



Análise Técnico-Econômica de Aproveitamento de Corrente C6 para Produção de Precursor de Ácido Tereftálico

Ricardo Ramos Wanderley

Projeto de Final de Curso

Orientadores:

**José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
Rafael Di Falco Cossiello, D.Sc.**

Julho de 2013

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE APROVEITAMENTO DE CORRENTE C6 PARA PRODUÇÃO DE PRECURSOR DO ÁCIDO TEREFTÁLICO

Ricardo Ramos Wanderley

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

Aprovado por:

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Lorena Fernanda dos Santos de Souza, B.Sc.

Álvaro Luiz Ribeiro Sarmet Moreira Smiderle, B.Sc.

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rafael Di Falco Cossiello, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Julho de 2013

Wanderley, Ricardo Ramos

Análise técnico-econômica de aproveitamento de corrente C6 para produção de precursor de ácido tereftálico/ Ricardo Ramos Wanderley. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

vii, 66 p.; il.

(Monografia) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013.

Orientadores: José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e Rafael Di Falco Cossello.

1. Corrente C6. 2. Diels-Alder. 3. Ácido tereftálico. 4. Monografia. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros. 6. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo. 7. Rafael Di Falco Cossello. I. Análise técnico-econômica de aproveitamento de corrente C6 para produção de precursor de ácido tereftálico.

*"You who are descending
from the mountains of the past,
how can you climb them again,
and why?"*

*Time is a door
I cannot open.
My magic is worn,
my chants asleep.*

*I was born in a village,
small and secretive like a womb.
I never left it.
I love the ocean not the shores."*

Adonis

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

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DE APROVEITAMENTO DE CORRENTE C6 PARA PRODUÇÃO DE PRECURSOR DO ÁCIDO TEREFTÁLICO

Ricardo Ramos Wanderley

Julho, 2013

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.
Rafael Di Falco Cossiello, D.Sc.

Este trabalho trata da análise de viabilidade de uma planta para aproveitamento de uma corrente C6 que converta n-hexano a para-xileno, um precursor do ácido tereftálico. O n-hexano é extraído da corrente C6 e desidrogenado em duas etapas a 2,4-hexadieno, que então reage com etileno via reação de Diels-Alder e forma 3,6-dimetilciclohexeno, que é desidrogenado para formar para-xileno. As condições para que as reações possam ocorrer foram pesquisadas na literatura científica disponível, bem como suas respectivas conversões. Etilbenzeno é formado como subproduto. Um fluxograma para o processo proposto foi gerado seguindo-se algumas premissas de projeto. Simulações de processo foram realizadas no *software* HYSYS, permitindo que os equipamentos constituintes do fluxograma pudessem ser dimensionados e as utilidades necessárias fossem calculadas. De posse desses parâmetros, foi possível avaliar economicamente a planta. Esta análise econômica permitiu descobrir os pontos críticos do processo, que consistem basicamente nas dificuldades de separar os componentes da corrente C6 e na baixa velocidade da reação de Diels-Alder.

ÍNDICE

I. Introdução	1
II. Revisão bibliográfica	3
II.1. Corrente C6.....	3
II.2. Mercado de para-xileno	5
II.3. Processo de produção de para-xileno.....	8
II.3.1. Desidrogenação do n-hexano a 1-hexeno	9
II.3.2. Desidrogenação do 1-hexeno a (trans,trans)2,4-hexadieno	11
II.3.3. Reação de cicloadição do (trans,trans)2,4-hexadieno com etileno, gerando 3,6-dimetilciclohexeno	14
II.3.4. Desidrogenação do 3,6-dimetilciclohexeno a para-xileno.....	16
III. Metodologia.....	17
III.1. Síntese do processo	17
III.2. Fluxograma do processo.....	20
III.2.1. Separação S1	20
III.2.2. Reação R1	21
III.2.3. Separação S2	22
III.2.4. Reação R2.....	26
III.2.5. Reação R3.....	27
III.2.6. Separação S3	28
III.2.7. Reação R4.....	29
III.2.8. Separação S4	30
III.3. Dimensionamento de equipamentos.....	31
III.3.1. Bombas.....	31
III.3.2. Colunas de destilação.....	32
III.3.3. Compressores.....	34
III.3.4. Fornalhas	35
III.3.5. Reatores	35
III.3.6. Trocadores de calor	36
III.3.7. Vasos.....	37
III.4. Avaliação econômica	38
IV. Premissas de projeto	44
IV.1. Capacidade.....	44
IV.2. Modelagem termodinâmica	44
IV.3. Reatores	45
IV.4. Pureza do produto	45
IV.5. Purga e reciclo.....	46
V. Resultados da simulação	47
VI. Resultados da avaliação econômica.....	50
VII. Conclusões e recomendações.....	64
Referências bibliográficas	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Balança comercial para o para-xileno	6
Figura 2 – Balança comercial para o ácido tereftálico e seus ésteres.....	6
Figura 3 – Para-xileno produzido no Brasil ano a ano.....	7
Figura 4 – Isômeros do 2,4-hexadieno.....	12
Figura 5 – Diagrama de blocos resumindo a planta sintetizada.....	17
Figura 6 – Fluxograma da planta sintetizada.....	19
Figura 7 – Equipamentos que integram a separação S1 no HYSYS	20
Figura 8 – Equipamentos que integram a reação R1 no HYSYS.....	21
Figura 9 – Equipamentos que integram a separação S2 no HYSYS	22
Figura 10 – Efeito da purga de vapor sobre a "perda bruta" da planta.....	23
Figura 11 – Efeito da purga de vapor sobre a perda total de n-hexano	24
Figura 12 – Alternativa à separação S2 com coluna de destilação (Caso B)...	25
Figura 13 – Efeito da purga de vapor sobre a perda bruta da planta (Caso B).....	25
Figura 14 – Efeito da purga de vapor sobre a perda total de n-hexano (Caso B)	26
Figura 15 – Equipamentos que integram a reação R2 no HYSYS	26
Figura 16 – Equipamentos que integram a reação R3 no HYSYS.....	27
Figura 17 – Equipamentos que integram a separação S3 no HYSYS	28
Figura 18 – Equipamentos que integram a reação R4 no HYSYS.....	29
Figura 19 – Equipamentos que integram a separação S4 no HYSYS	30
Figura 20 – Pesos das etapas no total do ISBL	52
Figura 21 – Pesos dos equipamentos no total do ISBL.....	53
Figura 22 – Pesos das etapas no total dos custos operacionais.....	55
Figura 23 – Pesos dos tipos de utilidade nos custos operacionais	56
Figura 24 – Fluxo de caixa e fluxo de caixa acumulado do processo	58
Figura 25 – Variação do VPL com o custo da matéria-prima (Caso 1)	59
Figura 26 – Variação do VPL com o custo dos produtos (Caso 2).....	60
Figura 27 – Variação do VPL com o custo dos equipamentos (Caso 3)	61
Figura 28 – Variação do VPL com os custos em geral (Caso 4).....	62
Figura 29 – Variação do VPL conforme cada caso	63
Figura 30 – Variação do VPL conforme cada caso em barras	63

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Composição da corrente C6 e pontos de ebulição	3
Tabela 2 – Dados da reação de desidrogenação oxidativa.....	10
Tabela 3 – Reações e conversões da desidrogenação oxidativa.....	11
Tabela 4 – Dados da reação de desidrogenação do 1-hexeno.....	12
Tabela 5 – Reações e conversões da desidrogenação do 1-hexeno.....	13
Tabela 6 – Dados da reação de cicloadição	14
Tabela 7 – Reações e conversões da cicloadição	15
Tabela 8 – Dados da reação de desidrogenação dos naftenos	16
Tabela 9 – Dados da separação S1	21
Tabela 10 – Dados da separação S3.....	28
Tabela 11 – Dados da separação S4	31
Tabela 12 – Coeficientes de troca térmica para diversos trocadores.....	33
Tabela 13 – Parâmetros para o cálculo do OPEX.....	40
Tabela 14 – Elementos para o cálculo do fluxo de caixa do processo	41
Tabela 15 – Custos de utilidades utilizados na planta.....	42
Tabela 16 – Custos de reagentes e produtos do processo	42
Tabela 17 – Dimensionamento da planta sintetizada.....	47
Tabela 18 – Consumo de utilidades por equipamento	49
Tabela 19 – Custos dos equipamentos da planta e ISBL.....	50
Tabela 20 – Custos da planta por etapa	51
Tabela 21 – Custos da planta por equipamento.....	52
Tabela 22 – Custos anuais de utilidades da planta	53
Tabela 23 – Custos anuais de utilidades da planta por etapa	54
Tabela 24 – Custos anuais de utilidades da planta por utilidade.....	55
Tabela 25 – Cálculo do valor de venda dos gases residuais	57
Tabela 26 – Cálculo da receita da planta	57
Tabela 27 – Gastos operacionais da planta sintetizada	57
Tabela 28 – CAPEX, OPEX, WC e Receita da planta.....	58
Tabela 29 – Variação do VPL com o custo da matéria-prima (Caso 1).....	59
Tabela 30 – Variação do VPL com o custo dos produtos (Caso 2)	59
Tabela 31 – Variação do VPL com o custo dos equipamentos (Caso 3)	60
Tabela 32 – Variação do VPL com os custos em geral (Caso 4)	61

I. Introdução

O para-xileno é um importante precursor para a indústria de polímeros. Sua oxidação origina o ácido tereftálico, que pode ser polimerizado para formar o politereftalato de etileno (PET), o politereftalato de butileno (PBT) e o politereftalato de trimetileno (PTT). Os três compostos citados fazem parte de uma classe maior de polímeros chamada de poliésteres.

O PET sozinho, por exemplo, é responsável por 50% de todas as fibras sintéticas produzidas no ano de 2009. Todo o PET produzido naquele ano somava mais de 49,2 milhões de toneladas (*Eurasian Chemical Market International Magazine*, 2009). O mercado para o PET tem expectativa de totalizar 76,7 milhões de toneladas em 2016, segundo pesquisa da Axis Research Mind (2012).

O ácido tereftálico é formado a partir do para-xileno. O para-xileno, por sua vez, é comumente obtido a partir da reforma catalítica de nafta de petróleo em uma planta de produção de aromáticos, isto é, de BTX (benzeno, tolueno e xilenos). O para-xileno é extraído, através de uma série de destilações e cristalizações, de outros componentes do BTX: orto-xileno, meta-xileno e etilbenzeno. Mas uma simples cristalização por vezes não basta para que se obtenha um para-xileno puro, devido à formação de mistura eutética entre o para-xileno e outros BTX. É comum que se utilizem métodos híbridos de cristalização e adsorção (Lima et al., 2008).

Este trabalho visa estudar a formação de para-xileno através de uma rota alternativa: a desidrogenação do n-hexano, levando este composto a 2,4-hexadieno; a reação de Diels-Alder deste dieno com o etileno, formando o 3,6-dimetil-ciclohexeno; e então a desidrogenação deste composto cíclico a para-xileno.

O n-hexano é extraído de uma corrente rica em C6 de central petroquímica, obtida com o craqueamento da nafta. Este processo produz compostos como o etileno e o propileno, de alto valor agregado. A corrente de C6, também gerada neste processo, não possui tanto valor quanto os demais produtos, sendo tipicamente destinada ao *pool* da gasolina. A captura do n-hexano e conversão dele a para-xileno é, portanto, um processo que poderia atribuir maior valor a esta corrente. Este projeto pode ser visto, desta forma, como um estudo de uma possível alternativa para a valorização de uma corrente petroquímica típica que, atualmente, não tem grande valor agregado.

Neste trabalho, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para encontrar dados referentes às reações desejadas. Estes dados seriam preferencialmente de cinética ou de equilíbrio. Como não foram encontradas essas informações, procedeu-se ao tratamento de dados de conversão. A análise bibliográfica relevante se encontra no Capítulo II.

Com os dados de conversão das reações desejadas, procedeu-se à síntese de um fluxograma do processo no *software* HYSYS. Este fluxograma é

melhor explorado no Capítulo III, bem como a metodologia para a avaliação econômica.

O processo foi sintetizado tentando fazer o máximo de integrações energéticas e de recirculação de reagentes não reagidos possíveis, evitando assim sobrecarregar o gasto com utilidades e matéria-prima da planta. Uma planilha foi criada no próprio HYSYS para que um ajuste mais fino fosse feito, otimizando a planta com relação ao lucro bruto ou, como aqui será chamada, a "perda bruta", isto é, à diferença entre a receita e a soma de gastos com utilidades e com matérias-primas.

Uma vez sintetizado o fluxograma do processo, utilizaram-se métodos encontrados em Turton et al. (2009) para avaliar a planta economicamente. Para tanto, primeiro foi necessário que se calculassem as dimensões mais relevantes de todos os equipamentos necessários segundo o fluxograma. Com os equipamentos dimensionados no Capítulo IV, premissas de projeto adequadas explicitadas no Capítulo V e todas as informações termodinâmicas relevantes do processo dadas pelo HYSYS pode-se proceder à análise do CAPEX e do fluxo de caixa da planta.

Havendo incertezas quanto aos valores utilizados nos cálculos, realizou-se um estudo de sensibilidade da planta a alterações nos valores dos equipamentos, das matérias-primas e dos produtos. Esta análise de resultados econômicos se encontra no Capítulo VI.

II. Revisão bibliográfica

Neste projeto, foi realizada uma revisão bibliográfica antes da síntese do fluxograma de processo. Esta revisão bibliográfica visa obter as condições reacionais necessárias às conversões desejadas, verificar se existe um mercado para o para-xileno desta planta e discutir a procedência da corrente C6 utilizada para alimentar a planta, bem como sua composição.

II.1. Corrente C6

A corrente C6 que é utilizada para esta análise vem de uma planta de extração de aromáticos. Após a retirada do BTX (benzeno, tolueno e xilenos) da corrente, fica-se com uma carga rica em ciclohexanos e outros isômeros do hexano, bem como de componentes de massa molecular semelhante.

A corrente C6 é, portanto, uma corrente tipicamente disponível em refinarias, e possui baixo valor agregado. Uma utilização comum para esta corrente é misturá-la à gasolina.

Uma composição típica para a corrente C6 está explicitada na Tabela 1. Nela, pode-se ver claramente que a corrente C6 tem em sua composição apenas aproximadamente 13% em massa de n-hexano.

Tabela 1 – Composição da corrente C6 e pontos de ebulição

Componente	% em massa	Ponto de ebulição (°C)
N-pentano	17,313	36,1
Isopentano	13,120	27,9
N-hexano	12,914	68,7
2-metilpentano	9,245	60,3
N-butano	5,307	-0,5
Metilciclopentano	4,830	71,8
3-metilpentano	4,546	63,3
Heptano	4,232	98,4
Metilciclohexano	3,282	100,9
+ (cis)1,2-dimetilciclopentano		99,5
Ciclohexano	3,268	80,7
3-metilhexano	1,656	91,9
Ciclopentano	1,632	49,3
2,3-dimetilbutano	1,595	58,0
2-metilhexano	1,565	90,1
Benzeno	1,428	80,1
Isobutano	1,351	-11,7
(trans)1,2-dimetilciclopentano	1,043	91,9
Octano	0,976	125,7
Tolueno	0,944	110,6
3-metilheptano	0,753	118,9
+(cis,trans)1,2,3-trimetilciclopentano		117,5

2,2-dimetilbutano	0,714	49,7
2,3-dimetilpentano	0,701	89,8
(cis)1,3-dimetilciclopentano	0,627	90,8
2-metilheptano	0,600	117,7
(trans)1,3-dimetilciclopentano	0,556	91,7
2,4-dimetilpentano	0,515	80,5
Propano	0,500	-42,1
1,1-dimetilciclopentano	0,346	87,5
1,1,3-trimetilciclopentano +	0,234	104,9
2,2-dimetilhexano		106,8
Etilciclopentano	0,224	103,5
2,2-dimetilpentano	0,215	79,2
(trans,cis)1,2,3-trimetilciclopentano	0,210	110,4
3-etilhexano	0,181	118,5
+ (trans)1,4-dimetilciclohexano		119,4
4-metilheptano	0,181	117,7
2,2-dimetilpropano	0,178	9,5
(cis,trans)1,2,4-trimetilciclopentano	0,178	116,8
(trans)1,2-dimetilciclohexano	0,168	123,4
Etilciclohexano	0,145	131,8
+ trimetilciclohexano		141,2
3-etilpentano	0,138	93,5
2-metil-2-buteno	0,131	38,6
2-metil-1-penteno	0,126	62,2
Olefina C7	0,121	93,7
2,3-dimetilhexano	0,119	115,6
2,4-dimetilhexano	0,119	109,4
M-xileno	0,115	139,1
2,5-dimetilhexano	0,114	109,1
3,3-dimetilpentano	0,110	86,1
(trans)1,2-etilmetilciclopentano	0,108	121,2
1-penteno	0,108	30,0
2-metil-1-buteno	0,084	31,2
1,1-dimetilciclohexano	0,070	119,6
2,2,3-trimetilbutano	0,067	80,9
2,3,4-trimetilpentano	0,067	113,5
(cis)1,1,3-trimetilciclohexano	0,065	136,6
(trans)2-penteno	0,061	36,3
Etilbenzeno	0,057	136,2
Olefina C6	0,056	63,5
(trans)1,3-etilmetilciclopentano	0,047	121,1
P-xileno	0,044	138,4
(cis)2-penteno	0,042	36,9
2,3-metiletilpentano	0,038	115,7
3,3-dimetilhexano	0,038	112,0
2,6-dimetilheptano	0,033	135,2
(cis)1,3-etilmetilciclopentano	0,033	121,1

(cis)2-buteno	0,033	3,7
O-xileno	0,031	144,4
2-metil-2-penteno	0,028	67,3
Ciclopenteno	0,027	44,2
3,4-dimetilhexano	0,024	117,7
1,2,3-trimetilciclohexano	0,024	129,5
(trans)2-hexeno	0,023	67,9
(cis)1,2-dimetilciclohexano	0,019	129,7
(cis)1,3-dimetilciclohexano	0,019	120,1
(cis)3-metil-2-penteno	0,019	67,7
1-buteno	0,019	-6,3
+ isobuteno		-6,9
Ciclohexeno	0,019	83,0
Etano	0,015	-88,6
3-metilciclopenteno	0,014	70,1
Metilciclopropano	0,014	15,9
(cis)1,1,3,4-tetrametilciclopentano	0,010	126,7
2,5-dimetilheptano	0,010	136,0
3,5-dimetilheptano	0,010	136,0
1,2,4-trimetilciclohexano	0,009	129,5
1,1-etilmetilciclopentano	0,009	121,5
3,4-dimetil-1-penteno	0,009	82,2
4-metil-1-penteno	0,009	53,9
(cis)metil-2-buteno	0,009	20,1
(trans)1,3-pentadieno	0,009	42,0
(cis)2-hexeno	0,005	68,9

Fonte: F. P. e Silva, Estudo da Composição Química de Gasóleos Comerciais (2010)

II.2. Mercado de para-xileno

Foi utilizada a Base Alice (<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>) para verificar como é a balança comercial brasileira para o para-xileno e para o ácido tereftálico, de que o para-xileno é precursor. Os dados obtidos são exibidos nas Figuras 1 e 2. O Brasil tem sua balança comercial positiva para o para-xileno e negativa para o ácido tereftálico e seus ésteres. Segundo o relatório da Abiquim de 2012, a única empresa brasileira a produzir o ácido tereftálico era a Tereftálicos, de São Paulo, que paralisou suas operações em agosto de 2007. Sua capacidade instalada era de 250.000 toneladas por ano.

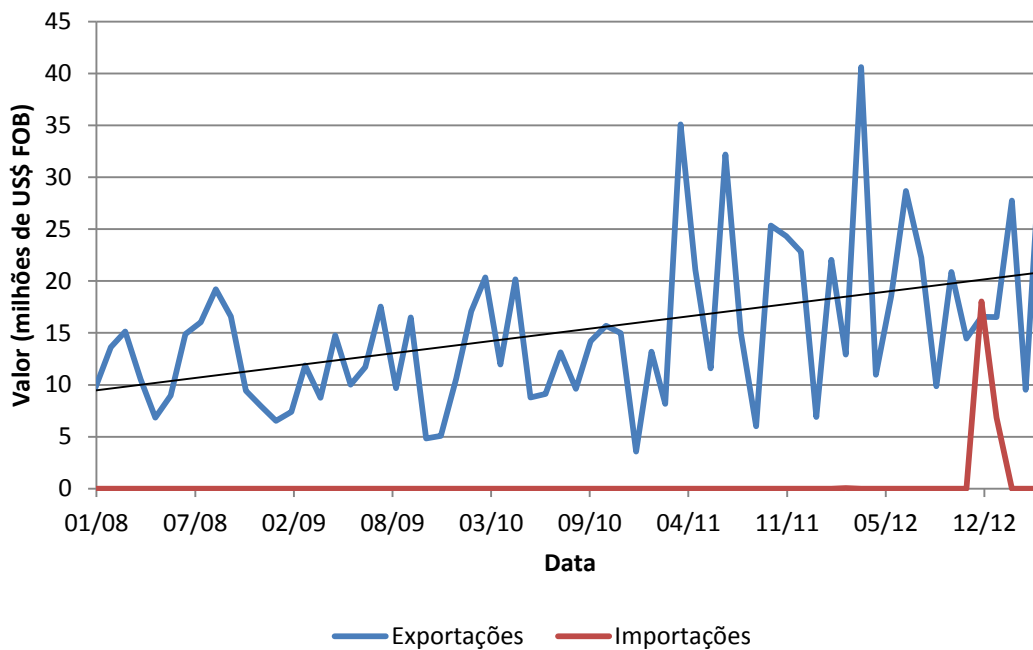


Figura 1 – Balança comercial para o para-xileno
 Fonte: Adaptado da Base Alice

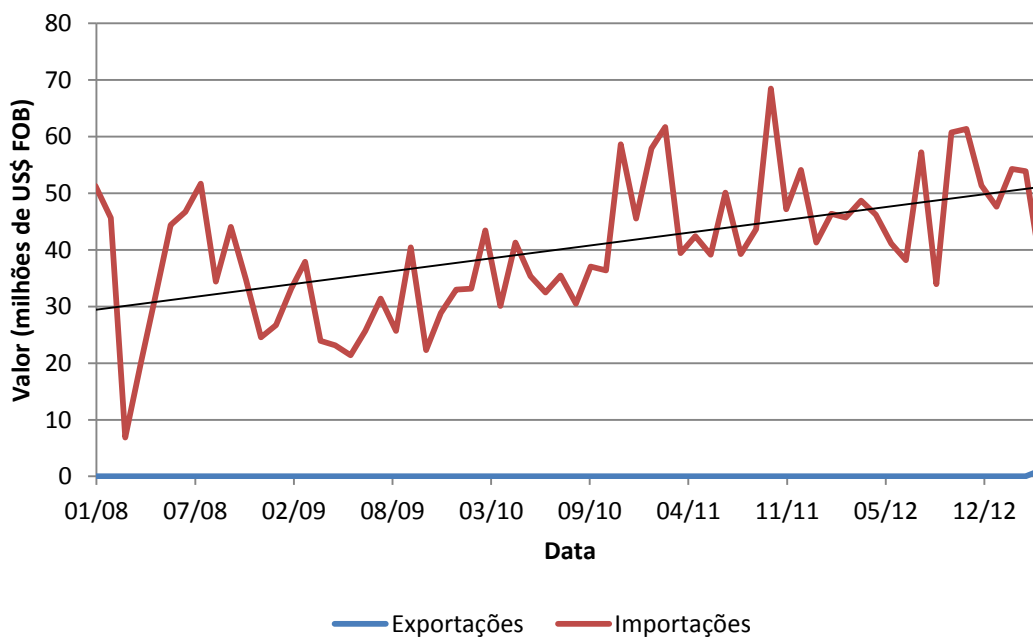


Figura 2 – Balança comercial para o ácido tereftálico e seus ésteres
 Fonte: Adaptado da Base Alice

Há, contudo, um projeto da Petroquímica Suape para uma planta de produção de ácido tereftálico em Ipojuca, Pernambuco. Esta planta deverá ficar pronta ainda no ano de 2013 e terá capacidade de produção de 700.000 toneladas por ano do componente. Ainda segundo a Abiquim, o custo de investimento total desta planta é de US\$1.710.152.000,00.

