UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

LORENA FERNANDA DOS SANTOS DE SOUZA

SÍNTESE E ANÁLISE DE TECNOLOGIA PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 VIA ROTA INDIRETA DE PRODUÇÃO DE DMC

RIO DE JANEIRO

2013

Lorena Fernanda dos Santos de Souza

SÍNTESE E ANÁLISE DE TECNOLOGIA PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 VIA ROTA INDIRETA DE PRODUÇÃO DE DMC

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

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

Rio de Janeiro
2013

Souza, Lorena Fernanda dos Santos de.

Síntese e análise de tecnologia para sequestro químico de CO_2 via rota indireta de produção de DMC /Lorena Fernanda dos Santos de Souza. – 2013.

xvii, 108 f.: il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Dimetil carbonato. 2. DMC. 3. Rota indireta. 4. CO_2 – Teses. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. (Orient.). II. Medeiros, José Luiz de (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. IV. Título.

SÍNTESE E ANÁLISE DE TECNOLOGIA PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 VIA ROTA INDIRETA DE PRODUÇÃO DE DMC

Lorena Fernanda dos Santos de Souza

Dissertação submetida ao corpo docente do curso de Pós Graduação em Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

_____

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

_____

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc. – Orientador

_____

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

_____

Rita Maria de Brito Alves, Ph.D.

_____

Ana Paula Santana Musse, D.Sc.

Rio de Janeiro - RJ
2013

"Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo."

(*Walter Savage Landor*)

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida, inspiração e sabedoria, e todas as benções recebidas. Obrigada por ter me conduzido pelo no caminho certo com tanto cuidado e amor.

A minha família. Meu marido pelo apoio, ajuda, conversas e pela paciência. Minha mãe, avó e irmão pela torcida e amor incondicional mesmo a distância.

Aos meus orientadores, Ofélia e Zé Luiz, não só pelas sugestões, críticas, orientação segura e tranquila na realização deste trabalho, mas também pela confiança em mim depositada, e, principalmente, paciência.

A todos os amigos e colegas do H2CIn pela amizade, companheirismo e pela valiosa ajuda durante a realização deste trabalho. Vocês estarão sempre no meu coração.

RESUMO

SOUZA, Lorena Fernanda dos Santos de. **Síntese e análise de tecnologia para sequestro químico de CO_2 via rota indireta de produção de DMC.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Palavras-chave: Dimetil carbonato. DMC. Rota indireta. CO_2.

Interesse no dimetil carbonato (DMC), um destino comercializável para o CO_2, tem crescido significativamente. DMC é um produto oxigenado capaz de aumentar a octanagem da gasolina e um substituto atóxico e seguro a produtos químicos perigosos e comumente usados como agentes de metilação e carbonilação, como o fosgênio. Considerando as rotas de obtenção de DMC a partir de CO_2, uma rota comercialmente promissora converte CO_2 e óxido de etileno (EO) em carbonato de etileno (EC), o qual, por sua vez, reage com excesso de metanol (MeOH) para formar DMC e etileno glicol (EG). Essa rota indireta (RI) exibe, aparentemente, atributos de uma rota verde: converte um gás gerador de efeito estufa em produtos de valor agregado como o EG, EC e DMC; seu processo nao consome muita energia; possui uma conversao de 100% de reagentes sem desperdícios. Porém, há de se notar que existe uma grande barreira energética associada a separação do azeótropo binário DMC-MeOH que ainda deve ser considerada. Esse trabalho estuda técnica, econômica e ambientalmente duas rotas indiretas para a conversaão de CO_2 em DMC: rota com dois reatores e rota com um reator (*onepot*). Avaliação de solventes para realizar a destilação extrativa (DEX) entre o par DMC-MeOH foram realizadas para EG e metil-isobutil-cetona (MiBK). Deste modo, três alternativas de processo foram consideradas nesse estudo: rota com com dois reatores e solvente MiBK; rota com com dois reatores e solvente EG; e rota com um reator e solvente MiBK. Tanto projeto de processo, consumo de energia e a emissão de gases do efeito estufa (CO_2) foram avalizados e mostraram que ambas as alternativas com dois reatores são lucrativas, por outro lado a alternativa com um reator não foi lucrativa devido aos altos custos de CAPEX e OPEX associados ao reator onepot. Porém, todas as três alternativas mostraram índices negativos de sequestro químico de CO_2: suas emissões de GHG associadas ao consumo de energia superam em cerca de 100% ou mais, a conversão química de CO_2 em DMC e co-produtos. A alternativa de processo com dois reatores e EG como solvente de destilação extrativa, exibe maior lucratividade e índices de sustentabilidade.

ABSTRACT

SOUZA, Lorena Fernanda dos Santos de. **Synthesis and Analysis of Technology for Chemical Sequestration of CO_2 via Production of DMC by the Indirect Route.** Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

Keywords: DimethylCarbonate. DMC. Indirect Route. CO_2.

Interest on dimethyl carbonate (DMC), a saleable chemical destination of CO_2, has grown significantly. DMC is an oxygenated octane-booster and a safer and nontoxic substitute of well-established methylating-carbonylating hazardous chemicals like phosgene. Considering the CO_2 routes to DMC, the one commercially promising converts CO_2 with ethylene oxide (EO) to ethylene carbonate (EC), which then reacts with excess methanol (MeOH) to DMC and ethylene glycol (EG). This indirect route (IR) apparently exhibits green chemistry attributes: it converts greenhouse gas (GHG) to valuables EG, EC and DMC; apparently, it is not energy intensive; it has 100% atom economy without wastes. However, there is a massive energetic obstacle occluded in the separation of the azeotropic pair DMC-MeOH yet to be considered. This work assesses technically-economically-environmentally two IR flowsheet for CO_2 conversion to DMC: Two Reactors Schem and One Reactor Scheme (Onepot Schem). Assessment of entrainers for extractive distillation DMC-MeOH was accomplished for EG versus methyl-isobutyl-ketone (MiBK). Thus, three process alternatives were considered: IR with Two Reactors and entrainer MiBK; IR with Two Reactors and entrainer EG; and IR Onepot Reactor with entrainer MiBK. Process design, energy consumption and GHG emissions were assessed and showed that both alternatives with two reactors are profitable, whereas the onepot alternative was not profitable due to impressive CAPEX and OPEX itens belonging to the onepot reactor. But all three alternatives gave negative chemical sequestration indexes: their GHG emissions associated to energy consumption overcome by nearly 100% or more the chemical conversion of CO_2 to DMC. The process alternative with two reactors using EG as entrainer in the extractive distillation train, exhibits higher profitability and sustainability indexes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Parâmetros do modelo UNIQUAC para para o sistema em estudo 24

Tabela 2-Parâmetros do modelo Wilson para o sistema em estudo 27

Tabela 3 - Condições operacionais de catalisadores para Reação 1 e suas respectivas fontes 30

Tabela 4 - Catalisadores homogêneos para síntese EC (Sakakura et al., 2007- modificada) .. 31

Tabela 5 - Ordens da taxa de Reação 1 em relação a cada componente..... 33

Tabela 6 –Valores de parâmetros cinéticos da etapa Reação1 33

Tabela 7 - Condições operacionais e de catálise de Reação 2..... 33

Tabela 8 - Ordens da taxa reacional de Reação 2 em relação a cada componente (Fang et al., 2004) 34

Tabela 9 – Valores de parâmetros cinéticos de Reação 2 (Fang et al., 2004)..... 34

Tabela 10 - Dados Experimentais de ELV de misturas binárias de RI-1-MiBK 35

Tabela 11 – Parâmetros de interação binária *kij* Fonte: Santos et al.(2012) 36

Tabela 12-Parâmetros do modelo de Wilson para RI-1-MiBK..... 38

Tabela 13 - Condições Operacionais do reator *onepot* (RI-1-MiBK) 39

Tabela 14 - Dados cinéticos experimentais da reação de síntese de DMC em reator onepot.. 42

Tabela 15 - Tabela de superfícies de resposta de *lnk'f* a partir de *T* e C_{MeOH} 42

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos estimados selecionados para previsão de k'_f..... 43

Tabela 17-Tabela de superfícies de resposta de lnk'ME a partir de T e CMeOH..... 43

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos estimados selecionados para previsão de k'_{ME} 43

Tabela 19 - Ordens da reação (1) da Figura 16 em relação a cada componente 48

Tabela 20–Estimativa dos valores de parâmetros cinéticos reação (1) da Figura 16 48

Tabela 21 - Ordens da reação (2) em relação a cada componente (Cui et al., 2004) 48

Tabela 22 – Estimativa dos valores das parâmetros cinéticos da reação (2) (Cui et al., 2004) 48

Tabela 23 - Ordens da reação (3) em relação a cada componente 49

Tabela 24 – Estimativa de parâmetros cinéticos da reação (3) 49

Tabela 25 - Condições de entrada dos reagentes em RI-2-EG e RI-2-MiBK 54

Tabela 26 - Condições das Correntes da Área de Reação RI-2-MiBK 56

Tabela 27 - Condições das Correntes da Área de Reação RI-2-EG 57

Tabela 28- Parâmetros de Projeto do Reator 1 57

Tabela 29- Parâmetros de Projeto do Reator 2 58

Tabela 30 - Condições das Correntes do Trem de Separação RI-2-MiBK 59

Tabela 31 – Projeto do Trem de Separação RI-2-MiBK 60

Tabela 32 - Condições das Correntes do Trem de Separação RI-2-EG 61

Tabela 33– Projeto do Trem de Separação RI-2-EG 62

Tabela 34-Condições de Entrada de Matérias Primas em RI-1-MiBK 67

Tabela 35 - Condições das Correntes da Área de Reação de RI-1-MiBK 68

Tabela 36- Projeto do Reator *Onepot* de RI-1-MiBK 68

Tabela 37 – Condições das Correntes da Área de Separação do Processo RI-1-MiBK 70

Tabela 38 – Projeto do Trem de Destilação de RI-1-MiBK 71

Tabela 39 - Emissões de CO2 Equivalentes por Unidade de Energia Utilizada 75

Tabela 40 - Produção DMC, EC, EG e Sequestro Líquido de CO2 76

Tabela 41 - Dimensionamento dos Compressores 78

Tabela 42 - Dimensionamento das Bombas 78

Tabela 43 - Dimensionamento de Vasos de Separação 79

Tabela 44 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor 79

Tabela 45-Dimensionamento das Colunas de Destilação 80

Tabela 46 - Dimensionamento de Condensadores-Refervedores de Colunas de Destilação ... 80

Tabela 47 - CAPEX 81

Tabela 48 - Custos de utilidades das plantas DMC 84

Tabela 49 -Custos de reagentes e de tratamento de resíduos do processo 84

Tabela 50 – OPEX 85

Tabela 51 - Preços dos produtos do processo..... 85

Tabela 52 - Receita 86

Tabela 53 - VPL e TRI..... 88

Tabela 54–Resumo resultado econômico – Comparação RI-2-MiBK versus RI-1-MiBK 91

Tabela 55 – Resumo resultado econômico – Comparação Etapa de Separação 92

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Sorvedores Químicos de CO_2: Rotas Químicas Utilizando CO_2 (Sakakura et al., 2007) 3

Figura 2 - Emissões globais dos principais GHG – 2004 (Fonte: Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2007)) 8

Figura 3 – Fontes globais de emissões de CO_2 por setores entre 1970 – 2004 (Fonte: Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2007)) 8

Figura 4 - Emissões globais dos principais GHG por setores – 2004 9

Figura 5 - Ciclo de Carbono 11

Figura 6 - Transformação de CO_2 em orgânicos. (Sakakura et al., 2007) 16

Figura 7 - Rotas alternativas para produção de DMC 17

Figura 8 - Processo de Destilação Extrativa 20

Figura 9– Esquema RI com Reação 1 e Reação 2, respectivamente. Fonte: (Wang et al., 2011) 22

Figura 10 - Esquema RI com reações em *onepot*. Fonte: (Cui et al., 2004) 23

Figura 11 - Gráficos comparativos de equilíbrio de fases - UNIQUAC - RK 26

Figura 12 - Gráficos comparativos de equilíbrio de fases – Wilson -PR 29

Figura 13 – Blocos de processamento da alternativa de processo RI-2 30

Figura 14 - Gráficos comparativos de ELV binários de RI-1-MiBK com EOS SRK 37

Figura 15 – Blocos do fluxograma RI-1-MiBK (*Onepot*) 38

Figura 16 – Reações de Formação de DMC e co-produtos em RI-1-MiBK 39

Figura 17 – Superfície de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_f com T e C_{MeOH} 44

Figura 18 – Superfície de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_f com T e C_{MeOH} 45

Figura 19 – Superfícies de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_{ME} *versus* T, C_{MeOH} 46

Figura 20 – Superfícies de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_{ME} *versus* T, C_{MeOH} 47

Figura 21 - Fluxograma de produção de DMC via RI-2-MiBK 51

Figura 22 - Fluxograma de produção de DMC via RI-2-EG 52

Figura 23 - Fluxograma de reação em RI-2-MiBK e RI-2-EG 53

Figura 24 - Conversão EC vs. razão [MeOH]/[EC], onde TReator1= 100°C, TReator2= 40°C, PReator1= 39,5bar, PReator2= 1bar 55

Figura 25- Razão x_{DMC}/x_{EC} vs. T, onde TReator1= 100°C, PReator1= 39,5bar, PReator2= 1bar e razão [MeOH]/[EC]= 6 55

Figura 26 - Fluxograma de separação RI-2-MiBK 58

Figura 27 - Fluxograma de separação RI-2-EG 59

Figura 28 - Fluxograma de Produção *Onepot* de DMC RI-1-MiBK 64

Figura 29 – Trem de compressão de matérias primas - Fluxograma *Onepot* RI-1-MiBK 65

Figura 30 – Efeito da Temperatura e Pressão na Formação *Onepot* de ME e DMC (Cui et al., 2004) 66

Figura 31 - Fluxograma da planta de reação química *onepot* de RI-1-MiBK 67

Figura 32 - Fluxograma de separação RI-1- MiBK 69

Figura 33 – Consumo de Energia Mecânica 73

Figura 34 – Consumo de Energia Térmica – Refervedores 73

Figura 35 – Consumo de Cargas Térmicas com Refrigeração 74

Figura 36 - Emissão de CO_2 (tonCO_2/h) 75

Figura 37 - Porcentagem dos equipamentos no total do CAPEX 83

Figura 38 – Perfil de VPL de RI-2-MiBK 87

Figura 39 – Perfil de VPL de RI-2-EG 87

Figura 40 – Perfil de VPL de RI-1-MiBK 88

Figura 41 – Perfis VPL: RI-2-MiBK versus RI-2-EG 92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área de troca térmica
CAPEX	*Capital expenditure* - Despesas de capital ou Investimento em bens de capital
CCGS	*Carbon Capture and Geologic Storage* - Captura, Transporte e Armazenamento CO_2
CEPCI	*Chemical Engineering Plant Cost Index*
C_i	Concentração (atividades) da espécie *i*
CO_2	Dióxido de Carbono
D	Diâmetro
DEX	Destilação Extrativa
DMC	Dimetil Carbonato
E	Energia de ativação
EC	Carbonato de Etileno
EG	Etileno Glicol
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EO	Óxido de Etileno
EOR	Enhanced Oil Recovery
EOS	Equação de Estado
EUA	Estados Unidos
GHG	*Greenhouse Gas* – Gases do Efeito Estufa
GN	Gás Natural
H	Altura do vaso ou altura da coluna
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change*
k_0	Fator pré-exponencial ou fator de frequência
k_A	Velocidade específica da reação ou constante de velocidade de reação

kf	Constante de taxa reacional para reação direta
k_{ME}	Constante de taxa reacional para reação lateral
kr	Constante de taxa reacional para reação reversa
k_s	Constante empírica que depende do tipo de eliminador de névoa
ME	2-metoxietanol
MeOH	Metanol
MiBK	Metil-isobutil-cetona
mPR	Peng-Robinson modificado
OPEX	*Operational expenditure* – Despesas Operationais
P	Pressão
PFD	*Process Flow Diagram* - Fluxogramas de processo do HYSYS
PR	Peng-Robinson
PRSV	Peng-Robinson-Stryjek-Vera
Q	Calor trocado
Q_V	Vazão mássica de vapor
R	Constante dos gases
r_{EC}	Velocidade de consumo do reagente EC
r_{EO}	Velocidade de consumo do reagente EO
RI	Rota Indireta
RK	Redlich–Kwong
S	Distância entre dois pratos consecutivos
SD	Síntese Direta
SMS	Segurança, Meio ambiente e Saúde
SR	Superfície de Resposta
SRK	Soave-Redlich-Kwong
T	Temperatura

TIR	Taxa Interna de Retorno
U	Coeficiente global de troca térmica
$\hat{u}_V$	Velocidade máxima superficial de vapor no vaso
VPL	Valor Presente Líquido
WS	Wong–Sandler
η	Eficiência de pratos
ρl	Densidade do líquido
ρv	Densidade do gás
ΔT_e	Diferença de temperatura ds correntes de entrada do trocador
ΔT_s	Diferença de temperatura ds correntes de saída do trocador
ΔT_{ln}	Média logarítmica das temperaturas no trocador de calor
1PVDW	Van der Waals com parâmetro de interação binário único

Sumário

1. INTRODUÇÃO 1
1.1. Contextualização 1
1.2. Objetivos e Estrutura do Texto 5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 7
2.1. Mudanças Climáticas: Causas e Consequências 7
2.2. Efeito Estufa 9
2.3. Mitigação dos Gases de Efeito Estufa 12
2.4. Captura, Transporte e Armazenamento de CO_2 (CCGS), Método de Recuperação Avançada (EOR) e Utilização de CO_2 Como Matéria Prima 13
2.5. Principais Produtos Industriais Produzidos a Partir de CO_2 15
2.6. Rotas Tecnológicas para Síntese de DMC 17
2.6.1. Síntese de DMC via Fosgenação de Metanol 17
2.6.2. Síntese de DMC por Oxi-carbonilação de Metanol 18
2.6.3. Síntese Direta de DMC a partir de Metanol e CO_2 18
2.6.4. Transesterificação de carbonato de etileno 19
2.7. Principais processos de Separação 19
2.8. Seleção de Solventes Para Destilação Extrativa (DEX) 21
3. MODELAGEM TERMODINÂMICA E CINÉTICA 22
3.1. RI-2: Fluxograma de Processo com 2 Reatores 23
3.1.1. Modelagem Termodinâmica 23
3.1.2. Modelagem Cinética 29
3.2. RI-1: Fluxograma de Processo *Onepot* 35
4. FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS DE ROTA INDIRETA A DMC 50
4.1. Fluxogramas de Produção DMC com 2 Reatores: RI-2-MiBK e RI-2-EG 50
4.1.1. Fluxograma de Reação Química de Processos RI-2-MiBK e RI-2-EG 53
4.1.2. Fluxogramas de Separação de RI-2-MiBK e RI-2-EG 58

4.2. Fluxograma de Produção de DMC com um Reator RI-1-MiBK (*OnePot*) 62

4.2.1. Fluxograma de Reação Química do Processo RI-1-MiBK 65

4.2.2. Fluxograma de Separação do Processo RI-1-MiBK 69

5. ANÁLISE DE PROCESSOS 72

5.1. Análise de Eficiência Energética 73

5.2. Análise de Emissões de CO_2 74

5.3. Desempenho em Sequestro Químico de CO_2 75

6. ANÁLISE ECONÔMICA 77

6.1. Dimensionamento dos Equipamentos 77

6.2. Resultados da Análise Econômica 81

6.2.1. CAPEX 81

6.2.2. OPEX 84

6.2.3. Receita 85

6.2.4. Fluxo de Caixa 86

7. CONCLUSÕES 89

7.1. Resultados Comparativos das Etapas de Reação 90

7.2. Comparação de Solventes de Destilação Extrativa no Trem de Separação 91

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 93

DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS 97

ANÁLISE ECONÔMICA 102

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Contextualização

Atualmente sabemos que a interferência do homem pode acelerar em milhares de anos os processos naturais de mudanças climáticas e trazer graves consequências à vida terrestre. Uma das principais conclusões dos relatórios do IPCC *(Intergovernmental Panel on Climate Change*, ou Painel Intergovernamental sobre Mudanças do Clima) é que se medidas não forem tomadas agora, principalmente,em relação a diminuição da emissão de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera, daqui a um século poderemos viver num ambiente de catástrofe. O IPCC é composto por mais de 3000 cientistas que, desde 1991, vêm publicando documentos e fazendo prospecções sobre o tema.

