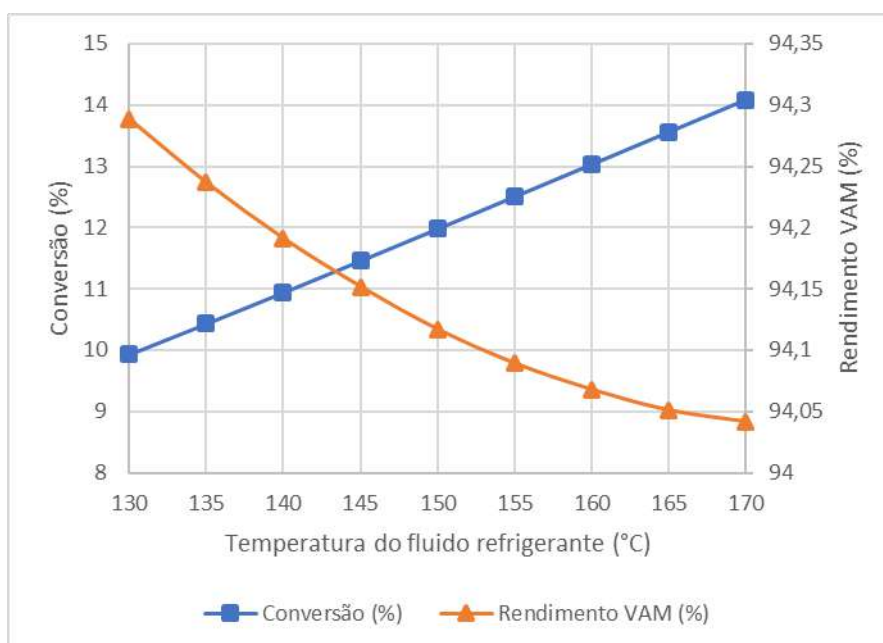


Figura 13 - Efeito da temperatura sobre a operação do reator

V.1.b. Separação líquido-vapor do efluente do reator (V100)

A seção de recuperação do produto é iniciada pela separação entre os gases e a corrente líquida do processo, que seguem para seus respectivos tratamentos. O flash opera na mesma pressão da saída do reator, 9,72 bar, à temperatura de 33 °C. Os resultados para as vazões dos efluentes são apresentados pela Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados da simulação do vaso V100

Corrente	Entrada (kmol/h)	Saídas (kmol/h)	
		Vapor	Líquido
<i>HAc</i>	450,5508	5,5346	445,0162
<i>C₂H₄</i>	1291,3350	1287,3146	4,0204
<i>CO₂</i>	768,4316	760,2182	8,2134
<i>H₂O</i>	167,8808	5,7590	162,1218
<i>VAM</i>	149,4492	25,9092	123,5400
<i>O₂</i>	77,62798	77,6036	0,0244
Total	2905,2754	2162,3392	742,9362

A recuperação de acetato de vinila na corrente líquida foi de 82,7%. Assim, faz-se necessária a recuperação do produto da corrente gasosa, feita por meio de coluna de absorção.

V.1.c. Coluna absorvedora do vapor bruto (CAB100)

A corrente gasosa bruta proveniente do reator foi submetida à absorção usando ácido acético puro. O ácido acético adicionado à coluna é a fonte principal de ácido acético para o processo. Considerou-se, para a operação, uma coluna de 10 estágios, operando com perfil de pressão linear entre o fundo, a 9,5 bar, e o topo, a 8 bar. A entrada de ácido acético foi condicionada a 9 bar e 30 °C.

As correntes resultantes da simulação para a operação se encontram descritas pela Tabela 14. Nota-se a recuperação de 93,2% do VAM da corrente gasosa, sendo esta operação bem-sucedida. Esta elevada recuperação do VAM não seria possível em pressões mais baixas. Mudando as especificações para uma operação isobárica a 2 bar,

observou-se uma redução desta recuperação para 52%. O aumento do número de estágios praticamente não apresentou influência nesta recuperação. Assim, justificou-se o uso de uma torre de absorção pressurizada.

Tabela 14 - Resultados da simulação da absorvedora CAB100

Corrente	Entradas (kmol/h)		Saídas (kmol/h)	
	Líquido	Gás	Líquido	Gás
<i>HAc</i>	150,5852	5,5346	140,8209	15,2989
<i>C₂H₄</i>	0,0000	1287,3146	1,3109	1286,0036
<i>CO₂</i>	0,0000	760,2182	2,0340	758,1842
<i>H₂O</i>	0,0000	5,7590	5,7590	0,0000
<i>VAM</i>	0,0000	25,9092	24,1354	1,7738
<i>O₂</i>	0,0000	77,6036	0,0059	77,5977
Total	150,5852	2162,3392	174,0661	2138,8583

Observou-se, naturalmente, a presença de vapores de ácido acético na saída do equipamento. Uma vez que tratava-se de uma composição de 0,7% molar, considerou-se aceitável a presença desta quantidade de ácido, sem comprometer as operações subsequentes do processo.

V.1.d. Coluna de destilação do líquido bruto inicial (T100)

Nesta primeira etapa da simulação, sem informações sobre o reciclo, foi feita a especificação das correntes considerando a corrente material principal da coluna, representada pela porção líquida advinda do reator, e pela corrente líquida de saída da coluna absorvedora.

Esta coluna de destilação tem por função realizar o corte no par água/ácido acético, recuperando o acetato de vinila no topo juntamente com a água. Assim, espera-se que a corrente de fundo seja composta majoritariamente pelo ácido acético de entrada, e as correntes de topo, pela água e acetato de vinila de entrada.

O fator principal que torna a simulação mais complicada quando comparada a colunas de destilação genéricas é a presença do cálculo de equilíbrios líquido-líquido-vapor azeotrópicos. Por envolver cálculos de ELLV, foi selecionado para simulação

rigorosa o template de coluna de destilação “*Three Phase Distillation*” do HYSYS, que possui um único tipo de algoritmo para resolução, o “*Sparse Continuation Solver*”. Não foi possível a estimativa prévia das condições operacionais via cálculo “*shortcut*” (que emprega o método de Fenske-Underwood), pois a consideração de volatilidade relativa aproximadamente constante é incompatível com o sistema azeotrópico. As tentativas de cálculo pelo equipamento “*Short Cut Distillation*” resultaram em erro.

No simulador Aspen HYSYS, as colunas de destilação consistem em templates de arranjos padrão dos equipamentos que a compõem. Uma coluna de destilação convencional tem o arranjo conforme ilustra a Figura 14: uma pilha de pratos, sendo um ou mais com alimentação ou retirada, um condensador padrão e um refervedor. Em tal tipo de coluna, o condensador apresenta uma entrada de vapor proveniente do topo da coluna e saídas de refluxo líquido, produto como vapor e líquido.

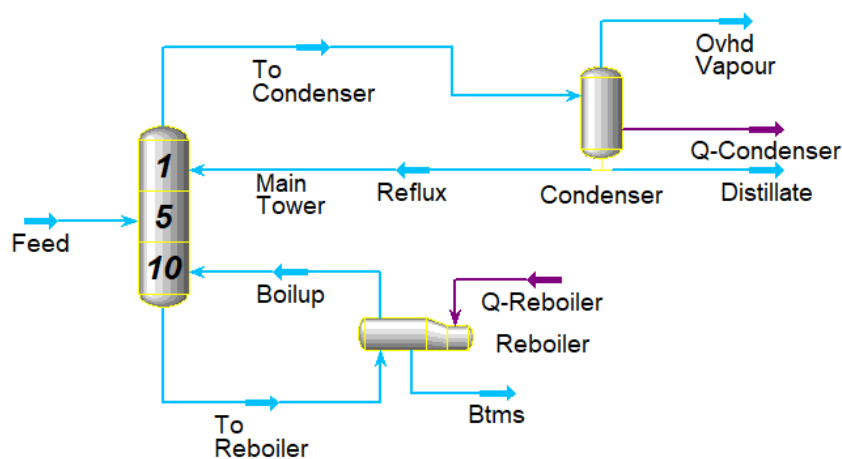


Figura 14 - Arranjo padrão de uma coluna de destilação simples no Aspen HYSYS

A coluna utilizada para esta separação apresenta um arranjo mais rico em correntes, conforme a Figura 15. A diferença entre os arranjos é o condensador, que atua como um separador trifásico, de forma que é possível a especificação dos refluxos de fase orgânica e de fase aquosa separadamente, bem como a retirada dos produtos.

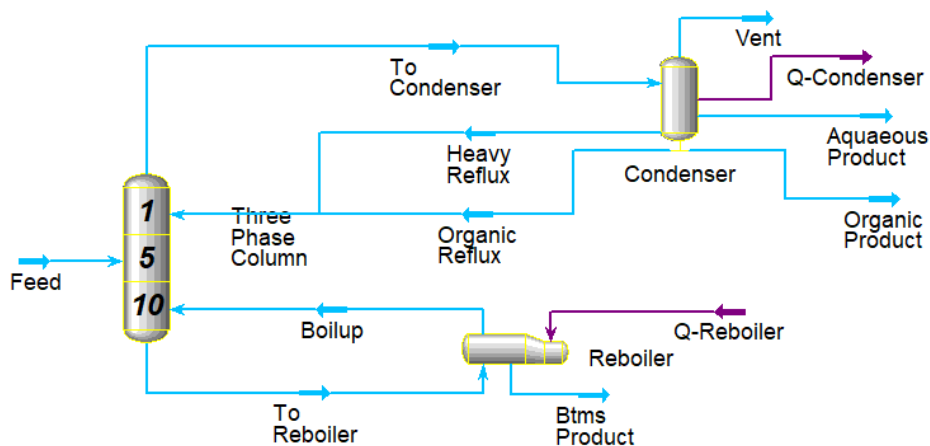


Figura 15 - Arranjo padrão de uma coluna de destilação trifásica no Aspen HYSYS

Para o problema em questão, foi considerado apenas o refluxo da fase orgânica. A coluna apresenta 30 estágios, na qual as alimentações do efluente do reator e do líquido efluente da absorvedora foram feitas nos estágios 14 e 23, respectivamente. A coluna foi considerada isobárica a 1,3 bar, e foram especificadas as vazões de produto orgânico, aquoso e vapor. Fez-se necessário o uso de uma saída vapor, para que os gases dissolvidos na corrente de entrada não fossem condensados. O valor da vazão de saída de vapor foi ajustado de forma a permitir a operação do condensador a aproximadamente 50 °C.