O para-xileno no Brasil é produzido em uma unidade industrial na Bahia. Em 2011, a capacidade instalada desta planta era de 203.000 toneladas por ano. A Figura 3 mostra a quantidade de para-xileno produzido e vendido nos mercados interno e externo, segundo dados da Abiquim.

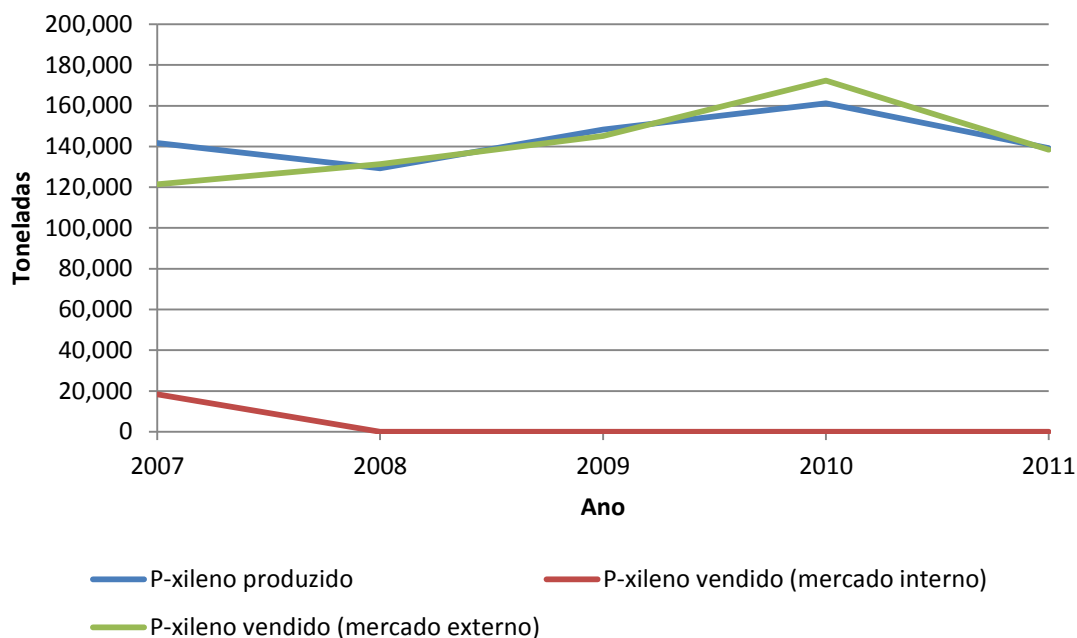


Figura 3 – Para-xileno produzido no Brasil ano a ano
Fonte: Adaptado de relatório da Abiquim (2012)

Pode-se perceber que o para-xileno produzido no Brasil é integralmente voltado ao mercado externo. Pelas Figuras 1 e 3, nota-se também que a tendência deste mercado externo para o para-xileno é o crescimento. A cada ano a receita obtida com este composto cresce um pouco.

A Figura 3 indica também que a planta da Bahia tem trabalhado com aproximadamente 70% de sua capacidade instalada, produzindo por volta de 150.000 toneladas por ano quando poderia produzir 203.000.

A princípio, portanto, não parece haver grande demanda para uma nova planta de produção de para-xileno. A razão de ser desta unidade de conversão de n-hexano a para-xileno seria, portanto, apenas agregar valor à corrente de C6, que é pouco valiosa e produzida em grande quantidade.

Há por ora espaço no mercado interno para uma planta que produza ácido tereftálico. Neste trabalho, será estudada apenas a produção de para-xileno. Existem diversos métodos para, partindo-se deste composto, obter ácido tereftálico. Para um resumo das tecnologias existentes, ver Richard J. Sheehan (2000).

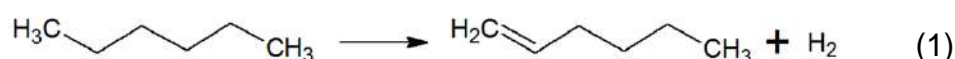
II.3. Processo de produção de para-xileno

Tipicamente, o para-xileno é produzido a partir da nafta, que sofre craqueamento catalítico para gerar compostos aromáticos de alto valor agregado.

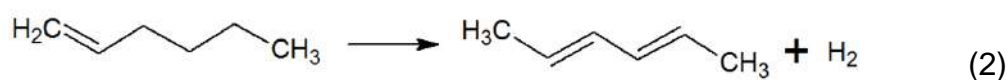
A reação de Diels-Alder como método para produção do para-xileno já foi tratada por Lyons et al. (2012), por uma patente de maio de 2012 e por um *release* de um empreendimento chamado Carolina Blue™ Opportunity. As três fontes consultadas citam a obtenção do 1-hexeno a partir da trimerização de etileno, e não via desidrogenação do n-hexano. Esta rota é interessante por formar para-xileno unicamente a partir do etileno, sem necessidade de qualquer outra matéria-prima. Contudo, considerando que o n-hexano é tipicamente mais barato do que o etileno e, havendo disponibilidade deste composto, é interessante investigar a viabilidade deste processo tendo este composto como matéria-prima.

Pode-se dividir o processo aqui estudado em quatro etapas:

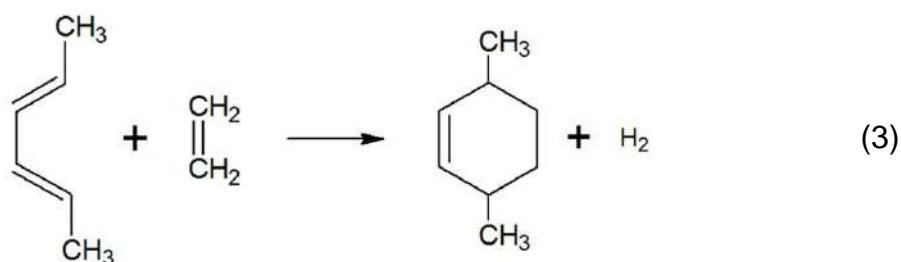
1. Desidrogenação do n-hexano a 1-hexeno (Equação 1)



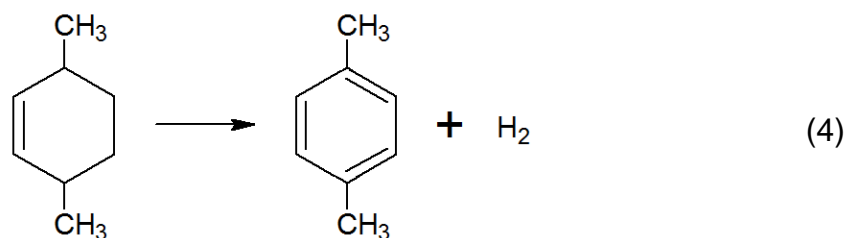
2. Desidrogenação do 1-hexeno a (trans,trans)2,4-hexadieno (Equação 2)



3. Reação de cicloadição do (trans,trans)2,4-hexadieno com etileno, gerando 3,6-dimetilciclohexeno (Equação 3)



4. Desidrogenação do 3,6-dimetilciclohexeno a para-xileno (Equação 4)



Cada etapa mencionada acima será tratada separadamente a seguir.

II.3.1. Desidrogenação do n-hexano a 1-hexeno

O n-hexano sofre inicialmente uma etapa de desidrogenação, gerando o 1-hexeno (Equação 1). Esta Equação 1, aparentemente simples, é bastante problemática. A desidrogenação do n-hexano gera uma gama de produtos, formando assim coprodutos como benzeno, dimetilbutanos, metilpentanos, hexenos e naftenos. O único produto interessante para o processo estudado é o 1-hexeno.

A literatura relata uma boa seletividade para hexenos em geral. Llorca et al. (1997) reportam 84,5% de seletividade para hexenos utilizando-se de catalisadores de platina e estanho suportados em sílica. Homs et al. (2003) fizeram uso de um catalisador semelhante para conseguir 98,9% de seletividade para os hexenos.

O objetivo desta etapa de reação é o 1-hexeno. Porém, outros hexenos também são gerados no meio reacional. Llorca et al. (1997) e Homs et al. (2003) mencionam a formação de 1-hexeno, (cis)2-hexeno, (trans)2-hexeno e (cis)3-hexeno – (trans)3-hexeno é formado, mas há baixa produção deste composto e, além disso, a análise cromatográfica dos integrantes do meio reacional confunde o (trans)3-hexeno com o n-hexano, pois seus picos são muito próximos, sendo preferível, segundo declaram os próprios autores, desconsiderá-lo.

Em outras palavras: apesar de apresentarem uma seletividade interessante para este processo, ambos os artigos omitem informações imprescindíveis para a utilização dos dados apresentados, como por exemplo a conversão global do n-hexano.

Cabe notar, por fim, que, apesar da alta seletividade, apenas o artigo de Llorca et al. informa a conversão total de n-hexano, e esta é de aproximadamente 13%. Pode-se imaginar que a conversão obtida pela mesma equipe alguns anos mais tarde não seja muito maior. Caso fosse, imagina-se que a equipe não hesitaria em o anunciar em seu artigo mais recente.

Outros artigos, como o de Ivankovskii et al. (1975), não são tão específicos a ponto de descrever detalhadamente os parâmetros do processo, como conversões e seletividades.

Por fim, foi apenas no artigo de Pillay et al. (2009) que foram encontrados dados mais precisos acerca da desidrogenação de n-hexano. Em particular, este trabalho trata da desidrogenação oxidativa do hidrocarboneto através de um agente oxidante. Este agente oxidante é o próprio oxigênio do ar, que é injetado juntamente com n-hexano em concentração volumétrica de 31,8% a pressão atmosférica. Neste artigo, são relatados testes com diversos catalisadores e diversas temperaturas para a reação, chegando à conclusão de que, no que diz respeito à seletividade para o 1-hexeno, as melhores condições são temperatura de 300°C com um catalisador à base de β -NiMoO₄. Os dados da reação seguem na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados da reação de desidrogenação oxidativa

Catalisador	β -NiMoO ₄ suportado em molibdato de níquel	
Temperatura	300°C	
Pressão	1 bar	
Conversão	9,0%	
Seletividade	1-hexeno	24,6%
	(trans)2-hexeno + (cis)3-hexeno	8,7%
	(cis)2-hexeno	1,4%
	Monóxido de carbono	8,1%
	Dióxido de carbono	11,9%
	Ciclohexeno	1,7%
	Benzeno	0,0%
	Craqueados oxigenados	19,2%
	Hidrocarbonetos craqueados	2,8%

Fonte: Pillay et al. (2009)

Para que os dados do artigo, ou seja, os dados apresentados na Tabela 2, fossem utilizados, algumas considerações foram feitas.

1. Como a soma das seletividades não resulta em 100% e sim em 78,3%, não se têm informações acerca do destino de todo o n-hexano convertido. Assumiu-se que os 21,7% de n-hexano que são convertidos a produtos não explicitados na verdade não são convertidos a nada, o que faz com que a conversão total não seja de 9,0% e sim de 7,05%.
2. As conversões para (trans)2-hexeno e para (cis)3-hexeno são ambas iguais à metade da conversão encontrada na Tabela 1 para a mistura dos produtos.
3. A totalidade de produtos craqueados oxigenados é etanal. Isto porque é dito especificamente no artigo de Pillay et al. (2009) que a grande maioria dos produtos deste grupo era etanal.
4. Três reações descrevendo os cenários possíveis acerca dos craqueados restantes foram geradas:
 - A. $C_6H_{14} \rightarrow C_2H_4 + C_4H_{10}$
 - B. $C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$



São três reações nas quais são gerados (1) etileno e butano, (2) propileno e propano e (3) butileno e etano. Para cada reação, a conversão de n-hexano foi estipulada como sendo 1/3 da conversão total para hidrocarbonetos craqueados.

A Tabela 3 compila todas as reações implantadas no HYSYS referentes a esta primeira etapa de desidrogenação oxidativa e suas respectivas conversões.

Tabela 3 – Reações e conversões da desidrogenação oxidativa

Finalidade	Reação	Conversão
Formação de 1-hexeno	$C_6H_{14} + 0.5O_2 \rightarrow C_6H_{12} + H_2O$	2,2160%
Formação de (trans)2-hexeno	$C_6H_{14} + 0.5O_2 \rightarrow C_6H_{12} + H_2O$	0,3892%
Formação de (cis)3-hexeno	$C_6H_{14} + 0.5O_2 \rightarrow C_6H_{12} + H_2O$	0,3892%
Formação de (cis)2-hexeno	$C_6H_{14} + 0.5O_2 \rightarrow C_6H_{12} + H_2O$	0,1215%
Formação de CO	$C_6H_{14} + 6.5O_2 \rightarrow 6CO + 7H_2O$	0,7281%
Formação de CO ₂	$C_6H_{14} + 9.5O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$	1,0670%
Formação de ciclohexeno	$C_6H_{14} + O_2 \rightarrow 6C_6H_{10} + 2H_2O$	0,1529%
Formação de benzeno	$C_6H_{14} + 2O_2 \rightarrow 6C_6H_8 + 4H_2O$	0,0000%
Formação de acetaldeído	$C_6H_{14} + 2O_2 \rightarrow 3C_2H_4O + H_2O$	0,7298%
Formação de propeno e propano	$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	0,0849%
Formação de buteno e etano	$C_6H_{14} \rightarrow C_4H_8 + C_2H_6$	0,0849%
Formação de eteno e butano	$C_6H_{14} \rightarrow C_2H_4 + C_4H_{10}$	0,0849%

Fonte: Adaptado de Pillay et al. (2009)

A baixíssima conversão para o produto desejado é um problema, pois pouco mais de 1/50 do n-hexano alimentado ao reator é convertido a 1-hexeno. Ademais, a maior conversão do n-hexano, aproximadamente 1/20 do reagente, é convertida irreversivelmente a produtos de baixo valor agregado, inclusive produtos leves como CO e CO₂ que, certamente, dificultam a separação.

Esta etapa necessita de ar tanto para promover a hidrogenação oxidativa (O₂) como para evitar ainda mais reações indesejadas, graças à presença de um inerte (N₂). Assim, há na corrente de saída do reator numerosos compostos leves que carregam n-hexano e 1-hexeno para a fase vapor, dificultando significativamente a separação.

II.3.2. Desidrogenação do 1-hexeno a (trans,trans)2,4-hexadieno

O 1-hexeno gerado sofre uma segunda desidrogenação para formar o 2,4-hexadieno (Equação 2). O 2,4-hexadieno pode se apresentar das seguintes formas: (cis,cis)2,4-hexadieno, (cis,trans)2,4-hexadieno e (trans,trans)2,4-hexadieno. Deseja-se obter o isômero que melhor reaja com etileno através da reação de Diels-Alder para formar 3,6-dimetilciclohexeno.

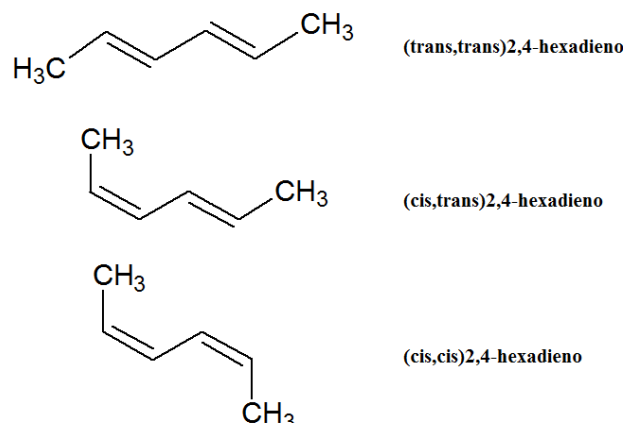


Figura 4 – Isômeros do 2,4-hexadieno

A reação de Diels-Alder entre o hexadieno e o etileno que constitui a terceira etapa deste processo é bastante estereosseletiva. Destes isômeros, o mais favorável à reação de Diels-Alder é o (trans,trans)2,4-hexadieno (Lyons et al., 2012). É ele que pode assumir a conformação estérica mais apropriada para a reação de ciclização com o etileno, como pode ser visualizado na Equação 3. Isto não quer dizer necessariamente que os outros isômeros não reajam, mas a conversão do (trans,trans)2,4-hexadieno a 3,6-dimetilciclohexeno é superior à deles.

Sobre esta reação, há uma patente de Brookhart et al. (2012) e um artigo de Lyons et al. (2012) que tratam da formação de para-xileno partindo de etileno. Neste artigo, o etileno é trimerizado a 1-hexeno, e depois segue a esteira das reações de que trata este trabalho. Nesta desidrogenação, segundo Lyons et al. (2012), o próprio 1-hexeno atua como aceptor de hidrogênio, gerando, além de hexadienos, n-hexano. Isto é interessante, pois o n-hexano formado pode retornar à primeira etapa do processo, onde seria de novo desidrogenado a 1-hexeno. A conversão global da reação também é alta, alcançando 98,7% após três horas e meia de regime em batelada a 180°C. O catalisador é um complexo com irídio como composto quelante. A Tabela 4 explicita os dados desta reação.

Tabela 4 – Dados da reação de desidrogenação do 1-hexeno

Catalisador	Complexo de irídio	
Temperatura	180°C	
Pressão	1 bar	
Conversão	98,7%	
Seletividade	N-hexano	35,1%
	(trans)2-hexeno	16,9%
	(cis)2-hexeno	8,5%
	(trans)3-hexeno	6,0%

(cis)3-hexeno	1,5%
(trans)1,3-hexadieno	2,2%
(cis)1,3-hexadieno	0,8%
(trans,trans)2,4-hexadieno	14,7%
(cis,trans)2,4-hexadieno	11,2%
(cis,cis)2,4-hexadieno	2,3%
Benzeno	0,6%

Fonte: Lyons et al. (2012)

Segundo Lyons et al. (2012), há grande formação de isômeros do 1-hexeno nos primeiros segundos da reação, sendo gerados compostos como o 2-hexeno e o 3-hexeno anteriormente à desidrogenação. Infelizmente, não são informadas as conversões particulares de cada um desses isômeros a hexadieno.

O n-hexano é um subproduto desta reação. Uma vez encontradas as conversões para cada produto (Tabela 5), a conversão para n-hexano deverá ser recuperada. Fiando-se na multiplicação da seletividade para n-hexano com a conversão total do 1-hexeno, tem-se uma conversão de 34,6% para n-hexano. Ao se considerar as conversões da Tabela 5, contudo, encontra-se uma conversão de 32,8% para o n-hexano. Como ambos os valores são próximos, considera-se que essa disparidade se deve possivelmente a erros de medição ou de arredondamento.

Ainda de acordo com o artigo, o 1,3-hexadieno é o isômero mais termodinamicamente desfavorável do hexadieno, o que explica sua baixa formação. Todo o 1,3-hexadieno produzido é totalmente consumido na etapa a seguir, formando 3-etilciclohexeno. Segundo Brown et al. (2011), o (cis,cis)2,4-hexadieno, por sua vez, é o isômero do 2,4-hexadieno menos reativo para a cicloadição de Diels-Alder, sendo assim conveniente ao processo que este seja o isômero menos formado do 2,4-hexadieno. As reações e conversões são desta etapa são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 – Reações e conversões da desidrogenação do 1-hexeno

Finalidade	Reação	Conversão
Formação de (trans)2-hexeno	$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{12}$	16,7%
Formação de (cis)2-hexeno	$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{12}$	8,3%
Formação de (trans)3-hexeno	$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{12}$	6,0%
Formação de (cis)3-hexeno	$C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{12}$	1,5%
Formação de (trans)1,3-hexadieno	$2C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + C_6H_{14}$	2,2%
Formação de (cis)1,3-hexadieno	$2C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + C_6H_{14}$	0,8%
Formação de (trans,trans)2,4-hexadieno	$2C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + C_6H_{14}$	14,6%
Formação de (cis,trans)2,4-hexadieno	$2C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + C_6H_{14}$	11,1%
Formação de (cis,cis)2,4-hexadieno	$2C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{10} + C_6H_{14}$	2,3%
Formação de benzeno	$4C_6H_{12} \rightarrow C_6H_6 + 3C_6H_{14}$	0,6%

Fonte: Adaptado de Lyons et al. (2012)

II.3.3. Reação de cicloadição do (trans,trans)2,4-hexadieno com etileno, gerando 3,6-dimetilciclohexeno

A reação do (trans,trans)2,4-hexadieno com o etileno é uma reação de cicloadição, mais conhecida na química orgânica como uma reação Diels-Alder (Equação 3).

Embora não haja muitos dados na literatura acerca deste processo tendo o (trans,trans)2,4-hexadieno como reagente, Bartlett et al. (1975) mencionam que este composto é doze vezes mais ativo na reação com o etileno do que o butadieno sob as mesmas condições. O motivo para tanto é que os grupamentos metila presentes no (trans,trans)2,4-hexadieno favorecem suas propriedades de doador de elétrons. Isto ajuda a dar credibilidade aos dados de Lyons et al. (2012), que atribuem uma boa conversão ao processo. Outros trabalhos, como o de Montgomery et al. (1963), o de Korver et al. (1967) e o de Bryant (2012) tratam do 2,4-hexadieno como reagente Diels-Alder, ainda que não com o etileno, e todos citam a maior reatividade da conformação (trans,trans) em relação às outras.

O artigo de Lyons et al. (2012) revela que não é apenas o (trans,trans)2,4-hexadieno que reage, uma vez que parte dos outros componentes, n-hexano e hexenos, acrescentados à reação desaparece. Dessa forma, durante esta terceira etapa, há uma desidrogenação dos compostos citados ocorrendo paralelamente à reação de Diels-Alder.

O artigo não especifica que catalisador é empregado nesta parte do processo. Por outro lado, todas as últimas três etapas aqui analisadas (ou seja, desde a desidrogenação do 1-hexeno até a formação do para-xileno), segundo os autores, podem ser realizadas em um mesmo reator, o que sugere que o catalisador desta terceira etapa possua também propriedades desidrogenantes. Os dados da reação se encontram na Tabela 6.

Tabela 6 – Dados da reação de cicloadição

Catalisador	Não é informado
Temperatura	250°C
Pressão	40,87 bar
Conversão	96,0% do (trans,trans)2,4-hexadieno

Fonte: Lyons et al. (2012)

É explicitado que a reação ocorre a 250°C e 600 psia, o que equivale a 40,87 bar. De todo o (trans,trans)2,4-hexadieno alimentado, aproximadamente 96,0% é convertido a produtos. Além disso, todos os isômeros do 1,3-hexadieno são completamente consumidos.