O padrão atual de mudanças climáticas parece ocorrer pela ação de três agentes: a sociedade humana, os ciclos planetários e as outras formas de vida na Terra. O primeiro tem tido influência muito maior nas últimas décadas. Ou seja, a interferência do homem em diversos aspectos da natureza está acelerando o processo de mudança climática de tal forma

que a Terra como um todo não consegue amortecer. Fenômenos como a elevação do teor de CO_2 na atmosfera, que levariam milênios para ocorrer naturalmente de forma significativa, com a mão do ser humano podem atingir picos incontroláveis em poucas décadas, sem que as outras formas de vida na Terra consigam a eles se adaptar e conter (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, (2005)).

O consumo desenfreado de energia e a explosão demográfica têm sido fatores de forte influência entre as atividades humanas que podem gerar graves mudanças climáticas. Se a taxa de ascensão da temperatura planetária não se reduzir, em cerca de um ou dois séculos poderemos ter grandes mudanças no padrão de ocorrência de fenômenos atmosféricos como tormentas e furacões. A elevação do nível dos oceanos, outra consequência do aquecimento global, pode levar ao desaparecimento, em menos de um século, de pequenos países insulares de topografia baixa, como as ilhas da Polinésia. Os oceanos poderão invadir parte de grandes cidades litorâneas, como o Rio de Janeiro, e se misturar com fontes de água potável, como os rios que nele deságuam, salinizando-as. Águas e lama provenientes do derretimento dos picos das montanhas glaciares poderão invadir vales e cidades em seu entorno. Espécies mais sensíveis correm o risco de extinção, causando desequilíbrio nos ecossistemas e nas cadeias alimentares. A ampliação de áreas com temperaturas mais altas pode levar também ao crescimento de regiões expostas a doenças endêmicas de trópicos, como a malária e febre dengue, exigindo investimentos bem maiores em saúde (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, (2005)).

A elevação da taxa de emissões de CO_2 na atmosfera e demais gases do efeito estufa (GHG – *greenhouse gas*) é indesejável porque acarreta o aumento de intensidade do efeito estufa de maneira negativa à vida na Terra, levando ao aumento da temperatura média planetária.

Por isso a necessidade de reunião de esforços globais de mitigação das taxas de emissão de GHG, o que pode melhorar perspectivas de desenvolvimento sustentável, em parte, por reduzir o risco de efeitos adversos dos impactos das mudanças climáticas (Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2007))

Reflexo disso, principalmente nas últimas décadas, muito tem se discutido sobre maneiras de se mitigar o efeito negativo da emissão de GHG. Dentre elas destacam-se: captura e estocagem de CO_2, também conhecido como sequestro geológico, e desenvolvimento de rotas químicas que envolvem fontes renováveis de matéria prima.

A primeira solução sustentável encontrada para minimização e estabilização das emissões de CO_2 na atmosfera, citada anteriormente, é o sequestro geológico, amplamente defendido pelo grande volume que pode reter. Este solução, de longo-curto prazo, consiste na captura, transporte e armazenamento geológico de CO_2 baseado no princípio de "devolver o carbono ao subsolo". Contudo, este destino, além de consequências ambientais ainda inexploradas apresenta penalidade no valor do kWh de energia, uma das principais barreiras para sua implementação, posto que não agrega valor ao CO_2 capturado, representando apenas custo de capital e operacional, sem aporte de receita (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, (2005)).

O presente trabalho se encaixa no segundo caso, desenvolvimento de rotas químicas alternativas as convencionais que envolvem fontes renováveis de matéria prima. Dentre elas, o dióxido de carbono (CO_2) se destaca como fonte renovável de matéria prima por características como: ser não tóxico e abundante (Sakakura et al., 2007). Logo, alternativas que agreguem valor ao CO_2 devem ser exploradas, transportando-o da categoria "resíduo" para a categoria "matéria-prima". Na Figura 1, destacam-se os principais potenciais sorvedores químicos de CO_2.

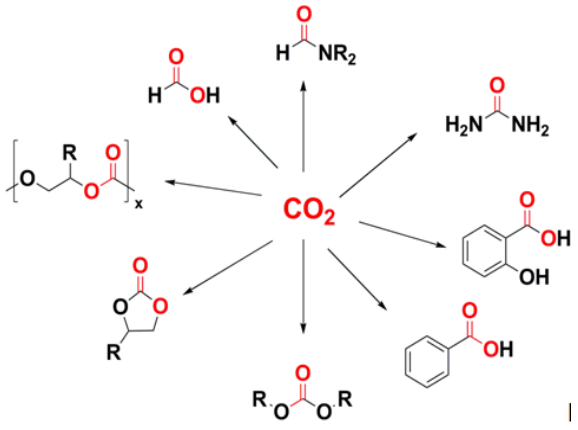


Figura 1 - Sorvedores Químicos de CO_2: Rotas Químicas Utilizando CO_2 (Sakakura et al., 2007)

Dentre os principais sorvedores químicos de CO_2, o dimetil carbonato (DMC) destaca-se por ser um produto biodegradável e não tóxico para humanos e o meio ambiente, utilizado como reagente na síntese de vários produtos químicos, incluindo policarbonatos aromáticos (Nisoli et al., 1999). O número de pesquisas envolvendo DMC apresentou um crescimento

considerável nos últimos anos, sendo que a maior parte destes estudos envolve o uso de DMC como um substituto verde de agentes de metilação e carbonilação bem estabelecidos como, por exemplo, o fosgênio e o sulfato de dimetila (Hsu et al., 2010). Mais recentemente, o DMC vem apresentando potencial como aditivo de combustível usado para aumentar a octanagem deste. Além disso, espera-se que a demanda por DMC usado como solvente eletrólito em baterias de lítio recarregáveis cresça rapidamente com o aumento na demanda global por veículos híbridos e elétricos (Ube Industries Ltd., 2012).

Para comercialização em larga escala, uma rota promissora de produção de DMC é a de cicloadição de óxido de etileno (EO) com dióxido de carbono (CO_2), gerando como produto intermediário o carbonato de etileno (EC). Esta é a uma etapa de reação rápida e irreversível (Reação 1). Em seguida, EC reage com metanol (MeOH) em excesso em reação reversível lenta via transesterificação produzindo o DMC e, como co-produto, o etileno glicol (EG) em proporção equimolar (Reação 2). Esta rota, conhecida como Rota Indireta (RI), poderia ser considerada um processo químico verde por não produzir resíduos - 100% de economia atômica, e, principalmente, por converter um dos principais GHGs em um produto de valor agregado, reduzindo o ônus econômico da captura de CO_2 (Fang et al., 2004). Além disto, o processo de produção de DMC via RI permitiria a substituição da rota tradicionalmente realizada com fosgênio, que apresenta alto risco ambiental e à saúde humana.

O presente trabalho avalia – nos contextos técnico, ambiental e econômico – 3 fluxogramas de processo de produção de DMC via RI. Essa avaliação baseia-se na literatura técnica e patentes na área, tanto da etapa Reação 1 de formação de EC, quanto da etapa Reação 2 com MeOH a EG e DMC. No contexto RI, surge como obstáculo energético a separação do azeótropo binário DMC-MeOH. Esta separação é necessária para viabilizar o reciclo de MeOH em grande excesso na lenta Reação 2, bem como especificar DMC produto. Tradicionalmente, a separação do azeótropo binário acarreta operações de Destilação Extrativa, que demandam solventes para serem viáveis. A importância do solvente em destilação extrativa é central, sendo medida em termos da viabilidade técnica da operação e do custo energético da mesma. Um solvente tem normalmente de cumprir pelo menos três quesitos: (i) ser não volátil de modo a permanecer na fase líqiuida; (ii) ser capaz de alterar os coeficientes de atividade do azeótropo binário de forma drástica e assimétrica, de modo a afastar a volatilidade relativa do par das proximidades do valor 1; (iii) não gerar preocupações em termos de SMS (Saúde, Meio Ambiente e Segurança); isto é não ser perigoso, inflamável,

tóxico, etc. Nesta dissertação foram identificados dois solventes mais viáveis: EG (Hsu et al., 2010) e metil-isobutil-cetona (MiBK) (Matsuda et al., 2011), que configuram duas alternativas de processo RI aqui comparadas; a saber RI-EG e RI-MiBK. Além disso, duas alternativas de reação são comparadas, a saber, reação em 2 reatores separados em série ou reações no mesmo reator, *onepot*.

1.2. Objetivos e Estrutura do Texto

O objetivo deste trabalho é apresentar análise técnico-econômica-ambiental de alternativas de fluxogramas de processos (PFD) de produção de DMC a partir de CO_2. Tais alternativas de conversão de CO_2 a DMC são avaliadas: (i) primeiramente em termos técnicos, i.e. viabilidade técnica deve ser garantida em termos de recursos viáveis (energia, reagentes, catalisador, solvente, tecnologia, etc); (ii) em termos econômicos, i.e. lucratividade, VPL (valor presente líquido), TRI (taxa de retorno de investimento); (iii) em função do consumo de energia (calor e potência mecânica); e, principalmente, (iv) em termos de emissão de GHG medido em tCO_2 emitido (com purgas, produção de energia elétrica e produção de calor ou vapor de aquecimento). Trata-se, portanto de uma abordagem de engenharia de processos para desenvolvimento de rota tecnológica de abatimento de emissões de CO_2.

Este texto é dividido em sete capítulos, incluindo este introdutório, onde se encontram uma breve contextualização do assunto estudado, a motivação para esta dissertação, objetivos e estrutura do texto.

O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica de assuntos relevantes à fundamentação da dissertação, tais como efeito estufa, GHG, sequestro geológico de CO_2, principais rotas químicas de conversão de CO_2, produção de DMC a partir de CO_2, DMC via RI, métricas para análise ambiental, entre outros.

O terceiro capítulo apresenta a modelagem cinética das reações envolvidas e a modelagem termodinâmica necessária para cálculo de propriedades, resolução de Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV), resolução de separação e cálculos de processo. Estas modelagens são necessárias para a resolução dos fluxogramas envolvidos com o auxilio do simulador comercial Aspen HYSYS®.

O quarto capítulo apresenta os fluxogramas de processos de produção de DMC gerados no Aspen HYSYS® suas peculiaridades e informações necessárias ao seu entendimento.

O quinto capítulo traz as análises de consumo de energia, carga térmica e, principalmente, em termos de emissão de GHG (CO_2).

O sexto capítulo contém a análise econômica para os casos simulados, enquanto o capítulo seguinte apresenta as conclusões e sugestões.

Por último, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação.

A dissertação apresenta, ainda, dois apêndices: o Apêndice A com metodologias e cálculos utilizados no dimensionamento dos equipamentos; e o Apêndice B, com metodologias e cálculos para análise econômica.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Mudanças Climáticas: Causas e Consequências

É provável que nas últimas décadas mudanças climáticas estejam ocorrendo em escala planetária. Evidenciando a importância do tema, o documento intitulado "Posição da China na Conferência de Copenhague" afirma que "A mudança climática é um dos mais sérios desafios da humanidade no século 21 e uma questão que diz respeito à sobrevivência da humanidade".

As causas dessas mudanças podem ser consideradas naturais ou desencadeadas pelo homem. Sendo que a maioria dos especialistas acredita que a contribuição humana é muito mais significativa.

O Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, (2005) afirma que desde os tempos pré-industriais, o aumento das emissões de gases GHGs devido a atividades humanas levou a um aumento acentuado nas concentrações atmosféricas destes GHGs: CO_2, CH_4, N_2O, fluorcarbonos - PFCs, e hexafluoreto de enxofre (SF6) entre outros destruidores da camada de ozônio (clorofluorcarbonos (CFCs), hidroclorofluorcarbonetos (HCFCs), halons). As fontes predominantes de emissão de GHGs são provenientes da combustão de combustíveis fósseis, principalmente, para produção de energia elétrica nos países do hemisfério norte. Concentrações de CO_2 na atmosfera aumentaram quase 100 ppm em relação aos seus níveis pré-industriais, atingindo 379 ppm em 2005.

Figura 2 representa as emissões globais dos principais GHGs e sua porcentagem representativa.

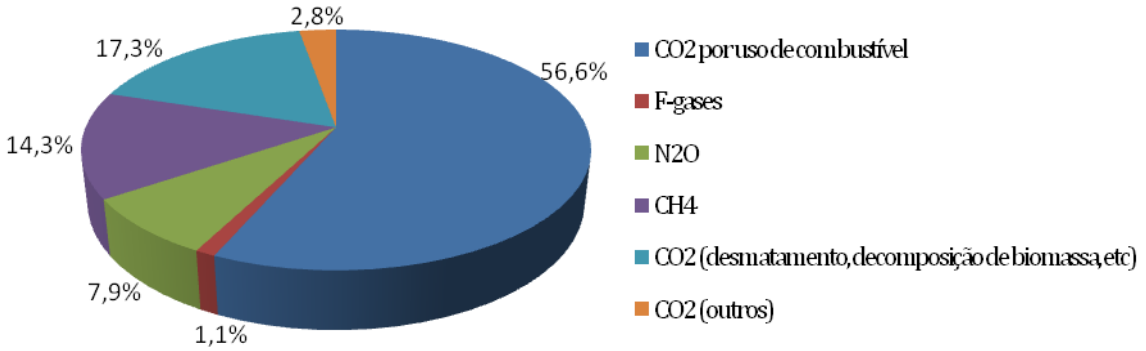
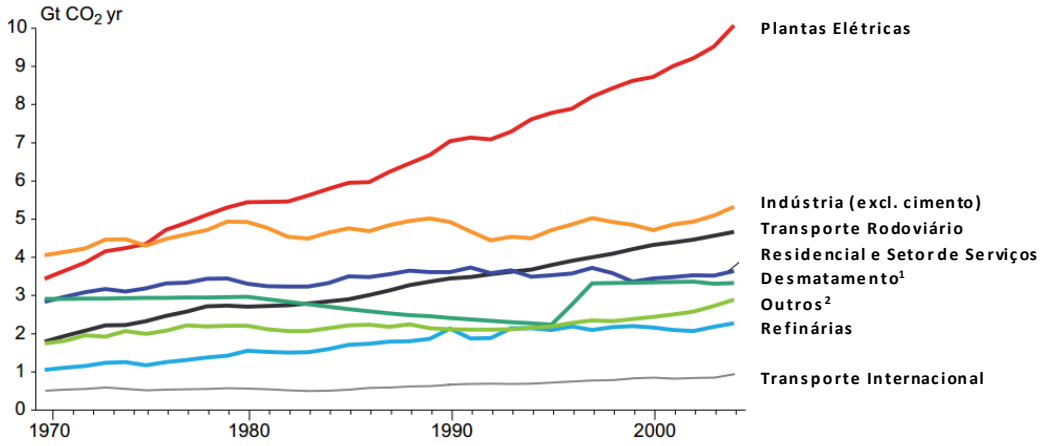


Figura 2 - Emissões globais dos principais GHG – 2004 (Fonte: Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2007))

O maior crescimento das emissões de CO_2 vem da geração de energia e dos setores de transporte rodoviário, enquanto os setores industriais, residências e de serviço permanecem aproximadamente nos mesmos níveis entre 1970 e 2004 (Figura 3). Em 2004, as emissões de CO_2 provenientes da geração de energia representaram mais de 27% do total das emissões antropogênicas de CO_2. O setor de energia foi de longe a fonte GHG mais importante (Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2007)).

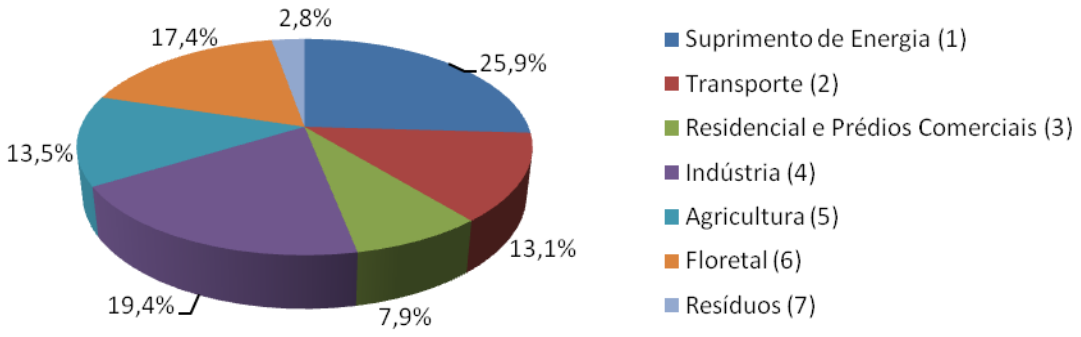


[1)]Incluindo lenha. Queima de biomassa em larga escala é baseado em dados do satélite da *Global Fire Emission*

[2)]Outros transporte de superfície, uso de combustível não energético, produção de cimento, *vent* and *flare* da produção de petróleo.

Figura 3 – Fontes globais de emissões de CO_2 por setores entre 1970 – 2004 (Fonte: Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2007))

Dentre os setores adotados no relatório IPCC (2007), cerca de 26% das emissões de GHG foram derivadas de fornecimento de energia (eletricidade e calor), cerca de 19% da indústria, 14% da agricultura, 17% da utilização da terra (incluindo desmatamento, combustão dos biocombustíveis, queima de biomassa, emissões provenientes da decomposição de biomassa), 13% do transporte, 8% dos setores residencial, comercial e de serviços e 3% a partir de resíduos (ver Figura 4).