A especificação clássica para simulação de uma coluna de destilação simples é a vazão do destilado, a vazão de vapor, se existente, e a razão de refluxo de operação. Para o caso estudado, esperava-se que a mesma especificação (por exemplo, vazão de vapor, vazão de produto orgânico e razão de refluxo) pudesse ser utilizada. De fato, as especificações suprem os graus de liberdade necessários, uma vez que as vazões de produto orgânico e aquoso estão amarradas pelo equilíbrio. Entretanto, este conjunto de especificações não possibilitou convergência a uma solução. A especificação das vazões, considerando a impureza admitida em cada corrente, foi a maneira na qual se conseguiu a convergência.

Para as especificações de vazão, foram usadas as seguintes relações, calculadas via *spreadsheet*:

- Vazão de destilado orgânico: $0,999 * (\text{Entrada total de VAM na coluna})$
- Vazão de vapor ventilado: $1,59 * (\text{Entrada total de gases dissolvidos na coluna} - \text{CO}_2, \text{C}_2\text{H}_4 \text{ e O}_2)$
- Vazão de fundo: $1,002 * (\text{Entrada total de HAC na coluna})$

Estas relações foram utilizadas para que a convergência do posterior problema de reciclo fosse facilitada, haja visto que apesar de as vazões de entrada serem recalculadas, as vazões de saída especificadas serão recalculadas de forma proporcional.

O resumo dos resultados da simulação da coluna é apresentado na Tabela 15. As células realçadas indicam as especificações do equipamento. A razão de refluxo calculada para a operação foi igual a 3,135, e o valor real da temperatura de topo foi 48,8 °C. O perfil de temperatura calculado para a coluna é dado pela Figura 16, em que o estágio “0” representa o condensador, e o estágio “31” representa o refeedor.

Tabela 15 - Resultados da simulação da coluna T100

Corrente	Entradas (kmol/h)		Saídas (kmol/h)			
	Efl. reator	L. absorv.	Vapor	Dest. org.	Dest. aq.	Fundo
<i>HAc</i>	445,0162	140,8209	0,0000	0,0020	0,0019	585,8326
<i>C₂H₄</i>	4,0204	1,3109	5,0353	0,2957	0,0003	0,0000
<i>CO₂</i>	8,2134	2,0340	9,6011	0,6168	0,0293	0,0000
<i>H₂O</i>	162,1218	5,7590	2,2440	8,0697	156,8266	0,7405
<i>VAM</i>	123,5400	24,1354	7,9073	138,5416	0,7896	0,4351
<i>O₂</i>	0,0244	0,0059	0,0301	0,0001	0,0000	0,0000
Total	742,9362	174,0661	24,8179	147,5259	157,6476	587,0082

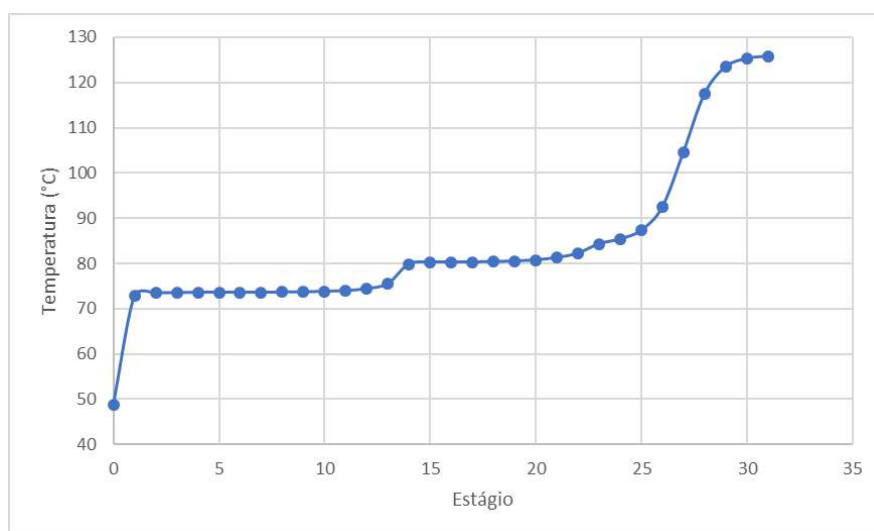


Figura 16 - Perfil de temperatura para a coluna T100

A queda súbita de temperatura no condensador deve-se à presença dos gases dissolvidos na corrente de entrada, que se encontram em equilíbrio com as fases condensadas. A corrente gasosa acaba por carrear vapores de acetato de vinila, e assim observa-se o dilema da recuperação de acetato de vinila em fase líquida. Com a diminuição da temperatura de operação do condensador, maior é a recuperação do produto, porém mais custosa é a operação do equipamento, por necessitar de utilidade fria específica, e maior é a condensação do etileno e do CO₂. A solução para a perda de produto no vapor é o direcionamento do mesmo à operação de absorção gasosa (CAB100), onde, então, fecha-se o primeiro laço de reciclo.

V.1.e. Coluna de purificação do produto (T101)

A coluna de destilação T101 tem por objetivo a purificação do destilado obtido na coluna T100. A partir da Tabela 15, constata-se que as impurezas principais da corrente são a água e os gases dissolvidos na fase orgânica.

Na destilação do par água/acetato de vinila com acetato de vinila em excesso, os produtos obtidos são o azeótropo água/acetato de vinila no topo e o acetato de vinila no fundo. De forma a obter o acetato de vinila líquido integralmente no fundo, a estratégia adotada foi a separação das fases líquidas do azeótropo e o refluxo total da fase orgânica.

A coluna foi dita de 30 estágios, com alimentação no estágio 15. Foi especificado o perfil de pressão da coluna, linear entre o fundo (a 1,3 bar) e o topo (a 1,2 bar), e as vazões de vapor ventilado do condensador e destilado aquoso. Estas vazões foram calculadas por meio da *spreadsheet* a partir das relações:

- Vazão de vapor: 1,8 * (Entrada de gases dissolvidos na coluna – CO₂ e C₂H₄)
- Vazão de fundo: 0,98 * (Entrada de H₂O na coluna)

Os resultados resumidos da simulação se encontram na Tabela 16. As células realçadas indicam as especificações do equipamento. A vazão do refluxo orgânico calculada para a operação foi de 29,84 kmol/h, e o valor da temperatura de topo foi de 48,9 °C. O perfil de temperatura calculado para a coluna é apresentado na Figura 17, em que o estágio “0” representa o condensador, e o estágio “31” representa o refeedor.

Por problemas de convergência, foi feita a especificação de um refluxo de fase aquosa, com razão de refluxo igual a 0,05. Entretanto, esta vazão de refluxo seria praticamente desprezível face ao refluxo da fase orgânica. O cálculo da coluna endossa essa hipótese.

Assim como na coluna T100, foi necessária a definição da corrente de vapor para capturar os gases dissolvidos na entrada. Apesar da baixa vazão da corrente, por ser necessário o tratamento da corrente de qualquer maneira, optou-se por comprimi-la e uni-la à corrente de gás principal direcionada à absorvedora.

Segundo o cálculo desta operação, conseguiu-se obter o produto em teor mássico de 99,993%. Apesar de fazer-se necessária a convergência do reciclo, esse resultado é promissor e reflete a adequação das operações unitárias para o processo.

Tabela 16 - Resultados da simulação da coluna T101

Corrente	Entrada (kmol/h)	Saídas (kmol/h)		
		Vapor	Destilado	Fundo
<i>HAc</i>	0,0020	0,0000	0,0000	0,0020
<i>C₂H₄</i>	0,2957	0,2957	0,0000	0,0000
<i>CO₂</i>	0,6168	0,6155	0,0013	0,0000
<i>H₂O</i>	8,0697	0,1619	7,8672	0,0405
<i>VAM</i>	138,5416	0,5693	0,0397	137,9325
<i>O₂</i>	0,0001	0,0001	0,0000	0,0000
Total	147,5259	1,6426	7,9083	137,9750

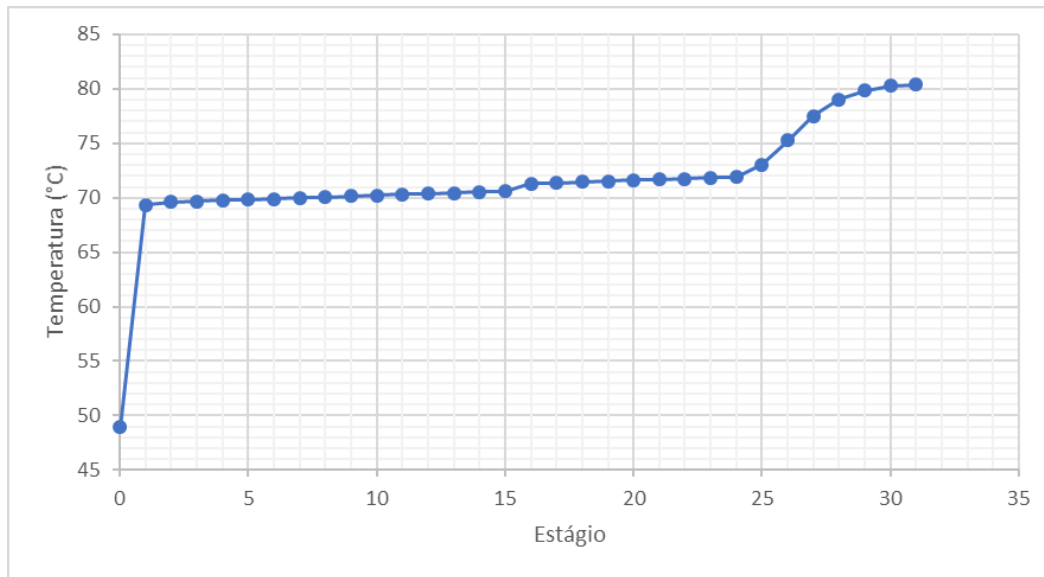


Figura 17 - Perfil de temperatura para a coluna T101

V.1.f. Purgas do processo (SPLIT100 e SPLIT101)

O ácido acético purificado da coluna T100 e os gases lavados em CAB100 são pressurizados e recirculados para o início do processo, fechando o segundo laço de reciclo.