Segundo Lyons et al., há formação de 3-etilciclohexeno neste processo. O 1,3-hexadieno é convertido a 3-etilciclohexeno em uma reação de Diels-Alder ocorrendo em paralelo à reação principal, com todo o 1,3-hexadieno

assumindo a conformação (cis) e se ligando ao etileno (Equação 5). Mais detalhes podem ser observados na Tabela 7.

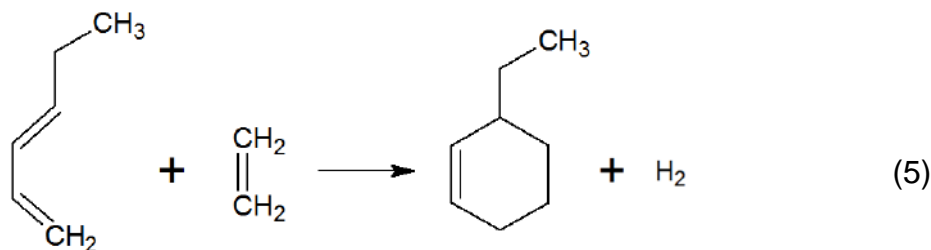


Tabela 7 – Reações e conversões da cicloadição

Finalidade	Reação	Conversão
N-hexano gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{14} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 3H_2$	5,9%
N-hexano gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{14} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 3H_2$	1,5%
1-hexeno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	9,2%
1-hexeno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	1,4%
(trans)2-hexeno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	9,2%
(trans)2-hexeno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	1,4%
(cis)2-hexeno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	9,2%
(cis)2-hexeno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	1,4%
(trans)3-hexeno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	9,2%
(trans)3-hexeno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	1,4%
(cis)3-hexeno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	9,2%
(cis)3-hexeno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{12} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + 2H_2$	1,4%
(trans)1,3-hexadieno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{10} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + H_2$	100,0%
(cis)1,3-hexadieno gerando 3-etilciclohexeno	$C_6H_{10} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + H_2$	100,0%
(trans,trans)2,4-hexadieno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{10} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + H_2$	96,0%
(cis,trans)2,4-hexadieno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{10} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + H_2$	35,9%
(cis,cis)2,4-hexadieno gerando 3,6-dimetilciclohexeno	$C_6H_{10} + C_2H_4 \rightarrow C_8H_{12} + H_2$	26,1%

Fonte: Adaptado de Lyons et al. (2012)

Os dados da Tabela 7 foram adaptados das informações fornecidas no artigo de Lyons et al. (2012) que, neste ponto, mostra apenas a quantidade em mols de cada componente no começo do processo e suas quantidades em mols na saída. Assim como foi formulada aqui a interpretação de que apenas o 1,3-hexadieno reage formando 3-etilciclohexeno, optou-se pela hipótese de que todo o 2,4-hexadieno que reage é convertido a 3,6-dimetilciclohexeno.

É razoável supor que parte do n-hexano e do 1-hexeno que serão desidrogenados formará 1,3-hexadieno, e que este 1,3-hexadieno formará 3-etilciclohexeno. Desta forma, o 3-etilciclohexeno formado teve como origem o 1,3-hexadieno e o 3,6-dimetilciclohexeno formado teve como origem o 2,4-hexadieno.

Vale ressaltar que o tempo de reação utilizado por Lyons et al. (2012) é de 48h. Apesar de as conversões para os produtos desejados serem boas, este tempo de reação é bastante desfavorável, podendo ser impeditivo ao processo.

II.3.4. Desidrogenação do 3,6-dimetilciclohexeno a para-xileno

Por fim, para que se forme o para-xileno, é necessária mais uma etapa de desidrogenação (Equação 4). Nesta última etapa do processo, o 3,6-dimetilciclohexeno sofre desidrogenação a pressão atmosférica e temperatura de 400°C com o auxílio de um catalisador de platina suportada em alumina. Paralelamente, o 3-etilciclohexeno é desidrogenado a etilbenzeno, que é precursor do estireno, outra matéria-prima importante para a indústria de polímeros (Equação 6). Os dados desta etapa constam na Tabela 8.

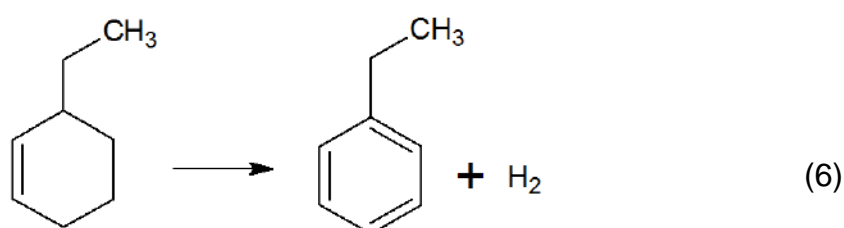


Tabela 8 – Dados da reação de desidrogenação dos naftenos

Catalisador	Platina suportada em Al ₂ O ₃
Temperatura	400°C
Pressão	1 bar
Conversão	93,0% do 3,6-dimetilciclohexeno a p-xileno 88,0% do 3-etilciclohexeno a etilbenzeno

Fonte: Lyons et al. (2012)

III. Metodologia

Neste capítulo será explicitada a metodologia utilizada na síntese do fluxograma do processo e as ferramentas para o dimensionamento e a análise econômica a serem realizados.

III.1. Síntese do processo

O diagrama de blocos proposto para este processo é apresentado, de forma bastante simplificada, na Figura 5.

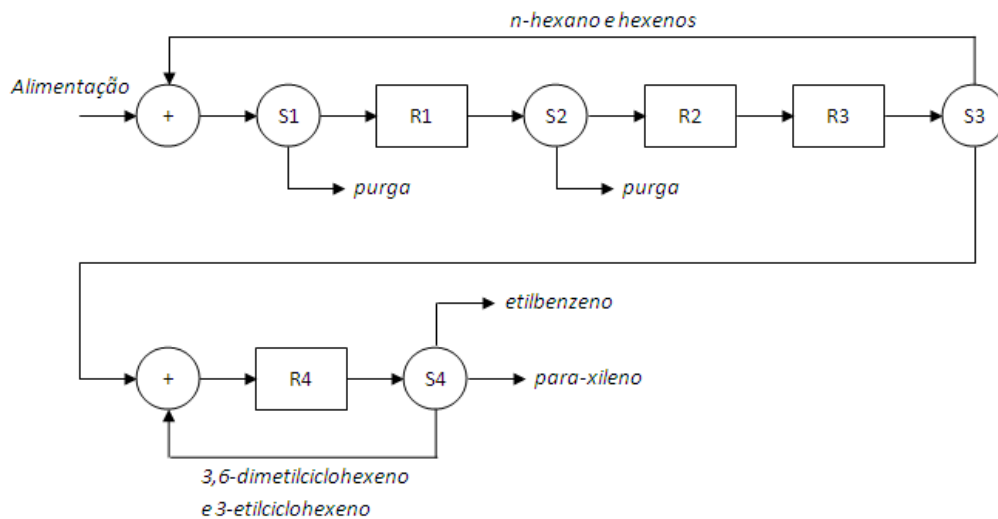


Figura 5 – Diagrama de blocos resumindo a planta sintetizada

Na Figura 5 existem os seguintes elementos:

S1 – Primeira separação a ser realizada. Como, dentre os componentes da corrente de C6, apenas o n-hexano reage neste processo, a concentração deste composto diminuirá o tamanho dos equipamentos e os gastos com utilidades na planta. Nesta etapa constam duas colunas de destilação, uma visando separar os componentes mais leves do que o n-hexano e outra visando separar os componentes mais pesados.

R1 – Primeira reação a ser realizada. N-hexano sofre desidrogenação oxidativa a 1 bar e 300°C, sendo convertido a 1-hexeno e diversos subprodutos.

S2 – Segunda separação a ser realizada. Esta segunda separação utiliza-se de um sistema de compressão e de vasos. A água formada na reação R1 é facilmente separada. A maior parte do n-hexano acaba arrastada para a fase vapor. Esta fase vapor, que é basicamente ar ($O_2 + N_2$) com n-hexano, pode ser diretamente realimentada ao reator, mas esta recirculação gera uma corrente de vazão muito alta e sobrecarrega os aparelhos. Parte da corrente

deve, desta forma, ser purgada, o que provoca grandes perdas no n-hexano, prejudicando o processo.

Uma análise foi feita, durante a simulação, para verificar se valeria a pena inserir uma coluna de destilação nesta etapa, ajudando a separar n-hexano de compostos mais voláteis. Foi então criado um "Caso B" alternativo em que haveria recirculação de n-hexano de S2 para R1. Como esse Caso B foi mais desfavorável ao processo do que o Caso A, ele não consta nem no diagrama de blocos da Figura 11 nem no fluxograma da Figura 12, sendo apenas discutido brevemente mais adiante no item 3.2.3.

R2 – Segunda reação a ser realizada. Esta reação desidrogena o 1-hexeno, gerando os hexadienos. Ela ocorre a 1 bar e 180°C.

R3 – Terceira reação a ser realizada. Esta é a reação de Diels-Alder dos hexadienos com o etileno. Ela ocorre a 40,87 bar e 250°C. Como até os hexenos e o n-hexano são convertidos nesta etapa, não é necessária a remoção de reagentes não convertidos da R2 antes da R3, optando-se por fazer uma separação adiante.

S3 – Terceira separação a ser realizada. Após a reação de Diels Alder, faz-se a separação entre os reagentes da reação R4 (ou seja, 3,6-dimetilciclohexeno e 3-etilciclohexeno) e os demais componentes presentes, todos mais leves do que os naftenos, utilizando-se uma coluna de destilação. Esta corrente de topo é composta de n-hexano, hexenos (mas pouquíssimo 1-hexeno) e impurezas. Ela é enviada diretamente ao começo do processo, onde ajuda a concentrar a alimentação em n-hexano, ao mesmo tempo em que torna desnecessários novos equipamentos de separação.

R4 – Quarta reação a ser realizada. É a última reação, em que são desidrogenados o 3,6-dimetilciclohexeno a p-xileno e o 3-etilciclohexeno a etilbenzeno a 400°C e 1 bar.

S5 – Quinta separação a ser realizada. É a separação dos dois produtos, p-xileno e etilbenzeno, dos naftenos não reagidos, que são recirculados para antes da reação R4. São duas colunas de destilação: a primeira separa os reagentes no topo e os produtos no fundo, e a segunda separa um produto do outro. As temperaturas de ebulição do p-xileno e do etilbenzeno são praticamente idênticas, sendo difícil separá-los. Para que se tenha um para-xileno altamente puro (99,5% em mol) acaba havendo perdas na recuperação do próprio para-xileno.

O fluxograma deste processo pode ser visualizado na Figura 6.

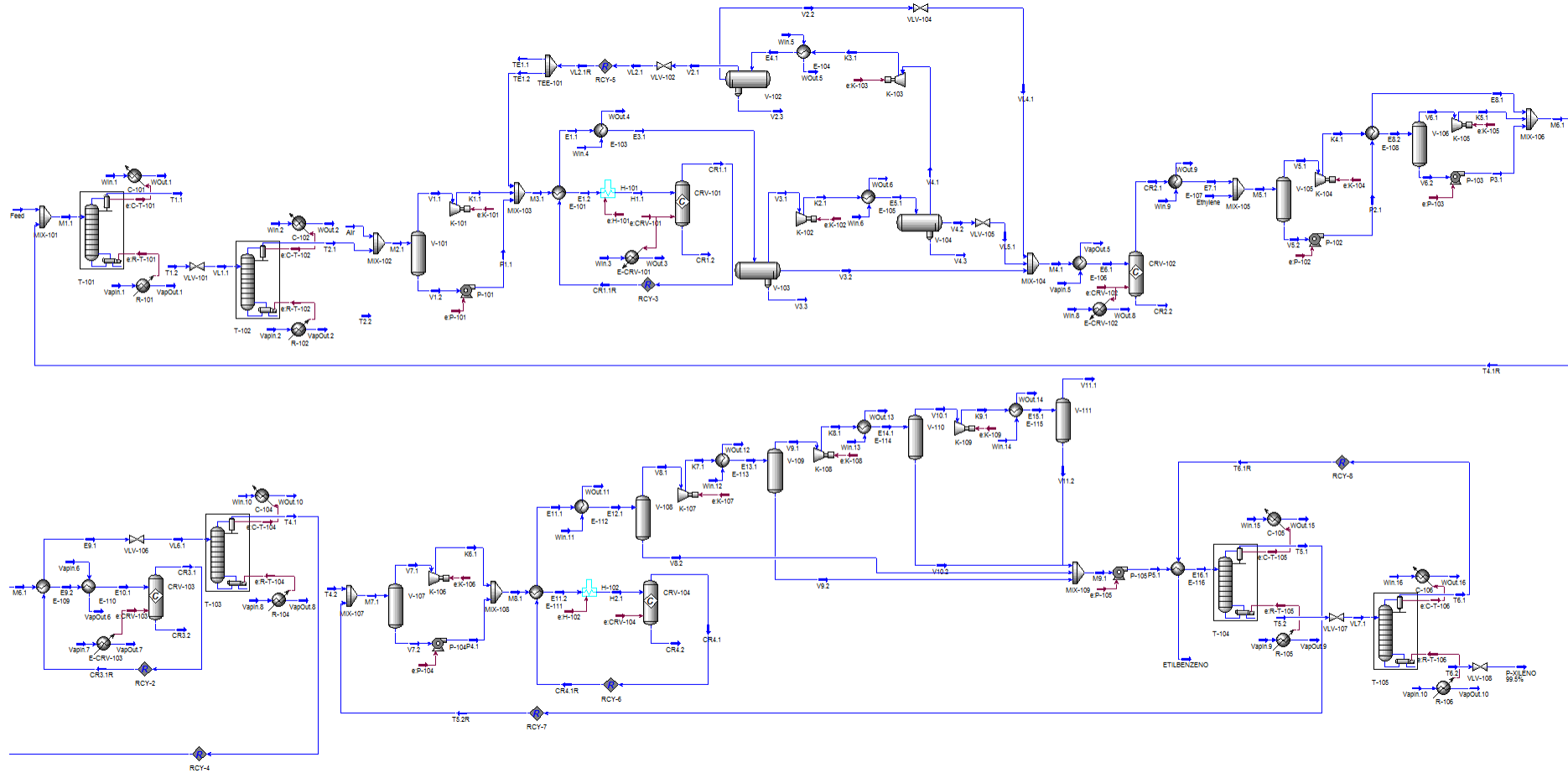


Figura 6 – Fluxograma da planta sintetizada

III.2. Fluxograma do processo

Cada seção representada por um bloco no diagrama da Figura 5 engloba diversos equipamentos. O fluxograma geral do processo foi apresentado na Figura 6. Nos próximos itens, mais detalhes serão dados sobre cada unidade desta planta.

III.2.1. Separação S1

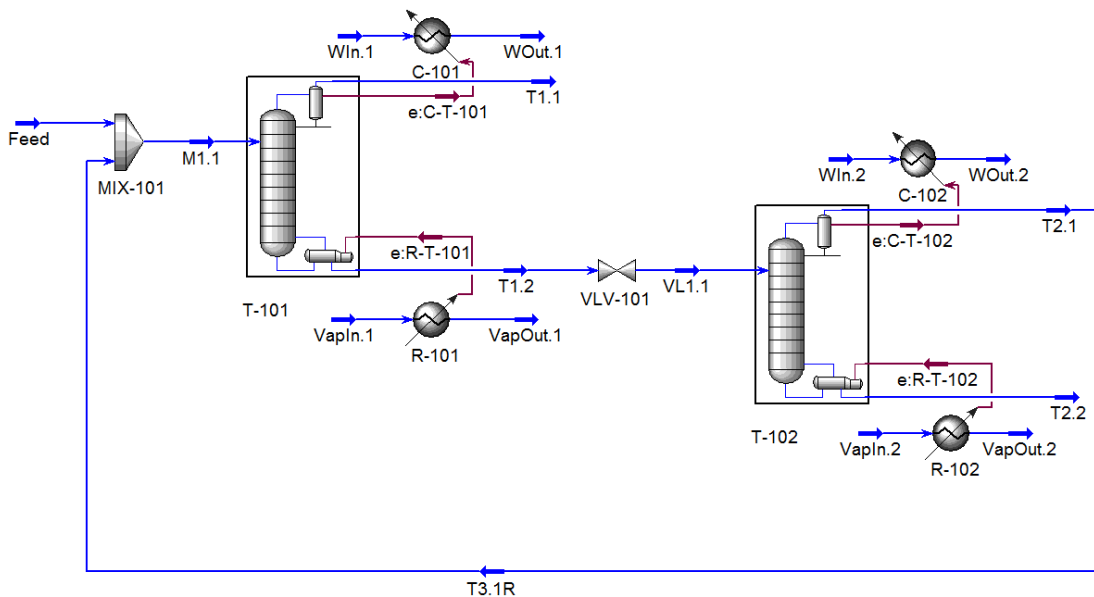


Figura 7 – Equipamentos que integram a separação S1 no HYSYS

A separação S1 encontra-se esquematizada na Figura 7. A carga disponível para ser processada é de 48,2 ton/h (mais detalhes sobre essa vazão são dados no item IV.1) de uma corrente de C6 com a composição apresentada na Tabela 1. As considerações feitas quando se criou a corrente de alimentação *Feed* no HYSYS foram:

1. Os componentes que constam juntos na Tabela 1 (exemplo: 1-buteno e isobuteno) tiveram a fração mássica dividida entre eles. No caso, 1-buteno foi considerado como compondo 0,0095% da corrente, assim como o isobuteno.
2. Quando se fala em "olefinas C6" e "olefina C7", por simplicidade, optou-se por inserir os componentes 1-hexeno e 1-hepteno, respectivamente.

Percebe-se que 56,3% em massa da corrente são mais voláteis do que o n-hexano, enquanto 30,8% são menos voláteis. Por esta razão, retiram-se primeiro os componentes mais leves na concentração do n-hexano, o que ocorre na coluna T-101. No fundo sai o n-hexano, e 51,3% em massa da corrente que está sendo alimentada à coluna saem no topo, desafogando os equipamentos que vêm adiante.

A coluna T-101 tem 80 pratos teóricos e razão de refluxo de 4,0. Mais dados sobre as colunas desta separação S1 são apresentados na Tabela 9. A corrente T1.2, mais concentrada em n-hexano, segue para a coluna T-102, onde os componentes mais pesados do que o n-hexano são separados. 50,6% em massa do que entra nesta coluna são separados no fundo e purgados. Perde-se mais um pouco de n-hexano. A coluna T-102 também tem 80 pratos teóricos, e sua razão de refluxo é 8,0.

Tabela 9 – Dados da separação S1

Separação S1				
Coluna T-101	Pratos teóricos	80		
	Razão de refluxo	4,0		
	Temperatura (°C)	Topo	38,3	
		Fundo	82,7	
	Pressão (bar)	Topo	1,0	
		Fundo	1,2	
Recuperação de n-hexano		86,1%		
Coluna T-102	Pratos teóricos	80		
	Razão de refluxo	8,0		
	Temperatura (°C)	Topo	68,5	
		Fundo	95,0	
	Pressão (bar)	Topo	1,0	
		Fundo	1,2	
Recuperação de n-hexano		97,0%		

III.2.2. Reação R1

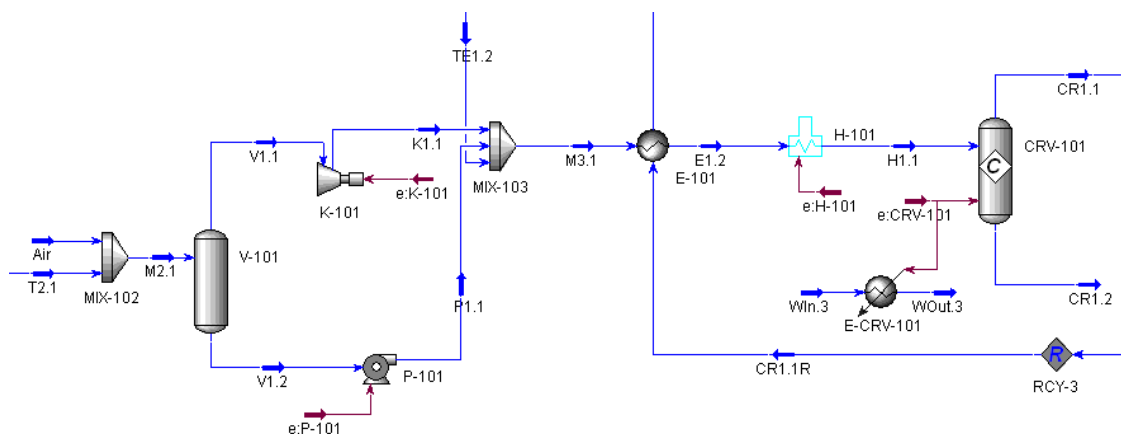


Figura 8 – Equipamentos que integram a reação R1 no HYSYS

A reação R1 encontra-se esquematizada na Figura 8. Esta reação é a desidrogenação oxidativa do n-hexano. No caso analisado, o agente oxidante é o próprio oxigênio do ar. A corrente Air nada mais é do que ar (80% de N₂ e 20% de O₂ em volume) sendo acrescentado à corrente de entrada do reator. A vazão desta corrente é calculada de modo a manter a razão n-hexano/oxigênio utilizada no artigo de Pillay et al. (2009).

No artigo, n-hexano é dissolvido em ar à concentração volumétrica de 31,8%. Isto equivale a uma razão n-hexano/oxigênio de aproximadamente 2,3. Considera-se aqui que um extra de inertes não prejudica a conversão da reação. Esta consideração é importante para que possa haver recirculação de ar com n-hexano não reagido. Este ar recirculado está, graças à reação de desidrogenação, um pouco mais pobre em oxigênio do que o ar "novo" que é alimentado ao sistema. É em razão dessa deficiência de oxigênio que a recirculação total do ar assume vazões altíssimas e é, portanto, necessário que haja purga.

Considerou-se, além disso, que a corrente *Air* esteja disponível a 25°C e pressão atmosférica.

Para que haja integração energética entre o produto que sai quente do reator e os reagentes que ainda precisam ser aquecidos a 300°C, é necessário que os reagentes sejam pressurizados a pelo menos 1,5 bar (pois se perde 0,5 bar quando se passa pelos tubos de um trocador de calor).

A corrente M2.1 é separada em sua parte líquida e sua parte vapor para que a parte vapor seja comprimida em um compressor e a parte líquida seja pressurizada por uma bomba. Estes reagentes se juntam à corrente de ar recirculado TE1.2, que já se encontra a 1,5 bar, e são aquecidos pela corrente que sai do reator. Complementando o aquecimento, há um trocador de calor com queima de gás natural que eleva a temperatura da corrente aos 300°C necessários.

As reações que ocorrem nesta etapa são exotérmicas, sendo necessário que se controle a temperatura do reator com a passagem de água. O produto é totalmente vapor. Finalmente, a corrente CR1.1 troca calor com a corrente M3.1 contendo os reagentes e parte para a separação S2.