[1)]Excluindo refinarias e fornos de coque que foram incluídos em Indústria

[2)]Incluindo transporte internacional

[3)]Incluindo uso tradicional de biomassa

[4)]Incluindo refinarias e fornos de coque

[5)]Incluindo queima de resíduo industrial

[6)]Inclui CO_2 de desmatamento, decomposição de biomassa

[7)]Inclui CH_4 de aterro sanitário, CH_4 e N_2O de esgoto, e CO_2 de inceneração (somente carbono de origem fóssil)

Figura 4 - Emissões globais dos principais GHG por setores – 2004

Mesmo o setor industrial não sendo o principal responsável pelas emissões de GHG, ele certamente é relevante e qualquer esforço de mitigação de emissões GHG no setor é importante.

2.2. Efeito Estufa

Este subcapítulo tem a intenção de trazer um melhor entendimento sobre o efeito estufa, muitas vezes figurado como algo ruim. Na verdade, esse é um evento natural que favorece a proliferação da vida no planeta Terra. O efeito estufa atua impedindo que a Terra

esfrie demais. Se a Terra enfrentasse temperaturas muito baixas, certamente não teríamos tantas variedades de vida. Contudo, ações antrópicas têm agravado esse processo por meio de emissão de gases GHG na atmosfera, especialmente o CO_2.

O CO_2 está presente naturalmente na atmosfera, solos, oceanos e na crosta terrestre como parte do ciclo de carbono da Terra (a circulação natural de carbono entre a atmosfera, oceanos, solo, plantas e animais). Considerando a Terra como um sistema pode-se dizer que esses componentes são como reservatórios de carbono; i.e. funcionam como locais de armazenamento de grandes quantidades de carbono.

Qualquer movimento de carbono entre estes reservatórios é chamado um fluxo. Em qualquer sistema integrado, fluxos conectam reservatórios juntos para criar ciclos individuais. Um exemplo de tal ciclo pode ser o carbono da atmosfera sendo utilizado na fotossíntese para criar plantas novas. Em termos globais, estes processos transferem grandes quantidades de carbono a partir de um reservatório (a atmosfera) para outro (plantas). Com o tempo, essas plantas morrem e se decompõem, são colhidas por seres humanos, ou são queimadas. Todos estes processos são fluxos de carbono que podem alternar entre vários reservatórios e finalmente liberá-lo de volta para a atmosfera. Vendo a Terra como um todo, ciclos individuais como este estão ligados a outros que envolvem oceanos, rochas, entre outros, em uma gama de escalas espaciais e temporais para formar um ciclo de carbono global integrado visualizado no site da *NYS Department of Environmental Conservation*.

Por controlar a concentração de CO_2 na atmosfera, o ciclo de carbono tem um efeito de regulador climático fundamental no nosso planeta. O CO_2 é importante porque contribui para o efeito estufa, onde o calor gerado pela luz solar na superfície da Terra é retido por certos gases presentes na atmosfera. Em si o fenômeno de efeito estufa, Figura 5, é perfeitamente natural e, sem ele, a Terra seria um lugar muito mais frio (University of New Hampshire).

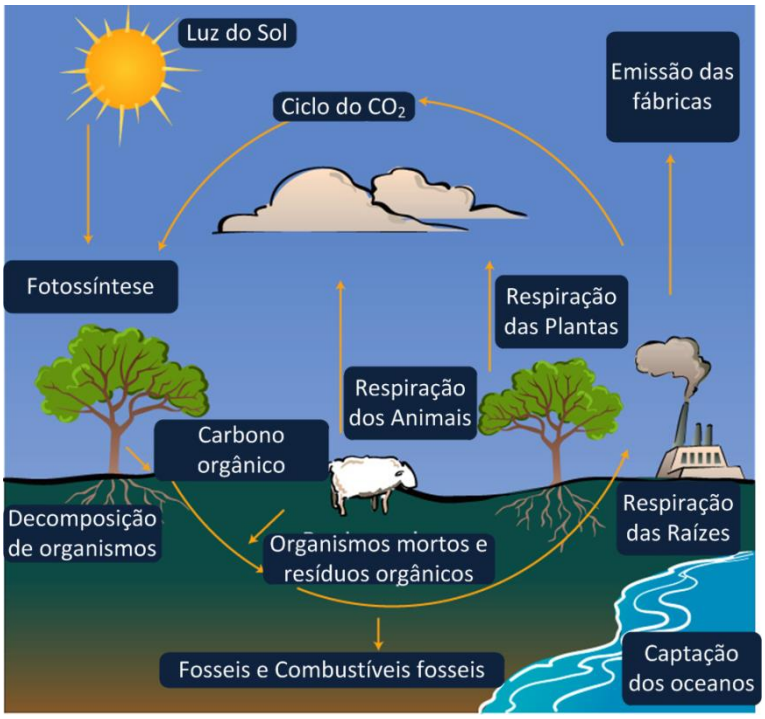


Figura 5 - Ciclo de Carbono (Fonte: http://baudabotanica.blogspot.com.br/2012/05/ciclo-do-carbono.html)

Porém, como dito anteriormente, as atividades humanas estão alterando o ciclo de carbono, tanto pela adição de mais CO_2 para a atmosfera, influenciando a capacidade dos reservatórios naturais, como pela diminuição de florestas, responsáveis pela remoção de CO_2 da atmosfera. Embora as emissões de CO_2 venham de uma variedade de fontes naturais, as emissões relacionadas aos seres humanos são responsáveis pelo aumento da quantidade de CO_2 na atmosfera, o que vem ocorrendo desde a revolução industrial. A principal atividade humana emissora de CO_2 é a queima de combustíveis fósseis para produção de energia e transporte (carvão, gás natural e petróleo), embora certos processos industriais e mudanças de uso da terra também emitam CO_2. Logo, sendo o CO_2 um gás de efeito estufa, acredita-se que este aumento pode estar causando o aumento observado da temperatura global. Esta é a principal causa das alterações climáticas e é a principal razão para o aumento do interesse no ciclo do carbono (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, (2005)).

Analisando-se a origem do CO_2 antropogênico, revela-se que cerca de 10% é gerado na produção de compostos químicos, enquanto 90% são derivados da produção de energia (por exemplo, energia elétrica e térmica), e pelo uso direto (por exemplo, combustíveis, transportes, aquecimento, etc) ou de outras aplicações industriais. Isto leva a uma consideração básica: se todos os produtos químicos utilizados pela humanidade fossem

produzidos a partir de CO_2, a quantidade de CO_2 utilizado representaria apenas uma pequena fração do CO_2 emitido.

Porém, como a redução das emissões de CO_2 é necessária e urgente, esta não pode ser garantida somente por uma única tecnologia, ou seja, tal contribuição não pode ser negligenciada, mas deve ser seriamente considerada na redução das emissões de CO_2 (Aresta et al., 2007).

2.3. Mitigação dos Gases de Efeito Estufa

A preocupação com o efeito estufa é tão grande que 141 países assinaram um acordo internacional que visa diminuir a emissão de gás carbônico para a atmosfera. Este acordo foi chamado de "Protocolo de Kyoto" (cidade no Japão onde se concluiu o documento). O protocolo de Kyoto, em vigor desde fevereiro de 2005, diz que os países desenvolvidos signatários se comprometeriam a reduzir até 2012 a emissão de GHG em pelo menos 5%, tomando como base os níveis de emissão de 1990. Os EUA, que são os maiores emissores de GHG do mundo (respondendo por 36 % do total mundial) não ratificaram o acordo. Juntos, EUA, Rússia, Alemanha, Grã Bretanha e Japão respondem por 70% das emissões acumuladas de GHG. (http://www.usp.br/qambiental/tefeitoestufa.htm)

É importante enfatizar que este protocolo foi apenas uma tentativa de cooperação mundial para minimizar as emissões de GHG. Hoje se fala em acordos mundiais "pós Kyoto", pois já há muitas evidências sobre a necessidade de se diminuir drasticamente tais emissões. Segundo o Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC (2005), opções tecnológicas para a redução das emissões antrópicas de CO_2 incluem:

- redução da utilização de combustíveis fósseis,

- substituição de combustíveis fósseis mais intensivos em carbono por combustíveis menos intensivos em carbono – melhor eficiência de combustão,

- substituição de tecnologias de combustíveis fósseis por alternativas de quase-zero-carbono, e

- aumento da absorção de CO_2 da atmosfera por sistemas naturais – sequestro indireto de CO_2

As reduções no consumo de combustível fóssil podem ser conseguidas por melhora na eficiência de conversão de energia e de sistemas de transportes.

Mudar de combustíveis de alto-carbono para de baixo-carbono pode ser rentável hoje, uma vez que o abastecimento adequado de gás natural (GN) está disponível. Uma redução típica de emissões poderia ser obtida na ordem de 420 kg CO_2 MWh^{-1} (cerca de 50% de redução por MWh) simplesmente substituindo-se o carvão mineral na geração de eletricidade para GN (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, 2005). Se esta substituição ocorrer com a introdução de produção combinada de calor, refrigeração e eletricidade, a redução das emissões seria ainda maior.

Reduções profundas nas emissões de fontes estacionárias poderiam ser alcançadas por troca generalizada para energia renovável ou energia nuclear (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage , IPCC, 2005). Existe uma vasta variedade de fontes renováveis de energia potencialmente disponíveis: energia eólica, solar, biomassa, energia hídrica, geotérmica e das marés, dependendo da localização geográfica.

Sumidouros naturais para CO_2 já desempenham um papel significativo na determinação da concentração de CO_2 na atmosfera. Eles podem ser reforçados para consumir carbono da atmosfera. Exemplos de sumidouros naturais que podem ser usados para este fim incluem florestas e solos (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, 2005).

O Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC (2001) concluiu que a opção de redução de emissões GHG com maior potencial em curto prazo (até 2020) é a melhoria da eficiência energética dos processos e substituição de combustíveis, enquanto que, iniciativas mais drásticas, como captura e armazenamento de CO_2, foram consideradas compatíveis com prazos mais longos.

2.4. Captura, Transporte e Armazenamento de CO_2 (CCGS), Método de Recuperação Avançada (EOR) e Utilização de CO_2 Como Matéria Prima

Captura e armazenamento de CO_2 (CCGS – *Carbon Capture and Geologic Storage*) envolve a captura do CO_2 resultante da combustão de combustíveis fósseis, tal como na geração de energia, ou a partir da preparação de combustíveis fósseis, como no processamento de GN. Ele também pode ser aplicado para a combustão de combustíveis baseado em biomassa, e em certos processos industriais, tais como a produção de hidrogênio, amônia, ferro e aço, ou cimento. Capturar CO_2 envolve sua separação de outros gases em correntes de processo ou exaustos. A seguir, o CO_2 deve ser comprimido a fluido supercrítico e

transportado para locais de armazenamento geológico onde ficará longe da atmosfera por um tempo muito longo (Special Report on Mitigation of Climate Change, IPCC, (2001)). A fim de ter um efeito significativo sobre as concentrações de CO_2 na atmosfera, os reservatórios de armazenamento teriam de ser de grande capacidade em relação às emissões anuais. A viabilidade desse processo depende de fatores como custo relativo a outras opções, o tempo que o CO_2 ficará estocado, preocupações ecológicas, entre outros.

O Método de Recuperação Avançada (EOR) é um termo genérico para técnicas utilizadas para aumentar a quantidade de petróleo que pode ser extraído a partir de um campo de petróleo. São vários os métodos utilizados, entre eles a injeção de CO_2. Este método ganhou particular destaque devido a necessidade de reduções de emissão de GHG. Método miscível, EOR via injeção de CO_2 apresenta significativa eficiência de recuperação devida ao fato do petróleo e o CO_2 formarem uma única fase. Apesar do EOR ser o método mais popular, ainda apresenta diversas dificuldades a serem superadas (Lyons, 2004).

Comparado com outras formas de mitigação, o CCGS pode parecer a princípio desvantajoso. Opções de mitigação das emissões de CO_2 como: sequestro de carbono por plantação de florestas, melhorias em eficiência de energia, assim como substituição de processos atuais de produção de químicos por outros em que CO_2 é utilizado como matéria prima, apresentam-se, em alguns casos, até mais viáveis economicamente ou com maior facilidade de implementação. Contudo, é importante, quando se comparam diferentes opções de mitigação, considerar não somente o custo, mas o potencial de capacidade de redução da emissão de CO_2, entre outros aspectos (Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, IPCC, (2005)).

Como o CO_2 possui características de matéria prima renovável, abundante na atmosfera, além de ser não tóxico, CO_2 vem despertando interesse em tecnologias industriais. Muitas pesquisas vêm sendo conduzidas utilizando-se CO_2 como matéria prima (Sakakura et al., 2007). O uso de CO_2 como matéria prima no processo de produção de produtos químicos apresenta a vantagem de agregar valor a um dos principais GHG, permitindo a geração de receita e tornando-se mais atraente para eventuais investidores.

2.5. Principais Produtos Industriais Produzidos a Partir de CO_2

O CO_2, além de ser utilizado como matéria-prima em processos industriais de produtos químicos ou como uma fonte de carbono para combustíveis, é utilizado para diversas aplicações tecnológicas em que não é convertido em outros produtos químicos, mas substitui outros compostos de maior complexidade molecular ou toxicidade.

Utilização química de CO_2 tem um caráter diferente das opções de armazenamento geológico, nas quais almeja-se a redução de carga atmosférica de CO_2 aprisionando-o em ambientes remotos ou fixando-o em longa vida (cem anos ou mais) em compostos, tais como, carbonatos inorgânicos. A utilização química de CO_2 predominantemente evita emissões de CO_2 e reduz a extração de carbono fóssil por reciclagem do carbono. Obviamente, a maioria dos compostos para os quais o CO_2 é convertido, se utilizado, irá liberar CO_2 em uma escala de tempo de meses a anos. A única exceção são os materiais poliméricos que podem durar décadas (policarbonatos) ou mais (poliuretanos como materiais isolantes) (Sakakura, et al., 2007). A Figura 6 resume os exemplos de sustâncias orgânicas que podem ser sintetizadas a partir de CO_2.

Dentre os compostos apresentados, apenas o DMC será discutido no presente trabalho. Isso porque, recentemente, o número de pesquisas e patentes envolvendo DMC apresentou um crescimento considerável. Isso se deve ao fato do DMC ser um substituto seguro e não tóxico a agentes de metilação e carbonilação bem estabelecidos como, por exemplo, o fosgênio (Hsu et al., 2010). O DMC também apresenta potencial como aditivo de combustível para aumento de octanagem, sendo considerado um substituto mais seguro em termos de SMS para o metil-terc-éter-butil (MTBE). Um fato digno de nota é que rotas tradicionais para síntese de DMC requerem reagentes tóxicos e perigosos.

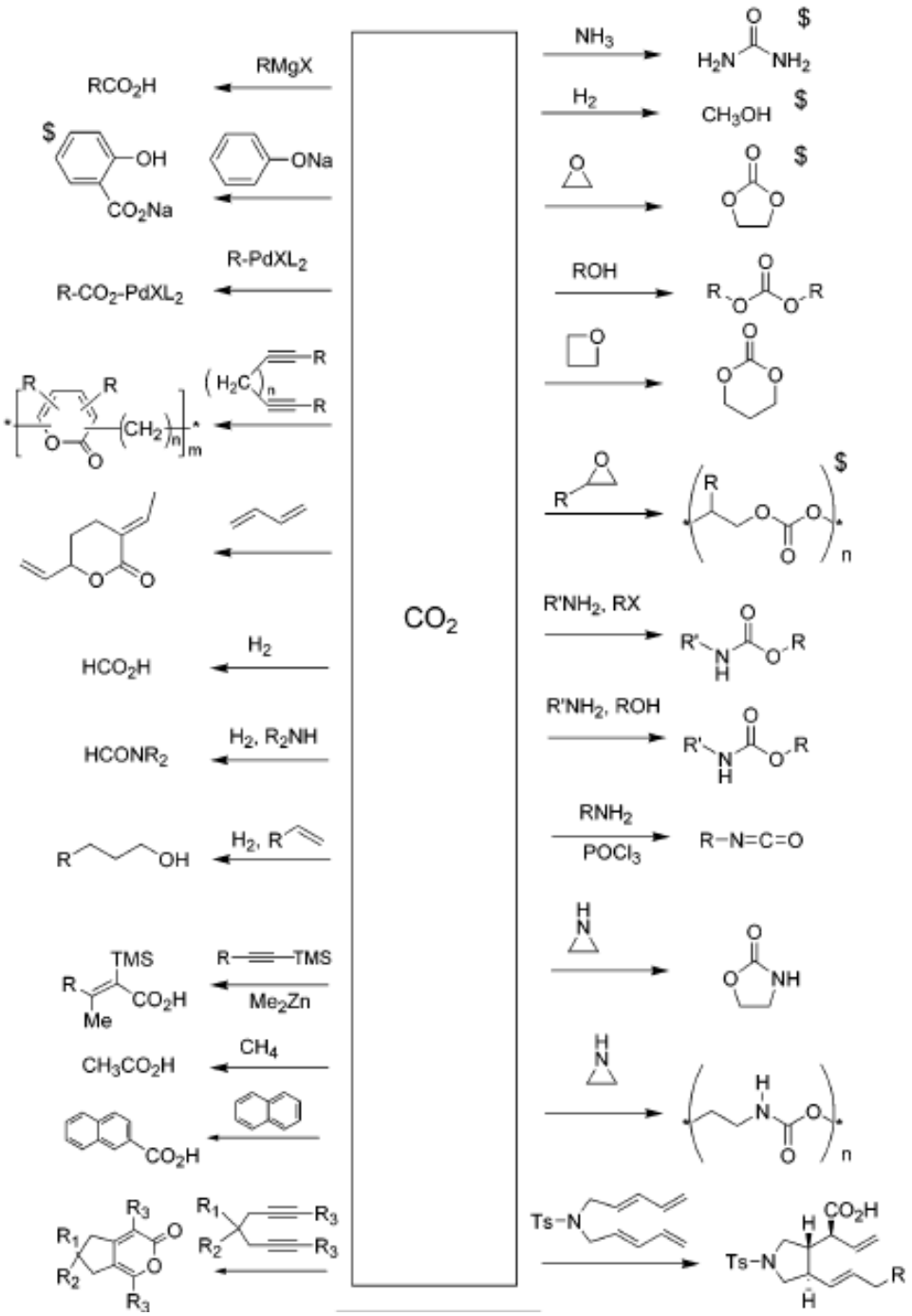


Figura 6 - Transformação de CO_2 em orgânicos. (Sakakura et al., 2007)

2.6. Rotas Tecnológicas para Síntese de DMC

DMC pode ser sintetizado via diferentes rotas tecnológicas, como por exemplo, via fosgenação de MeOH, ou via oxicarbonilação de MeOH, ou via carbonilação de nitrometano (CH_3NO_2), ou ainda via síntese direta a partir de CO_2 (Delledonne et al., 2001). Neste trabalho é analisada a alternativa de produção de DMC em duas etapas de reação ou Rota Indireta (RI). Na Reação 1 há a conversão de CO_2 com óxido de etileno (EO) a carbonato de etileno (EC). EC reage com MeOH em transesterificação na Reação 2 gerando DMC e, como co-produto, o etileno glicol (EG) (Figura 7).