A purga dos gases de reciclo (SPLIT100) foi especificada por meio de uma *spreadsheet*, em que a razão de purga de gases (rp_{gases}) foi calculada como a diferença relativa entre a vazão de CO_2 de entrada no equipamento (F_{CO_2}) e a vazão desejada para a entrada no reator (E_{CO_2}):

$$rp_{gases} = \frac{F_{CO_2} - E_{CO_2}}{F_{CO_2}}$$

A função dessa purga é eliminar a quantidade de gás equivalente ao CO_2 produzido como subproduto no passe do reator. A partir do cálculo da razão de purga, constatou-se que era necessária a purga de 1,08% da saída da absorvedora CAB100. Isso acarreta numa perda de 13,88 kmol/h de etileno para o processo. Esta perda poderia ser mitigada com a instalação de uma operação de separação dos gases, como uma membrana semi-permeável ou colunas de adsorção, porém esta instalação contribuiria em maiores custos ao processo. Considerou-se que a perda é aceitável, nessa perspectiva.

A razão de purga de ácido acético (rp_{HAC}) também foi especificada empregando a *spreadsheet*, porém considerando, além da vazão de HAc de entrada no equipamento (F_{HAC}) e a vazão desejada para a entrada no reator (E_{HAC}), a contribuição da corrente gasosa para a alimentação de ácido acético para o reator (G_{HAC}):

$$rp_{HAC} = \frac{F_{HAC} - (E_{HAC} - G_{HAC})}{F_{HAC}}$$

A operação da coluna absorvedora CAB100 fornece todo o suprimento de ácido acético necessário ao processo com um ligeiro excesso. A função do divisor de correntes SPLIT101 foi retirar este excesso, e o cálculo para o equipamento levou a uma razão de purga de 0,17%. Considera-se importante o posicionamento desta purga por questões de controle do processo. Se for necessário o aumento de alimentação de ácido acético em CAB100, é desejável que possa-se regular o reciclo de ácido ao reator, para que o reator não seja inundado de forma desnecessária com reagente. Além disso, o teor do ácido acético destilado por T100 é de 99,86% em massa, podendo ser usado inclusive como alimentação de volta à absorvedora CAB100.

V.1.g. Outros equipamentos

Para que o processo possa funcionar adequadamente, é necessária a especificação de equipamentos periféricos, basicamente para regular as correntes para a temperatura e pressão ideais de funcionamento.

- TC100 (aquecedor da entrada do reator): temperatura de saída de 150 °C, sem perda de pressão
- TC101 (resfriador da saída do reator): temperatura de saída de 33 °C, sem perda de pressão
- TC102 (resfriador dos gases pressurizados das colunas): temperatura de saída de 50 °C, sem perda de pressão
- K100 (compressor dos gases das colunas): pressão de saída de 9,6 bar, eficiência adiabática de 75%
- K101 (compressor dos gases de reciclo): pressão de saída de 10 bar, eficiência adiabática de 75%

- B100 (bomba de ácido acético de reciclo): pressão de saída de 10 bar, eficiência adiabática de 75%

A energia necessária para o funcionamento de cada equipamento é dada pela Tabela 17, em que os valores negativos referem-se ao resfriamento. Os valores calculados por K100 e TC102 fornecem estimativas para a energia gasta com a operação, porém não são totalmente realistas. Para a compressão de 1,2 bar a 9,6 bar, faz-se necessário um trem de compressão, com trocas térmicas intermediárias, para a otimização do processo e redução de perdas energéticas. Entretanto, este nível de detalhamento foge ao escopo do presente trabalho.

Tabela 17 - Energia requerida para os equipamentos periféricos

	TC100	TC101	TC102	K100	K101	B100
Energia (kW)	6852	-11555	-167,41	60,74	445,29	12,14

Também foram definidas as correntes de entrada do processo em função do requerimento do processo. As correntes de etileno fresco e oxigênio foram definidas, usando uma *spreadsheet*, pela diferença entre a entrada desejada no reator e o reciclo do processo. Assim, foram calculadas entradas de 177,88 kmol/h de etileno fresco e 103,24 kmol/h de oxigênio puro.

V.1.h. Integração do reciclo

A configuração do processo prevê dois laços de reciclo, como já discutido nas seções V.1.d e V.1.f. As correntes de abertura definidas para a resolução destes laços foram a corrente secundária de alimentação à absorvedora CAB100, para o primeiro laço, e a corrente de alimentação ao reator, para o segundo laço.

O problema de reciclo foi resolvido por meio do bloco “Recycle”, no qual as sensibilidades de todas as variáveis globais das correntes foram definidas para 1%. As configurações padrão de convergência e aceleração foram utilizadas (método de Wegstein).

Os resultados da última iteração do reciclo, para as correntes de abertura, são apresentados na Tabela 18. Apresenta-se a diferença entre as duas últimas iterações, confirmando assim a convergência.

Tabela 18 - Resultados da convergência do reciclo

Corrente	Vazões por componente (kmol/h)			
	Primeiro laço		Segundo laço	
	Anterior	Calculado	Anterior	Calculado
<i>HAc</i>	0,0000	0,0000	600,0000	600,0000
<i>C₂H₄</i>	5,5919	5,5903	1450,0000	1450,0000
<i>CO₂</i>	10,5622	10,5600	750,0000	750,0000
<i>H₂O</i>	2,5133	2,5127	0,3976	0,3852
<i>VAM</i>	8,8486	8,8463	2,9235	2,9369
<i>O₂</i>	0,0313	0,0313	180,0000	180,0000

Assim, a visão geral do processo pode ser retratada na Tabela 19. As perdas de produto nas correntes aquosas não justificam a adição de outra operação de separação, sendo consideradas aceitáveis para o processo. O resíduo do fechamento do balanço de massa global foi de 0,003% da vazão de entrada, e este valor foi considerado aceitável.

Tabela 19 - Entradas e saídas do processo em base mássica

Corrente	Entradas (kg/h)			Saídas (kg/h)				
	1	2	10	18	14	17	22	25
<i>HAc</i>	0,0000	0,0000	9042,9000	0,1520	0,1339	0,0000	22,8497	51,4227
<i>C₂H₄</i>	5315,2658	0,0000	0,0000	0,0000	0,0077	0,0003	867,2424	0,0000
<i>CO₂</i>	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,2992	0,0619	809,4764	0,0000
<i>H₂O</i>	0,0000	0,0000	0,0000	0,7967	2869,1602	152,5804	0,0000	0,0102
<i>VAM</i>	0,0000	0,0000	0,0000	12778,7578	69,1161	3,6836	4,5357	0,0995
<i>O₂</i>	0,0000	3333,2608	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	59,5138	0,0000
Total	5315,2658	3333,2608	9042,9000	12779,7065	2939,7173	156,3262	1763,6180	51,5324
	17691,4266			17690,9004				

V.2. Integração energética

A análise de integração energética foi feita considerando as correntes ligadas aos trocadores de calor TC100, TC101 e TC102. O resumo das características dos trocadores de calor é apresentado na Tabela 20.

Tabela 20 - Trocadores de calor da planta original

Trocador de calor	TC100	TC101	TC102
T_{in} (°C)	74,5	154,2	175,7
T_{out} (°C)	150	33	50
Carga térmica (kW)	6837,7	-11596,4	-174,6

Na análise pinch, a expressão usada para relacionar o calor à temperatura é uma relação linear (Equação 20), em que considera-se c_p (capacidade calorífica da corrente) constante. Contudo, sabe-se que o comportamento desta propriedade é dependente da temperatura e da composição das fases envolvidas, o que traz não-linearidades ao problema. Além disso, a mudança de fase é uma exceção importante a essa equação, pois a temperatura passa a ser regida pelo equilíbrio de fases.

$$\dot{Q} = \dot{m} c_p \Delta T = C \Delta T \quad (20)$$

A construção dos perfis de calor fornecido às correntes em função da respectiva temperatura de saída dos trocadores TC100, TC101 e TC102 é apresentada pela Figura 18, pela Figura 19 e pela Figura 20, respectivamente. Pode-se observar, para os casos estudados, uma região razoavelmente linear quando a corrente está totalmente em estado vapor. Isso sugere que as não-linearidades do problema estudado advém da mudança de fase.

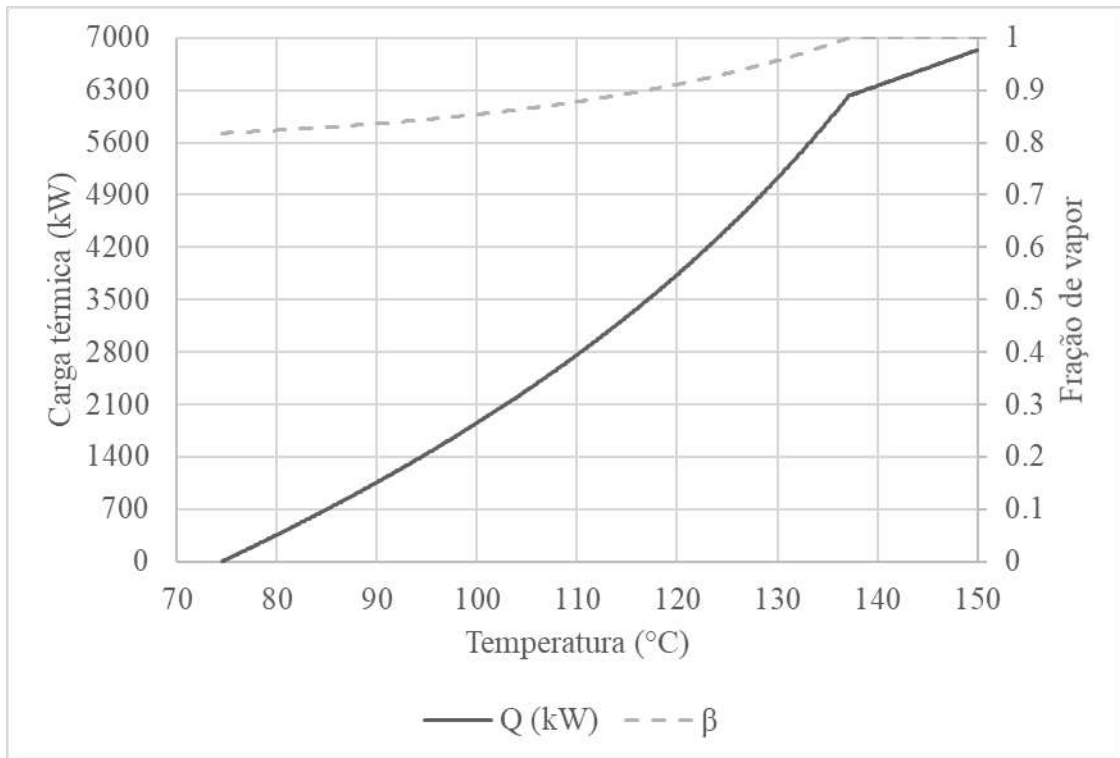


Figura 18 - Trocador TC100: perfil de calor fornecido pelo trocador e fração de vapor da saída pela temperatura de saída