III.2.3. Separação S2

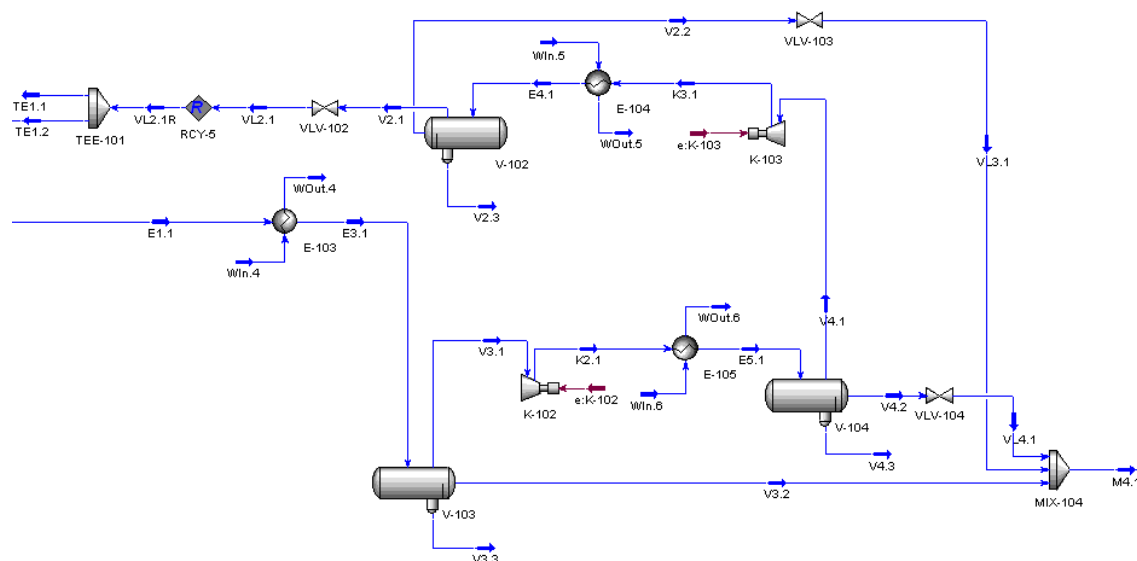


Figura 9 – Equipamentos que integram a separação S2 no HYSYS

A separação S2 encontra-se esquematizada na Figura 9. A troca de calor entre M3.1 e CR1.1 não é o bastante para resfriar completamente a corrente de produtos, de modo que um trocador de calor operando com água como utilidade faz o resfriamento até 40°C.

A fase vapor da corrente de produtos a 40°C é comprimida a 10,5 bar e resfriada novamente a 40°C. Agora já há uma clara separação entre a fase aquosa, a fase orgânica e a fase vapor. A fase vapor residual é comprimida uma segunda vez a 40,5 bar e de novo resfriada a 40°C.

A fase vapor a 40 bar é o ar que pode ser recirculado, constituído basicamente de O₂, N₂ e orgânicos leves, como parte do n-hexano. Enviar essa fase vapor toda de volta ao reator é inviável: ela está mais pobre em O₂ do que a corrente *Air* e precisa ser por ela complementada, mas esse complemento faz com que sua vazão aumente, gerando a necessidade de um complemento ainda maior – um círculo vicioso.

É interessante analisar um pouco mais profundamente o efeito da purga sobre o processo. Pode-se notar na Figura 10 que a "perda bruta" (diferença entre a receita e os gastos somados de utilidades e matéria-prima) diminui conforme aumenta a quantidade de vapor purgado. Isto sugere que, dada a dificuldade de recircular o ar, o mais viável é esquecer este reciclo e assumir como fatalidade a perda de parte considerável do n-hexano nesta etapa.

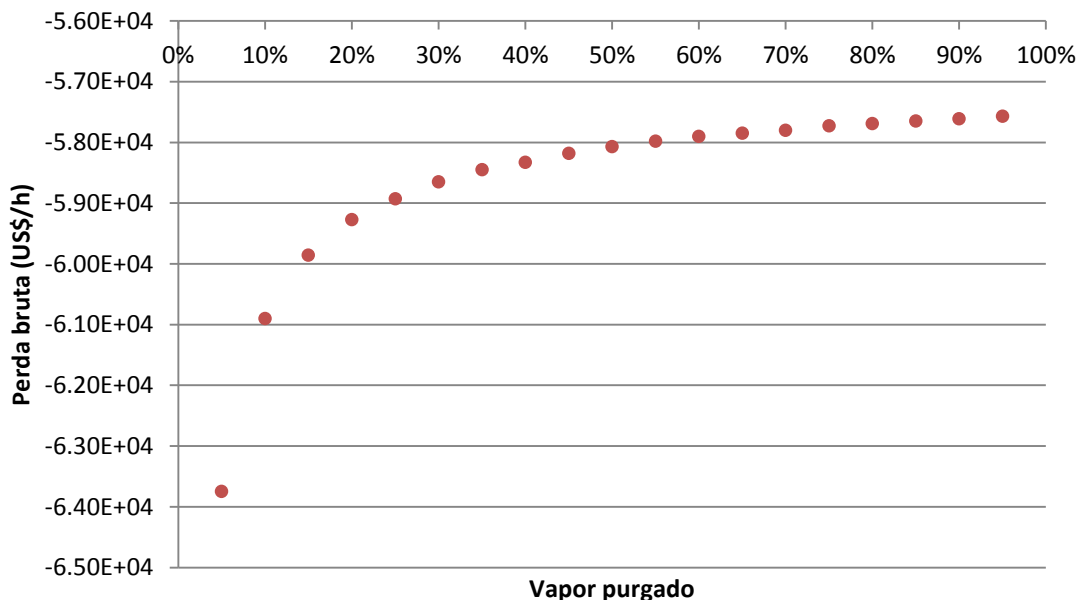


Figura 10 – Efeito da purga de vapor sobre a "perda bruta" da planta

Nota-se também que a perda de n-hexano varia muito pouco com a purga. Pode-se fazer um enorme esforço para recuperar e recircular o vapor que sai do reator, mas isso pouco altera o resultado final. Isto pode ser visualizado na Figura 11.

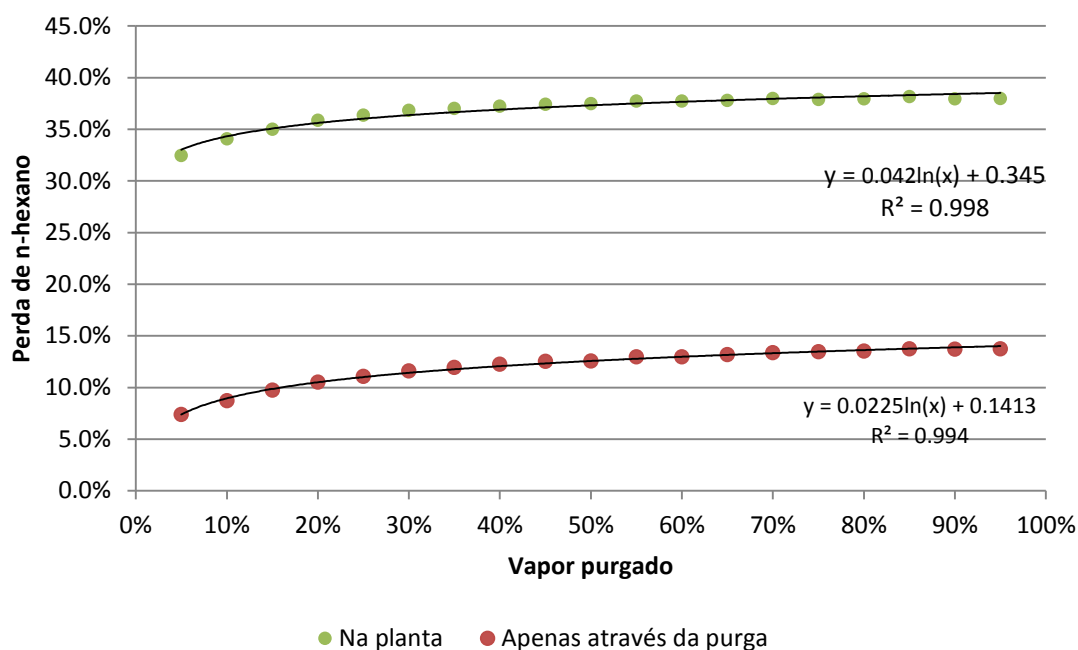


Figura 11 – Efeito da purga de vapor sobre a perda total de n-hexano

Pode-se perceber que há sempre uma perda considerável de reagente. Esta perda ocorre através da T-101 e da T-102. Embora sejam projetadas para recuperar, respectivamente, 98% e 97% do n-hexano que passa por elas, a grande recirculação de n-hexano vindo do final da planta transforma este em um ponto crítico. Quanto à purga, esta influencia bastante os custos da planta ao mesmo tempo em que influencia pouco a recuperação de n-hexano em si. Isto justifica a opção pela purga total, em que todo o vapor a 40 bar é eliminado do processo.

Cabe aqui fazer uma diferenciação entre uma alternativa do fluxograma chamada Caso A e uma alternativa chamada Caso B.

No Caso A, a fase orgânica coletada nos três vasos é enviada para a etapa seguinte R2. O n-hexano presente nessa fase orgânica só retorna ao processo após a separação S3. No Caso B, há uma coluna de destilação neste ponto, visando separar parte do n-hexano no fundo e retorná-lo para a reação R1. Um possível motivo para uma nova coluna recuperando o reagente ainda na separação S2 seria desafogar alguns equipamentos, principalmente a T-101 e a T-102 da separação S1, que têm de concentrar não só o n-hexano vindo pela alimentação *Feed* como também o que retorna via S3. A Figura 12 ilustra o Caso B, enquanto a Figura 9 ilustra o Caso A.

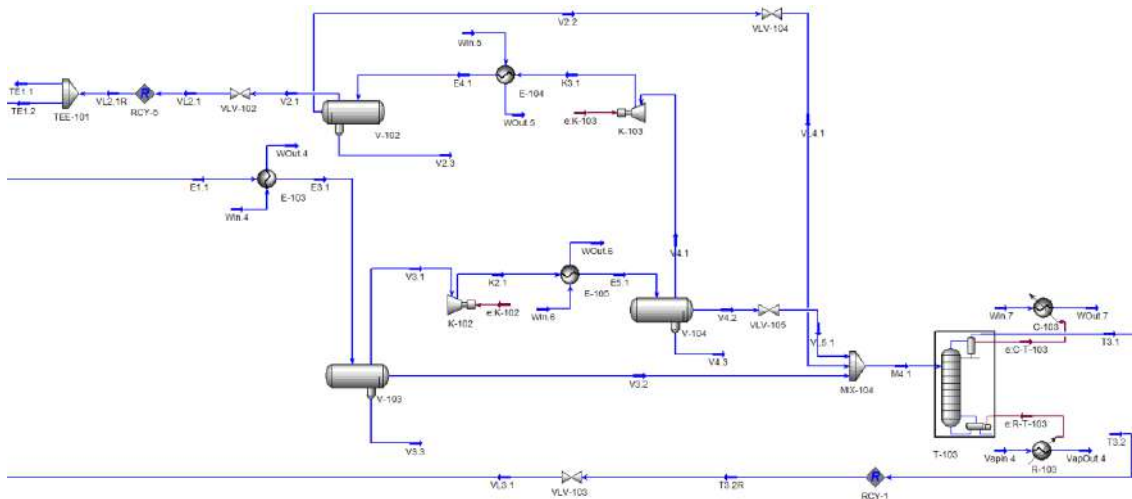


Figura 12 – Alternativa à separação S2 com coluna de destilação (Caso B)

O efeito da purga sobre a "perda bruta" e a perda de n-hexano foi analisado anteriormente somente sobre o Caso A. As Figuras 13 e 14 demonstram como a purga afeta o Caso B. É possível, comparando-as às Figuras 10 e 11, verificar que a perda de n-hexano através da purga adquire, no Caso B, uma fração muito mais relevante da perda total de n-hexano. A perda de n-hexano na planta, no Caso B, é menor do que a perda de n-hexano na planta no Caso A (30% contra 35%). Contudo, mesmo neste cenário, a diminuição da fração purgada faz pouco mais do que onerar os custos de operação da planta.

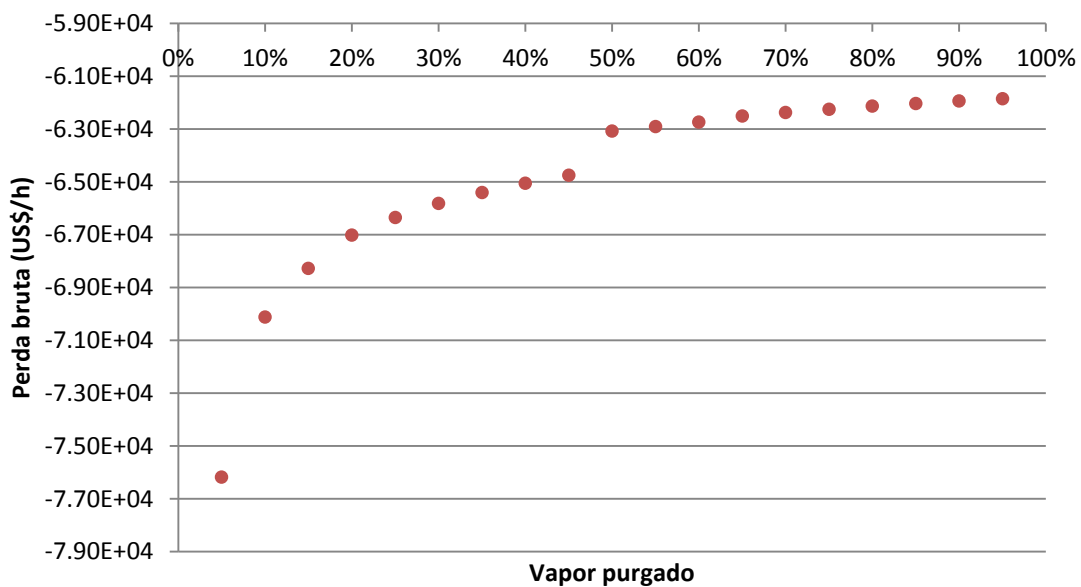


Figura 13 – Efeito da purga de vapor sobre a perda bruta da planta (Caso B)

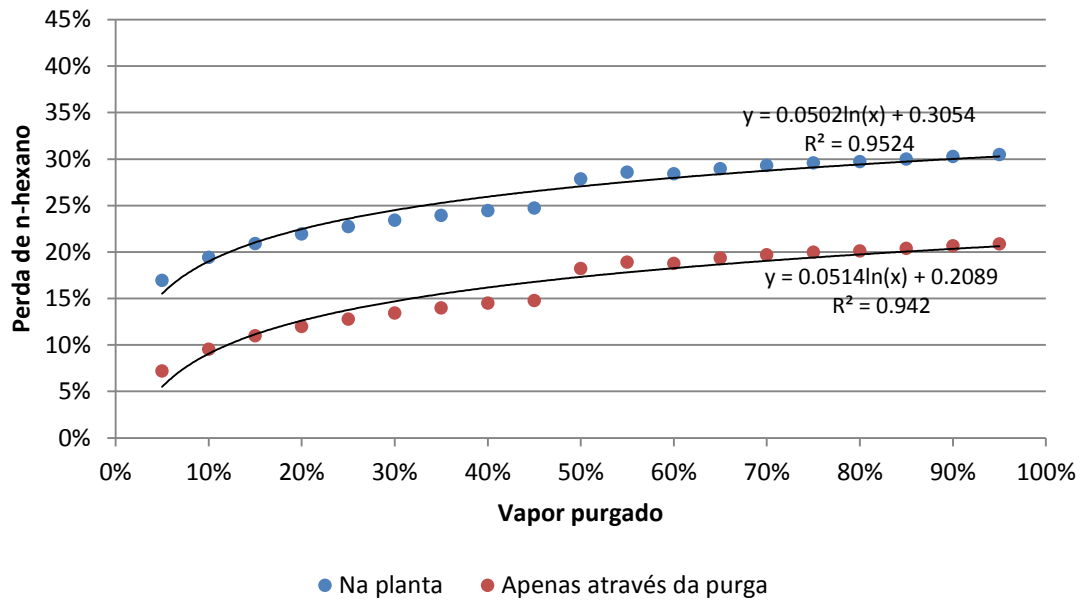


Figura 14 – Efeito da purga de vapor sobre a perda total de n-hexano (Caso B)

Uma análise de ambas as alternativas mostra que não há grande diferença entre as duas, e que o Caso B é inclusive desvantajoso em relação ao Caso A. O custo de se operar uma nova coluna é quase o mesmo do de operar uma coluna T-101 com maior razão de refluxo, e é por isso que a "perda bruta" pelo Caso B é em geral maior do que a "perda bruta" pelo Caso A. Além do mais, mais equipamentos na planta aumentam os custos de investimento fixo, que não são considerados pela "perda bruta". Desta forma, optou-se por continuar os estudos apenas com o Caso A.

III.2.4. Reação R2

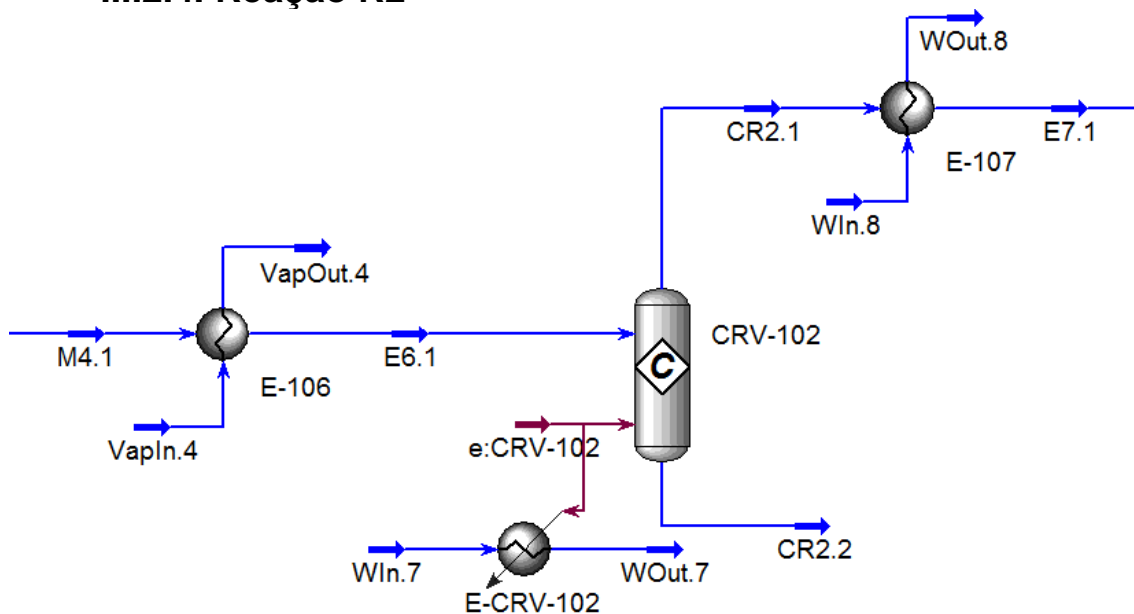


Figura 15 – Equipamentos que integram a reação R2 no HYSYS

A reação R2 encontra-se esquematizada na Figura 15. Trata-se da desidrogenação do 1-hexeno. Ela ocorre a pressão atmosférica e temperatura de 180°C e requer, portanto, um aquecimento com vapor a 15 bar da corrente que entra no reator.

A reação, contudo, é moderadamente exotérmica, necessitando de água para refrigerar o reator e manter sua temperatura constante.

Os produtos encontram-se inteiramente na fase vapor. Não há necessidade de separação imediata dos reagentes não reagidos, visto que eles podem também reagir na reação R3. A corrente CR2.1 que sai do reator é resfriada a 40°C e segue para a próxima etapa.

III.2.5. Reação R3

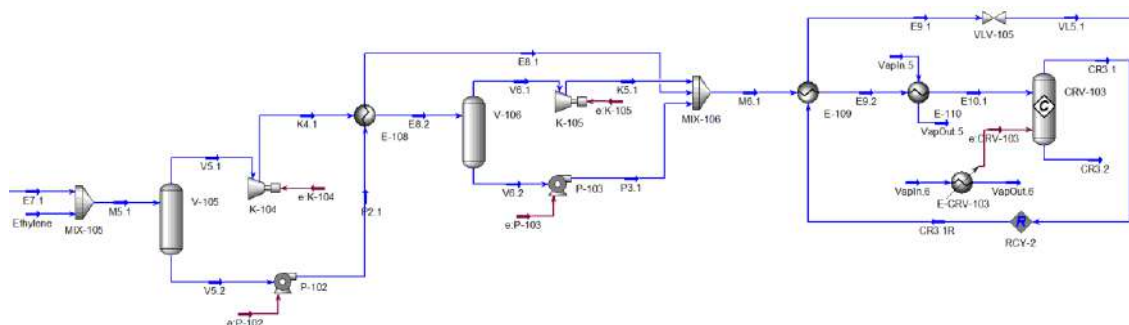


Figura 16 – Equipamentos que integram a reação R3 no HYSYS

A reação R3 encontra-se esquematizada na Figura 16. Trata-se da reação de Diels-Alder com o etileno. O artigo de Lyons et al. não indica a proporção de etileno necessária para que esta reação ocorra com as conversões indicadas. Assumiu-se aqui que todo o etileno alimentado à reação é consumido, de modo que sua vazão molar está sendo calculada com base nas vazões dos demais reagentes. Mesmo que isto não fosse verdade, não haveria grandes diferenças na planta sintetizada, pois na etapa S3 os componentes mais leves (como o n-hexano) da corrente de produto são recuperados e recirculados ao início do processo. O etileno, muito mais leve do que qualquer produto desta reação, seria facilmente recuperado na etapa S3.

Tomou-se como premissa que o etileno está disponível a 25°C e 1 bar, pois qualquer temperatura ou pressão superior à escolhida só tornaria o cenário mais favorável.

A reação de Diels-Alder ocorre a 250°C e 600 psia (40,87 bar). Um trem de compressão é necessário para levar os reagentes à pressão desejada sem que a temperatura fique acima de 160°C, o que tornaria complicada a operação dos compressores. Ao todo, são necessários dois vasos, dois compressores e duas bombas para integrar este trem de compressão. Um trocador de calor faz a integração entre a corrente líquida pressurizada P2.1 e a corrente de vapor aquecido K4.1, tornando desnecessário o uso de água de resfriamento.

Os reagentes são comprimidos a 41,87 bar, 1 bar acima do necessário visando compensar a perda de carga que vem adiante nos trocadores E-109 e E-110 – o primeiro utilizando-se da corrente de produtos CR3.1 para promover uma integração energética e aquecer os reagentes e o segundo utilizando-se de vapor d'água a 41 bar para complementar o aquecimento.

Ao fim de tudo, a corrente de reagentes E10.1 é injetada no reator a 40,87 bar e 250°C. A reação de Diels-Alder é endotérmica e requer que o reator seja aquecido com vapor d'água, também a 41 bar, enquanto é processado. A corrente CR3.1 é resfriada por integração energética com os reagentes e expandida de volta a 1 bar antes de partir para a etapa de separação S3.