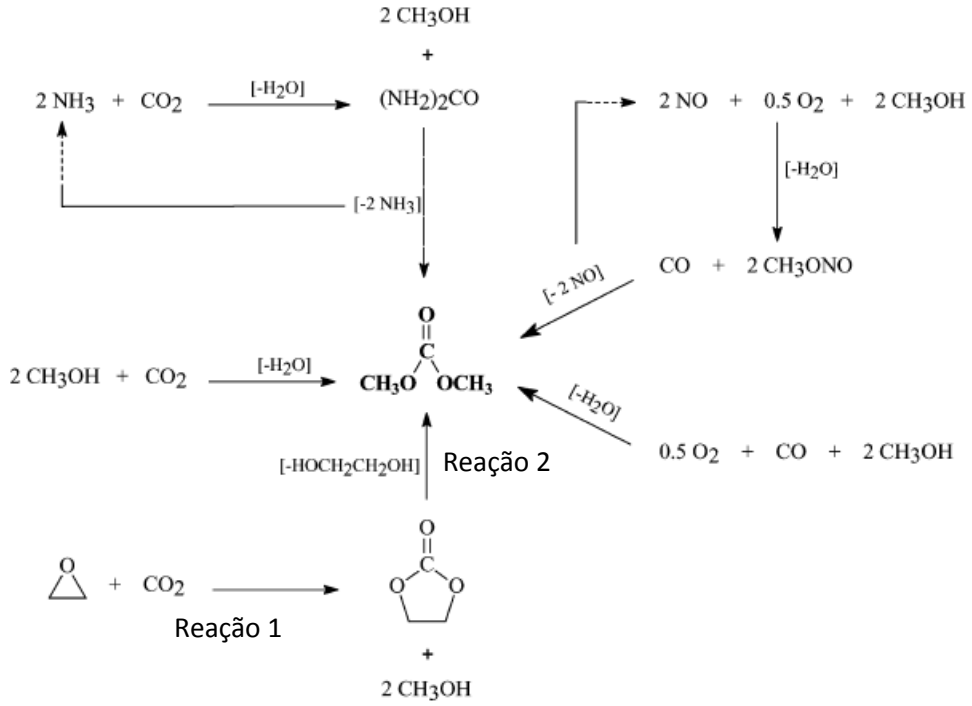


Figura 7 - Rotas alternativas para produção de DMC

2.6.1. Síntese de DMC via Fosgenação de Metanol

Método antigo, o processo de produção de DMC via fosgenação de MeOH é realizado segundo esquema abaixo. A reação inicia-se com o contato de fosgênio com MeOH formando metil-cloro-carbonato como intermediário (1a), que ocorre muito facilmente. Em seguida uma reação mais lenta (1b) ocorre formando DMC, a qual pode ser acelerada usando, por exemplo, NaOH.

$$COCl_2 + CH_3OH \rightarrow ClCOOCH_3 + HCl \quad (1a)$$

$$ClCOOCH_3 + CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_2CO + HCl \quad (1b)$$

Porém, o uso de metil-clorocarbonato oferece riscos de SMS sérios, pois, se aquecido, libera fosgênio e, em contato com água, produz vapores corrosivos tóxicos.

2.6.2. Síntese de DMC por Oxi-carbonilação de Metanol

Com o objetivo de desenvolver um processo que não envolvesse o uso de fosgênio, a EniChem desenvolveu um processo de síntese de DMC em fase líquida via carbonilação oxidativa do MeOH com a presença de catalisadores de cloretos de cobre I e II. (2)

$$2CH_3OH + CO + 1/2O_2 \rightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \quad (2)$$

Quando usado ar ou oxigênio como oxidante, água é produzida e acarreta a inibição do catalisador limitando a taxa de conversão da reação (Hagen et al., 1997).

Muitas pesquisas foram desenvolvidas com o objetivo de melhorar essa tecnologia, principalmente na área de novos catalisadores. Uma rota alternativa foi desenvolvida para um processo com 2 etapas em fase gasosa via nitrometano (Delledonne et al., 2001).

2.6.3. Síntese Direta de DMC a partir de Metanol e CO_2

Um método alternativo às rotas existentes é o de síntese direta (SD) de DMC a partir de MeOH e CO_2 na Eq. (3). Recentemente o uso de CO_2 como reagente químico vem ganhando interesse pelas qualidades anteriormente mencionadas: ser abundante, não tóxico, e estável, por exemplo. Neste sentido a SD (se viável) se enquadra na filosofia da “Química Verde” que se baseia na substituição de substâncias perigosas por outras mais seguras, não tóxicas e com sustentabilidade energética e material.

$$CO_2 + 2CH_3OH \rightarrow (CH_3O)_2CO + H_2O \quad (3)$$

Contudo, SD é uma rota de cinética desfavorável, ou mesmo impossível devido a severas limitações de Equilíbrio Químico da Eq. (3), a qual não apresenta Energia Livre de Gibbs Padrão de Reação muito negativa. Outro obstáculo, de ordem cinética, é que a formação de água ocasiona limitações na estabilidade e atividade do catalisador. Algumas fontes na Literatura asseguram que a Eq. (3) é viável se escolhidos, cuidadosamente, o catalisador e condições de operação favoráveis (Piñero et al., 2007).

2.6.4. Transesterificação de carbonato de etileno

Uma alternativa a oxicarbonilação de MEOH é a transesterificação de carbonato de etileno (EC) com MeOH resultando DMC e EG (4a). Esse processo será melhor discutido no capítulo 3.

$$(CH_2)CO_3 + 2CH_3OH \longleftrightarrow (CH_3O)_2CO + (CH_2OH)_2 \quad (4a)$$

EC pode ser preparado a partir de óxido de etileno (EO) e CO_2 por um processo antigo descrito em Peppel, (1958) (4b).

$$C_2H_4O + CO_2 \rightarrow (CH_2)CO_3 \quad (4b)$$

2.7. Principais processos de Separação

Este trabalho baseia-se na produção de DMC via RI que envolve a transesterificação de EC com MeOH na etapa aqui denominada como Reação 2. O resultado da Reação 2 é DMC e EG. Contudo, a Reação 2 é reversível e não completa, sendo necessário excesso de MeOH para favorecer a formação de DMC, de modo que há muito MeOH e EC não convertidos ao final da Reação 2; principalmente MeOH, visto que é usado em excesso. O excesso de MeOH no efluente da Reação 2 acarreta um problema de separação devido à necessidade de quebra do azeótropo binário DMC-MeOH. Logo, para utilizar RI para produzir DMC é necessário viabilizar uma estratégia de separação DMC-MeOH após a Reação 2.

Várias estratégias para separação do DMC a partir do azeótropo binário DMC-MeOH encontram-se citados na literatura (Matsuda et al. 2011). Entre eles: Cristalização a baixa temperatura, destilação a alta pressão, destilação azeotrópica, destilação extrativa, separação por membrana e adsorção, todas elas caracterizadas por alto gasto de energia térmica e/ou mecânica.

Neste trabalho, buscou-se uma alternativa baseada em Destilação Extrativa (DEX) para viabilizar a separação do efluente da Reação 2 de produção de DMC. Para que DEX seja vantajosa energeticamente, ela necessita da introdução de um solvente apropriado para aumentar a volatilidade relativa dos componentes do azeótropo binário que seja posteriormente facilmente recuperado. Para tanto são necessários dados de ELV confiáveis para o sistema DMC-MeOH-Solvente, na pressão de trabalho das destilações envolvidas. Dados de ELV de sistemas candidatos DMC-MeOH-Solvente são introduzidos no Capítulo 3.

Na Figura 8 é exemplificado um processo DEX para separação do azeótropo binário fictício A-B. As correntes da mistura azeotrópica e do solvente são alimentadas na coluna DEX, onde ocorre a separação de A no topo pela ação do solvente na fase líquida na qual B é retido. Tradicionalmente o solvente é alimentado no topo para ter atuação em toda a coluna DEX. O produto de fundo da coluna DEX solvente + B, que segue para coluna de recuperação de solvente, onde este, por ser não volátil normalmente, é separado pelo fundo da recuperadora e reciclado para a coluna DEX. Como sempre ocorre que uma pequena parte do solvente é perdida no *loop* DEX, a corrente de solvente reciclado é misturada com uma carga de solvente complementar (Perry et al., 2001).

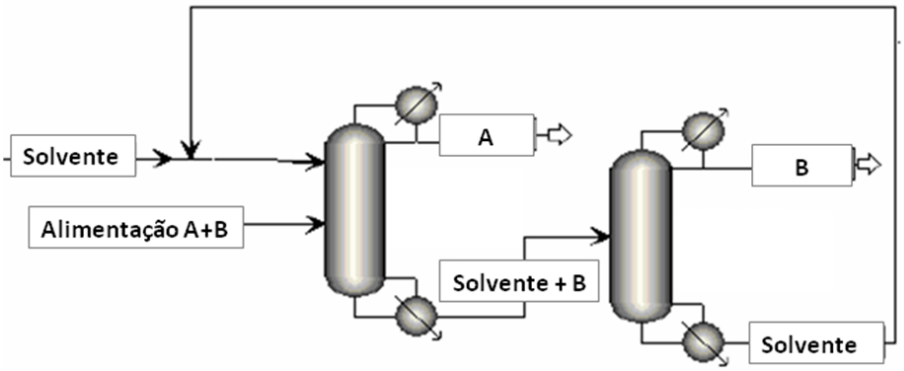


Figura 8 - Processo de Destilação Extrativa

2.8. Seleção de Solventes Para Destilação Extrativa (DEX)

A escolha do solvente adequado é importante para a eficiência de separação da DEX. O solvente deve ter certas características para que a DEX seja bem sucedida, como, por exemplo: (i) ser não volátil para não ingressar na fase vapor da DEX; (ii) ter estabilidade térmica a altas temperaturas, já que é não volátil e será recuperado em outra destilação convencional conjugada à DEX; (iii) não deve ser reativo com nenhum dos componentes da mistura; (iv) deve ser economicamente disponível; (v) não deve ser corrosivo; (vi) não deve acarretar preocupações de SMS; (vii) deve ser completamente miscível com o azeótropo binário; e, mais importante, (viii) deve ser capaz de atuar efetivamente no deslocamento da volatilidade relativa do azeótropo binário afastando-o de 1.

Hoje, amplamente difundido entre indústrias de todo o mundo, a gestão de segurança, meio ambiente e saúde (SMS) surgiu como consequência de diversos desastres industrias (como por exemplo, o caso de Bhopal na India). A padronização de SMS foi uma iniciativa voluntária envolvendo cerca de 50 países coordenado pelo *International Council of Chemical Associations* (ICCA). Um dos princípios fundamentais desta iniciativa é a abertura e capacidade de resposta às preocupações do público e outras partes interessadas sobre a gestão dos produtos químicos de maneira a levar a uma maior eficiência da planta industrial priorizando SMS. E é em total compatibilidade com o cenário de SMS que se inclui a seleção de reagentes e solventes neste trabalho. Ou seja, todos eles não devem acarretar riscos tanto à saúde humana quanto ao meio ambiente e não devem ser inflamáveis, tóxicos ou cancerígenos.

No caso da RI para produção de DMC, existe o azeótropo binário DMC-MeOH devido ao excesso de MeOH na lenta Reação 2. Assim o solvente escolhido deve ser capaz de alterar os coeficientes de atividade do par e viabilizar a DEX. Em Hsu et al. (2010) são apresentados três candidatos a solvente em DMC-MeOH: anilina, fenol e EG. Dentre estes, EG se torna mais atrativo por já estar presente no sistema como co-produto da Reação 2 e por agregar apenas modestas preocupações de SMS. Outro solvente indicado na literatura para DMC-MeOH é metil-isobutil-cetona (MiBK) (Wang et al., 2011).

Dentre os dois candidatos a solvente, o EG é menos perigoso para uso em uma planta industrial uma vez que não apresenta característica de inflamabilidade e toxidade como o MiBK. Porém, optou-se por estudar ambos na análise comparativa a ser apresentada.

CAPÍTULO 3

3. MODELAGEM TERMODINÂMICA E CINÉTICA

A metodologia empregada para a análise técnica-ambiental-econômica do processo de produção de DMC via RI, envolve a construção do fluxograma do processo e sua resolução com o simulador comercial ASPEN HYSYS (ASPENTECH). A abordagem contempla a avaliação e comparação entre duas alternativas RI de reação: (i) usando-se de dois reatores em série, Reação 1 convertendo CO_2 e EO a EC, e Reação 2 promovendo a transesterificação do EC com MeOH a DMC e EG (Figura 9); e (ii) usando-se apenas reator *onepot*, onde as duas reações acontecem no mesmo reator e uma reação lateral é acrescentada (Figura 10). Ambas as abordagens de reação serão consideradas sob duas estruturas de separação de DEX candidatas que se diferenciam pelo solvente usado, EG ou MiBK.

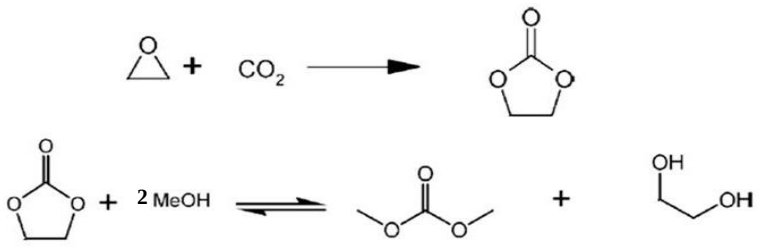


Figura 9– Esquema RI com Reação 1 e Reação 2, respectivamente. Fonte: (Wang et al., 2011)

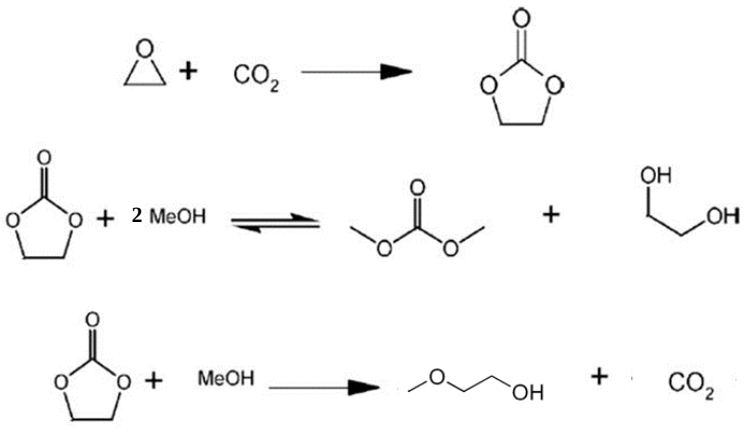


Figura 10 - Esquema RI com reações em *onepot*. Fonte: (Cui et al., 2004)

Para melhores resultados da simulação, faz-se necessário a escolha de modelos termodinâmicos adequados para cálculo de propriedades e ELV nos processos de separação, assim como modelos cinéticos apropriados para modelagem das reações químicas pertinentes. Primeiramente, avaliaram-se os resultados de produção de DMC via RI ocorrendo em dois reatores em série em condições distintas, denominado de RI-2. Posteriormente, apresenta-se a produção de DMC em um único reator *onepot,* denominado de RI-1.

3.1. RI-2: Fluxograma de Processo com 2 Reatores

3.1.1. Modelagem Termodinâmica

O pacote termodinâmico utilizado deve representar adequadamente o comportamento do ELV do sistema, tendo um papel vital nas simulações, principalmente nos casos que envolvem sistemas não ideais. A seleção do pacote termodinâmico mais adequado a um dado processo depende de vários fatores, dentre eles:

i) tipo de espécies químicas envolvidas,

ii) condições (pressão e temperatura) a que estão sujeitas ao longo do processo, e

iii) tipo de transformações que ocorrem (condensação, vaporização, dissolução, etc.).

Não existe nenhum modelo termodinâmico universal que permita reproduzir rigorosamente o comportamento de todas as espécies, em todas as condições e para todas as transformações. Assim, na seleção do pacote termodinâmico mais adequado é necessário ter

em consideração as especificidades particulares de cada modelo termodinâmico e de cada sistema ponderar a sua aplicabilidade ao processo que pretendemos construir. Por exemplo, para óleos, gases e aplicações petroquímicas, a equação de estado (EOS) Peng-Robinson (PR) é geralmente recomendada numa larga gama de condições. Esta EOS descreve razoavelmente a maior parte dos sistemas mono, bi e trifásicos com elevado grau de eficiência e rigor (Trindade et al., 2005).

No caso da RI em estudo, existe como grande obstáculo de modelagem: o azeótropo binário DMC-MeOH. Assim o pacote termodinâmico escolhido deve ser capaz de simular de forma satisfatória este azeótropo.

Como o presente trabalho também objetiva a comparação entre dois solventes para a DEX, EG versus MiBK, serão necessários pacotes termodinâmicos compatíveis com cada alternativa. Denominam-se RI-2-EG e RI-2-MiBK as alternativas derivadas do processo RI-2 que utilizam, respectivamente, EG e MiBK como solventes no trem de DEX.

Para RI-2-EG é empregado o modelo UNIQUAC para fase líquida e modelo Redlich–Kwong (RK) para a fase gasosa, com parâmetros binários obtidos em Hsu et al.(2010) e Camy et al.(2003) reproduzidos na Tabela 1.

Tabela 1-Parâmetros do modelo UNIQUAC para para o sistema em estudo

	i=DMC,j=EC	i=MeOH,j=EC	i=MeOH, j=EG	i=CO_2,j=MeOH	i=DMC,j=MeOH
a_{ij}	2,5273	-0,54094	-32,587	131,7089	636,888
a_{ji}	-6,7598	15,892	2,2712	502,1199	36,688

A validação dos parâmetros binários dos modelos UNIQUAC – RK foi realizada comparando-se os dados experimentais da literatura de ELV de vários binários do processo RI-2-EG com resultados do HYSYS. Os gráficos da Figura 11 apresentam o resultado dessa comparação.