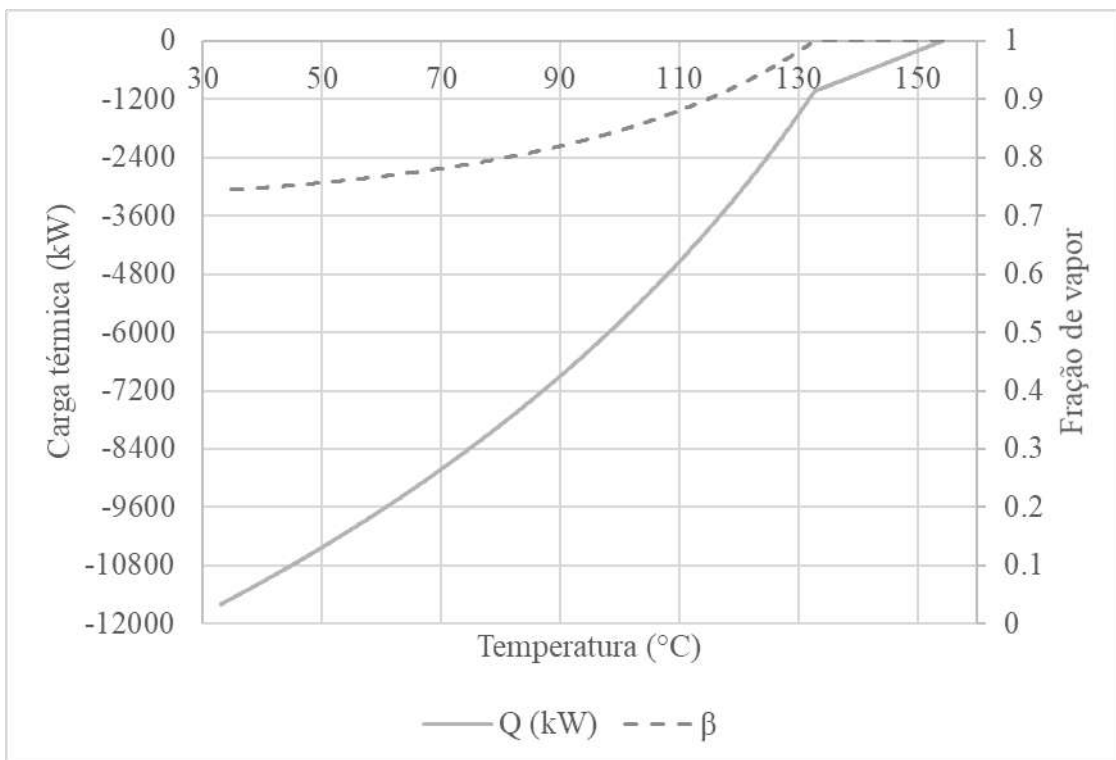


Figura 19 - Trocador TC101: perfil de calor fornecido pelo trocador e fração de vapor da saída pela temperatura de saída

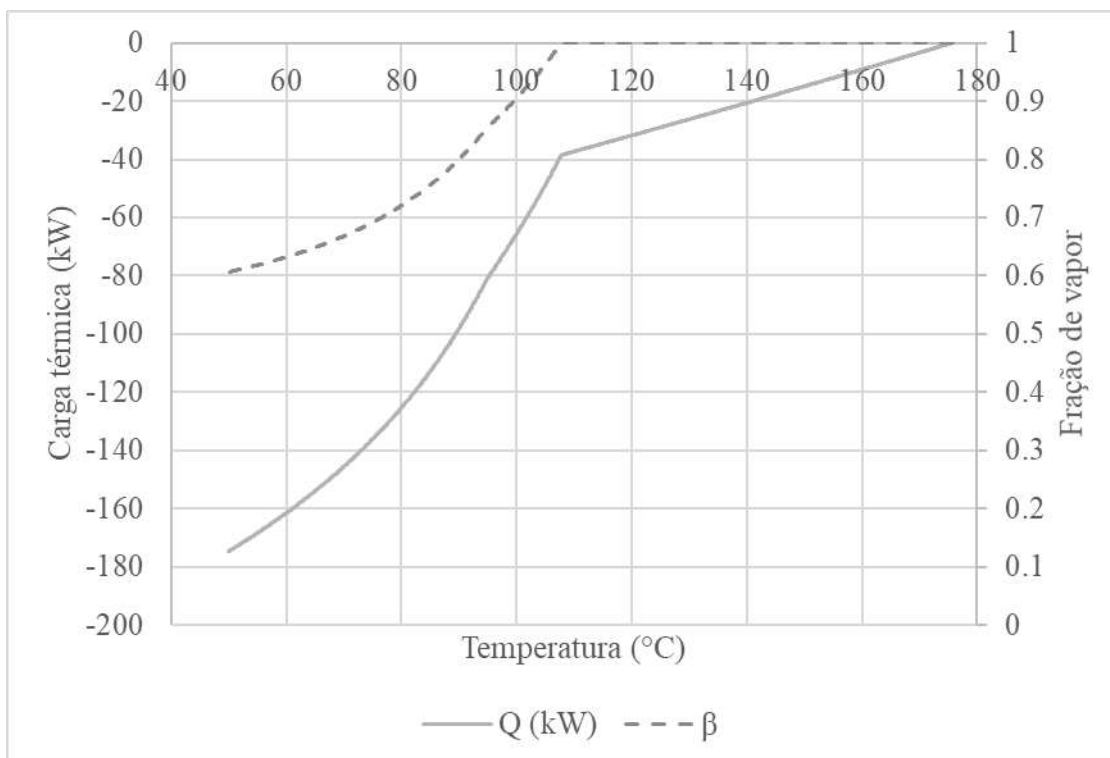


Figura 20 - Trocador TC102: perfil de calor fornecido pelo trocador e fração de vapor da saída pela temperatura de saída

A solução adotada para este problema foi a linearização da relação entre o calor e a temperatura. A primeira abordagem foi a consideração de c_p constante ao longo de todo o processo. Esta aproximação teve por objetivo a avaliação simplificada do problema.

O cálculo das taxas de capacidade térmica, a partir dos dados da Tabela 20, resultou nos valores dados pela Tabela 21. Estes, por sua vez, foram usados no cálculo da curva composta e da grande curva composta do sistema, descritas pela Figura 21 e Figura 22, respectivamente. Nota-se a baixa influência do trocador TC102 na curva, o que se atribuiu à baixa vazão da corrente comparada às demais.