III.2.6. Separação S3

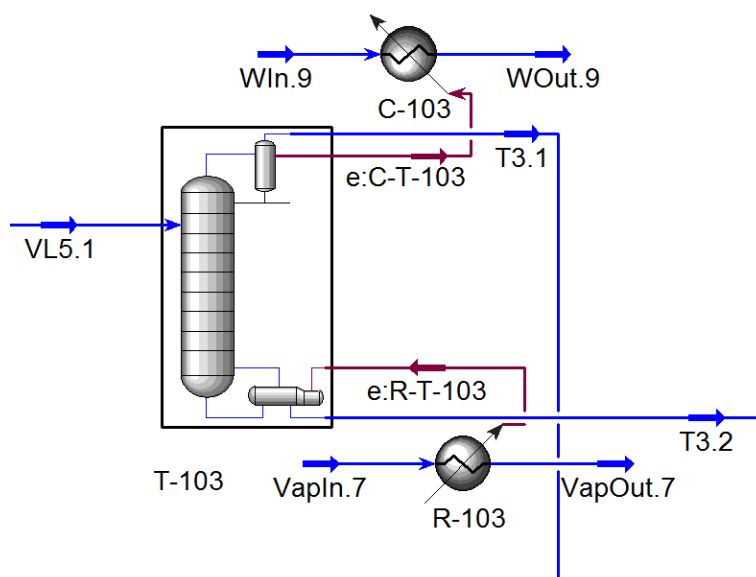


Figura 17 – Equipamentos que integram a separação S3 no HYSYS

A separação S3 encontra-se esquematizada na Figura 17. No HYSYS, ela é constituída de apenas uma coluna de destilação. Esta coluna de destilação recupera no topo todos os componentes mais leves (n-hexano, hexenos, hexadienos etc) e os envia de volta ao início do processo, ao mesmo tempo que recupera no fundo apenas o 3,6-dimetilciclohexeno e o 3-etilciclohexeno para encaminhá-lo às etapas seguintes.

Esta separação não é complicada, tendo um baixo número de pratos teóricos e uma baixa razão de refluxo, como se pode ver pelos dados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados da separação S3

Separação S3		
Coluna T-103	Pratos teóricos	40
	Razão de refluxo	1,57

Temperatura (°C)	Topo	63,3
	Fundo	117,3
Pressão (bar)	Topo	1,0
	Fundo	1,2
Recuperação de n-hexano		100,0%
Recuperação de compostos cíclicos		99,9%

III.2.7. Reação R4

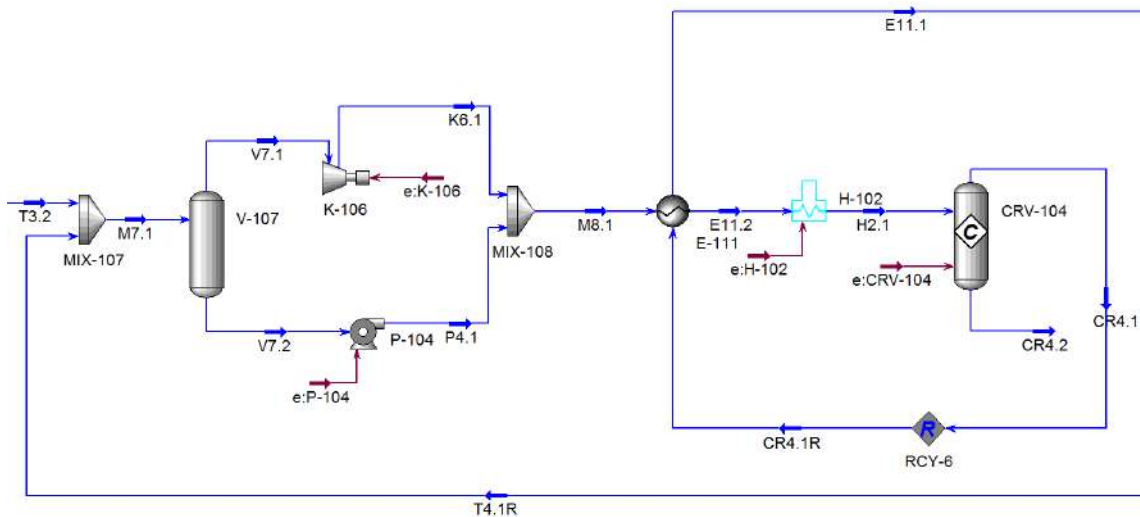


Figura 18 – Equipamentos que integram a reação R4 no HYSYS

A reação R4 é a reação de desidrogenação dos naftenos separados no fundo da coluna T-103. Ela ocorre a 400°C e 1 bar. Além da corrente proveniente da separação S3, também é alimentada ao reator uma corrente recirculada dos reagentes não reagidos nesta mesma reação, vinda da separação S4.

Os reagentes são comprimidos a 1,5 bar de modo a compensar a perda de carga sofrida ao passar pelo trocador E-111, que faz a integração energética entre alimentação e produtos. O aquecimento é complementado com a queima de gás no equipamento H-102. A reação de desidrogenação aqui é endotérmica, necessitando de aquecimento direto do reator, que também será feito através da queima de gás.

Não foram estudados, contudo, os aspectos da desidrogenação do etilbenzeno a estireno. A planta sintetizada nesta análise termina, portanto, com a coluna T-105, operando com razão de refluxo de 100,0. Os custos desta coluna em particular serão naturalmente muito altos, mas pode-se notar pela análise econômica posterior que não é ela, em particular, que inviabiliza o processo.

Tabela 11 – Dados da separação S4

Separação S4				
Coluna T-104	Pratos teóricos	80		
	Razão de refluxo	3,7		
	Temperatura (°C)	Topo	127,1	
		Fundo	144,8	
	Pressão (bar)	Topo	1,0	
		Fundo	1,2	
	Recuperação de compostos cíclicos	99,0%		
	Recuperação de aromáticos	90,9%		
Coluna T-105	Pratos teóricos	120		
	Razão de refluxo	100,0		
	Temperatura (°C)	Topo	137,1	
		Fundo	145,4	
	Pressão (bar)	Topo	1,0	
		Fundo	1,2	
	Recuperação de para-xileno	77,1%		
	Recuperação de etilbenzeno	98,4%		

III.3. Dimensionamento de equipamentos

Uma vez sintetizado o fluxograma, é necessário que se explicitem certos parâmetros dos equipamentos necessários ao processo para que se possa fazer estimativas de seus custos. Turton et al. (2009) fornecem diversas correlações para o cálculo desses preços. Em poucas palavras, o valor de um equipamento é calculado a partir de um valor base (o valor de um equipamento com determinadas características, comprado em determinado ano), sobre o qual efetuam-se correções para adaptá-lo às condições desejadas no ano presente.

III.3.1. Bombas

Neste projeto, assumiu-se que todas as bombas são centrífugas e construídas em aço carbono. Para o cálculo do seu custo são necessários a potência e a pressão de descarga (Equação 13). Também foi estabelecido que cada bomba teria eficiência de 70%.

A pressão de descarga das bombas e suas potências são obtidas diretamente da simulação do processo em ambiente HYSYS. Destaca-se que a

potência mínima de uma bomba para que possam ser utilizadas a correlação de Turton et al. (2009) é de 1 kW. Por conta disso, mesmo quando a potência de uma bomba é inferior a 1 kW, calcula-se o preço equivalente a uma bomba de 1 kW.

III.3.2. Colunas de destilação

Os custos de colunas de destilação são divididos nos custos de seus vasos, condensadores e refeedores. Neste projeto, assumiu-se que todas as colunas de destilação são construídas em aço carbono, assim como seus pratos perfurados.

Para o cálculo da altura das colunas de destilação, assume-se que as colunas têm uma eficiência de pratos η de 80%. Adicionalmente, estimou-se que a distância S entre dois pratos sucessivos é de 0,46m. Desta forma, tendo-se o número N de pratos teóricos utilizados na simulação, tem-se a altura da coluna pela Equação 7.

$$H = \frac{N}{\eta} \cdot S = 0,575 \cdot N \quad (7)$$

O diâmetro da coluna pode ser obtido pelas Equações 8 e 9.

$$\hat{u}_v = (-0,171 \cdot S^2 + 0,27 \cdot S - 0,047) \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}} = 0,041 \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_v}{\rho_v}} \quad (8)$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_v}{\pi \cdot \rho_v \cdot \hat{u}_v}} \quad (9)$$

Onde o parâmetro \hat{u}_v é a máxima velocidade superficial de vapor (Sinnott, 2005). Calculado este parâmetro, pode-se encontrar o diâmetro a partir da vazão mássica de vapor Q_v , da densidade da fase líquida ρ_L e da densidade da fase vapor ρ_v . Como estes valores variam em cada prato da coluna, calcula-se o diâmetro para o fundo e para o topo e escolhe-se o maior diâmetro obtido para representar a coluna inteira.

Há tipicamente um perfil de pressão ao longo da coluna. Neste projeto, estimou-se que a pressão no fundo da coluna, isto é, no refeedor, é 0,5 bar acima da pressão no topo quando a coluna trabalha sob pressão. Quando a coluna trabalha a pressão atmosférica, estipula-se que a pressão no refeedor é apenas 0,2 bar superior à pressão no topo.

Neste projeto, optou-se por trabalhar com o condensador como sendo um trocador de casco e tubo feito de aço carbono e com o refeedor como

sendo um *kettle reboiler* também de aço carbono. A área desses trocadores de calor é dada pela Equação 10.

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{\ln}} \quad (10)$$

Onde Q é o calor trocado, U é o coeficiente global de troca térmica e ΔT_{\ln} é a média logarítmica das temperaturas no trocador de calor, dada pela Equação 11 em que ΔT_e é a diferença de temperatura das correntes na entrada do trocador e ΔT_s é a diferença de temperatura das correntes na saída do trocador.

$$\Delta T_{\ln} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_s}{\ln\left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s}\right)} \quad (11)$$

Quanto ao coeficiente global de troca térmica U, Campbell (2001) cataloga alguns valores típicos para este parâmetro, apresentados na Tabela 12.

Tabela 22 – Coeficientes de troca térmica para diversos trocadores

Tipo de trocador de calor	U (W/m ² K)		
	Mínimo	Máximo	Médio
Resfriadores a água			
Gás (até 3,5 MPa)	200	285	242.5
Gás (3,5 a 7 MPa)	285	455	370
Gás (acima de 7 MPa)	455	570	512.5
Gás natural	395	510	452.5
MEA	740	850	795
Ar	85	140	112.5
Água	965	1135	1050
Condensadores a água			
Regenerador de aminas	570	625	597.5
Corrente de topo de fracionadoras	395	455	425
Hidrocarbonetos leves	480	765	622.5
Refervedores			
Vapor	795	910	852.5
Óleo quente	510	680	595
Glicerol	55	115	85
Amina	570	680	625
Outros			
Óleo - óleo	455	570	512.5
Propano - propano	570	740	655
MEA - MEA	680	740	710
Gás - gás (até 3,5 MPa)	285	395	340
Gás - gás (até 7 MPa)	310	425	367.5

Gás - refrigeração a propano	340	510	425
Fornalhas	250	300	275

Fonte: Campbell (2001)

Neste projeto, utilizou-se para a refrigeração água a 4 bar e 30°C, saindo do trocador a 50°C. Para aquecimento, utiliza-se, quando possível, vapor saturado. A pressão do vapor saturado depende da temperatura que se quer alcançar com o aquecimento: quanto maior a pressão do vapor saturado, maior sua temperatura. Neste trabalho, utiliza-se vapor saturado a 6 bar (158,9°C), a 15 bar (198,6°C) e a 41 bar (252,8°C).

Da Tabela 12, os valores utilizados para o coeficiente de troca térmica foram 756 W/m²K para condensadores e 910 W/m²K para refeedores.

A altura máxima de uma coluna para este projeto foi fixada como sendo de 53m. Colunas mais altas do que isso foram divididas em duas colunas menores, em série, nas quais o topo da primeira alimenta o fundo da segunda e o fundo da segunda retorna ao topo da primeira. Igualmente, se a razão altura/diâmetro de uma coluna for superior a 30, opta-se por dividir esta coluna em colunas em série mais baixas.

Por outro lado, optou-se também por evitar colunas de diâmetro superior a 4m. Quando o diâmetro de uma coluna é calculada como sendo superior a 4m, divide-se a corrente que alimenta a coluna em duas ou mais correntes de vazões idênticas, cada uma entrando em uma coluna operando em paralelo. O número de colunas em paralelo é aquele para o qual o diâmetro calculado torna-se inferior a 4m.

Uma regra heurística para refeedores e condensadores é a manutenção de um ΔT de *approach* superior a 10°C: o máximo (ou mínimo) de temperatura que uma corrente que se está querendo aquecer (ou resfriar) pode atingir é 10°C abaixo (ou acima) da temperatura da utilidade do processo.

Os parâmetros de Turton et al. (2009) são válidos para trocadores do tipo casco e tubo com áreas de 10m² a 1000m² e para trocadores do tipo *kettle reboiler* com áreas de 10m² a 100m². Caso a área se encontre abaixo do limite inferior, é fixado o custo de um trocador com a área mínima de 10m². Caso esta se encontre acima do limite superior, considera-se que se estão utilizando trocadores de calor em série, cada qual com uma fração da área original.

III.3.3. Compressores

Os compressores se dividem em suas carcaças e em seus motores. Neste trabalho, assumiu-se que todos os compressores são centrífugos e construídos em aço carbono, e que todos os motores são do tipo *totally enclosed*.

Para que se calcule o custo dos compressores, é necessário que se especifique suas potências, calculadas pelo HYSYS.

Como a compressão de gases tipicamente provoca seu aquecimento, adotou-se no processo analisado a regra de que uma corrente não deve ser aquecida pela compressão para muito além de 160°C. Caso a compressão necessária faça a temperatura da corrente exceder este valor, troca-se a compressão em etapa única por um trem de compressão, isto é, uma série de compressores seguidos de trocadores de calor intermediários (*intercoolers*).

Pelo método de cálculo de Turton et al. (2009), a potência do compressor está restrita à faixa de 450 kW a 3000 kW. Já a do motor está restrita à faixa de 75 kW a 2600 kW. Assim, quando a potência de um equipamento fica abaixo de seu limite inferior, procede-se aos cálculos com o valor limítrofe, e quando ela fica acima do limite superior são calculados equipamentos em série.

III.3.4. Fornalhas

Fornalhas são utilizadas neste projeto quando é preciso elevar a temperatura de uma corrente a um valor que não é alcançado por vapor de alta pressão. Elas são, na prática, aquecidas pela queima direta de gás natural. O cálculo de seu valor segundo Turton et al. (2009) exige apenas a pressão de operação das fornalhas e sua potência, e ambas estão prontamente disponíveis diretamente dos cálculos do HYSYS.

III.3.5. Reatores

O cálculo do tamanho de reatores depende dos dados disponíveis sobre as reações. Neste projeto, utilizaram-se dois métodos.

Quando há informações acerca do tempo espacial das reações, isto é, do tempo que elas demoram para se processar quando em batelada, pode-se dizer que a vazão volumétrica que entra no reator multiplicada pelo tempo espacial é igual ao volume dos reatores, conforme mostrado Equação 12.

$$V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \tau \cdot \frac{Q}{\rho} \quad (12)$$

Onde o reator é um cilindro com diâmetro D e altura h. O tempo espacial é dado por τ , e Q e ρ são, respectivamente, a vazão mássica e a densidade da corrente que entra no reator.

Neste projeto, adota-se que os reatores são, idealmente, cilindros com uma razão altura/diâmetro igual a 4. Assim, o diâmetro D pode ser escrito segundo a Equação 13.

$$D = \sqrt[3]{\frac{\tau \cdot Q}{\pi \cdot \rho}} \quad (13)$$

Outro método de calcular o tamanho do reator, quando não se sabe o tempo de reação, é aproximar o WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) da reação a $1h^{-1}$. Este valor de WHSV costuma ser moderado. A definição de WHSV é a razão entre a vazão mássica que entra no reator e a massa de catalisador ali presente, o que pode ser visto na Equação 14. Considerando-se que a massa de catalisador seja o volume do reator multiplicado pela densidade do catalisador, e que o reator é um reator cilíndrico cuja razão entre a altura/diâmetro vale 4, obtém-se a Equação 15.

$$WHSV = \frac{Q}{M_{cat}} = 1h^{-1} \quad (14)$$

$$D = \sqrt[3]{\frac{Q}{WHSV \cdot \pi \cdot \rho_{cat}}} = \sqrt[3]{\frac{Q}{\pi \cdot \rho_{cat}}} \quad (15)$$

Neste trabalho, utiliza-se tanto a Equação 13 quanto a Equação 15 para o cálculo do diâmetro dos reatores, dando-se preferência à Equação 13 quando há dados acerca do tempo de reação. Adotou-se também que reatores de diâmetro superior a 4m seriam grandes demais, devendo ser divididos em reatores em paralelo, em número suficiente para garantir que o diâmetro de cada reator não ultrapassa 4m.

Para que a temperatura nos reatores seja mantida constante, é necessário que se retire calor quando a reação é exotérmica e que se forneça calor quando a reação é endotérmica. Neste projeto, considerou-se que esta troca térmica é realizada por uma corrente de utilidade em contato direto com a carcaça do reator. Quando é necessário resfriamento, esta utilidade é água a 4 bar e 30°C, saindo do equipamento a 50°C. Quando é necessário aquecimento, esta utilidade pode ser vapor saturado ou mesmo gás natural sendo queimado diretamente, dependendo da temperatura que se quer manter.

Além das dimensões do reator, a metodologia de cálculo de Turton et al. (2009) requer a pressão de operação do equipamento. Valores da literatura foram adotados e constituem as premissas de projeto da planta. Considera-se que todos os reatores sejam feitos em aço carbono.

III.3.6. Trocadores de calor

Considera-se que todos os trocadores de calor sejam do tipo casco e tubo e construídos em aço carbono. Pelo casco do trocador de calor passa a corrente de menor pressão. Assumiu-se que, no casco, a queda de pressão é nula, enquanto nos tubos há uma queda de pressão de 0,5 bar.

A metodologia de cálculo de Turton et al. (2009) requer a pressão de operação dos trocadores de calor, tanto no casco quanto no tubo, e a área de troca térmica. A pressão de operação pode ser obtida diretamente do HYSYS,

enquanto a área de troca térmica é calculada segundo a Equação 10 juntamente com o coeficiente de troca térmica adequado encontrado na Tabela 12.

As mesmas ressalvas feitas na seção de cálculo de condensadores e de refervedores aplicam-se para trocadores de calor em geral: quando as áreas calculadas são muito grandes, utilizam-se trocadores em série, e quando são muito pequenas utiliza-se o menor valor disponível segundo Turton et al. (2009). A planta dispõe de água de refrigeração a 4 bar e 30°C e de vapor saturado a 6 bar, 15 bar e 41 bar.

III.3.7. Vasos

A metodologia de Turton et al. (2009) para o cálculo do preço dos módulos exige as dimensões dos vasos e sua pressão de operação. Esta última é encontrada diretamente pelas necessidades do processo quando sintetizada a planta. As dimensões do vaso, por sua vez, podem ser calculadas de duas maneiras distintas.

A primeira maneira é semelhante à utilizada para o cálculo do diâmetro das colunas de destilação (Equações 8 e 9). Trata-se da equação de Souders-Brown, da qual a Equação 8 se originou, que calcula a máxima velocidade superficial de vapor no vaso.

$$\hat{u}_v = k_s \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \quad (16)$$

A Equação 16 é a equação de Souders-Brown. A pressões moderadas, o k_s tem valor de 0,107m/s. Segundo o *GPSA Engineering Data Book*, a partir da pressão de operação de 7 bar, deve-se subtrair 0,003m/s do k_s a cada 7 bar adicional. Desta forma, uma separação a 14 bar teria um k_s de 0,104m/s, uma separação a 21 bar teria um k_s de 0,101m/s e assim por diante. Uma vez calculada a máxima velocidade superficial de vapor no vaso \hat{u}_v , o seu diâmetro é dado pela Equação 9.

Por outro lado, quando se tem o tempo de retenção médio para que uma separação seja realizada, pode-se obter o diâmetro do vaso a partir da Equação 7. Neste caso, utiliza-se como τ o tempo de retenção no vaso, e Q e ρ são a vazão mássica e a densidade da fase líquida da corrente que entra no vaso. Para haver maior segurança em sua operação, é recomendável dobrar o volume do vaso, o que equivale a multiplicar seu diâmetro pela raiz cúbica de dois (Equação 17).

$$D = \sqrt[3]{2 \cdot \frac{\tau \cdot Q_L}{\pi \cdot \rho_L}} \quad (17)$$

Considera-se neste projeto que o tempo médio de separação entre duas fases líquidas de hidrocarbonetos seja $\tau = 5$ min. A Equação 17 gera o diâmetro para um vaso onde a separação líquido-líquido é mais importante, e por isso ela é sempre usada neste projeto quando se quer o diâmetro de um separador trifásico. Para demais vasos de separação, calcula-se o diâmetro tanto pela Equação 17 quanto pela Equação 16 associada à Equação 9, ficando-se com o maior diâmetro encontrado. Percebe-se que, tipicamente, o diâmetro encontrado pelo método da máxima velocidade superficial de vapor no vaso é maior.

Quando são encontrados vasos com diâmetro superior a 4m, opta-se por dividi-los em vasos em paralelo em número suficiente para que o diâmetro de casa vaso não ultrapasse 4m. Segundo a metodologia de cálculo de Turton et al. (2009), o volume de um vaso não pode ser inferior a $0,30\text{m}^3$ ($D = 45,7\text{cm}$). Quando isto ocorre, é calculado o custo de um vaso com o tamanho mínimo possível.

III.4. Avaliação econômica

O cálculo dos preços dos módulos, segundo Turton et al. (2009), baseia-se na técnica de Guthrie, desenvolvida na década de 60. Segundo os autores, esta é a melhor técnica para a estimativa do CAPEX, ainda que ela gere um valor com erros de aproximadamente +40% a -25% .

Pela técnica de Guthrie, para trocadores de calor, vasos e bombas, faz-se a correção do valor base de um módulo para uma capacidade diferente de acordo com a Equação 18.

$$\log_{10} CB = K1 + K2 \cdot \log_{10} A + K3 \cdot (\log_{10} A)^2 \quad (18)$$

Na Equação 18, o valor base CB é calculado de acordo com parâmetros K1, K2 e K3, tabelados para cada um desses equipamentos, e com A, que é um parâmetro que diz respeito à capacidade do módulo. Calculado o valor base CB para determinada capacidade, deve-se corrigi-lo de acordo com o material de construção de que ele é feito e com sua pressão de operação. Isso é feito pela Equação 19.

$$CM = CB \cdot (B1 + B2 \cdot F_P \cdot F_M) \quad (19)$$

Onde o custo do módulo CM é corrigido a partir do custo do módulo base CB com os parâmetros B1 e B2, tabelados em Turton et al. (2009) para cada um dos equipamentos mencionados, e dos fatores de pressão F_P e de material F_M . F_M encontra-se igualmente tabelado. Já F_P pode ser calculado para vasos segundo a Equação 20 e para trocadores de calor e bombas segundo a Equação 21.

$$F_p = \frac{(P+1) \cdot D}{2 \cdot (850 - 0,6 \cdot (P+1))} + 0,00315 \quad (20)$$

$$0,0063$$

$$\log_{10} F_p = C1 + C2 \cdot \log_{10} P + C3 \cdot (\log_{10} P)^2$$

Onde D é o diâmetro do vaso e C1, C2 e C3 são parâmetros tabelados (Turton et al., 2009). Em ambos os casos, P é inserido em bar.