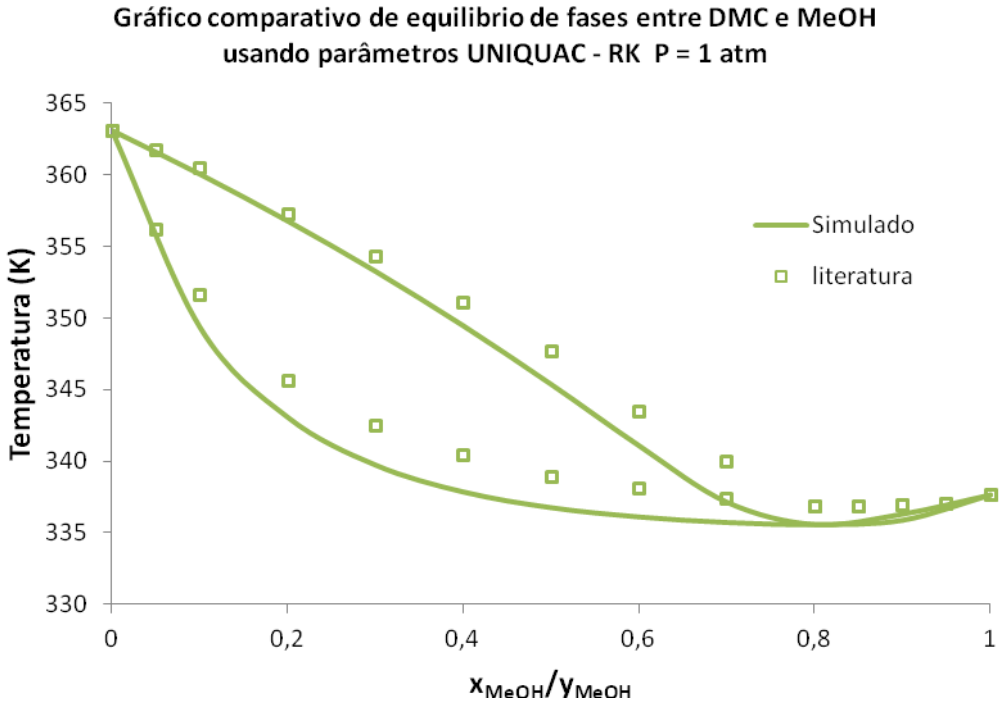


Gráfico comparativo de equilibrio de fases entre DMC e MeOH
usando parâmetros UNIQUAC - RK P = 1 atm
Temperatura (K)
365
360
355
350
345
340
335
330
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
xMeOH/yMeOH
Simulado
literatura

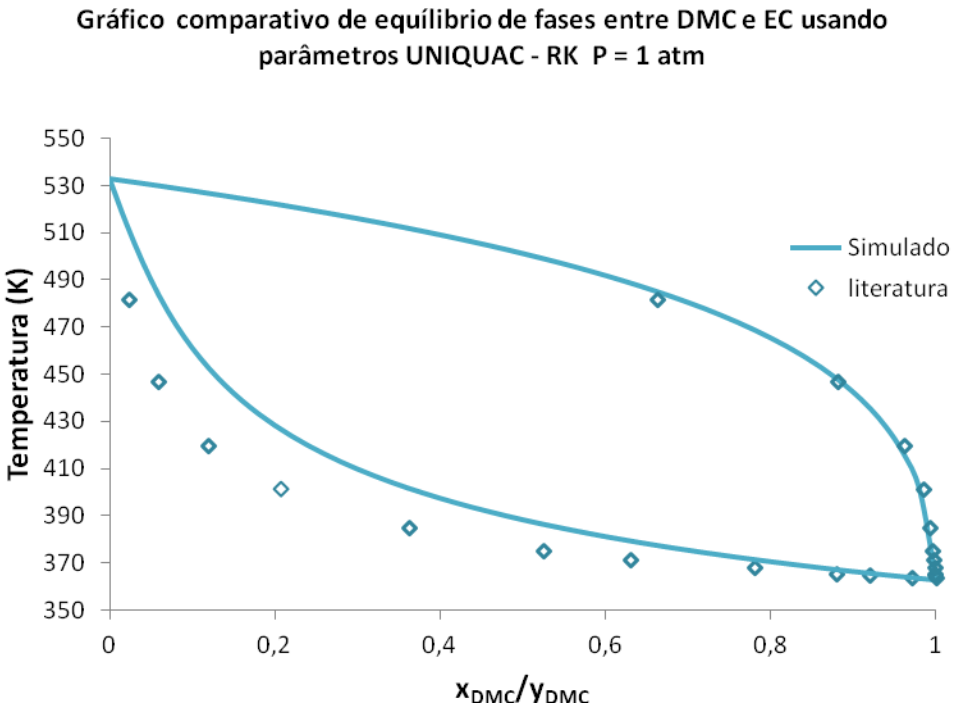
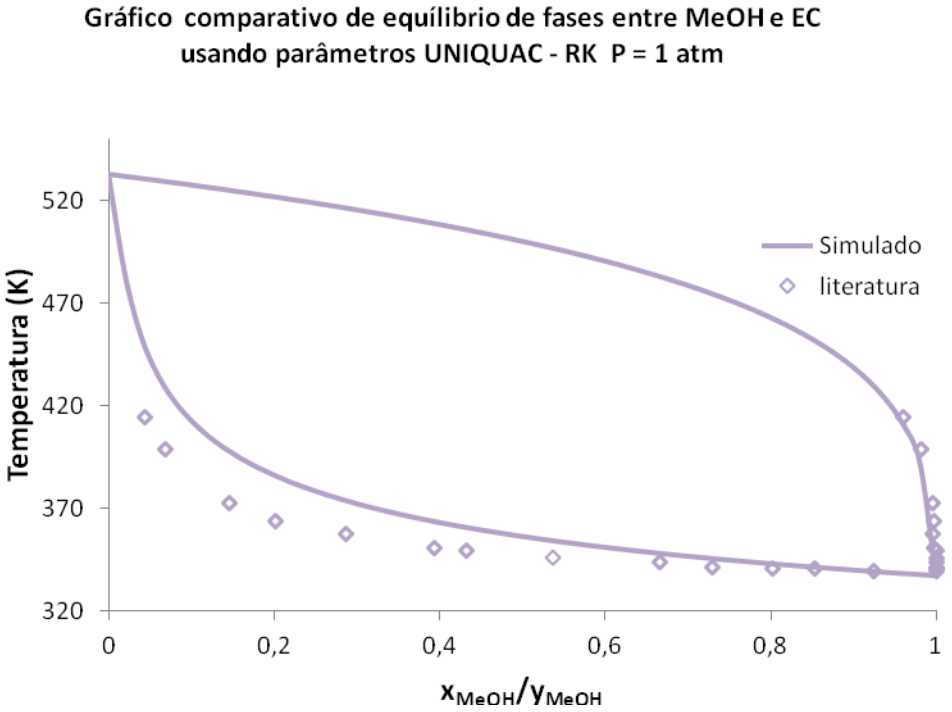


Gráfico comparativo de equílibrio de fases entre DMC e EC usando
parâmetros UNIQUAC - RK P = 1 atm
Temperatura (K)
550
530
510
490
470
450
430
410
390
370
350
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
xDMC/yDMC
Simulado
literatura



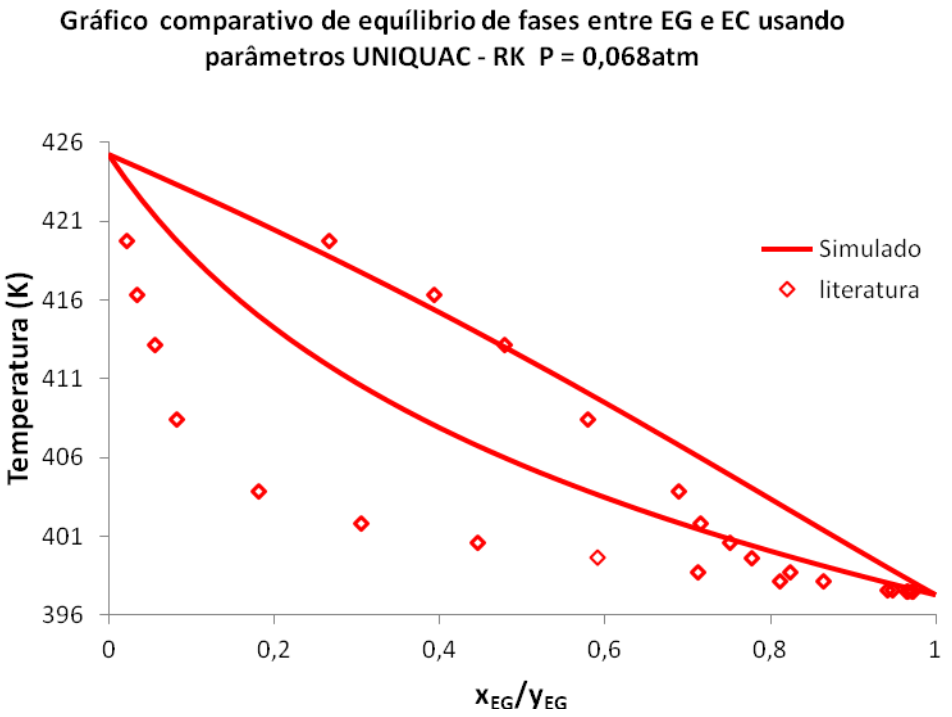


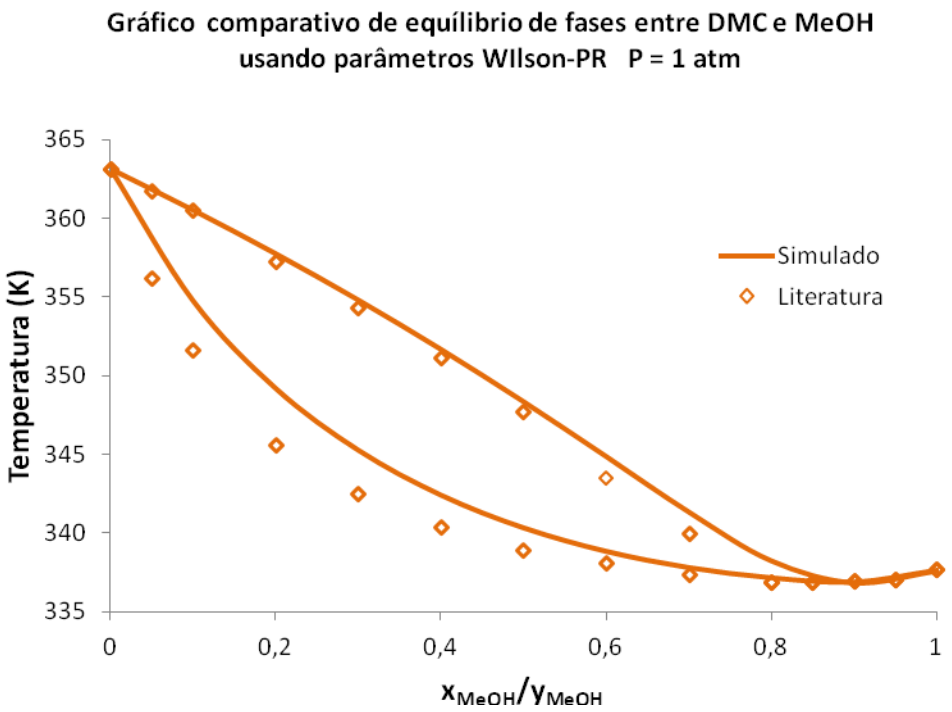
Figura 11 - Gráficos comparativos de equilíbrio de fases - UNIQUAC - RK

Para a alternativa RI-2-MiBK, utiliza-se o modelo Wilson para fase líquida e o modelo PR para a fase gasosa, com parâmetros binários obtidos em Matsuda et al.(2011), e reproduzidos na Tabela 2.

Tabela 2-Parâmetros do modelo Wilson para o sistema em estudo

	i=MeOH,j=DMC	i=MeOH, j=MIBK	i=DMC,j=MIBK
a_{ij}	749,69	818,74	130,45
a_{ji}	288,89	54,36	126,80

A validação dos parâmetros binários dos modelos Wilson – PR foi realizada comparando-se os dados experimentais da literatura de ELV dos vários binários do processo RI-2-MiBK com resultados obtidos utilizando o HYSYS. Os gráficos apresentam o resultado dessa comparação na Figura 12.



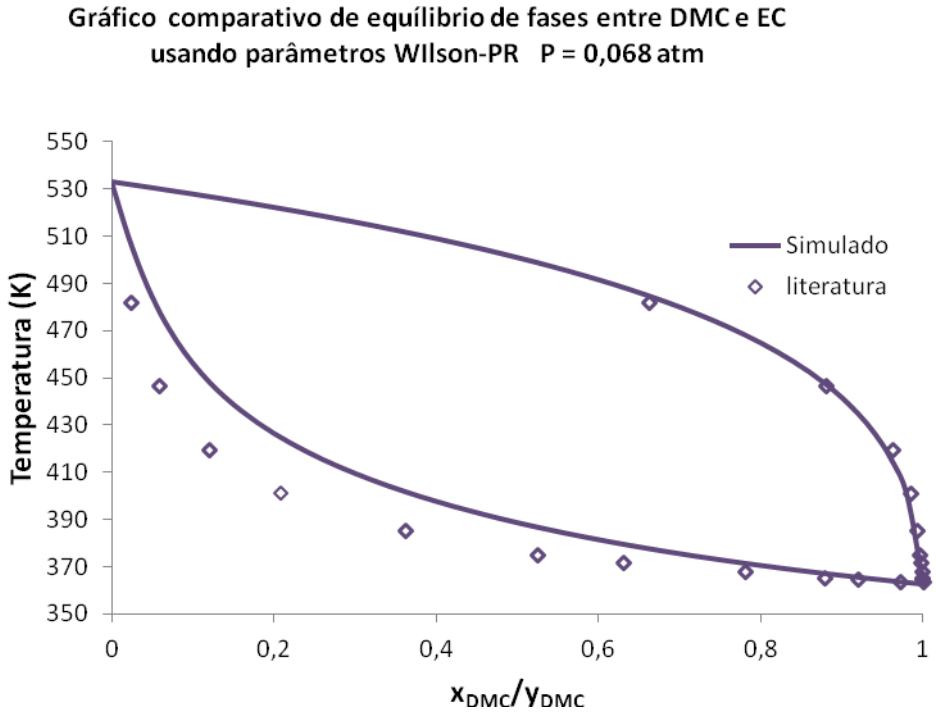


Gráfico comparativo de equilíbrio de fases entre DMC e EC
usando parâmetros WIlson-PR P = 0,068 atm
Temperatura (K)
550
530
510
490
470
450
430
410
390
370
350
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
xDMC/yDMC
Simulado
literatura

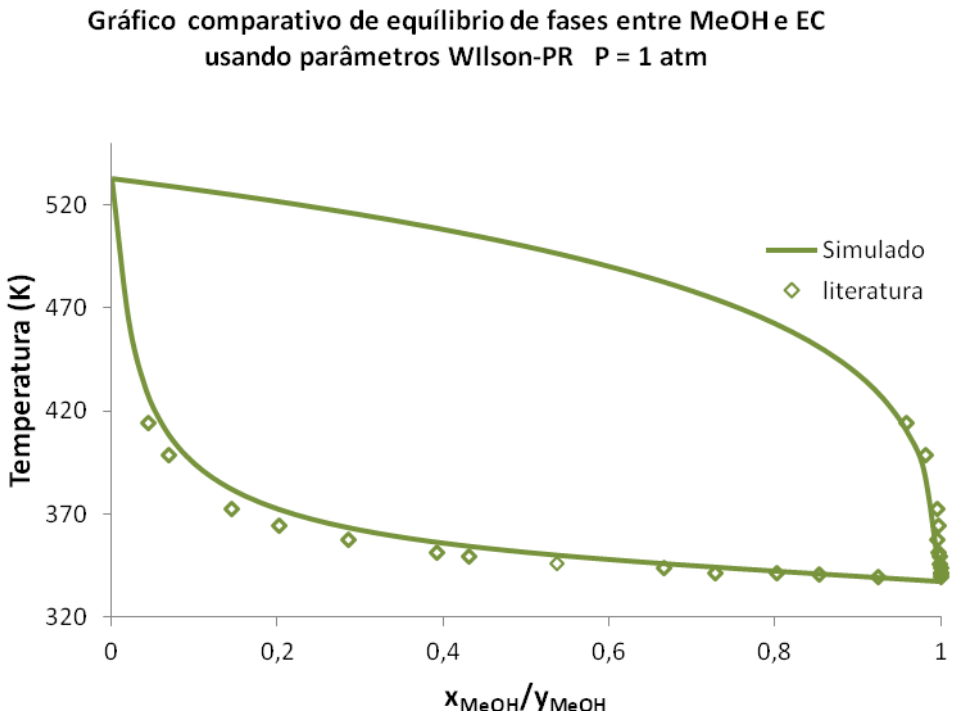


Gráfico comparativo de equilíbrio de fases entre MeOH e EC
usando parâmetros WIlson-PR P = 1 atm
Temperatura (K)
520
470
420
370
320
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
xMeOH/yMeOH
Simulado
literatura

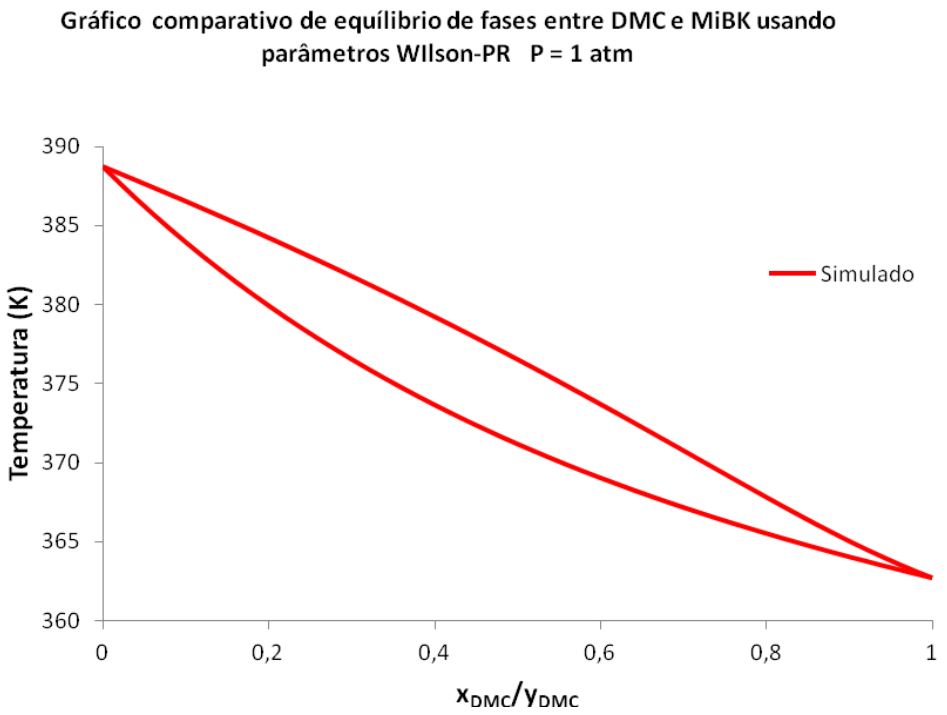


Figura 12 - Gráficos comparativos de equilíbrio de fases – Wilson -PR

Observa-se que em ambos os casos foram simuladas de maneira satisfatória. No gráfico comparativo de ELV entre DMC e MeOH a 1atm, por exemplo, pode-se visualizar a formação de azeótropo em composição de MeOH de cerca de 0,8 para resultados do parâmetro UNIQUAC-RK e de 0,85 para Wilson-PR.

3.1.2. Modelagem Cinética

A síntese de DMC por RI-2 é bem abordada na literatura (Wang et al., 2011 e Hana et al., 2001). Para fins de análise quantitativa do processo, tornam-se necessárias expressões cinéticas (Hsu et al., 2010 e Fang et al., 2004) que retratem o impacto das condições operacionais no comportamento cinético e rendimento das reações químicas das etapas Reação 1 e Reação 2 em série, como apresentado no esquema simplificado da Figura 13.