Tabela 21 - Taxas de capacidade térmica globais

Trocador de calor	TC100	TC101	TC102
C (kW/°C)	90,56	95,64	1,39

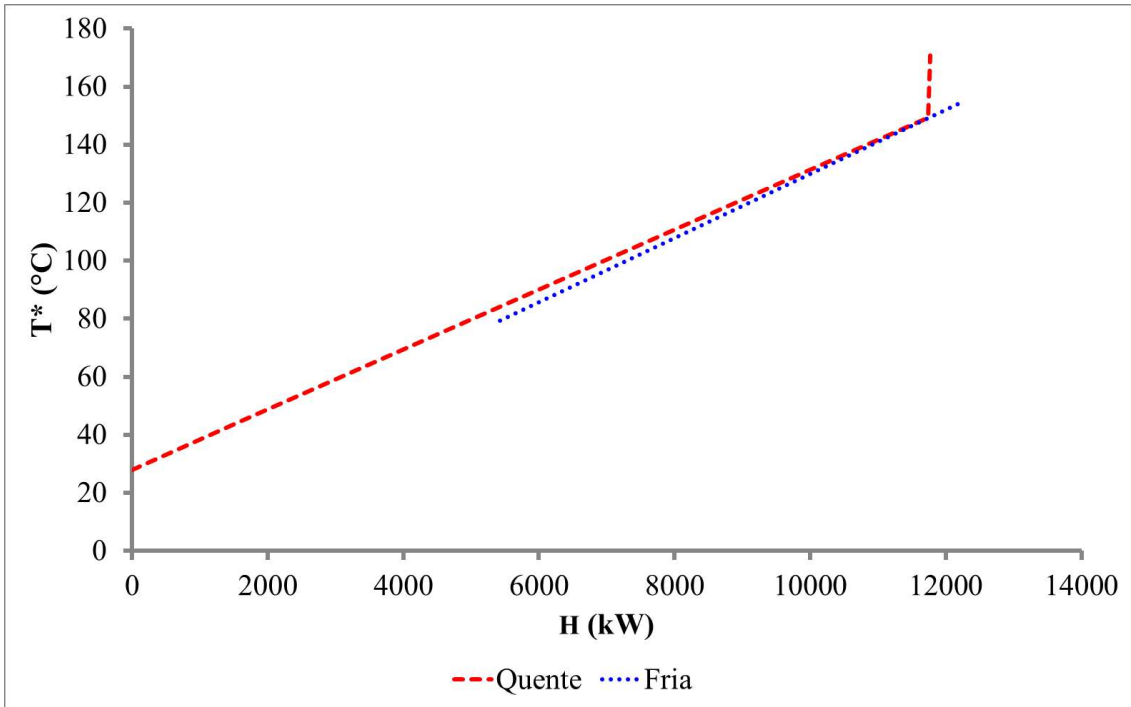


Figura 21 - Curva composta do sistema simplificado

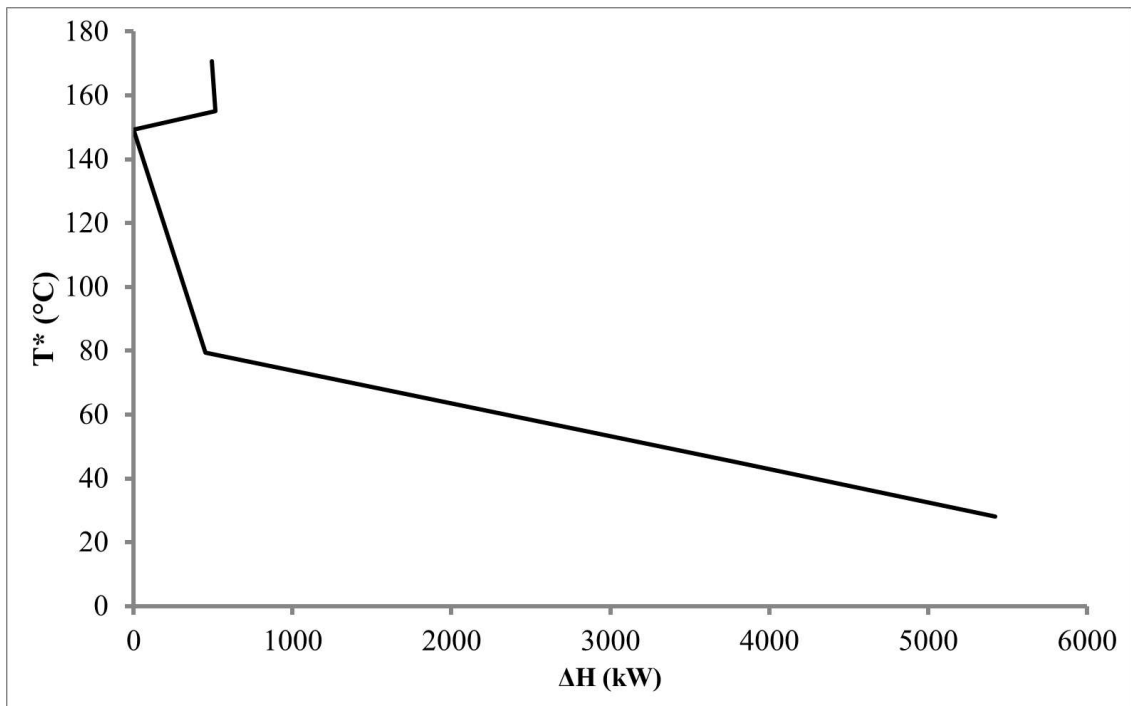


Figura 22 - Grande curva composta do sistema simplificado

A temperatura deslocada de pinch calculada para este caso foi de 149,25 °C. Calculou-se o emprego de 5424,27 kW de utilidades frias e 490,90 kW de utilidades quentes. Apesar de estes valores não serem acurados, evidencia-se que a inclusão do trocador TC102 na análise complicaria a rede de trocadores resultante, apesar de representar uma economia de energia de apenas 2,75% do calor total integrado. Portanto, a análise foi aprofundada excluindo esse trocador, devido a sua baixa carga térmica.

Para a aplicação do método pinch levando em conta as não-linearidades da troca térmica, optou-se pela divisão das curvas dos trocadores TC100 (Figura 18) e TC101 (Figura 19) em subintervalos aproximadamente lineares. Os intervalos e as respectivas cargas térmicas e taxas de capacidade térmica aproximadas para os trocadores TC100 e TC101 são dados, respectivamente, pela Tabela 22 e pela Tabela 23.

Tabela 22 - TC100: Intervalos usados na descrição do perfil Q x T

Intervalo	T _i (°C)	T _{i+1} (°C)	Q _i (kW)	C _i (kW/°C)
1	74,49	80,00	356,50	64,73
2	80,00	90,00	702,75	70,27
3	90,00	100,00	792,83	79,28
4	100,00	110,00	911,56	91,16
5	110,00	120,00	1070,41	107,04
6	120,00	129,00	1147,09	127,45
7	129,00	137,20	1246,01	151,95
8	137,20	150,00	610,54	47,70

Tabela 23 - TC101: Intervalos usados na descrição do perfil Q x T

Intervalo	T _i (°C)	T _{i+1} (°C)	Q _i (kW)	C _i (kW/°C)
1	154,25	132,70	-1042,71	48,39
2	132,70	125,00	-1321,79	171,66
3	125,00	115,00	-1503,45	150,34
4	115,00	105,00	-1319,83	131,98
5	105,00	95,00	-1174,10	117,41
6	95,00	85,00	-1054,97	105,50
7	85,00	75,00	-956,92	95,69
8	75,00	63,00	-1040,72	86,73
9	63,00	53,00	-789,18	78,92
10	53,00	43,00	-725,19	72,52
11	43,00	33,00	-667,56	66,76

O ajuste do perfil do trocador TC100, dado pela Figura 23 e do trocador TC101, dado pela Figura 24, se mostrou satisfatório.

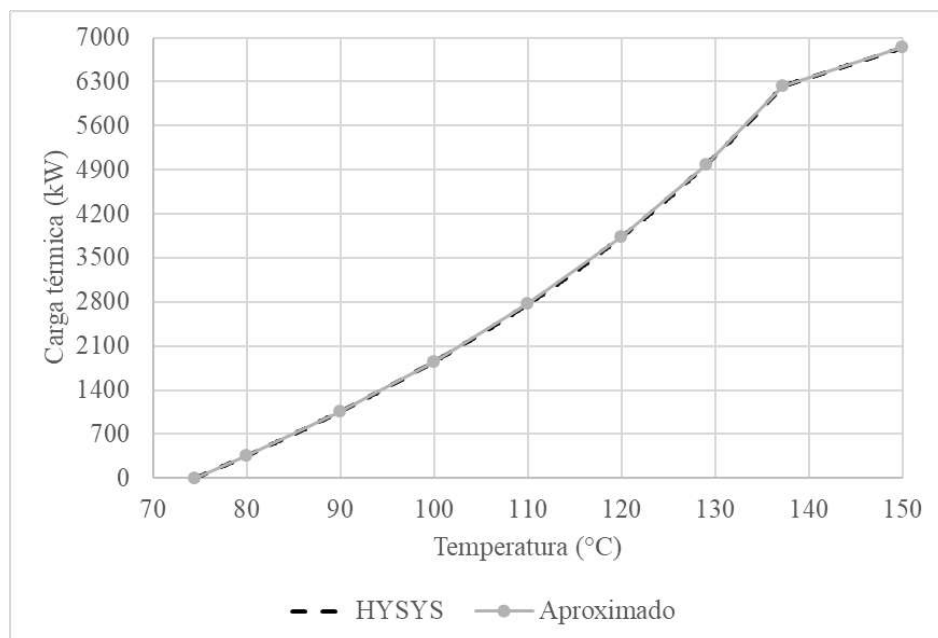


Figura 23 - TC100: Comparação entre a simulação do HYSYS e a aproximação em subintervalos

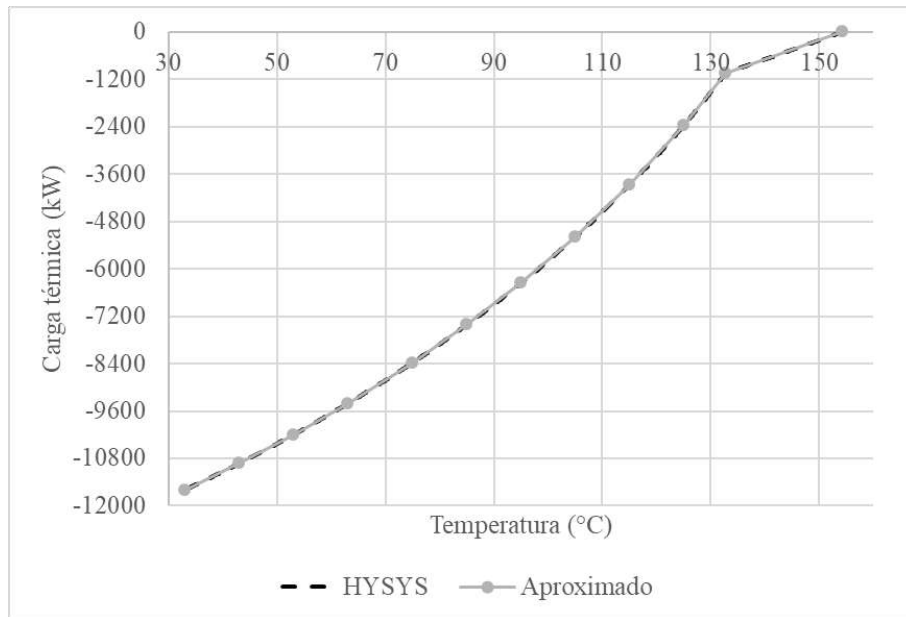


Figura 24 - TC101: Comparação entre a simulação do HYSYS e a aproximação em subintervalos

Procedeu-se então à construção da curva composta, apresentada pela Figura 25, e da grande curva composta, dada pela Figura 26. A temperatura deslocada de pinch calculada para este caso foi de 127,70 °C, coincidente com a temperatura de orvalho da corrente quente. Usou-se 6375,53 kW de utilidades frias e 1616,80 kW de utilidades quentes, excluindo-se a carga do trocador TC102.