A Equação 19 é válida para o cálculo do valor dos módulos de vasos, trocadores de calor e bombas. Para compressores, motores de compressores e torres de pratos, o CM é calculado segundo a Equação 22.

$$CM = C_p^0 \cdot F_{BM} \quad (22)$$

Onde tanto C_p^0 como F_{BM} são valores tabelados em Turton et al. (2009).

Para se atualizar o preço de equipamentos para o ano presente, utiliza-se o parâmetro CEPCI - *Chemical Engineering Plant Cost Index*. A função deste parâmetro é corrigir o preço do equipamento calculado em um ano base para o ano presente, tendo em vista os efeitos da inflação, segundo a Equação 23. Seu valor pode ser encontrado no periódico *Chemical Engineering*. No presente projeto, adotou-se o CEPCI de junho de 2011, de 588,9.

$$CM = CM_{base} \cdot \frac{CEPCI}{CEPCI_{base}} \quad (23)$$

Por fim, o CAPEX é calculado multiplicando-se a soma dos módulos CM pelo fator 1,18 (15% contabilizam contingências e 3% contabilizam outras taxas) e acrescentando o resultado de metade do valor do somatório de todos os módulos calculados em seus valores base. Isto é uma recomendação de Turton et al. (2009) para plantas inteiramente novas ("*Grass Roots*"), conforme a Equação 24.

$$CAPEX = 1,18 \cdot \sum_{i=1}^n CM + 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n CB \quad (24)$$

O custo de operação com mão-de-obra, COL, é o salário médio de cada trabalhador multiplicado pelo número de trabalhadores da planta. Assumiu-se para este projeto um salário médio de 30.000 US\$/ano. O número de trabalhadores de uma planta é dado por Turton et al. (2009) a partir de uma correlação com o número de equipamentos principais da planta (Equação 25). Os equipamentos principais da planta são colunas de destilação, trocadores, bombas, compressores e reatores, desprezando-se os vasos.

$$N_{OP} = \sqrt{6.29 + 0.23 \cdot N_{EQ}} \quad (25)$$

Onde N_{EQ} é o número de equipamentos principais da planta e N_{OP} é o número de trabalhadores.

Do projeto da planta, têm-se os valores de CRM, CWT e CUT. Estes são, respectivamente, os custos com matérias primas, os custos com tratamento de efluentes e os custos com utilidades. Com estes valores, diversos outros parâmetros da planta podem ser calculados de acordo com correlações de Turton et al. (2009) explicitados na Tabela 13.

Tabela 13 – Parâmetros para o cálculo do OPEX

Parâmetro	Cálculo	
Custos diretos de produção (DMC)		
Matéria-prima	CRM	
Tratamento de efluentes	CWT	
Utilidades	CUT	
Mão-de-obra	COL	
Supervisão direta	(0,1 - 0,25) COL	0,18 COL
Manutenção e reparos	(0,02 - 0,1) CAPEX	0,06 CAPEX
Suprimentos operacionais	(0,1 - 0,2) Manutenção e reparos	0,009 CAPEX
Despesas de laboratório	(0,1 - 0,2) COL	0,15 COL
Patentes e Royalties	(0 - 0,06) OPEX	0,03 OPEX
Total (DMC)	CRM + CWT + CUT + 1,33 COL + 0,069 CAPEX + 0,03 OPEX	
Custos fixos de produção (FMC)		
Depreciação	0,1 CAPEX	0,1 CAPEX
Impostos locais e seguros	(0,014 - 0,05) CAPEX	0,032 CAPEX
Custos indiretos da planta	(0,5 - 0,7) (COL+ Supervisão direta + Manutenção e reparos)	0,708 COL + 0,036 CAPEX
Total (FMC)	0,708 COL + 0,168 CAPEX	
Despesas operacionais gerais (GMC)		
Custos administrativos	0,15 (COL + Supervisão direta + Manutenção e reparos)	0,177 COL + 0,009 CAPEX
Custos de distribuição e venda	(0,02 - 0,2) OPEX	0,11 OPEX
Desenvolvimento e	0,05 OPEX	0,05 OPEX

pesquisas

Total (GMC) 0,177 COL + 0,009 CAPEX + 0,16 OPEX

Fonte: Turton et al. (2009)

O OPEX é obtido pela soma dos custos diretos de produção, dos custos fixos de produção e das despesas operacionais gerais, descontando-se a depreciação. Ou seja, o OPEX é dado pela simples soma de DMC, FMC e GMC, de onde se subtrai a depreciação. Isto está explicitado na Equação 26.

$$OPEX = 1,23 \cdot (CRM + CWT + CUT) + 2,73 \cdot COL + 0,18 \cdot CAPEX \quad (26)$$

Desta forma, com a simulação do fluxograma da planta no HYSYS, podem-se obter estimativas para o CAPEX e o OPEX.

Por fim, pode-se analisar o fluxo de caixa descontado para o processo estudado. O fluxo de caixa descontado é um fluxo de caixa do qual, a cada ano, desconta-se uma taxa associada ao risco do investimento. Neste trabalho, o estudo da planta compreenderá 10 anos a partir do momento em que se começa a construí-la. Esta análise faz uso dos elementos apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Elementos para o cálculo do fluxo de caixa do processo

Componentes	Descrição	Fórmula
Custos	OPEX + Depreciação	OPEX + d
Impostos	(Receita - Custos) * Taxa de impostos	(R - OPEX - d)*t
Lucro líquido	Receita - Custos - Impostos	(R - OPEX - d)*(1-t)
Fluxo de caixa	Lucro líquido + Depreciação	(R - OPEX - d)*(1-t)+d

Fonte: Turton et al. (2009)

Utiliza-se neste trabalho uma taxa de impostos de 42%. Evidentemente, esta taxa não será cobrada se não houver lucro, ou seja, se a diferença entre a receita e os custos for menor ou igual a zero.

Assume-se também que a planta pode ser construída em dois anos. No primeiro ano, o investimento é de 40% do valor total, e no segundo é de 60%. A depreciação, como pode ser visto na Tabela 13, é estimada em 10% do CAPEX por ano a partir do primeiro ano de produção. O valor presente líquido, VPL, é calculado considerando-se uma taxa de risco anual de 10%. Isto quer dizer que há, em tese, um investimento alternativo que gera dividendos de 10% ao ano.

Deve-se considerar também a necessidade de um capital de giro. O capital de giro é responsável por possibilitar o arranque da planta. É ele quem financia os primeiros meses de produção, período em que ainda não há receita com a venda de produtos. Com ele, pagam-se salários, matérias-primas e contingências. Segundo Turton et al. (2009), o capital de giro necessário ao processo pode ser estimado pela Equação 27.

$$WC = 0,1 \cdot CRM + 0,1 \cdot CAPEX + 0,1 \cdot COL \quad (27)$$

O capital de giro é investido ao fim do segundo ano da planta, quando ela começa a operar.

Neste trabalho, considerou-se que a planta opera 8322 h/ano. Os valores referentes ao custo de utilidades, de matérias-primas e de produtos são discriminados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15 – Custos de utilidades utilizados na planta

Utilidade	Custo
Água de refrigeração	0,28 US\$/ton
Vapor saturado a 6 bar	13,38 US\$/ton
Vapor saturado a 15 bar	14,19 US\$/ton
Vapor saturado a 41 bar	17,70 US\$/ton
Energia elétrica	52,11 US\$/GJ ¹
Gás natural	16,00 US\$/GJ ²

Fonte: Turton et al. (2009)

¹Fonte: Firjan

²Fonte: Braskem

Tabela 16 – Custos de reagentes e produtos do processo

Composto	Custo (US\$/kg)
Corrente de C6	1,03 ¹
Etileno	1,20
Para-xileno	2,134
Etilbenzeno	1,30

Fonte: ICIS

¹Fonte: IHS/CMAI

Na Tabela 15, os preços cujas fontes não estão explicitadas têm como fonte Turton et al. (2009) e supõe-se aqui que, embora eles tenham sido obtidos para o cenário americano, eles se adequam suficientemente bem a realidade brasileira. Na Tabela 16, os preços cujas fontes não estão explicitadas têm como fonte a base de dados ICIS.

Por último, admite-se que o gás de purga pode ser queimado, gerando calor, o que atribui valor econômico à corrente. No cálculo do valor do gás de queima, considera-se que o custo do gás natural é de 16,00 US\$/GJ e que do gás de queima pode ser obtida a vazão molar V_M em kgmol/h e o LHV, *Lower Heating Value*, em kJ/kgmol. O LHV é a menor quantidade de energia que se pode obter de uma corrente quando ela sofre combustão completa. Desta forma, o valor do gás de queima é dado pela Equação 28.

$$GQ\$ = V_M \cdot LHV \cdot 16 \cdot 10^{-6} \quad (28)$$

Como as conclusões econômicas são impactadas pelas premissas adotadas, é importante que se faça uma análise de sensibilidade dos resultados. Utiliza-se então o método de Monte Carlo, variando-se o CAPEX em $\pm 30\%$, a receita em $\pm 30\%$ e os gastos com matéria-prima em $\pm 30\%$, inferindo-se como variações nesses valores afetam o VPL ao fim de dez anos de operação da planta.

Para a análise econômica e a análise de sensibilidade deste projeto, empregou-se a planilha CAPCOST de Turton et al. (2009).

IV. Premissas de projeto

Algumas premissas tiveram de ser adotadas para a realização deste projeto. Este Capítulo visa explicitá-las.

IV.1. Capacidade

Como visto no item 2.2, este processo visa agregar valor a uma corrente de C6. Pressupõe-se neste projeto que haverá mercado para o para-xileno produzido. Possivelmente este produto será voltado para a exportação.

A capacidade adotada segue a vazão de processamento para 48,2 ton/h de corrente de C6. Esta vazão é característica da planta petroquímica da Companhia Petroquímica do Nordeste (COPENE). A composição desta corrente é explicitada na Tabela 1.

Como se supõe que haverá mercado para todo o para-xileno produzido, por questões de economia de escala, os resultados econômicos obtidos para esta capacidade deverão ser melhores do que os que seriam obtidos para vazões menores de corrente de C6. Supõe-se assim que toda a corrente de C6 disponível pode ser processada.

IV.2. Modelagem termodinâmica

A maior parte dos compostos químicos presentes neste processo é listada na Tabela 8. Outros compostos são gerados a partir das reações presentes nas Tabelas 3, 5, 7 e 8. Este sistema químico é adequadamente descrito por uma equação de estado cúbica.

Destaca-se que há poucos compostos oxigenados neste sistema: água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e acetaldeído. Tanto o modelo Soave-Redlich-Kwong (SRK) quanto o modelo Peng-Robinson (PR) apresentam dificuldades para tratar desses compostos. O manual do Unisim, *software* parecido com o HYSYS, afirma que o modelo PR é mais adequado ao tratamento de hidrocarbonetos do que o SRK.

A título de validação do modelo termodinâmico empregado, o processo foi simulado com o modelo SRK e conferiu-se que os resultados não se apresentaram sensíveis à mudança para o modelo PR.

Alguns componentes presentes na corrente de alimentação da planta não faziam parte da biblioteca do HYSYS e tiveram que ser gerados como *Hypotheticals*, inserindo-se apenas suas estruturas. Foram eles: metilciclopropano, 3,4-dimetil-1-penteno, 3-etilhexano, (cis)1,1,3,4-tetrametilciclopentano e os 1,2,3 e 1,2,4 trimetilciclohexanos.

IV.3. Reatores

Nos reatores foram inseridas as conversões obtidas através da análise bibliográfica.

O primeiro reator opera a 1 bar e 300°C e suas reações e conversões estão explicitadas na Tabela 2. O segundo reator opera a 1 bar e 180°C e suas reações e conversões estão explicitadas na Tabela 4. O terceiro reator opera a 40,87 bar e 250°C e suas reações e conversões estão explicitadas na Tabela 6. O quarto reator opera a 1 bar e 400°C e suas reações e conversões estão explicitadas na Tabela 7.

Para que os dados de conversão obtidos nos artigos possam ser utilizados, tenta-se manter as condições reacionais as mais parecidas possíveis às citadas na bibliografia disponível. Portanto, as temperaturas nos reatores precisam ser mantidas constantes e, no caso da primeira reação, a de desidrogenação do n-hexano, a razão entre n-hexano e ar é igual à apresentada por Pillay et al. (2009).

Na terceira reação, a de Diels-Alder, não havia informações no artigo de Lyons et al. (2012) acerca do quanto de etileno deveria ser utilizado na reação. Supôs-se neste projeto que todo o etileno alimentado ao reator era reagido, ou seja, que os demais reagentes encontram-se em excesso. Desta forma, a vazão de etileno alimentada foi calculada para que as conversões apresentadas por Lyons et al. (2012) e resumidas na Tabela 6 pudessem ser respeitadas.

IV.4. Pureza do produto

Desejou-se neste projeto analisar a produção de um para-xileno de alto grau de pureza, buscando-se a obtenção de uma corrente com 99,5% em massa de para-xileno.

Como já foi comentado no item 3.2.8, o corte etilbenzeno/para-xileno de que o processo necessita em seu último estágio é bastante complicado. Para que se obtenha um para-xileno com esta pureza, há uma perda considerável de produto: 22,7% do para-xileno sai juntamente à corrente de etilbenzeno produzida. Para contrabalançar esta perda de para-xileno, assumiu-se que a corrente de etilbenzeno, mesmo contaminada com para-xileno, pode ser vendida ao preço do etilbenzeno encontrado no ICIS.

Apesar desta última etapa do processo ser complicada, assumiu-se neste projeto que é possível tirar conclusões da análise global do processo. É possível ver pelos resultados que não é a dificuldade de separar etilbenzeno de para-xileno que inviabiliza a planta.

Além disso, supõe-se aqui que seria possível, com mais uma etapa de desidrogenação, converter o etilbenzeno formado a estireno, o que não só facilitaria a separação dos produtos como geraria um co-produto de maior valor

agregado, já que o estireno é de grande importância para a indústria de polímeros.

IV.5. Purga e reciclo

O reciclo de todo reagente não reagido seria ideal para que houvesse uma conversão próxima de 100% do n-hexano a para-xileno. Contudo, recircular implica maiores gastos com utilidades e implica ter equipamentos maiores.

Na prática, criou-se no HYSYS uma tabela contabilizando os gastos com utilidades, os gastos com matéria-prima e a receita com os produtos. A diferença entre a receita e os gastos, aqui denominada "perda bruta" (pois o resultado foi sempre negativo), foi o parâmetro utilizado para verificar quando valeria a pena recircular e quando valeria a pena purgar os reagentes não reagidos no processo. Esta "perda bruta" também serviu como critério para o dimensionamento de colunas de destilação: uma planilha foi feita no HYSYS e a altura das colunas, o prato de entrada das correntes de alimentação e a razão de refluxo foram ajustadas manualmente, por tentativa e erro, visando minimizar os gastos operacionais da planta.

O que se verificou com esta análise, como já comentado no item 3.2.3, é que a purga de n-hexano não reagido e arrastado com os componentes mais voláteis é a melhor opção para a minimização da "perda bruta". Se, por um lado, isso implica ter menos produto, por outro os gastos com utilidades para se recuperar o n-hexano arrastado seriam tão elevados que tornariam o processo ainda mais impraticável.

Essa análise da "perda bruta" desconsidera os custos fixos da planta, isto é, o efeito da purga sobre o CAPEX. Entretanto, uma análise qualitativa pode ser feita: caso houvesse maior recirculação de reagentes, os equipamentos deveriam ser maiores e o CAPEX certamente aumentaria. Assim, a opção pelo máximo de purga não só reduz o prejuízo que advém da diferença entre os gastos e a receita da planta como também diminui o CAPEX.

V. Resultados da simulação

Os equipamentos do fluxograma sintetizado tiveram suas dimensões calculadas de acordo com os critérios apresentados no item 3.3. A Tabela 17 discrimina os equipamentos de cada etapa do processo, bem como suas informações mais importantes.

Cabe notar aqui que todos os resultados apresentados foram obtidos com a equação de estado Soave-Redlich-Kwong. Quando se alterou a equação cúbica para Peng-Robinson, as vazões e as características das correntes não se alteraram significativamente, o que implica um dimensionamento quase idêntico da planta. Optou-se por prosseguir a análise com o dimensionamento da planta obtido pelo modelo SRK, que já havia sido realizado.

Tabela 17 – Dimensionamento da planta sintetizada

Separação S1	Coluna T-101 (x3)	Pratos	80
		Diâmetro (m)	3,4
		Altura (m)	52,9
		Condensador (m ²)	1.312,9
		Refrervedor (m ²)	202,6
	Coluna T-102 (x3)	Pratos	80
	Diâmetro (m)	3,4	
	Altura (m)	52,9	
	Condensador (m ²)	1.370,7	
	Refrervedor (m ²)	213,6	
Reação R1	Compressor K-101	Potência (kW)	284,9
	Trocador E-101	Área (m ²)	250,0
	Fornalha H-101	Potência (GJ/h)	1,58
	Reator CRV-101	Diâmetro (m)	2,8
		Altura (m)	11,3
Separação S2	Compressor K-102	Potência (kW)	1799,5
	Compressor K-103	Potência (kW)	553,2
	Trocador E-102	Área (m ²)	141,3
	Trocador E-103	Área (m ²)	82,1
	Trocador E-104	Área (m ²)	423,1
	Vaso V-101	Diâmetro (m)	0,7
		Altura (m)	2,7
	Vaso V-102	Diâmetro (m)	1,8
Altura (m)		7,2	
Reação R2	Trocador E-105	Área (m ²)	62,1
	Trocador E-106	Área (m ²)	443,4
	Reator CRV-102	Diâmetro (m)	3,2
		Altura (m)	12,7
Reação R3	Compressor K-104	Potência (kW)	74,4
	Compressor K-105	Potência (kW)	22,7
	Bomba P-101	Potência (kW)	43,3
	Bomba P-102	Potência (kW)	1,2
	Trocador E-107	Área (m ²)	6,3

	Trocador E-108	Área (m ²)	107,6
	Trocador E-109	Área (m ²)	78,1
	Vaso V-103	Diâmetro (m)	1,1
		Altura (m)	4,6
	Vaso V-104	Diâmetro (m)	0,4
		Altura (m)	1,6
	Reator CRV-103 (x7)	Diâmetro (m)	4,0
		Altura (m)	16,0
Separação S3	Coluna T-103	Pratos	40
		Diâmetro (m)	3,2
		Altura (m)	26,5
		Condensador (m ²)	292,8
		Refrervedor (m ²)	50,3
Reação R4	Compressor K-106	Potência (kW)	1,6
	Bomba P-103	Potência (kW)	0,05
	Trocador E-110	Área (m ²)	15,5
	Fornalha H-102	Potência (GJ/h)	0,53
	Vaso V-105	Diâmetro (m)	0,5
		Altura (m)	2,0
	Reator CRV-104	Diâmetro (m)	1,0
	Altura (m)	4,1	
Separação S4	Compressor K-107	Potência (kW)	34,3
	Compressor K-108	Potência (kW)	31,4
	Compressor K-109	Potência (kW)	17,1
	Bomba P-104	Potência (kW)	0,04
	Trocador E-111	Área (m ²)	32,2
	Trocador E-112	Área (m ²)	5,0
	Trocador E-113	Área (m ²)	3,7
	Trocador E-114	Área (m ²)	2,8
	Trocador E-115	Área (m ²)	3,3
	Vaso V-106	Diâmetro (m)	0,5
		Altura (m)	2,0
	Vaso V-107	Diâmetro (m)	0,2
		Altura (m)	0,6
	Vaso V-108	Diâmetro (m)	0,1
		Altura (m)	0,4
	Vaso V-109	Diâmetro (m)	0,1
		Altura (m)	0,3
	Coluna T-104	Pratos	80
		Diâmetro (m)	0,5
		Altura (m)	52,9
	Condensador (m ²)	9,5	
	Refrervedor (m ²)	2,0	
Coluna T-105 (x2)	Pratos	60	
	Diâmetro (m)	3,3	
	Altura (m)	39,7	
	Condensador (m ²)	512,9	
	Refrervedor (m ²)	71,9	

Para os cálculos dos volumes dos reatores, considerou-se nas reações R1 e R4 o WHSV de $1h^{-1}$ e as densidades dos catalisadores de aproximadamente $470kg/m^3$ (óxido de molibdênio) e $600kg/m^3$ (alumina), e nas reações R2 e R3 os tempos espaciais de 3,5h e de 48h, respectivamente.

A Tabela 18, por sua vez, é semelhante à Tabela 17, mas enfocando o consumo de utilidades por equipamento em cada etapa do processo.

Tabela 18 – Consumo de utilidades por equipamento

Separação S1	Coluna T-101	Água (ton/h)	604,2
		Vapor 6 bar (ton/h)	28,1
	Coluna T-102	Água (ton/h)	630,9
		Vapor 6 bar (ton/h)	29,6
Reação R1	Compressor K-101	Eletricidade (kW)	294,9
	Fornalha H-101	Gás natural (GJ/h)	1,58
	Reator CRV-101	Água (ton/h)	152,5
Separação S2	Compressor K-102	Eletricidade (kW)	1799,5
	Compressor K-103	Eletricidade (kW)	553,2
	Trocador E-102	Água (ton/h)	38,6
	Trocador E-103	Água (ton/h)	28,1
	Trocador E-104	Água (ton/h)	164,0
Reação R2	Trocador E-105	Vapor 15 bar (ton/h)	6,3
	Trocador E-106	Água (ton/h)	139,4
	Reator CRV-102	Água (ton/h)	0,4
Reação R3	Compressor K-104	Eletricidade (kW)	74,4
	Compressor K-105	Eletricidade (kW)	22,7
	Bomba P-101	Eletricidade (kW)	43,3
	Bomba P-102	Eletricidade (kW)	1,2
	Trocador E-109	Vapor 41 bar (ton/h)	2,0
	Reator CRV-103	Vapor 41 bar (ton/h)	1,4
Separação S3	Coluna T-103	Água (ton/h)	134,8
		Vapor 6 bar (ton/h)	7,0
Reação R4	Compressor K-106	Eletricidade (kW)	1,6
	Bomba P-103	Eletricidade (kW)	0,05
	Fornalha H-102	Gás natural (GJ/h)	0,53
	Reator CRV-104	Gás natural (GJ/h)	0,20
Separação S4	Compressor K-107	Eletricidade (kW)	34,3
	Compressor K-108	Eletricidade (kW)	31,4
	Compressor K-109	Eletricidade (kW)	17,1
	Bomba P-104	Eletricidade (kW)	0,04
	Trocador E-111	Água (ton/h)	11,8
	Trocador E-112	Água (ton/h)	1,7
	Trocador E-113	Água (ton/h)	1,4
	Trocador E-114	Água (ton/h)	0,7
	Coluna T-104	Água (ton/h)	4,4
		Vapor 6 bar (ton/h)	0,3
	Coluna T-105	Água (ton/h)	238,2
Vapor 6 bar (ton/h)		10,1	

VI. Resultados da avaliação econômica

Com o dimensionamento dos equipamentos e os métodos de cálculo explicitados no item 3.4 foi possível avaliar os custos da planta. A Tabela 19 explicita o ISBL (Inside Battery Limits) do processo, ou seja, os custos de todos os equipamentos diretamente envolvidos no processo em si.