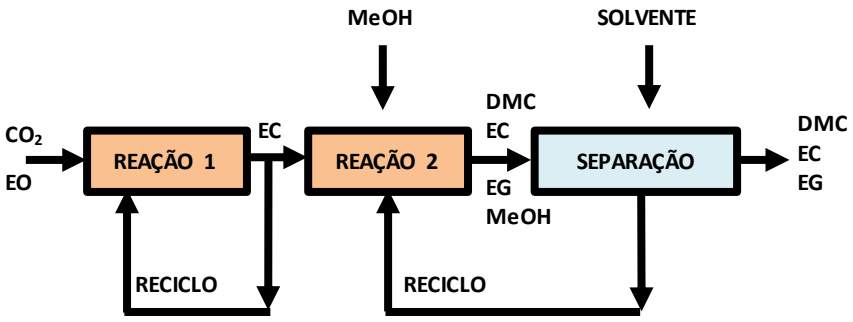


Figura 13 – Blocos de processamento da alternativa de processo RI-2.

O bloco Reação 1 envolve a preparação do intermediário EC via CO_2 e EO. Trata-se de um processo bem conhecido, industrializado desde os anos 1950, que foi investigada anteriormente por diversos autores (Peppel, 1958; Sakakura et al., 2007, e Wang et al., 2011). Da literatura, conclui-se que a Reação 1, de produção de EC, pode ser realizada com conversão e seletividade de aproximadamente 100% sob condições operacionais moderadas. Muitos catalisadores homogêneos para essa reação têm sido relatados com sucesso, entre eles: complexos metálicos, sais de íon catiônico, e, mais recentemente, líquidos iônicos (IL's) (Sakakura et al., 2007 e Wang et al., 2011). A Tabela 3 apresenta dados sobre condições operacionais de catálise homogênea da Reação 1 em questão. Catalisadores heterogêneos não serão relacionados para Reação 1 por não apresentarem rendimentos de reação e seletividade significativos para uso em escala industrial.

Tabela 3 - Condições operacionais de catalisadores para Reação 1 e suas respectivas fontes

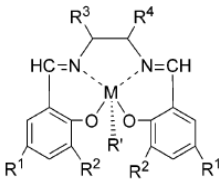
Condição	Catalisador/ Quantidade (wt% ou mol%)	Pressão(bar)	Temperatura(°C)	Referência dos Dados
1	*Tetraethylammoniumbromide (0,25 – 0,5wt%)*	Entre 70 e 105	Entre 150 e175	Peppel, 1958
2	*Complexos metálicos (0,02 – 0,13mol%)*	Entre 6 e 160	Entre 25 e 140	Sakakura et al., 2007
3	*Sais de íons catiônicos(0,018 – 2,5mol%)*	Entre 7 e 140	Entre 80 e 120	Sakakura et al., 2007
4	Outros *(0,01 - 2mol%)*	Entre 7 e 80	Entre 40 e 150	Sakakura et al., 2007
5	KI/K_2CO_3 (e presença de H_2O)	25	393	Wanget et al., 2011

A Condição 1 na Tabela 3 foi descartada para uso neste trabalho por apresentar condições operacionais de pressão e temperatura mais severas que as demais, significando maiores gastos energéticos e operacionais. A Condição 5 na Tabela 3 foi descartada devido a presença de H_2O que, se não retirada completamente antes da próxima Reação 2, formaria azeótropo com o DMC (Santos et al., 2012).

A Tabela 4 apresenta os mais apropriados catalisadores homogêneos dos diferentes tipos citados na Tabela 3 com suas respectivas condições operacionais, como quantidade de catalisador (%mol), temperatura (°C), pressão (bar) e tempo de reação (h).

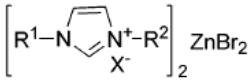
Tabela 4 - Catalisadores homogêneos para síntese EC (Sakakura et al., 2007- modificada)

1a



R^1	R^2	R^3	R^4	R'	M
H	H	H	H	Cl	Al

2f



R^1	R^2	X^-
Et	Me	Br

Tipo	catalisador	Quantidade de cat. (%mol)	P_{CO2} (bar)	Temp (°C)	Tempo (h)	TON[a]
complexo metálico	**1a**/[Bu_4NI]	0,02	160	110	1	2360
sal de ônio	**2f**	0,02	35	100	1	3588
outros	$Zn(PMe_2Ph)_2Br_2$	0,05	34	100	1	1640

[a]TON: *turn over number*. Medida de produtividadede um catalisador.

Apesar de catalisadores homogêneos representarem, normalmente, obstáculos de separação, isso não será levado em conta no presente caso. Segundo Sakakura et al.(2007) e Schaffner et al.(2010), o uso de CO_2 em condições supercríticas apresenta-se interessante por facilitar vários processos químicos. Isso porque EO é solúvel em CO_2 supercrítico enquanto EC não é, o que facilita o processo de separação EC-EO-CO_2, permitindo o reciclo EO-CO_2 (Figura 13) sem a necessidade de redução da pressão de CO_2. Analogamente, a solução para o problema de separação do catalisador homogêneo seria o uso de catalisadores solúveis em CO_2 supercrítico. Neste contexto e com respeito aos catalisadores da Tabela 4, não foram encontrados dados de solubilidade em CO_2 supercrítico. Por simplicidade e tendo em vista a falta da informação a respeito, será considerado que a separação do catalisador da Reação 1

não terá impacto na análise de processo em questão, ocorrendo naturalmente no reciclo de CO_2 para Reação 1 ou antes do ingresso de EC na Reação 2. De qualquer modo, a corrente de EC para Reação 2 está livre de EO (posto que 100% é convertido na Reação 1) e de CO_2 separado espontaneamente de EC e reciclado. Em caso de catalisador da Reação 1 por ventura vir agregado a EC, admitiremos que esta separação é simples e de custo negligenciável.

A velocidade de consumo do reagente limitante de cada reação aqui apresentada, EO e EC, $-r_{EO}$ e $-r_{EC}$, depende da temperatura e composição. Esta pode ser escrita como na Eq. (5):

$$-r_A = [k_A(T)][fn(C_A, C_B, \ldots)] \quad (5)$$

onde, k_A é a velocidade específica da reação ou constante de velocidade de reação, sendo A a espécie em particular da reação e C_A, C_B as concentrações (atividades) das várias espécies envolvidas na reação (Fogler, 2002). Os parâmetros cinéticos da taxa de avanço da Reação 1 são as constantes cinéticas k e as ordens (a, b, n) relativas a cada componente. Como o efeito da temperatura está na constante cinética k, esta é suposta ter dependência no formato Arrhenius clássico como na Eq. (6):

$$k_A (T) = k_0 e^{-E/RT} \quad (6)$$

onde, k_0 é o fator pré-exponencial ou fator de frequência, E é a energia de ativação, (J/mol ou cal/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/mol.K = 1,987 cal/mol.K) e T é a temperatura absoluta (K). Logo, a determinação de k exige a determinação de E e k_0.

Para a Reação 1 não foram encontrados, na literatura, os parâmetros cinéticos da referida taxa de reação na Eq. (6), provavelmente por ser esta uma reação rápida, irreversível, de conversão e seletividade próximos a 100%, como afirmado em Peppel (1958). Este também afirma que a reação em questão não apresenta reações laterais (i.e. seletividade de 100%). Tendo em vista essas informações, podemos assumir parâmetros cinéticos de taxa hipotéticos porém eficazes para a simulação de Reação 1. Para isso considera-se que E seja o mesmo que o correspondente da reação de formação de DMC na etapa Reação 2 e que k_0 seja cerca de 30 vezes o respectivo da reação de formação de DMC na etapa Reação 2. Logo, a expressão cinética de taxa usada em Reação 1 pode ser expressa como a seguir:

$$rec = k_{+} C_{EO} C_{CO_2} - k_{-} C_{EC}$$

onde *rec* representa a taxa de reação de formação de EC (mol por litro por segundo), e C_i representa a concentração de cada *i*th componente (mols por litro). A Tabela 5 apresenta as ordens empregadas em Reação 1 relativas a cada componente, enquanto a Tabela 6 apresenta os valores utilizados de parâmetros cinéticos, E e k_0.

Tabela 5 - Ordens da taxa de Reação 1 em relação a cada componente

Compomente	Coeficiente Estequiométrico	Ordem Reaçãodireta	Ordem Reaçãoindireta
EC	1	0	1
CO_2	-1	1	0
EO	-1	1	0

Tabela 6 –Valores de parâmetros cinéticos da etapa Reação1

	Energia de ativação (J/mol^{-1})	K_0	Constante cinética	Unidade
ReaçãoDireta	13060	39,7	$k_{+} = 39,7e^{-13060/RT}$	mol/L.s
Reação Reversa	0	0	0	-

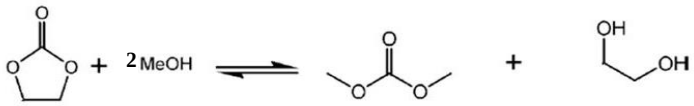
Para o módulo Reação 2, onde o EC gerado na Reação 1 é convertido em reação reversível com MeOH em excesso, produzindo DMC e EG, a equação de taxa usada é a proposta por Fang et al.(2004). As respectivas condições operacionais utilizadas em Reação 2 são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Condições operacionais e de catálise de Reação 2

Reator	Referência dos Dados	Catalisador/ Quantidade (wt% ou mol%)	Pressão(bar)	Temperatura(K)
2	Fang et al., 2004	Sodiummethylate (0,2 a 0,3wt%)	Patmosférica	Entre 313 e 333

Assim como na Reação 1, o catalisador utilizado em Reação 2 é homogêneo. A vantagem óbvia do processo catalítico heterogêneo seria a facilidade de separação do catalisador do meio reacional ao final da reação. Todavia, para o caso em estudo, em função das baixas taxas de reação várias horas espaciais são necessárias para aproximar a conversão de equilíbrio nunca superior a 50% (Fang et al., 2004).

Expressões cinéticas para Reação 2 encontradas na literatura (Hsu et al., 2010 e Fang et al., 2004) estão apresentadas abaixo. Estas retratam o impacto das condições operacionais no desempenho do módulo Reação 2.



$$rec = k_{+} C_{EC}\, C_{MeOH} - k_{-} \frac{C_{EG}\, C_{DMC}}{C_{MeOH}}$$

onde *rec* representa a taxa de consumo de EC (mol por litro por segundo) e C_i representa a concentração de cada *i*th componente (mols por litro). A Tabela 8 apresenta as ordens da taxa de reação em relação a cada componente, enquanto a Tabela 9 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos, E e k_0.

Tabela 8 - Ordens da taxa reacional de Reação 2 em relação a cada componente (Fang et al., 2004)

Compomente	Coeficiente Estequiométrico	Ordem Reaçãodireta	Ordem Reaçãoindireta
EC	-1	1	0
MeOH	-2	1	-1
DMC	1	0	1
EG	1	0	1

Tabela 9 – Valores de parâmetros cinéticos de Reação 2 (Fang et al., 2004)

	Energia de ativação (J/mol^{-1})	K_0	Constante Cinética	Unidade
ReaçãoDireta	13060	1,3246	$k_{+} = 1{,}3246e^{-13060/RT}$	mol/L.s
Reação Reversa	28600	15022	$k_{+} = 15022e^{-13060/RT}$	1/s

3.2. RI-1: Fluxograma de Processo *Onepot*

No caso RI-1 pretende-se modelar o fluxograma de processo de produção de DMC e EG apenas com MiBK como solvente da DEX, processo este aqui denominado, portanto, RI-1-MiBK. RI-1-MiBK apresenta piores resultados tanto quanto ao seqüestro de CO_2 quanto ao desempenho econômico a serem apresentados, respectivamente, nos Capítulos 5 e 6.

3.2.1. Modelagem Termodinâmica

Na etapa de reação do processo RI-1-MiBK (*onepot*) foram utilizados parâmetros termodinâmicos diferentes daqueles da etapa de separação, objetivando melhores resultados na resolução de cada subsistema. Enquanto na etapa de separação visa-se a modelar as interações moleculares no contexto ELV (principalmente o azeótropo binário DMC-MeOH), na etapa de reação visa-se a modelar de maneira eficaz a reação de formação do produto de interesse DMC.

3.2.1.1. Etapa de Reação de RI-1-MiBK.

Vários estudos sobre ELV para o processo RI-1-MiBK de produção de DMC foram encontrados na literatura. A Tabela 10 apresenta algumas destas publicações para as principais misturas binárias relacionadas a este trabalho, juntamente com o modelo termodinâmico utilizado na respectiva referência bibliográfica.

As EOS Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), Peng-Robinson (PR), Peng-Robinson modificado (mPR), juntamente com as regras de misturas Wong–Sandler (WS) e Van der Waals com parâmetro de interação binário único (1PVDW), são utilizadas para descrever o ELV destas misturas binárias.

Tabela 10 - Dados Experimentais de ELV de misturas binárias de RI-1-MiBK

Mistura	Temperatura/Pressão	Modelo Termod.	Referência dos Dados
CO_2-MeOH	298,15 – 473,15K	-	(Brunner et al., 1987)
	263,15 – 373,15K	PRSV/WS	(Naidoo et al., 2008)
	291,15 – 313,14K	PR/1PVDW	(Chang et al., 1998)
CO_2-DMC	278,15 – 333,15K	PR/WS	(Lee et al., 2012)
MeOH-DMC	337,35 – 428,15K	mPR/1PVDW	(Yunhai et al., 2005)
	34,43 - 67,74kPa	PR/WS	(Yang et al., 2012)

No trabalho de Santos et al.(2012) obtiveram-se os parâmetros de interação binária, *kij* para a EOS Soave-Redlich-Kwong (SRK) através de otimização pelo método simplex com diferentes regras de mistura. No presente trabalho, optou-se por utilizar apenas a regra de mistura 1PVDW. As Eqs. (7) e (8) representam os parâmetros *a* e *b* da regra de mistura 1PVDW que foram utilizadas para obtenção dos parâmetros de interação binária SRK, apresentados na Tabela 11.

$a[T]$ ou $a[T]/(bRT)$	b	
$a[T] = \sum_i \sum_j a_{ij} z_i z_j$	$b = \sum_i \sum_j b_{ij} z_i z_j$	(7)
$onde, a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\,(1 - k_{ij})$ $k_{ij} = k_{ji} = k_{ij}^a + T\,k_{ij}^b$	$onde, b_{ij} = \frac{b_i + b_j}{2}$	(8)

Tabela 11 – Parâmetros de interação binária *kij* Fonte: Santos et al.(2012)

	CO2-MeOH		CO2-DMC		MeOH-DMC		
Temperatura(K)	373,15	**413,15**	340,27	**413,15**	411,15	428,15	**413,15**
***Kij*^{a}**	-0,19260	-0,19260	0,08830	0,08830	0,07444	0,07444	0,07444
***Kij*^{b}**	0,00077	0,00077	-0,00031	-0,00031	-0,00009	-0,00009	-0,00009
Kij	0,09510	**0,12594**	-0,01837	**-0,04122**	0,03756	0,03603	**0,03738**

Foram utilizados na simulação, os parâmetros binários relativos às temperaturas mais próximas à temperatura da reação em RI-1-MiBK, ou seja, 413,15K (Tabela 11). A validação dos parâmetros binários SRK utilizados foi realizada comparando-se os dados experimentais da literatura e os resultados de ELV simulados utilizando o HYSYS. Os gráficos da Figura 14 apresentam essa comparação.

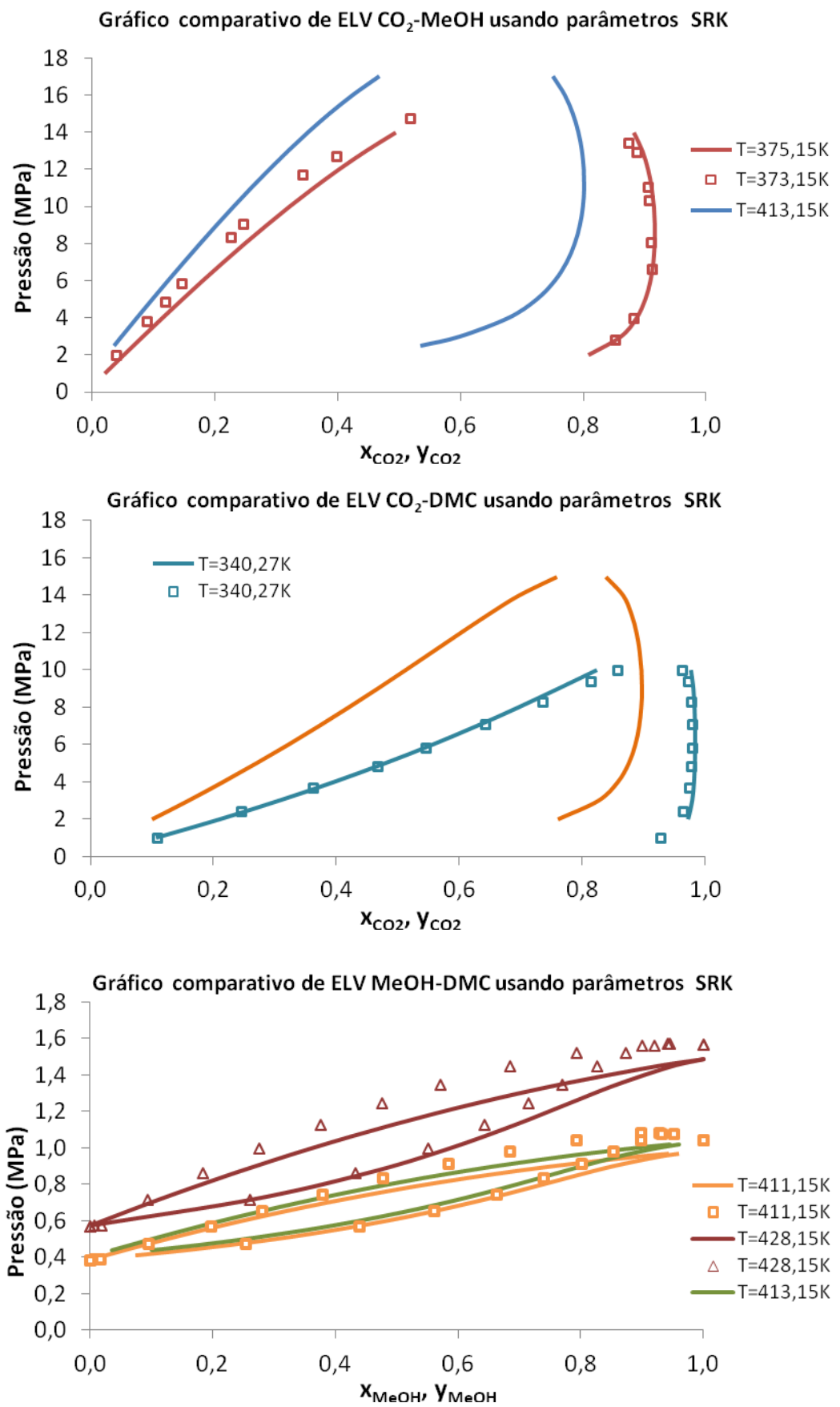


Figura 14 - Gráficos comparativos de ELV binários de RI-1-MiBK com EOS SRK

3.2.1.2. Etapa de Separação de RI-1-MiBK.

A etapa de separação de RI-1-MiBK envolve a utilização do MiBK como solvente da DEX na separação do azeótropo binário DMC-MeOH. Assim sendo, optou-se por utilizar para modelagem termodinâmica desta etapa os mesmos parâmetros binários e pacote termodinâmico utilizados na simulação do processo RI-2-MiBK visto anteriormente; ou seja, utiliza-se o modelo de Wilson para fase líquida e a EOS PR para a fase gasosa, com dados obtidos em Matsuda et al.(2011) reproduzidos na Tabela 12. A validação desta modelagem foi apresentada anteriormente no contexto RI-2-MiBK.