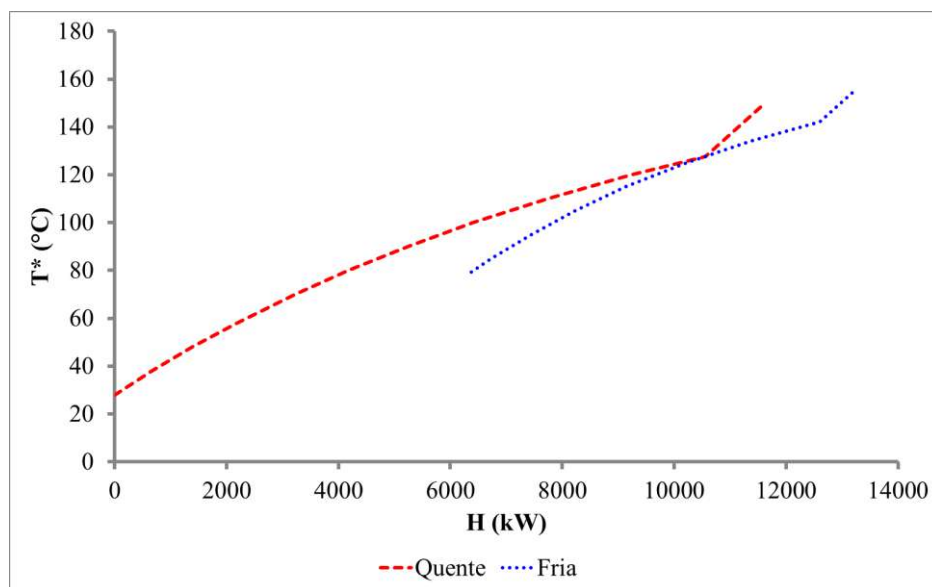


Figura 25 - Curva composta do sistema

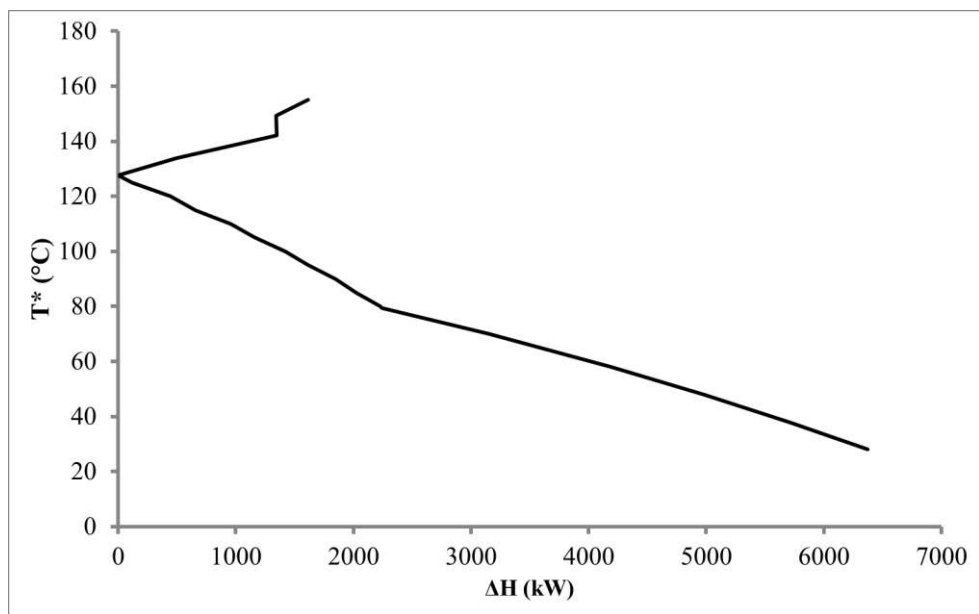


Figura 26 - Grande curva composta do sistema

A partir da grande curva composta, foi avaliada a possibilidade de integração energética das colunas de destilação (SMITH, 2005). A representação de uma coluna na grande curva composta é um trapézio, cujas bases superior e inferior correspondem às cargas térmicas do refeedor e do condensador, respectivamente. Essas cargas constam na Tabela 24. A integração da coluna é viável quando o trapézio está contido na curva composta e não atravessando o(s) ponto(s) de pinch.

Tabela 24 - Cargas térmicas correspondentes às colunas de destilação

	T100		T101	
	Refeedor	Condensador	Refeedor	Condensador
Carga térmica (kW)	11449,73	9643,18	706,82	458,38

A Figura 27 ilustra a disposição da carga térmica da coluna T100 na GCC rigorosa do processo. Nota-se que não foi possível a integração energética. Além de as temperaturas serem incompatíveis por cruzarem o pinch, as cargas térmicas são muito altas. Esse comportamento é justificado pela alta vazão de operação da coluna, uma vez que esta é a coluna para separação do efluente do reator que opera em baixa conversão.

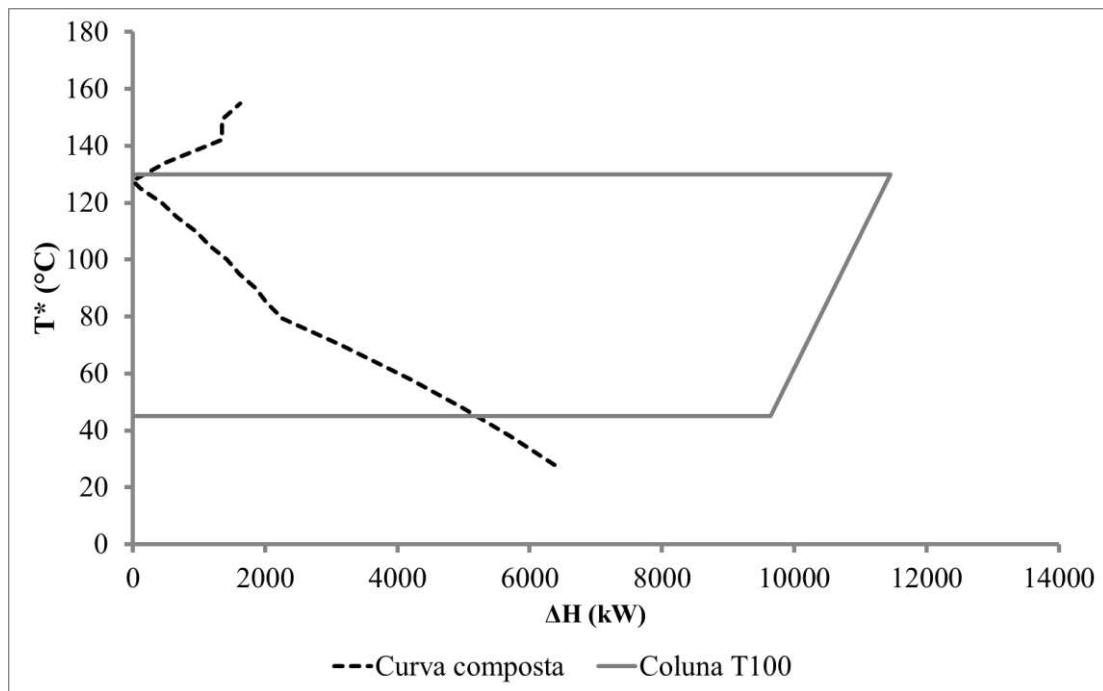


Figura 27 - Avaliação da integração energética da coluna T100

Já para a coluna T101, foi possível a integração energética, visto que a “caixa” está contida na curva composta rigorosa, como apresenta a Figura 28. O posicionamento das cargas térmicas desta coluna na curva composta (abaixo do pinch) indica que o refeedor deve ser integrado com correntes do processo, e o condensador deve receber utilidade fria. Isto quer dizer que, como as cargas térmicas do condensador e do refeedor são parecidas, quase não será alterada a quantidade de utilidade fria usada no processo, entretanto haverá economia no uso de utilidades quentes.

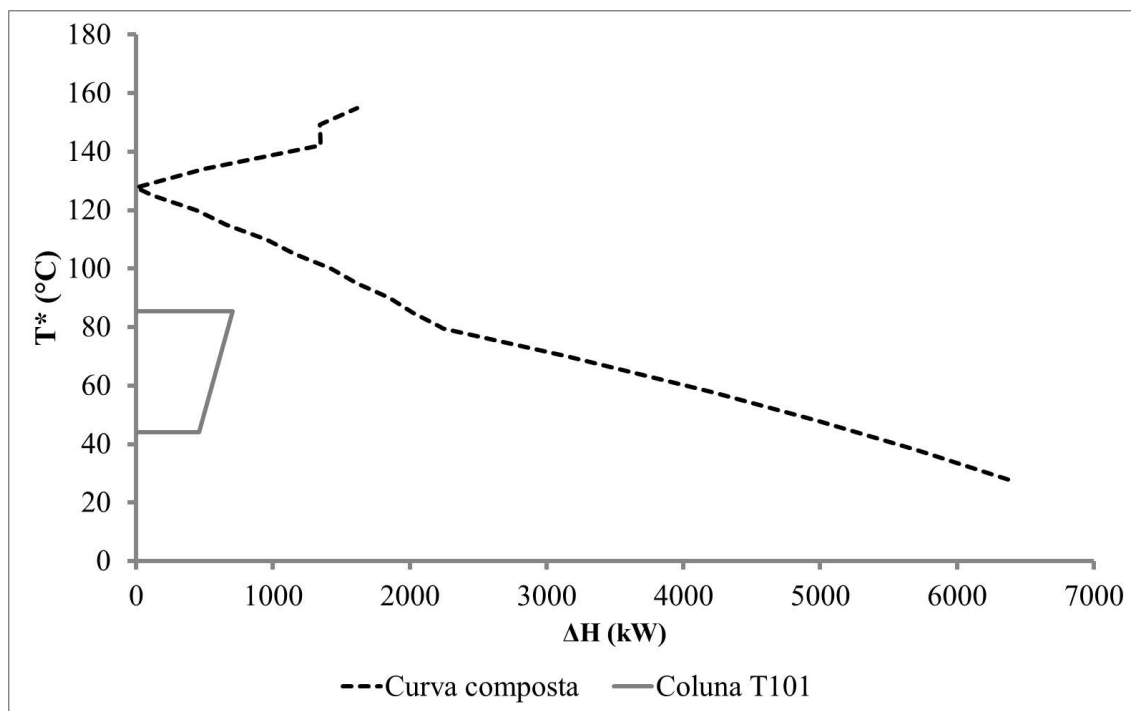


Figura 28 - Avaliação da integração energética da coluna T101

Como mostrou-se possível a integração da coluna T101, a rede de trocadores de calor foi sintetizada considerando o condensador e o refeedor da mesma. É importante ressaltar que, apesar da inclusão da coluna sobre a curva composta, não há alteração na posição do pinch, pois o calor residual não zera. Neste sentido, ocorre apenas a redistribuição do calor ao longo da rede.

A Figura 29 representa esquematicamente a rede de trocadores, na qual cada fluxo de massa representa uma operação da planta original. Respeitando-se a regra de não violar o pinch, seriam sintetizados dois trocadores (TC1-1 e TC1-2), que, para efeitos práticos, são um único trocador de calor, o TC1. Como previsto, a corrente de TC100 (fria) necessita de utilidade quente, fornecida pelo trocador H1, para que possa atingir a temperatura de operação. A corrente de TC101 (quente), após a passagem por TC1, realiza a integração do refeedor da coluna T101, extinguindo-se assim as possibilidades de recuperar o calor desta corrente. O calor restante deve ser removido empregando-se utilidades frias, por meio do trocador C1, bem como a condensação do destilado de T101. O resfriamento de TC102, excluído da integração por sua baixa vazão, também ocorre por utilidade, correspondente ao trocador C2.