Tabela 19 – Custos dos equipamentos da planta e ISBL

Etapa	Equipamento	Custo (US\$)	
Separação S1	Coluna T-101 (x3)	Vaso	7.860.000
		Condensador	572.000
		Refervedor	975.000
		Total	9.407.000
	Coluna T-102 (x3)	Vaso	7.860.000
		Condensador	588.000
		Refervedor	1.020.000
		Total	9.468.000
Reação R1	Compressor K-101	746.000	
	Trocador E-101	168.000	
	Fornalha H-101	1.492.214	
	Reator CRV-101	163.000	
Separação S2	Compressor K-102	2.022.000	
	Compressor K-103	913.000	
	Trocador E-102	131.000	
	Trocador E-103	110.000	
	Trocador E-104	222.000	
	Vaso V-101	32.900	
	Vaso V-102	167.000	
Reação R2	Trocador E-105	99.800	
	Trocador E-106	227.000	
	Reator CRV-102	428.000	
Reação R3	Compressor K-104	660.600	
	Compressor K-105	625.200	
	Bomba P-101	63.900	
	Bomba P-102	20.500	
	Trocador E-107	81.500	
	Trocador E-108	129.000	
	Trocador E-109	115.000	
	Vaso V-103	40.700	
	Vaso V-104	11.900	
Reator CRV-103 (x7)	42.490.000		
Separação S3	Coluna T-103	Vaso	1.150.000
		Condensador	182.000
		Refervedor	152.000
		Total	1.484.000
Reação R4	Compressor K-106	609.441	
	Bomba P-103	14.500	
	Trocador E-110	76.600	

	Fornalha H-102		1.492.214	
	Vaso V-105		13.000	
	Reator CRV-104		18.900	
Separação S4	Compressor K-107		634.000	
	Compressor K-108		631.800	
	Compressor K-109		620.800	
	Bomba P-104		14.500	
	Trocador E-111		84.700	
	Trocador E-112		74.700	
	Trocador E-113		74.900	
	Trocador E-114		75.200	
	Trocador E-115		74.700	
	Vaso V-106		13.000	
	Vaso V-107		11.800	
	Vaso V-108		11.800	
	Vaso V-109		11.800	
	Coluna T-104	Vaso		237.000
		Condensador		74.700
		Refrigerador		105.000
		Total		416.700
Coluna T-105 (x2)	Vaso		3.660.000	
	Condensador		247.000	
	Refrigerador		344.000	
	Total		4.251.000	
Total (ISBL)			80.845.269	

Para auxiliar uma posterior discussão sobre o ISBL, as Tabelas 20 e 21 e as Figuras 20 e 21 dividem os custos da planta por etapa e por tipo de equipamento.

Tabela 20 – Custos da planta por etapa

Etapa	Custo (US\$)	% do ISBL
Separação S1	18.938.000	23,43
Reação R1	2.569.214	3,18
Separação S2	3.597.900	4,45
Reação R2	754.800	0,93
Reação R3	44.238.300	54,75
Separação S3	1.484.000	1,84
Reação R4	2.224.655	2,75
Separação S4	7.001.400	8,67
Total (ISBL)	80.845.269	100,0

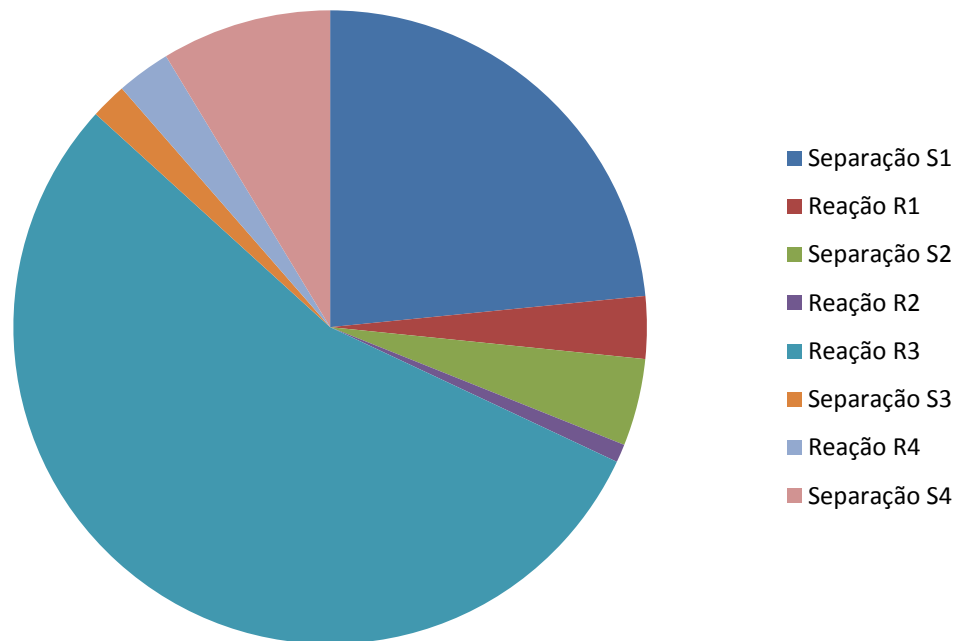


Figura 20 – Pesos das etapas no total do ISBL

Tabela 21 – Custos da planta por equipamento

Equipamento	Custo (US\$)	% do ISBL
Compressores	7.462.841	9,24
Bombas	113.400	0,14
Trocadores de calor	1.744.100	2,16
Fornalhas	2.984.428	3,69
Vasos	313.900	0,39
Colunas	25.026.700	31,00
Reatores	43.099.900	53,38
Total (ISBL)	80.845.269	100,0

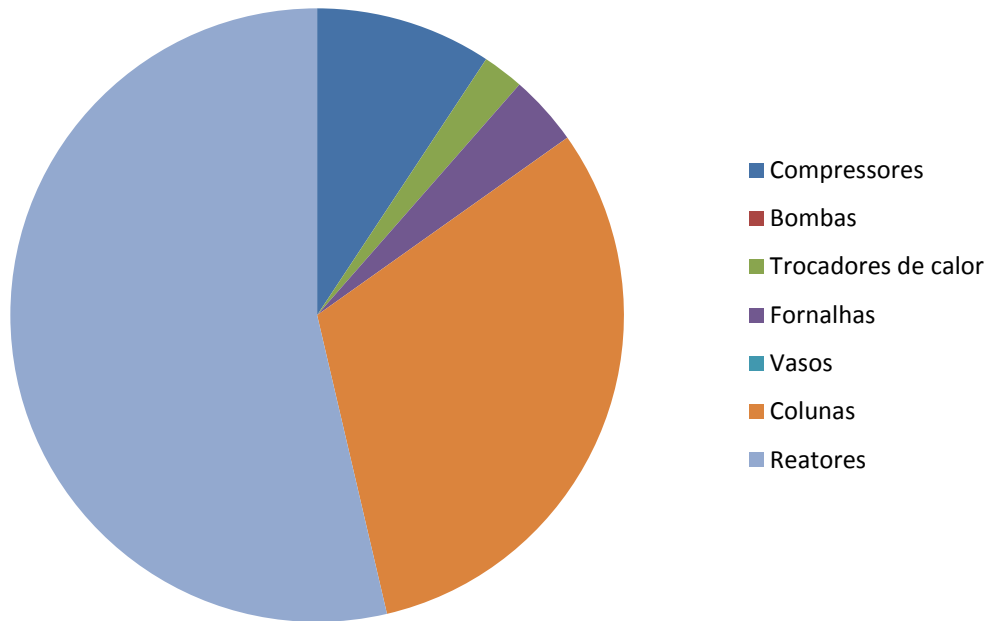


Figura 21 – Pesos dos equipamentos no total do ISBL

Calcularam-se também os gastos anuais com utilidades tomando-se os dados da Tabela 18 e os preços dados na Tabela 15. Os valores obtidos estão discriminados na Tabela 22.

Tabela 22 – Custos anuais de utilidades da planta

Etapa	Equipamento		Custo (US\$/ano)
Separação S1	Coluna T-101	Água	1.410.000
		Vapor 6 bar	3.106.000
	Coluna T-102	Água	1.470.000
		Vapor 6 bar	3.271.000
Reação R1	Compressor K-101	Eletricidade	494.000
	Fornalha H-101	Gás natural	210.380
	Reator CRV-101	Água	359.060
Separação S2	Compressor K-102	Eletricidade	3.120.000
	Compressor K-103	Eletricidade	960.000
	Trocador E-102	Água	90.000
	Trocador E-103	Água	65.000
	Trocador E-104	Água	380.000
Reação R2	Trocador E-105	Vapor 15 bar	744.000
	Trocador E-106	Água	320.000
	Reator CRV-102	Água	940
Reação R3	Compressor K-104	Eletricidade	129.000
	Compressor K-105	Eletricidade	39.400
	Bomba P-101	Eletricidade	96.600
	Bomba P-102	Eletricidade	2.680
	Trocador E-109	Vapor 41 bar	294.600
	Reator CRV-103	Vapor 41 bar	206.200
Separação S3	Coluna T-103	Água	310.000

		Vapor 6 bar	773.600
Reação R4	Compressor K-106	Eletricidade	2.780
	Bomba P-103	Eletricidade	110
	Fornalha H-102	Gás natural	70.570
	Reator CRV-104	Gás natural	26.630
Separação S4	Compressor K-107	Eletricidade	59.500
	Compressor K-108	Eletricidade	54.500
	Compressor K-109	Eletricidade	29.700
	Bomba P-104	Eletricidade	90
	Trocador E-111	Água	27.500
	Trocador E-112	Água	4.000
	Trocador E-113	Água	3.300
	Trocador E-114	Água	1.630
	Coluna T-104	Água	10.300
		Vapor 6 bar	33.150
Coluna T-105	Água	560.000	
		Vapor 6 bar	1.116.200
Total			19.852.420

Similarmente ao que se fez com os custos de equipamentos (ISBL), as Tabelas 23 e 24 a seguir, bem como as Figuras 22 e 23 ordenam os custos operacionais da planta por etapa e por tipo de utilidade, de modo a facilitar discussões posteriores.

Tabela 23 – Custos anuais de utilidades da planta por etapa

Etapa	Custo (US\$/ano)	% dos custos operacionais
Separação S1	9.257.000	46,63
Reação R1	1.063.440	5,36
Separação S2	4.615.000	23,25
Reação R2	1.064.940	5,36
Reação R3	768.480	3,87
Separação S3	1.083.600	5,46
Reação R4	100.090	0,50
Separação S4	1.899.870	9,57
Total	19.852.420	100,0

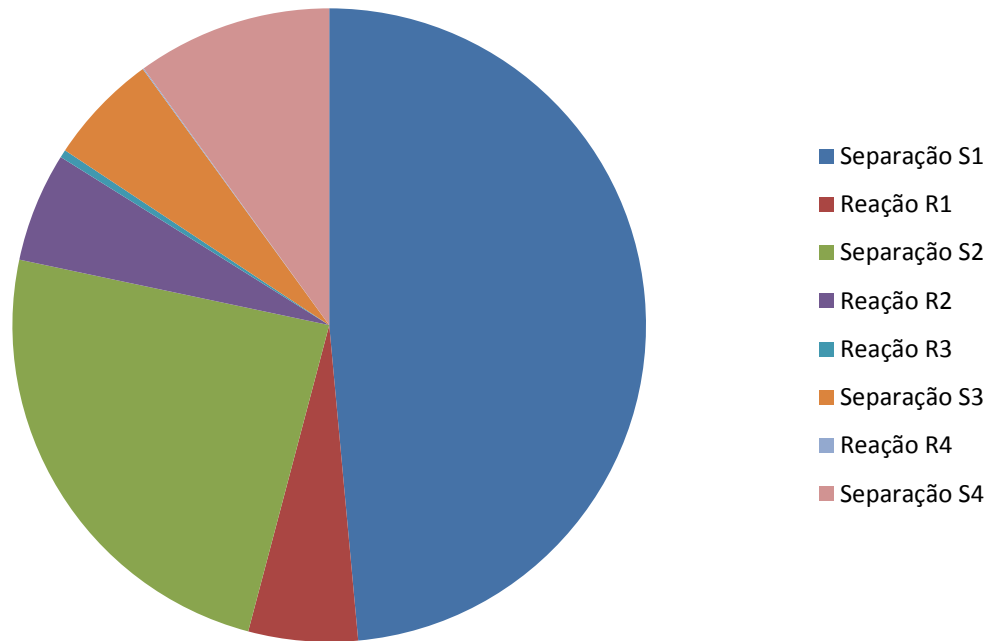


Figura 22 – Pesos das etapas no total dos custos operacionais

Tabela 24 – Custos anuais de utilidades da planta por utilidade

Utilidade	Custo (US\$/ano)	% dos custos operacionais
Água	5.011.730	25,24
Vapor	6 bar	8.299.950
	15 bar	744.000
	41 bar	500.800
	Total	9.544.750
Gás natural	307.580	1,55
Eletricidade	4.988.360	25,13
Total	19.852.420	100,0

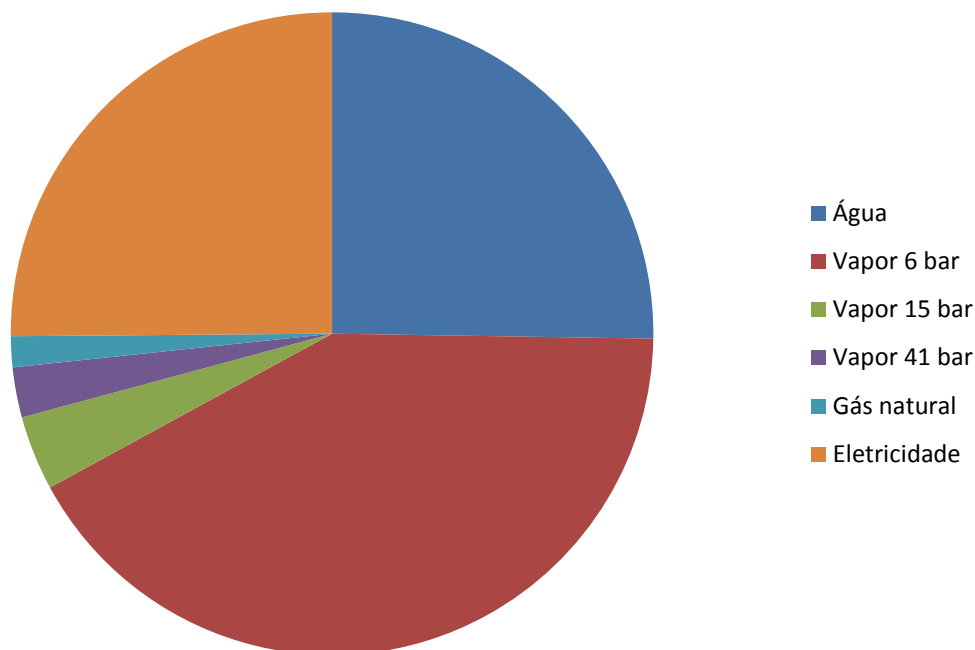


Figura 23 – Pesos dos tipos de utilidade nos custos operacionais

São consumidos 431,5 kg/h de etileno e 48.200 kg/h de corrente C6 na planta. Isto implica gastos horários de US\$520,82 e US\$55.266,00, ou 4.334.268 e 459.924.651 US\$/ano.

A planta produz 613,8 kg/h de para-xileno 99,5% e 1.016 kg/h de etilbenzeno contaminado com para-xileno. Assumindo-se que esse etilbenzeno possa ser vendido pelo preço do etilbenzeno encontrado no ICIS, estes produtos geram uma receita de 7.662.065 e 10.991.698 US\$/ano, respectivamente.

Existem dois tipos residuais de gás nesta planta. O primeiro tipo é a corrente de C6 que é separada do n-hexano. Assume-se aqui que esta corrente de C6 pode ser vendida com o mesmo valor da corrente C6 original, ou seja, que ela não perdeu seu valor econômico com a extração do n-hexano. O segundo tipo é de restos de reagentes misturados com ar atmosférico que saem na purga durante a separação S2. Considera-se aqui que este gás poderia ser enviado para a queima. A metodologia para avaliar seu preço já foi mencionada anteriormente: como o custo do gás natural é de 16 US\$/GJ, utiliza-se o LHV (Lower Heating Value) das correntes geradas e aplica-se a elas o mesmo valor do gás natural.

Como alguns componentes foram criados no *Hypotheticals*, o HYSYS não calcula o LHV das correntes onde há resquícios desses componentes. Foram criadas, então, correntes auxiliares em que estes componentes foram deletados e os componentes mais importantes foram normalizados de modo a completar sua composição. O valor dessas correntes é exibido na Tabela 25.

Tabela 25 – Cálculo do valor de venda dos gases residuais

Corrente	Vazão (kg/h)	Valor (US\$/kg)	Valor (US\$/h)	
T1.1	30.920	1.03	31.848	
T2.2	14.800	1.03	15.244	
Corrente	Vazão (kgmol/h)	LHV (GJ/kgmol)	Gás equivalente (GJ/h)	Valor (US\$/h)
TE1.1	435,1	0,389	169,25	2.708
V11.1	30,8	0,242	7,45	119
Total				49.914

Assim, a renda com o gás de queima é de 415.384.308 US\$/ano. Um balanço do que é consumido com reagentes e do que é obtido com produtos é explicitado na Tabela 26.

Tabela 26 – Cálculo da receita da planta

	Corrente	Vazão	Valor	Preço (US\$/ano)
Reagentes	Corrente C6	48.200 kg/h	1,03 US\$/kg	413.154.012
	Etileno	431,5 kg/h	1,20 US\$/kg	4.334.268
Produtos	Para-xileno	613,8 kg/h	2,134 US\$/kg	7.662.065
	Etilbenzeno	1.016 kg/h	1,30 US\$/kg	10.991.698
	Gás residual	67.665 kg/h	0,738 US\$/kg	415.384.308
Receita				16.549.791

O CAPEX desta planta é obtido multiplicando-se o ISBL por 1,4. Seu valor é de US\$113.183.376. Demais custos da planta são explicitados na Tabela 27.

Tabela 27 – Gastos operacionais da planta sintetizada

Custos Diretos de Produção (DMC)	
Matéria-prima	417.488.280 US\$
Tratamento de efluentes	--
Utilidades	19.852.420 US\$
Mão-de-obra	211.600 US\$
Supervisão direta	38.088 US\$
Manutenção e reparos	6.791.002 US\$
Suprimentos operacionais	1.018.650 US\$
Despesas de laboratório	31.740 US\$
Patentes e Royalties	16.766.392 US\$
Total (DMC)	462.198.172 US\$
Custos Fixos de Produção (FMC)	
Depreciação	11.318.337 US\$
Impostos locais e seguros	3.621.868 US\$
Custos indiretos da planta	4.224.414 US\$
Total (FMC)	62.960.366 US\$
Despesas Operacionais Gerais (GMC)	

Custos administrativos	1.043.408 US\$
Custos de distribuição e venda	61.476.771 US\$
Desenvolvimento e pesquisas	27.943.987 US\$
Total (GMC)	90.464.166 US\$

A Tabela 28 sumariza CAPEX, OPEX, capital de giro e Receita.

Tabela 28 – CAPEX, OPEX, WC e Receita da planta

Parâmetro	Custo (US\$)
CAPEX	113.183.376
OPEX	558.879.737
Capital de giro	53.088.326
Receita	16.549.791

Apesar da receita ser positiva, os custos operacionais da planta são muito altos, de modo que há prejuízo contínuo. Isto tudo inviabiliza a planta.

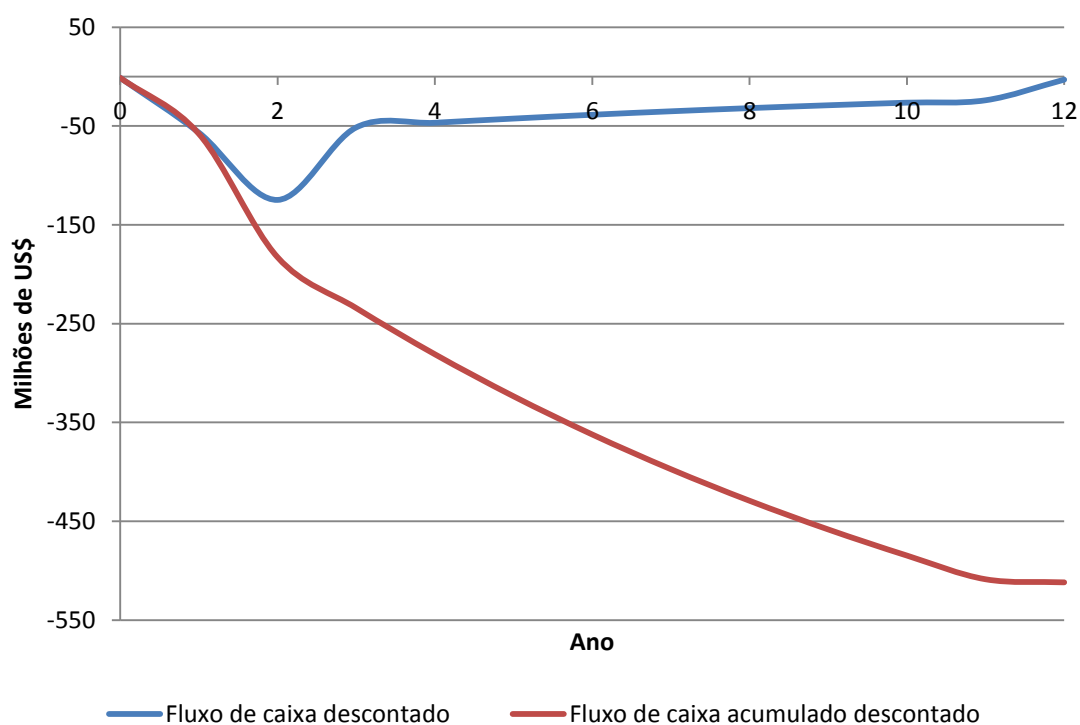


Figura 24 – Fluxo de caixa e fluxo de caixa acumulado do processo

Ainda que o fluxo de caixa acumulado descontado da planta indique prejuízo de quase 515 milhões de dólares, é válido analisar como a alteração de certos parâmetros (custo da matéria-prima, custo dos produtos, custo dos equipamentos) influencia o VPL. Assim, pode-se ver qual deles é mais crítico à planta.

Efetou-se, portanto, uma análise de Monte Carlo em que cada um desses parâmetros variou na faixa de $\pm 30\%$. Os resultados foram divididos em

Caso 1, Caso 2, Caso 3 e Caso 4. O Caso 1 diz respeito à variação do preço de matérias-primas; o Caso 2, à variação do preço de produtos; o Caso 3, à variação do preço dos equipamentos. Finalmente, o Caso 4 é a variação de todos esses parâmetros juntos.