Tabela 12-Parâmetros do modelo de Wilson para RI-1-MiBK

	i=MeOH,j=DMC	i=MeOH, j=MIBK	i=DMC,j=MIBK
a_{ij}	749,69	818,74	130,45
a_{ji}	288,89	54,36	126,80

3.2.2. Modelagem Cinética

A síntese de DMC por RI-1-MiBK (reação *onepot*) é abordada na literatura por Cui et al., (2003, 2004). Nesta síntese, ambas as reações ocorrem em um único reator, como apresentado no esquema da Figura 15.

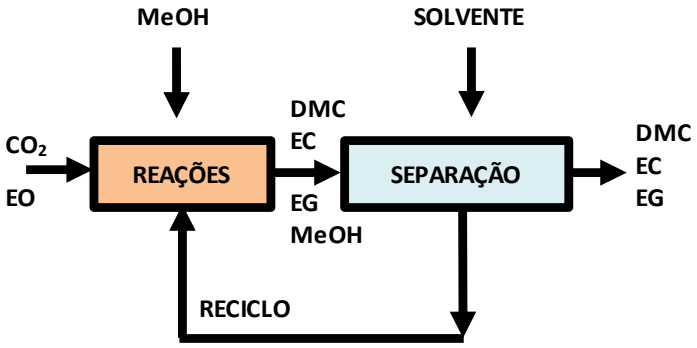


Figura 15 – Blocos do fluxograma RI-1-MiBK (*Onepot*)

A etapa reativa de RI-1-MiBK engloba várias reações simultâneas. A primeira delas envolve a preparação do intermediário EC. A segunda reação leva à formação de DMC enquanto a terceira é uma reação lateral de formação de 2-metoxietanol (ME), Figura 16. Todas ocorrem no mesmo reator *onepot*.

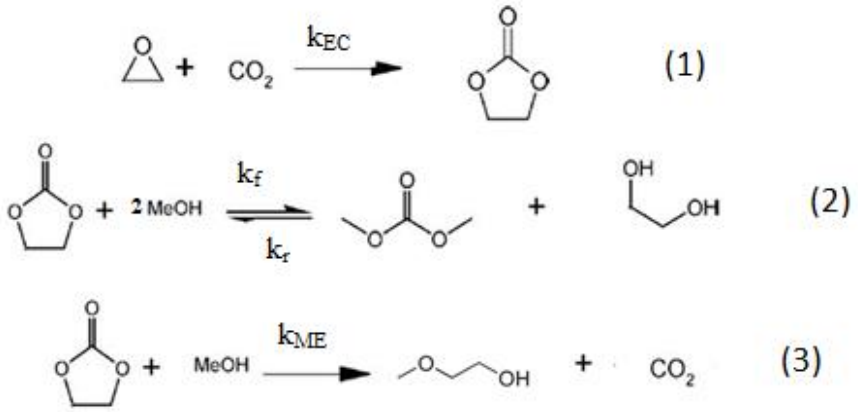


Figura 16 – Reações de Formação de DMC e co-produtos em RI-1-MiBK

As constantes cinéticas usadas na modelagem do processo reativo de RI-1-MiBK de produção DMC com reação *onepot* foram baseadas em Cui et al. (2003, 2004) que abrangem estudo cinético da síntese de DMC em condições de CO_2 supercrítico. Várias condições foram testadas e o efeito de diversas variáveis sobre a cinética da reação foi avaliado, como por exemplo: razão molar EO/MeOH, razão componentes do catalisador KI/K_2CO_3, temperatura, pressão, e proporção dos reagentes. Segundo Cui et al. (2004), sem o catalisador, EC reagiria preferencialmente com MeOH para formar 2-metoxietanol (ME) (produto da reação lateral). Os melhores resultados para maior rendimento de DMC, produto de interesse, associado com menor formação de ME, produto da reação lateral, foram: catalisador é mistura $KI-K_2CO_3$ em razão mássica 1:1; razão molar catalisador/EO de 0,05; temperatura de 140°C; pressão de 150bar; razão molar EO/MeOH de 1:11, sendo o excesso de MeOH utilizado para deslocamento da reação no sentido de formação dos produtos. As condições operacionais utilizadas na simulação do reator *onepot* do processo RI-1-MiBK encontram-se apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Condições Operacionais do reator *onepot* (RI-1-MiBK)

Catalisador/ Quantidade	Razão Molar Catalisador/EO	Pressão(bar)	Temperatura(K)	Referência dos Dados
KI e K_2CO_3 (razão mássica 1:1)	0,05 ou 2%wt da mistura EO-MeOH	150	413,15	Cui et al. (2003, 2004)

Tanto a reação de formação de EC, reação (1), quanto a reação lateral de formação de ME, reação (3), são irreversíveis com constantes de taxa de reação k_{EC} e k_{ME}, respectivamente. A reação de síntese de DMC e co-produto EG, reação (2), é reversível com constantes de taxa k_f para reação direta e k_r para reação reversa . A cinética dessas reações pode ser descrita segundo as Eqs. (9) a (14) apresentadas em Cui et al.(2004).

$$\frac{dC_{EO}}{dt} = -k_{EC}C_{EO}{}^{a1}C_{CO2}{}^{a2} \tag{9}$$

$$\frac{dC_{CO2}}{dt} = -k_{EC}C_{EO}{}^{a1}C_{CO2}{}^{a2} + k_{ME}C_{EC}{}^{C1}C_{MeOH}{}^{C2} \tag{10}$$

$$\frac{dC_{EC}}{dt} = k_{EC}C_{EO}{}^{a1}C_{CO2}{}^{a2} - k_f C_{EC}{}^{b1}C_{MeOH}{}^{b2} + k_r C_{DMC}{}^{b3}C_{EG}{}^{b4} - k_{ME}C_{EC}{}^{C1}C_{MeOH}{}^{C2} \tag{11}$$

$$\frac{dC_{DMC}}{dt} = \frac{dC_{EG}}{dt} = k_f C_{EC}{}^{b1}C_{MeOH}{}^{b2} - k_r C_{DMC}{}^{b3}C_{EG}{}^{b4} \tag{12}$$

$$\frac{dC_{MeOH}}{dt} = -2k_f C_{EC}{}^{b1}C_{MeOH}{}^{b2} + 2k_r C_{DMC}{}^{b3}C_{EG}{}^{b4} - k_{ME}C_{EC}{}^{C1}C_{MeOH}{}^{C2} \tag{13}$$

$$\frac{dC_{ME}}{dt} = k_{ME}C_{EC}{}^{C1}C_{MeOH}{}^{C2} \tag{14}$$

Neste trabalho foi considerado que a reação (1) é instantânea (i.e. muito mais rápida que as demais). Em relação às reações (2) e (3), como MeOH está em grande excesso no sistema reacional, a concentração deste é “fundida” às constantes de taxa reacional, k_f e k_{ME}, gerando novas constantes, k'_f e k'_{ME}, respectivamente, como mostrado nas Eqs. (15) e (16):

$$k'_f = k_f C_{MeOH}{}^{b2} \tag{15}$$

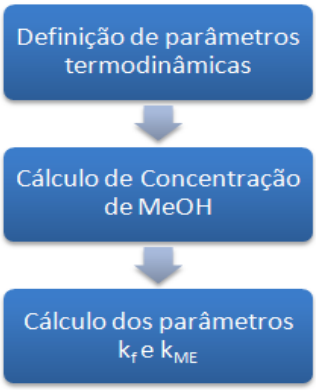
$$k'_{ME} = k_{ME}C_{MeOH}{}^{c2} \tag{16}$$

Os dados experimentais de Cui et al. (2004) permitem apenas estimar k'_f e k'_{ME} para várias temperaturas, pressões e concentrações MeOH. Estes dados são apresentados na Tabela 14, onde as concentrações MeOH foram geradas em Aspen-HYSYS a partir das condições de temperatura, pressão e carga de reação de Cui et al. (2004). A partir da Tabela 14 deve-se prospectar os parâmetros definitivos k_f e k_{ME} para as Eqs. (12), (13), (14) a serem utilizadas em Aspen-HYSYS na simulação de RI-1-MiBK. Isto é, novos parâmetros cinéticos são necessários uma vez que os pseudo-parâmetros cinéticos levantados no trabalho de Cui et al. (2004) não se encontram na forma apropriada de uso do Aspen HYSYS. Ou seja, faz-se necessário a determinação dos verdadeiros k_f e k_{ME}. Inserindo-se a forma de Arrhenius Eq. (6) nas Eqs. (15) e (16) e escrevendo-se em forma logarítmica, temos:

$$\ln k'_f = \ln k_{0f} - \frac{\Delta E}{R}\frac{1}{T} + b_2 \ln C_{MeOH}$$

$$\ln k'_{ME} = \ln k_{0ME} - \frac{\Delta E}{R}\frac{1}{T} + c_2 \ln C_{MeOH}$$

Superfícies de resposta lineares foram então ajustadas no formato acima (com 03 parâmetros) ou similar (com 04 parâmetros), para prever as variáveis dependente k'_f e k'_{ME} a partir de duas variáveis independentes T e C_{MeOH}. Os parâmetros destas superfícies de resposta, uma vez estimados, permitem construir o modelo cinético correspondente para compatibilidade com Aspen HYSYS como nas Eqs. (12), (13) e (14). O diagrama de blocos a seguir, expressa como estes parâmetros foram estimados.



As superfícies de resposta para regredir os pseudo-parâmetros cinéticos k'_f e k'_{ME} foram ajustadas com o auxílio de MatLab R12. Para cada pseudo-parâmetro cinético k'_f e k'_{ME} foram gerados 3 modelos lineares de superfície de resposta ajustados por regressão linear em MatLab R12, com variável dependente k'_f ou k'_{ME} e duas variáveis independentes T e C_{MeOH}. Os resultados deste ajustes lineares são vistos nas Figuras 17, 18 e Tabelas 15 e 16 para k'_f e nas Figuras 19, 20 e Tabelas 17 e 18 analogamente para k'_{ME}. Na Tabela 15 são apresentadas três possíveis superfície de resposta geradas para prever k'_f. com T e C_{MeOH}, sendo escolhida a primeira delas para modelagem Aspen-HYSYS de RI-1-MiBK mostrada na Tabela 16 sob a forma final de parâmetros cinéticos da reação direta (2) na Figura 16. Analogamente, na Tabela 17 são apresentadas três possíveis superfícies de resposta geradas para prever k'_{ME} com T e C_{MeOH}, sendo escolhida a primeira delas para modelagem Aspen-HYSYS de RI-1-MiBK mostrada na Tabela 18 sob a forma final de parâmetros cinéticos da reação (3) na Figura 16.

Tabela 14 - Dados cinéticos experimentais da reação de síntese de DMC em reator onepot

C_{MeOH}(mol/L)	T(°C)	P(MPa)	k'_f	k'_{ME}
13,85	160	8	0,026600	0,0003010
16,47	140	5	0,013030	0,0001820
12,82	140	10	0,012950	0,0001170
7,51	140	15	0,012760	0,0000875
5,76	140	20	0,007490	0,0000362
6,39	140	30	0,003150	0,0000199
16,81	120	5	0,000426	0,0000211
6,64	160	15	0,023200	0,0001650
5,53	180	15	0,033060	0,0006990

Tabela 15 - Tabela de superfícies de resposta de *lnk'f* a partir de *T* e C_{MeOH}

SR	Resposta	Unidade	Equações	SS2R
1	*lnk'f*	$mol^{0,2}L^{-}_{0,2}s^{-1}$	$Y = 24,3049 - 12454,529/T + 0,3190 * \ln C_{MeOH}$	0,84
2	*lnk'f*	$mol^{0,2}L^{-}_{0,2}s^{-1}$	$Y = 12,8416 - 12034,345/T + 8,9627 * \ln C_{MeOH} - 0,8604 * C_{MeOH}$	0,74
3	*lnk'f*	$mol^{0,2}L^{-}_{0,2}s^{-1}$	$Y = 2,931 - 12394,7453/T + 19,7473 * \ln C_{MeOH} - 4,2763 * (\ln C_{MeOH})^2$	0,75

SR: Superfície de Resposta

Tabela 16 - Parâmetros cinéticos estimados selecionados para previsão de k'_f

Constante Predita	Unidade	Valor
Fator exponencial, k_{0f}		$3{,}6 \times 10^{10}$
Energia de Ativação	kJ/kmol	-103497,14
Coeficiente, b_2		0,31901

Tabela 17-Tabela de superfícies de resposta de lnk'ME a partir de T e CMeOH

SR	Resposta	Unidade	Equações	SS2R
1	lnk'_{ME}	s^{-1}	$Y = -0{,}46669 - 14261{,}628/T + 8{,}9219 * \ln C_{MeOH}$	0,32
2	lnk'_{ME}	s^{-1}	$Y = -63{,}8585 - 13656{,}528/T + 42{,}8945 * \ln C_{MeOH} - 2{,}0124 * C_{MeOH}$	0,33
3	lnk'_{ME}	s^{-1}	$Y = -133{,}526 - 13673{,}9425/T + 102{,}2166 * \ln C_{MeOH} - 16{,}5162 * (\ln C_{MeOH})^2$	0,33

SR: Superfície de Resposta

Tabela 18 - Parâmetros cinéticos estimados selecionados para previsão de k'_{ME}

Constante Predita	Unidade	Valor
Fator exponencial, k_{0ME}		0,627074453
Energia de Ativação	kJ/kmol	-118514,13
Coeficiente, c_2		8,9219

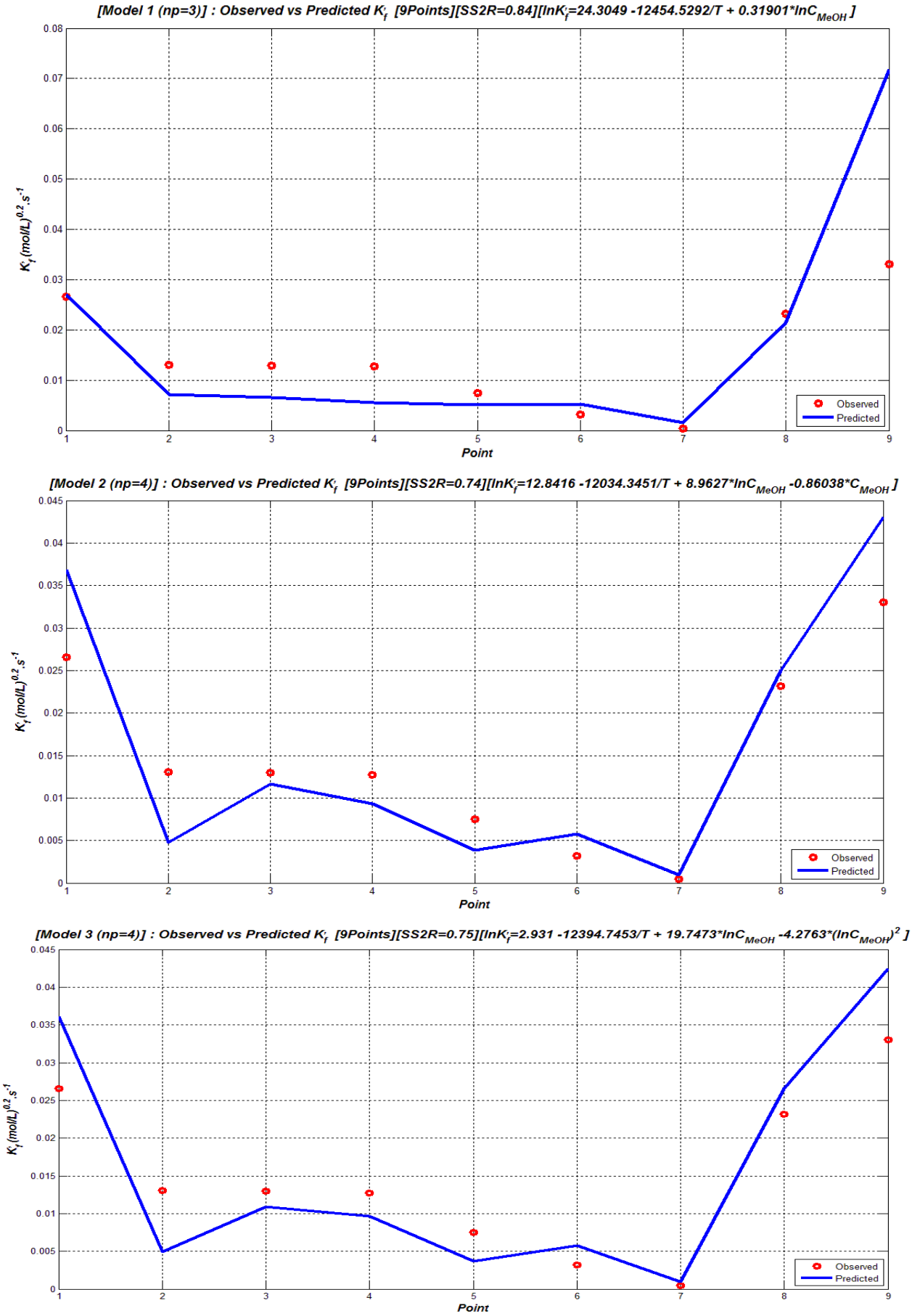


Figura 17 – Superfície de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_f com T e C_{MeOH}