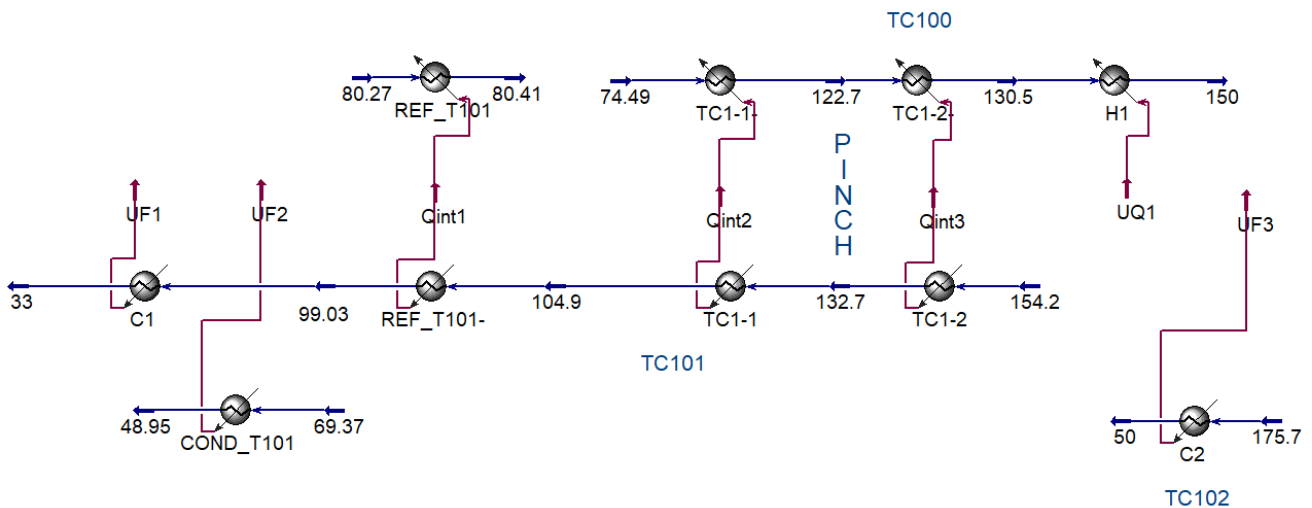


Figura 29 - Rede de trocadores de calor após integração energética

Com estes cálculos, determinou-se com maior precisão as cargas de utilidades e integradas (Tabela 25). Deve-se ressaltar que a geração da curva composta possui erros associados à linearização do perfil, portanto os valores de utilidades obtidos por este método são levemente discrepantes. Mesmo assim, pode-se observar que a integração da coluna T101 resultou em praticamente os mesmos valores de utilidades dadas pela grande curva composta original (Figura 26). O calor integrado, por sua vez, aumentou, comparado aos 5220,90 kW integrados correspondente ao sistema TC100 - TC101 da curva composta original (Figura 25). Estes resultados implicam em maior eficiência energética do processo, visto que não há produção de utilidade associada à coluna T101.

Tabela 25 - Cargas térmicas após integração energética

	Util. Quente	Util. Fria	Integrada
Carga térmica (kW)	1639,79	6324,72	5904,73

Percebe-se assim que desconsiderar as não-linearidades do problema leva a uma capacidade de integração do processo errônea. Destaca-se a diferença entre o comportamento das grandes curvas compostas, o que influencia na viabilização da integração de colunas de destilação.

V.3. Dimensionamento de equipamentos

Foram dimensionados o vaso de flash V100, as colunas de destilação T100 e T101, a absorvedora CAB100 e os trocadores de calor, tanto da planta original como da planta integrada.

O vaso de flash V100 foi dimensionado segundo a metodologia de TOWLER e SINNOTT (2013), seção 16.3. A Tabela 26 apresenta os resultados da velocidade terminal (u_t) e dos diâmetros (d) e alturas (h) com e sem eliminadores de névoa, considerando um tempo de residência do líquido de 10 minutos.

Tabela 26 - Resultados do dimensionamento hidráulico do vaso V100

Eliminador de névoa	u_t (m/s)	d (m)	h (m)
Presente	0,466	2,01	6,86
Ausente	0,0699	5,20	8,51

A partir destes resultados, como a altura foi pouco alterada pela consideração do eliminador de névoa, foi considerado para o projeto um vaso sem o eliminador, com 5,2 m de diâmetro e 8,5 m de altura.

As colunas foram dimensionadas segundo a metodologia de TOWLER e SINNOTT (2013), seção 17.13.3. Considerou-se um espaçamento entre pratos de 0,45 m. O cálculo dos parâmetros de projeto (o fator de vazão líquido-vapor F_{LV} , a constante K_1 , a velocidade de inundação, u_f , e o diâmetro, d) foi feito para todos os estágios da simulação, e foi escolhido o maior diâmetro resultante, por segurança.

A Tabela 27 resume os cálculos realizados. Para as colunas de destilação, os estágios do fundo apresentam maior vazão de vapor (visto que a alimentação das mesmas está na forma de líquido saturado, as variações na vazão de vapor são devidas ao desvio da aproximação McCabe-Thiele). Assim, os maiores diâmetros foram calculados a partir dos últimos estágios do fundo. Para a coluna de absorção, o aumento da vazão volumétrica devido à expansão do gás foi preponderante, e, portanto, o maior diâmetro foi encontrado a partir do estágio de topo.

Tabela 27 - Dimensionamento hidráulico das colunas do processo

Equipamento	T100	T101	CAB100
Estágio considerado	30	30	2
F_{LV}	0,06927	0,2079	0,01319
K_1 (m/s)	0,079	0,065	0,08
u_f (m/s)	1,545	0,953	0,575
d (m)	3,138	0,766	2,018

Os trocadores foram dimensionados de acordo com a ferramenta Exchanger Design do Aspen HYSYS, que fornece as estimativas do coeficiente global de transferência de calor. Preferiu-se esta abordagem à estimativa de coeficiente de transferência de calor da literatura, pois o uso da ferramenta leva em conta as propriedades dos fluidos, bem como a geometria do problema.

A Tabela 28 apresenta os resultados de coeficiente global de transferência de calor (U) e de área de troca térmica (A) para os trocadores da planta preliminar. Foram considerados dois trocadores de calor para o serviço de TC101: um trocador operado com água de resfriamento, e um trocador operado com fluido refrigerante R134a (líquido saturado a 4 bar), para a região de mais baixas temperaturas (TC101*).

Tabela 28 - Dimensionamento dos trocadores de calor da planta preliminar

	TC100	TC101	TC101*	TC102
U (W/m ² °C)	729,3	915,6	919,0	1108,4
A (m ²)	258,6	233,7	38,7	4,12

Faz-se também necessário o dimensionamento da rede de trocadores de calor após a integração energética, considerando novamente as duas utilidades frias (ou seja, dividindo C1 em C1 e C1*). Os condensadores e refeedores das colunas não foram dimensionados, por estarem embutidos no preço das mesmas. A Tabela 29 apresenta os resultados deste dimensionamento. Os trocadores C1* e C2 são idênticos aos trocadores TC101* e TC102, respectivamente, da planta preliminar.

Tabela 29 - Dimensionamento dos trocadores de calor da planta integrada

	TC1	C1	C1*	C2	H1
U (W/m ² °C)	471,7	869,6	919,0	1108,4	759,5
A (m ²)	703,79	176,44	38,7	4,12	107,49

V.4. Avaliação econômica

Nesta etapa, avaliou-se o efeito da integração energética sobre a rentabilidade do projeto. Para isso, foi necessário levar em consideração as mudanças no fluxograma e do uso de utilidades pelo processo.

O custo variável do processo apresenta parcelas correspondentes aos insumos e às utilidades. Com a integração energética, não houve alteração no uso dos insumos, portanto para ambas as configurações foram considerados os coeficientes técnicos, baseados na Tabela 19, e preços conforme apresentados na Tabela 30.

Tabela 30 - Custo dos insumos principais do processo

	Coef. Técnico (t/t VAM)	Preço (\$/t)	Custo (\$/t VAM)
Ácido acético	0,7076	384,91	272,36
Etileno	0,4159	493,97	205,45
Oxigênio	0,2608	305,82	79,77

Os coeficientes técnicos de utilidades para ambas as configurações são apresentados na Tabela 31, em que os custos unitários foram descritos na Tabela 9.

Tabela 31 - Custo das utilidades para o processo

	Planta original		Planta integrada	
	Coef. téc. (t/t VAM)	Custo (\$/t VAM)	Coef. téc. (t/t VAM).	Custo (\$/t VAM)
Vapor	1,16	1,27	0,36	0,40
Água de resfriamento	92,16	4,61	65,92	3,30

Foram feitas duas estimativas de custo de investimento do processo. A primeira, em que considera-se a tecnologia patenteada pela Celanese® (TOWLER; SINNOTT, 2013), é uma estimativa com baixo grau de conhecimento e detalhamento acerca do processo, e seria indicado para análises breves de viabilidade. A outra estimativa consistiu no detalhamento da estrutura de custos até os equipamentos individualmente. Devido a este fato, espera-se que esta última estimativa seja mais acurada.

O detalhamento dos custos dos equipamentos em comum entre os fluxogramas original e após integração é apresentado pela Tabela 32.

Tabela 32 - Custo dos equipamentos em comum entre as configurações

	S	C _e (\$)	C _e corrigido (\$)
Vertical	Massa do casco (kg)		
V-100	40908,66	674.558,36	792.066,42
CAB-100	2958,57	87.876,85	103.184,99
T100	21074,75	391.360,03	505.488,44
T101	1212,50	50.418,35	57.476,92
Pratos	Diâmetro (m)		
T100	3,2	111.013,42	130.351,96
T101	0,8	12.733,56	14.516,26
Horizontal	Massa do casco (kg)		
PFR100	6457,70	139241,25	196.196,48
Static mixer	Capacidade (L/s)		
MIX-100	51,53	6232,42	8.049,92
MIX-101	3,86	2579,07	2.940,14
SPLIT100	38,5	5609,30	6.522,49
SPLIT101	10,51	3568,41	4.881,59
Compressores	Potência (kW)		
K100	63,22	820.736,91	1.252.822,07
K101	443,8	1.355.072,58	1.591.126,23
Bomba	Capacidade (L/s)		
B100	135,6809717	27928,66893	39352,61167

A tabela de parâmetros calculados para a estimativa de custos dos vasos de pressão (T100,T101,CAB100,V100 e PFR100) encontra-se na Tabela 33 abaixo:

Tabela 33 - Detalhamento de estimativa de custos de vasos de pressão

Vaso	H(m)	Área do vaso(m ²)	T(°F)	P _{operação} (bar)	t (m)
V100	8,500	181,333	91,400	9,587	0,028
T100	13,500	151,802	258,419	9,587	0,017
T101	13,500	34,935	176,738	9,587	0,004
PFR100	4,000	43,084	309,649	9,900	0,015
CAB100	4,500	34,558	122,000	9,460	0,011

Para as diferentes configurações, as alterações da planta se resumem ao conjunto de trocadores de calor. A Tabela 34 apresenta o custo dos trocadores de calor para as duas configurações.