Tabela 29 – Variação do VPL com o custo da matéria-prima (Caso 1)

VPL (milhões de US\$)	Pontos acumulados
-958,1	0
-870,5	19
-783,0	68
-695,4	157
-607,9	278
-520,3	459
-432,8	649
-345,2	795
-257,7	900
-170,1	971
-82,5	1.000

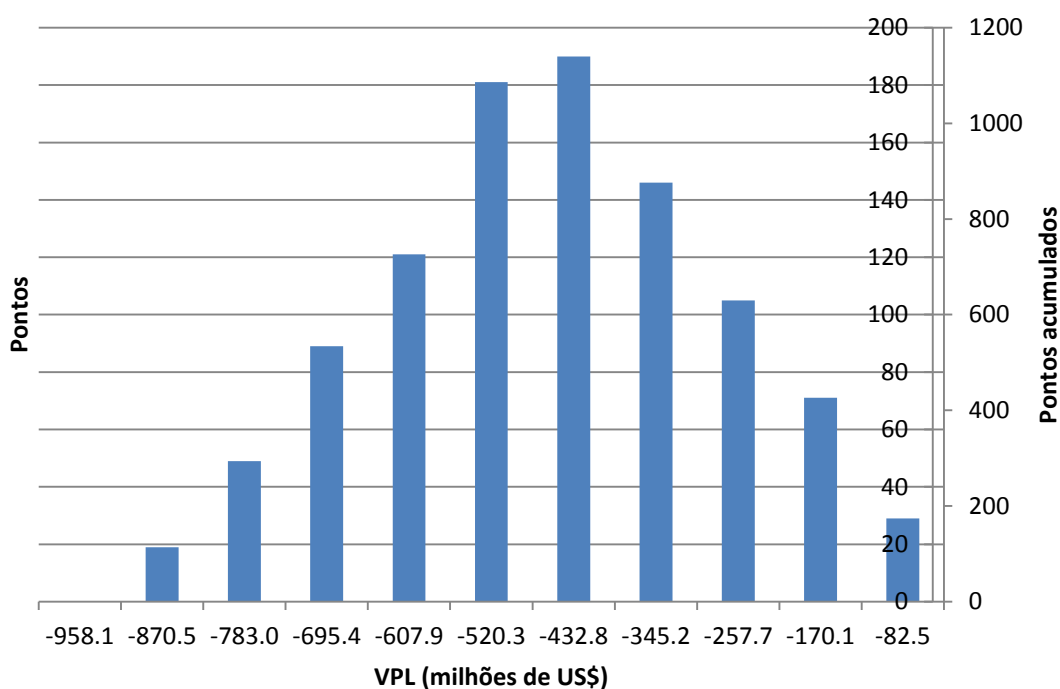


Figura 25 – Variação do VPL com o custo da matéria-prima (Caso 1)

Tabela 30 – Variação do VPL com o custo dos produtos (Caso 2)

VPL (milhões de US\$)	Pontos acumulados
-876,8	0
-803,8	32
-730,9	89
-657,9	199
-584,9	333
-512,0	526

-439,0	701
-366,1	822
-293,1	920
-220,2	970
-147,2	1.000

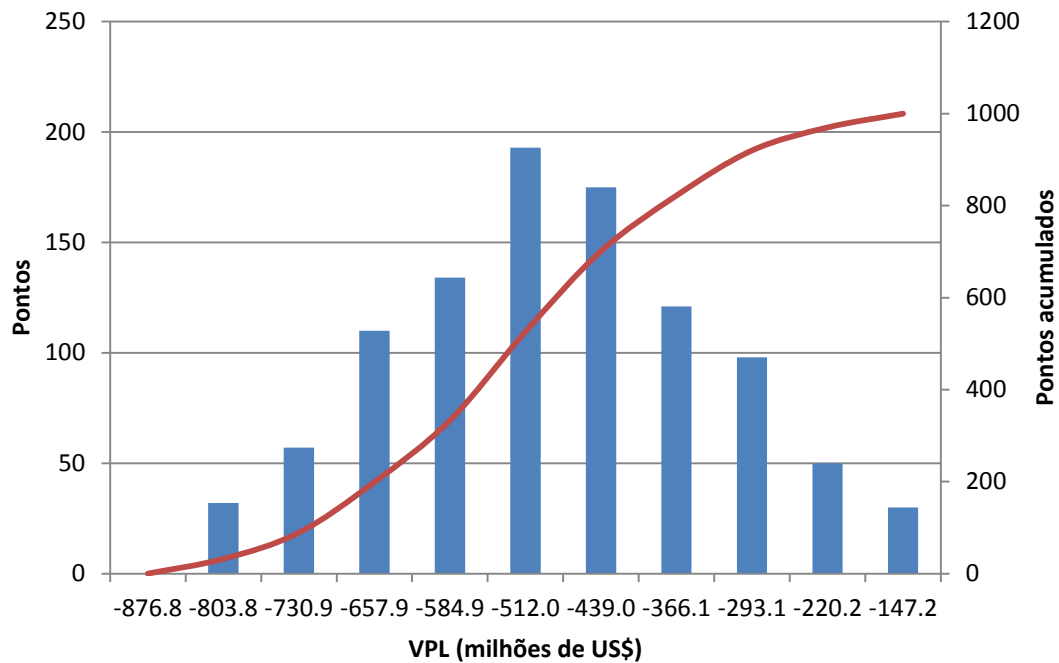


Figura 26 – Variação do VPL com o custo dos produtos (Caso 2)

Tabela 31 – Variação do VPL com o custo dos equipamentos (Caso 3)

VPL (milhões de US\$)	Pontos acumulados
-565,9	0
-555,0	24
-544,2	82
-533,4	189
-522,6	325
-511,7	513
-500,9	684
-490,1	817
-479,3	916
-468,5	975
-457,6	1.000

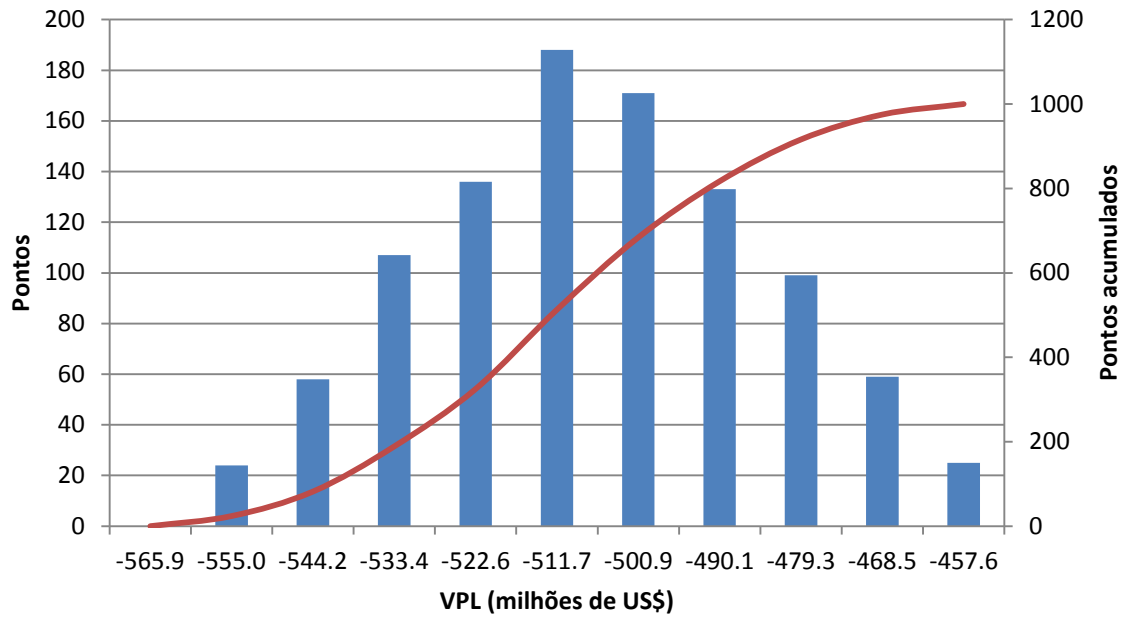


Figura 27 – Variação do VPL com o custo dos equipamentos (Caso 3)

Tabela 32 – Variação do VPL com os custos em geral (Caso 4)

VPL (milhões de US\$)	Pontos acumulados
-1.274,9	0
-1.134,7	6
-994,6	26
-854,4	92
-714,2	241
-574,0	432
-433,8	641
-293,6	822
-153,4	923
-13,2	983
127,0	1.000

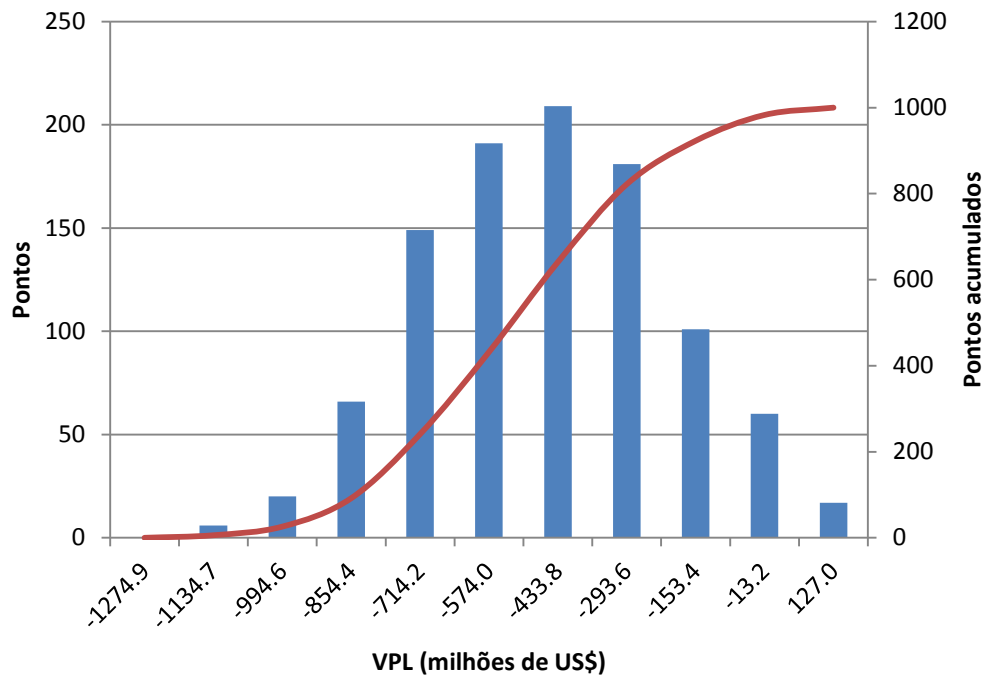


Figura 28 – Variação do VPL com os custos em geral (Caso 4)

A análise de Monte Carlo mostra que, embora o prejuízo se manifeste em todo o intervalo analisado (exceto no Caso 4, onde há uma pequena chance do VPL ser positivo), o parâmetro que mais influencia o VPL é o preço das matérias-primas. Quando elas são 30% mais caras, o VPL cai de -512 para -958 milhões de dólares, o que são quase 450 milhões de dólares a menos. Já quando as matérias-primas são 30% mais baratas, o VPL sobe para -82 milhões de dólares, 430 milhões de dólares a mais. Logo depois, em importância, vem o preço dos produtos, cuja variação pode deixar o VPL 365 milhões de dólares menor ou maior. As Figuras 29 e 30 mostram a influência de cada caso no VPL.

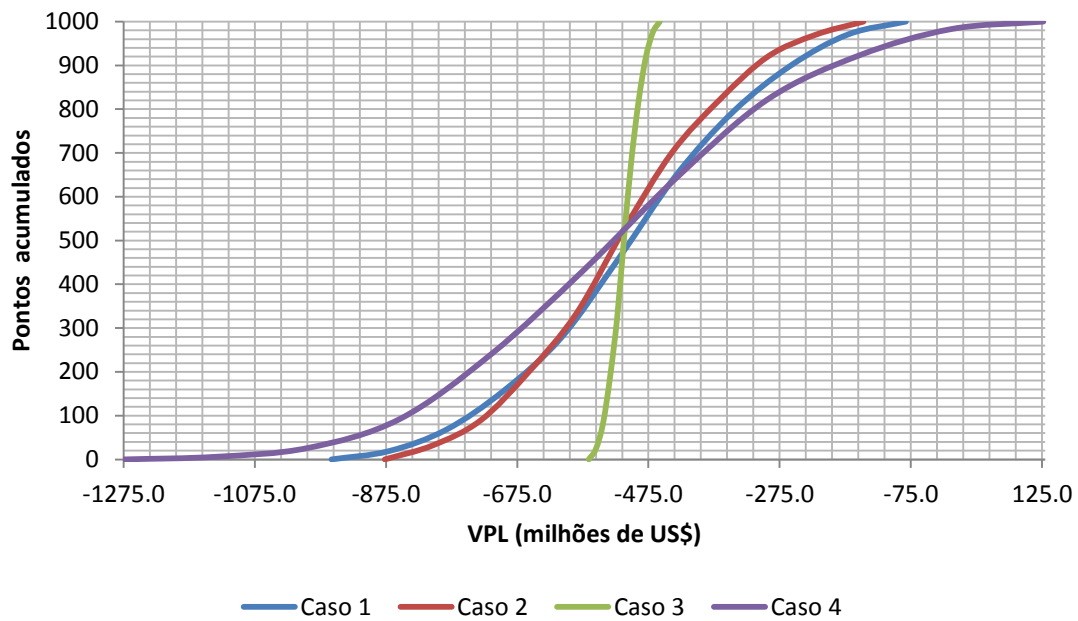


Figura 29 – Variação do VPL conforme cada caso

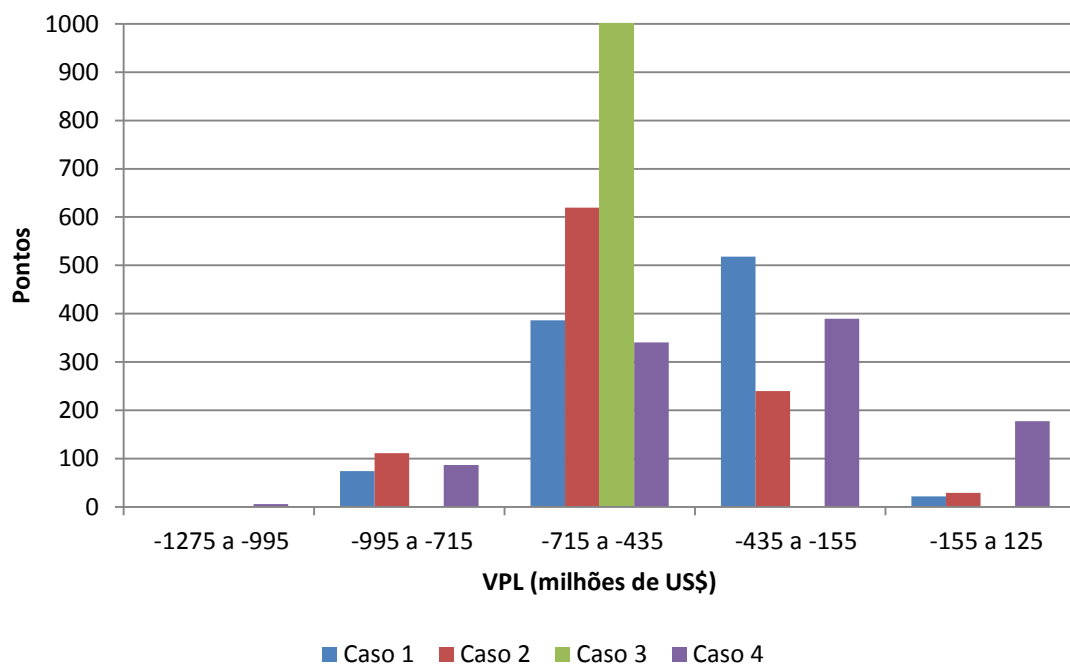


Figura 30 – Variação do VPL conforme cada caso em barras

VII. Conclusões e recomendações

Partindo do princípio de que a planta gerada no ambiente de simulação HYSYS descreve razoavelmente bem uma planta real e que as premissas de projeto adotadas são adequadas, podem-se tirar algumas conclusões.

A reação de Diels-Alder com o 2,4-hexadieno, portanto, é possível, mas a tecnologia referente a ela ainda não se encontra desenvolvida o suficiente para que ela ocorra a uma velocidade compatível com necessidades industriais. São necessários novos catalisadores para que se possa cogitar este método para a obtenção de 3,6-dimetilciclohexeno e então de para-xileno. Também é necessário que a carga seja mais pura em n-hexano ou, então, que se faça como Lyons et al. (2012) e se utilize etileno puro para ser trimerizado a 1-hexeno, dando sequência à reação. Esta metodologia de Lyons et al. ainda é boa por dispensar a etapa de desidrogenação do n-hexano, que gera diversos subprodutos.

O método de produção de para-xileno a partir de corrente C6 estudado é inviável sob diversos aspectos.

Embora a receita seja positiva, os gastos operacionais (OPEX) são muito altos, inviabilizando o processo. Por conta das dificuldades de separação, a planta consome muito vapor e eletricidade. As separações S1 e S2 são responsáveis por quase 70% dos gastos com utilidades da planta. Os gastos com utilidades sozinhos já são superiores à receita. Quando se consideram o custo da mão-de-obra e demais gastos operacionais, o que se percebe é que o processo gera prejuízo constante.

A análise de Monte Carlo mostra que os pontos sensíveis do processo são os custos de matérias-primas e de produtos. Como a margem de lucro da planta é muito pequena, modificações nesses parâmetros influenciam fortemente a viabilidade do processo. Os custos de equipamentos, por outro lado, não influem tanto nos resultados da análise.

Além disso, os gastos com reatores são incrivelmente elevados, e particularmente com o terceiro reator. A etapa R3 do processo concentra sozinha 54,75% dos gastos com equipamentos do processo. O custo do reator CRV-103, que na verdade seriam sete reatores em paralelo, é de 42.4900.000 dólares, o que é quase 53% do ISBL. Isso ocorre porque a reação R3, que é a reação de Diels-Alder do 2,4-hexadieno com o etileno, é processada a alta pressão (600 psia) e necessita de 48h para se completar. Assim, os equipamentos devem ser muito grandes para poder reter os reagentes pelo tempo necessário, e termina-se com sete reatores em paralelo operando a alta pressão e alta temperatura.

A separação S4, mesmo com uma coluna operando a uma razão de refluxo impraticável, está em terceiro lugar quanto à concentração de gastos com utilidades da planta e também em terceiro lugar quanto ao ISBL. Embora a questão da purificação do para-xileno seja, dessa forma, bastante complicada, não é ela a principal culpada pela inviabilização do projeto.

Referências bibliográficas

1. ABIQUIM, Associação Brasileira das Indústrias Químicas. *Anuário da Indústria Química Brasileira*. 2012.
2. IHS. *Chemical Insight & Forecasting: IHS Chemical* (<http://www.ihs.com/products/chemical/index.aspx>).
3. GPSA, Gas Processing Suppliers Association. *GPSA Engineering Data Book Vol. 1*. 10, 1987.
4. ICIS.com: Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence. *Indicative Chemical Prices A-Z* (<http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>).
5. MDIC, Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio. *Base Alice* (<http://aliceweb2.mdic.gov.br/>).
6. *Polyethylene Terephthalate Global Production and Market*. Eurasian Chemical Market International Magazine, 8, 56, 2009.
7. *Synthetic Routes to p-Xylene and Toluene from Bio-Renewable Sources*. Carolina Blue™ Opportunity. The University of North Carolina at Chapel Hill, 11-0027, 2012.
8. *Thermoplastics Resin - A Global Market Watch, 2011-2016*. Axis Research Mind, 2012.
9. *UniSim ® Design - Simulation Basis - Reference Guide*. Honeywell, 2008.
10. BARTLETT, P. D., MALETT, J. J.-B. *Cycloaddition. XIX. Competing Concerted and Stepwise [2 + 4] Cycloaddition of the Dichlorodifluoroethylenes to Butadiene and 2,4-Hexadiene*. Journal of the American Chemical Society, 98, 143 - 151, 1976.
11. BROOKHART, M., FINDLATER, M., GUIRONNET, D., LYONS, T. W. *Synthesis of para-xylene and toluene*. PCT/US2011/058538, 2011.
12. BROWN, W. H., FOOTE, C. S., IVERSON, B. L., ANSLYN, E. *Organic Chemistry*. Cengage Learning, 7, 2013.
13. BRYANT, R. L. J. *An Investigation of the Diels-Alder Reaction of 2,4-Hexadiene with Sulfur Dioxide and a Novel Procedure for Non-Orthogonal Localisation of Molecular Orbitals*. The University of York, Department of Chemistry, 2012.
14. CAMPBELL, J. M. *Gas Conditioning and Processing Volume 2: The Equipment Modules*. Campbell Petroleum Series, 8, 14 - 20, 2001.

15. HOMS, N., LLORCA, J., RIERA, M., JOLIS, J., FIERRO, J.-L. G., SALES, J., DE LA PISCINA, P. R. *Silica-supported Pt-Sn alloy doped with Ga, In, or Tl - Characterization and catalytic behaviour in n-hexane dehydrogenation*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 200, 251 - 259, 2003.
16. IVANKOVSKII, V. E., TIMOFEYEVA, Y. A. *Selectivity of alumina-chromium oxide catalysts in dehydrogenation of n-hexane*. Neftekhimia 16, 4, 513 - 517, 1976.
17. KORVER, O., KWA, T. L., BOELHOUWER, C. *The Diels-Alder reaction between styrene and trans-trans hexa-2,4-diene*. Tetrahedron, 24, 1025 - 1029, 1968.
18. LIMA, R. M., GROSSMANN, I. E. *Optimal synthesis of p-xylene separation processes based on crystallization technology*. Department of Chemical Engineering, Carnegie Mellon University, 2008.
19. LLORCA, J., HOMS, N., SALES, J., DE LA PISCINA, P. R. *Support effect on the n-hexane dehydrogenation reaction over platinum-tin catalysts*. NATURAL GAS CONVERSION V, Studies in Surface Science and Catalysis, 119, 647 - 652, 1998.
20. LYONS, T. W., GUIRONNET, D., FINDLATER, M., BROOKHART, M. *Synthesis of p-Xylene from Ethylene*. Journal of the American Chemical Society, 134, 15708 - 15711, 2012.
21. MONTGOMERY, L. W., SCHUELLER, K., BARTLETT, P. D. *Cycloaddition. II. Evidence of the Biradical Intermediate in the Thermal Addition of 1,1-Dichloro-2,2-difluoroethylene to the Geometrical Isomers of 2,4-Hexadiene*. Journal of the American Chemical Society, 86, 622 - 628, 1963.
22. PEREIRA E SILVA, F. *Estudo da composição química de gasóleos comerciais*. Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2010.
23. PILLAY, B., MATHEBULA, M. R., FRIEDRICH, H. B. *The oxidative dehydrogenation of n-hexane over Ni-Mo-O catalysts*. Applied Catalysis A, 361, 57 - 64, 2009.
24. SHEEHAN, R. J. *Terephthalic Acid, Dimethyl Terephthalate, and Isophthalic Acid*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011.
25. TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B. *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. Prentice Hall, 2009.