Tabela 34 - Custo dos trocadores de calor para ambas as redes

Planta original			
Trocador	Área (m ²)	C _e (\$)	C _e corrigido (\$)
TC-100	258,60	70.417,33	107.489,24
TC-101	233,71	65.567,94	100.086,83
TC-101*	38,70	32.342,04	49.368,83
TC-102	4,12	28.294,99	43.191,17
Planta integrada			
Trocador	Área (m ²)	C _e (\$)	C _e corrigido (\$)
TC1	828,57	199.548,67	304.603,06
C1	176,44	54.810,81	83.666,51
C1*	38,70	32.342,04	49.368,83
C2	4,12	28.294,99	43.191,17
H1	107,49	42.792,97	65.321,75

Ao combinar os custos corrigidos correspondentes a cada configuração, foi obtido o resultado das estimativas de custos, apresentado pela Tabela 35.

Tabela 35 - Estimativa dos custos de investimento do projeto

Capacidade (MMlb/ano)	Custo de investimento total (MM\$)		
	Celanese	Planta original	Planta integrada
239,48	177,91	30,03	31,51

Observa-se que, apesar de o custo de utilidades ter sido reduzido com a integração, houve um aumento expressivo no investimento do projeto, devido à inclusão de um trocador de calor grande.

Os investimentos foram, então, atualizados para valor presente e localização no Brasil. Assim, os valores obtidos foram utilizados na simulação do DRE e do FC do projeto, em que foram obtidos os resultados de VPL, TIR e *payback* do empreendimento, detalhados na Tabela 36.

Tabela 36 - Resultados da análise econômica do projeto

	VPL (MM\$)	TIR (%)	Payback (anos)
Celanese	-120,143	4	---
Planta original	34,560	28	6-7
Planta integrada	32,290	27	7-8

Evidencia-se a importância de uma boa estimativa do custo do investimento do projeto para a decisão de viabilidade. A análise, quando partida do custo de investimento segundo a correlação para a planta da Celanese, levou à inviabilidade do projeto. Para que a planta fosse viável nas condições de projeto, o produto VAM deveria ser vendido, no mínimo, a \$1 272,85, preço dentro da faixa de oscilação histórica, porém distante do preço médio praticado.

Por sua vez, o uso das estimativas de custo por equipamento levou ao resultado de viabilidade econômica do projeto. Entretanto, imagina-se que os custos de investimento do projeto estejam subestimados, em vista do valor projetado para a tecnologia já consolidada da Celanese. Desta forma, a análise econômica precisa ser

melhor detalhada com custos realistas de investimento e manutenção (por exemplo, não foram considerados custos fixos anuais).

A integração energética, neste caso, não favoreceu o projeto do ponto de vista econômico, ou seja, a economia no custo variável não compensou o investimento maior. Isto porque o processo não é intensivo em energia, fato sugerido pelo baixo custo de utilidades por massa de produto quando comparado aos insumos principais do processo.

Capítulo VI – Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

De modo geral, a proposta do projeto conceitual do processo de produção de VAM a partir da acetoxilação do etileno foi concluída com sucesso.

Em relação à simulação da planta, foi possível gerar um fluxograma do processo com fluxograma diferente do obtido por DIMIAN e BILDEA (2008). Apesar das mudanças realizadas, principalmente no que tange ao tratamento químico dos gases de exaustão, os parâmetros operacionais dos equipamentos da planta são compatíveis com o processo original e o produto final apresentou alta pureza, indicando que a tecnologia sugerida é promissora para a produção de VAM.

No dimensionamento dos principais equipamentos obteve-se valores tipicamente praticados pela indústria.

A partir da integração energética elaborou-se uma rede de trocadores de calor da planta, integrando, além das correntes de processo, o refeedor da coluna T101, que realiza o corte água/VAM, com a RTC sintetizada e o refeedor de T100, que realiza o corte ácido acético/água e VAM, com o vapor proveniente do resfriamento do reator de acetoxilação. Tal estratégia possibilitou a redução dos custos unitários e os gastos com utilidades quentes. Entretanto, devido ao alto custo de investimento da configuração gerada, não houve compensação do ponto de vista da viabilidade econômica do projeto. Apesar disso, os projetos com e sem esta integração energética apresentaram desempenhos econômicos próximos.

O uso de metodologias distintas para a estimativa do investimento levou a resultados opostos quanto à viabilidade do projeto. A confiabilidade para estes dados é limitada, pois existem muitos fatores não contemplados pelas correlações. Apesar disto, como espera-se que nenhuma das metodologias seja muito discrepante, o projeto deve estar no limiar da viabilidade, e, portanto, muito suscetível a oscilações de mercado.

No âmbito do projeto conceitual, geralmente realizado por uma equipe holística para trabalhos futuros sugere-se contemplar em trabalhos futuros:

- Definições das malhas básicas de controle e de instrumentação;
- Elaboração do fluxograma de processo em software especializado (e.g., Visio, Autocad) com representação típica de equipamentos e correntes, contendo a tabela descritiva das principais variáveis associadas a estes elementos;
- Otimização da planta visando maximização do lucro operacional;
- Simulação dinâmica da planta e elaboração de estratégias de controle.

Referências Bibliográficas

ALBERTON, A.L.; ALBERTON, K.P.F. **INTEGRAPINCH: Pacote computacional didático em VBA/Excel para integração energética de processos**. Software sem registro, PUC-Rio, 2011.

ALBERTON, A.L.; ALBERTON, K.P.F. **Apostila de engenharia de processos I e II**. Notas de Aula. Engenharia Química, PUC-RIO. 2014.

CLEMENTE, A. **Projetos empresariais e públicos**. São Paulo: Atlas, 2008.

DA SILVA, A. G. **Metodologia de Avaliação do Potencial Exportador Brasileiro de Produtos Químicos Importados**. 2010. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

DEQUI/UFRGS. **O que é engenharia química?** Disponível em: <<http://www.enq.ufrgs.br/graduacao/o-que-e-engenharia-quimica>>. Acesso em: 26 jan. 2018.

DIMIAN, Alexandre C. e BILDEA, Costin Sorin. **Chemical process design: computer-aided case studies**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

EL-HALWAGI, M. M. **Process integration**. 1st ed ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier Academic Press, 2006.

GRAND VIEW RESEARCH. **Vinyl Acetate Monomer (VAM) Market Analysis By Application (Polyvinyl Acetate, Polyvinyl Alcohol, Ethylene Vinyl Acetate, Ethylene Vinyl Alcohol) And Segment Forecasts To 2020**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/vinyl-acetate-monomer-vam-market>>. Acesso em: 18 jan. 2018.

HAN, Y.; WANG, J.; KUMAR, D.; YAN, Z.; GOODMAN, D. A Kinetic Study of Vinyl Acetate Synthesis over Pd-Based Catalysts: Kinetics of Vinyl Acetate Synthesis over Pd–Au/SiO and Pd/SiO Catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 232, n. 2, p. 467–475, 10 jun. 2005.

HAN, Y.-F.; KUMAR, D.; SIVADINARAYANA, C.; GOODMAN, D. W. Kinetics of Ethylene Combustion in the Synthesis of Vinyl Acetate over a Pd/SiO₂ Catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 224, n. 1, p. 60–68, 15 maio 2004.

HECK, L.; POTH, N.; SONI, V. Pinch Technology. In: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

ICIS. **Vinyl Acetate Monomer (VAM) Uses and Market Data**. Disponível em: <<https://www.icis.com/resources/news/2007/11/07/9076564/vinyl-acetate-monomer-vam-uses-and-market-data/>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

IHS. **Vinyl Acetate Monomer - Process Economics Program Report 15C**. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/chemical-technology-pep-vinyl-acetate-monomer-15c.html>>. Acesso em: 18 jan. 2018.

IVC. **Safety Data Sheet**. Disponível em: <http://www.sipchem.com/portals/0/ModuleContent/Brochure/Files/products/intermediates/vinyl_acetate_monomer_SDS.pdf>. Acesso em: 17 jan. 2018.

LINNHOFF MARCH. **Introduction to Pinch Technology**. Disponível em: <<https://www.ou.edu/class/che-design/a-design/Introduction%20to%20Pinch%20Technology-LinhoffMarch.pdf>>. Acesso em: 27 jan. 2018.

MERCHANT RESEARCH & CONSULTING LTD. **Vinyl Acetate (VAM): 2018 World Market Outlook and Forecast up to 2027** Merchant Research & Consulting ltd, jan. 2018. . Disponível em: <<https://mcgroup.co.uk/researches/vinyl-acetate-vam>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. **AliceWeb**. Disponível em: <<http://aliceweb.mdic.gov.br/>>. Acesso em: 16 jan. 2018.

OROSKI, F.A. **Planejamento e Avaliação de Projetos Industriais**. Notas de aula. Escola de Química, UFRJ, 2016.

PERLINGEIRO, C. A. **Engenharia de processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

POZZI, S. **Bolha imobiliária: dez anos do gatilho da crise que parou o mundo.**

Disponível em:

<https://brasil.elpais.com/brasil/2017/08/05/economia/1501927439_342599.html>.

Acesso em: 18 jan. 2018.

PROCESS WORLDWIDE. **Boom in Vinyl Acetate Monomers: China and Shale Gas**

Fuel Demand. Disponível em: <[https://www.process-worldwide.com/boom-in-vinyl-](https://www.process-worldwide.com/boom-in-vinyl-acetate-monomers-china-and-shale-gas-fuel-demand-a-400178/)

[acetate-monomers-china-and-shale-gas-fuel-demand-a-400178/](https://www.process-worldwide.com/boom-in-vinyl-acetate-monomers-china-and-shale-gas-fuel-demand-a-400178/)>. Acesso em: 17 jan.

2018.

RENNEKE, R.; MCINTOSH, S.; ARUNAJATESAN, V.; CRUZ, M.; CHEN, B.;

TACKE, T.; LANSINK-ROTGERINK, H.; GEISSELMANN, A.; MAYER, R.;

HAUSMANN, R.; SCHINKE, P.; RODEMERCK, U.; STOYANOVA, M. Development

of High Performance Catalysts for the Production of Vinyl Acetate Monomer. **Topics in**

Catalysis, v. 38, n. 4, p. 279–287, ago. 2006.

ROSCHER, G. Vinyl Esters. In: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.).

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany: Wiley-VCH

Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

SMITH, R. **Chemical process design and integration.** Chichester, West Sussex,

England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2005.

TAMIETTI, R. P. **Engenharia de Projetos Industriais.** Minas Gerais: Engeweb, 2009.

TOWLER, G. P.; SINNOTT, R. K. **Chemical engineering design: principles, practice,**

and economics of plant and process design. 2nd ed ed. Boston, MA: Butterworth-

Heinemann, 2013.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H.-J. **Industrial organic chemistry.** 4th completely rev. ed

ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.