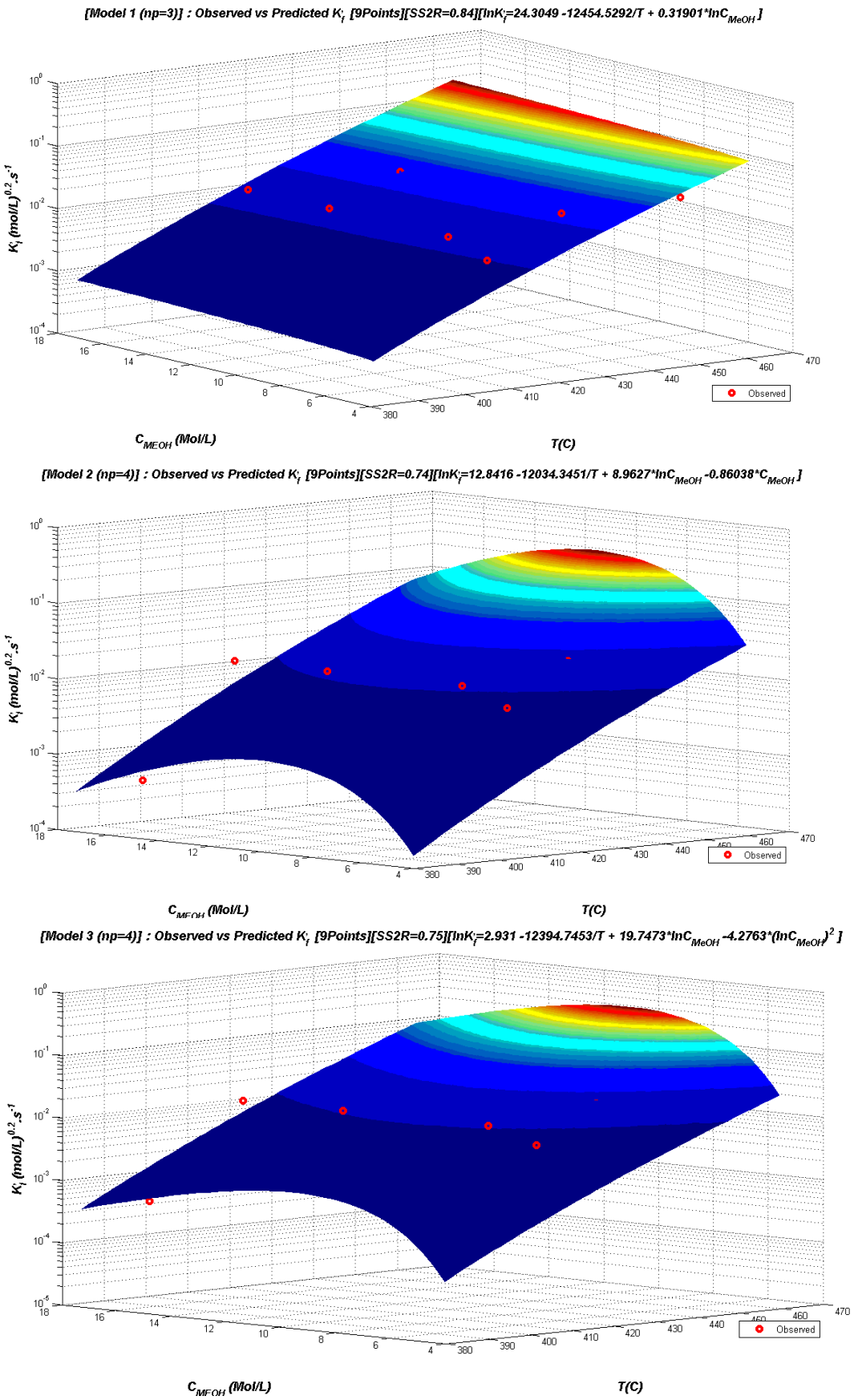


Figura 18 – Superfície de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_f com T e C_{MeOH}

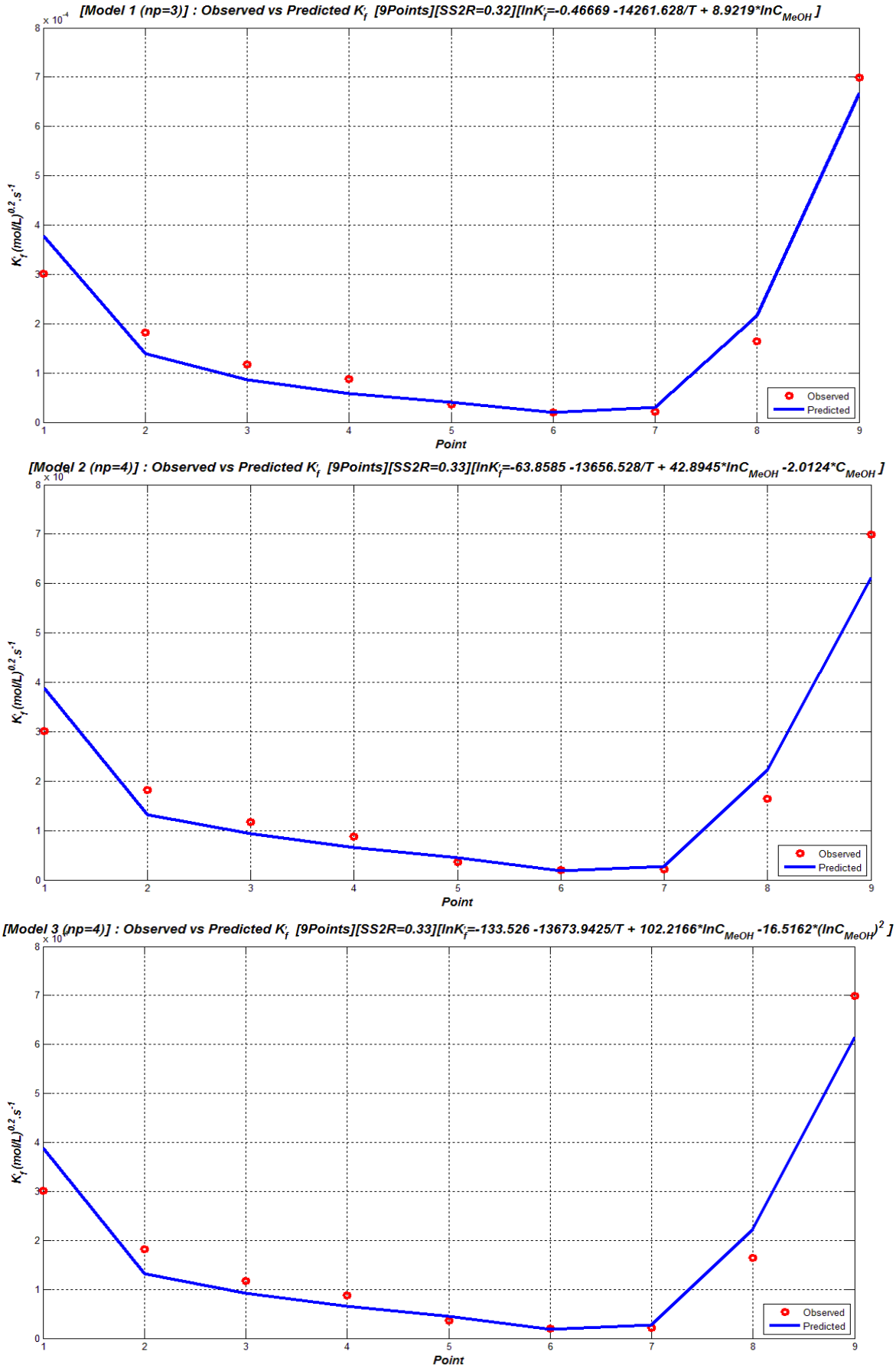


Figura 19 – Superfícies de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_{ME} *versus* T, C_{MeOH}

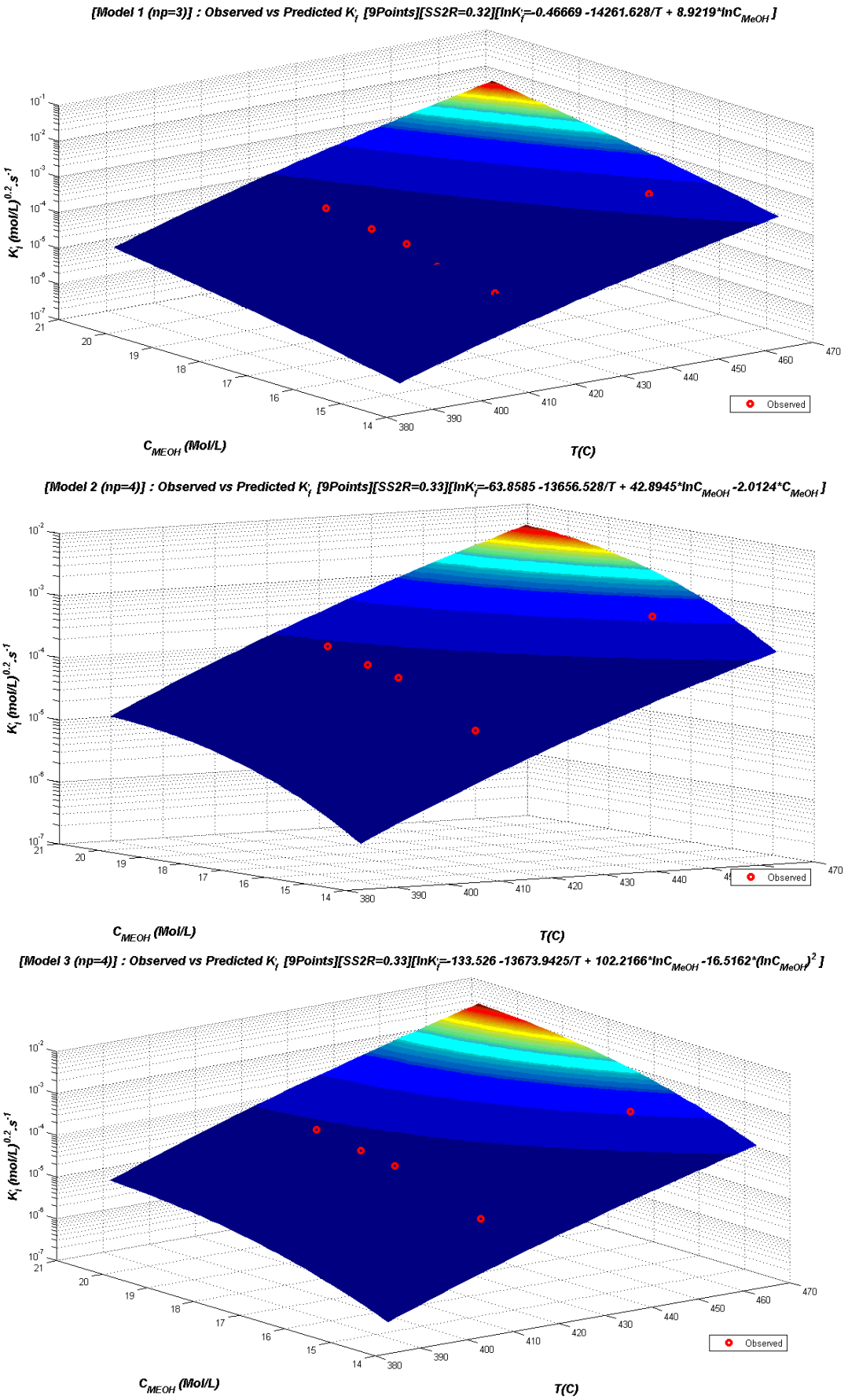


Figura 20 – Superfícies de resposta 1, 2 e 3 para predição de k'_{ME} *versus* T, C_{MeOH}

Resumindo e organizando os resultados dos parâmetros cinéticos das 3 reações envolvidas no fluxograma *onepot* mostradas na Figura 16: A Tabela 19 apresenta as ordens da reação (1) da Figura 16 em relação a componentes. Para reação (1), considerada instantânea, são assumidos parâmetros cinéticos da taxa de reação "pragmáticos" (i.e. eficientes) para a simulação Aspen-HYSYS, mostrados na Tabela 20, similarmente ao que foi feito com a mesma reação no processo RI-2. A Tabela 21 apresenta as ordens da reação (2) em relação a componentes, enquanto a Tabela 22 apresenta a estimativa de parâmetros cinéticos respectivos, E e k_0. A Tabela 23 apresenta as ordens da reação (3) em relação a componentes, enquanto a Tabela 24 apresenta a estimativa de parâmetros cinéticos, E e k_0.

Tabela 19 - Ordens da reação (1) da Figura 16 em relação a cada componente

Compomente	Coeficiente Estequiométrico	Ordem Reaçãodireta	Ordem Reaçãoindireta
EC	1	0	1
CO_2	-1	1	0
EO	-1	1	0

Tabela 20–Estimativa dos valores de parâmetros cinéticos reação (1) da Figura 16

	Energia de ativação (J/mol^{-1})	K_0	Constante Cinética	Unidade	Fonte
ReaçãoDireta	2856	36.5	$k_+ = 36.5e^{-2856/RT}$	mol/L.s	Proposição
Reação Reversa	0	0	0	-	Arbitrária

Tabela 21 - Ordens da reação (2) em relação a cada componente (Cui et al., 2004)

Compomente	Coeficiente Estequiométrico	Ordem Reação direta	Ordem Reação reversa
EC	-1	0,8	0
MeOH	-2	0,319	0
DMC	1	0	1
EG	1	0	1

Tabela 22 – Estimativa dos valores das parâmetros cinéticos da reação (2) (Cui et al., 2004)

	Energia de ativação (J/mol^{-1})	K_0	Constante Cinética	Unidade	Fonte
ReaçãoDireta	103500	35932000000	$k_f = 35932000000\ e^{-103500/RT}$	$mol^{-0,119}/L^{-0,119}s$	Regressão MatLab
Reação Reversa	53700	198,33	$k_r = 198,33e^{-53700/RT}$	$mol^{-1}/L^{-1}.s$	(Cui et al., 2004)

Tabela 23 - Ordens da reação (3) em relação a cada componente

Compomente	Coeficiente Estequiométrico	Ordem Reaçãodireta	Ordem Reação Reversa
EC	-1	1	0
MeOH	-1	8,92	0
ME	1	0	0
CO_2	1	0	0

Tabela 24 – Estimativa de parâmetros cinéticos da reação (3)

	Energia de ativação (J/mol^{-1})	K_0	Constante Cinética	Unidade	Fonte
ReaçãoDireta	118510	0.627	$k_+ = 0.627e^{-118510/RT}$	$mol^{-8.92}/L^{-8.92}.s$	Regressão MatLab
Reação Reversa	0	0	0		

CAPÍTULO 4

4. FLUXOGRAMAS DE PROCESSOS DE ROTA INDIRETA A DMC

Neste capítulo são apresentados os diferentes fluxogramas (PFD) de processos de produção de DMC em rota indireta; a saber: Fluxograma RI-2-MiBK com MiBK como solvente da DEX, Fluxograma RI-2-EG com EG como solvente da DEX e Fluxograma RI-1-MiBK *onepot* com MiBK como solvente da DEX. Juntamente com os fluxogramas são apresentadas as demais premissas e dados de projetos, simulações e análises técnico-ambiental-econômica.

4.1. Fluxogramas de Produção DMC com 2 Reatores: RI-2-MiBK e RI-2-EG

Os fluxogramas com dois reatores em série são tais que a Reação 1 converte CO_2 e EO a EC, enquanto a Reação 2 promove a transesterificação do EC com excesso de MeOH a DMC e EG. Após a Reação 2, o efluente segue para a etapa de separação, onde se diferem os processos RI-2-MiBK de RI-2-EG. Enquanto o primeiro conduz a separação do azeótropo binário DMC-MeOH por DEX com MiBK como solvente, o segundo conduz tal separação por DEX com EG como solvente. Ambos os fluxogramas completos RI-2-MiBK e RI-2-EG estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 21 e 22.

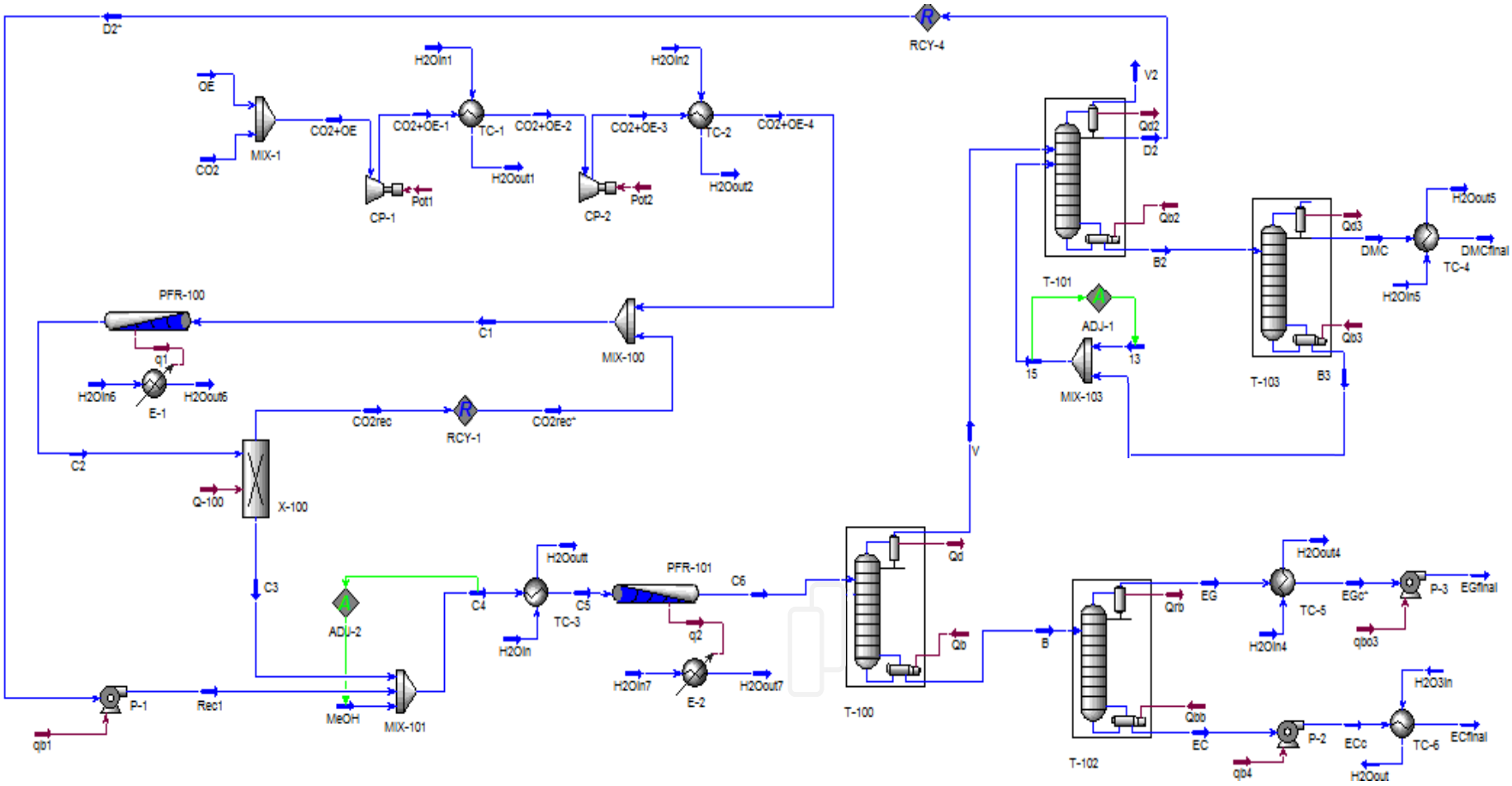


Figura 21 - Fluxograma de produção de DMC via RI-2-MiBK

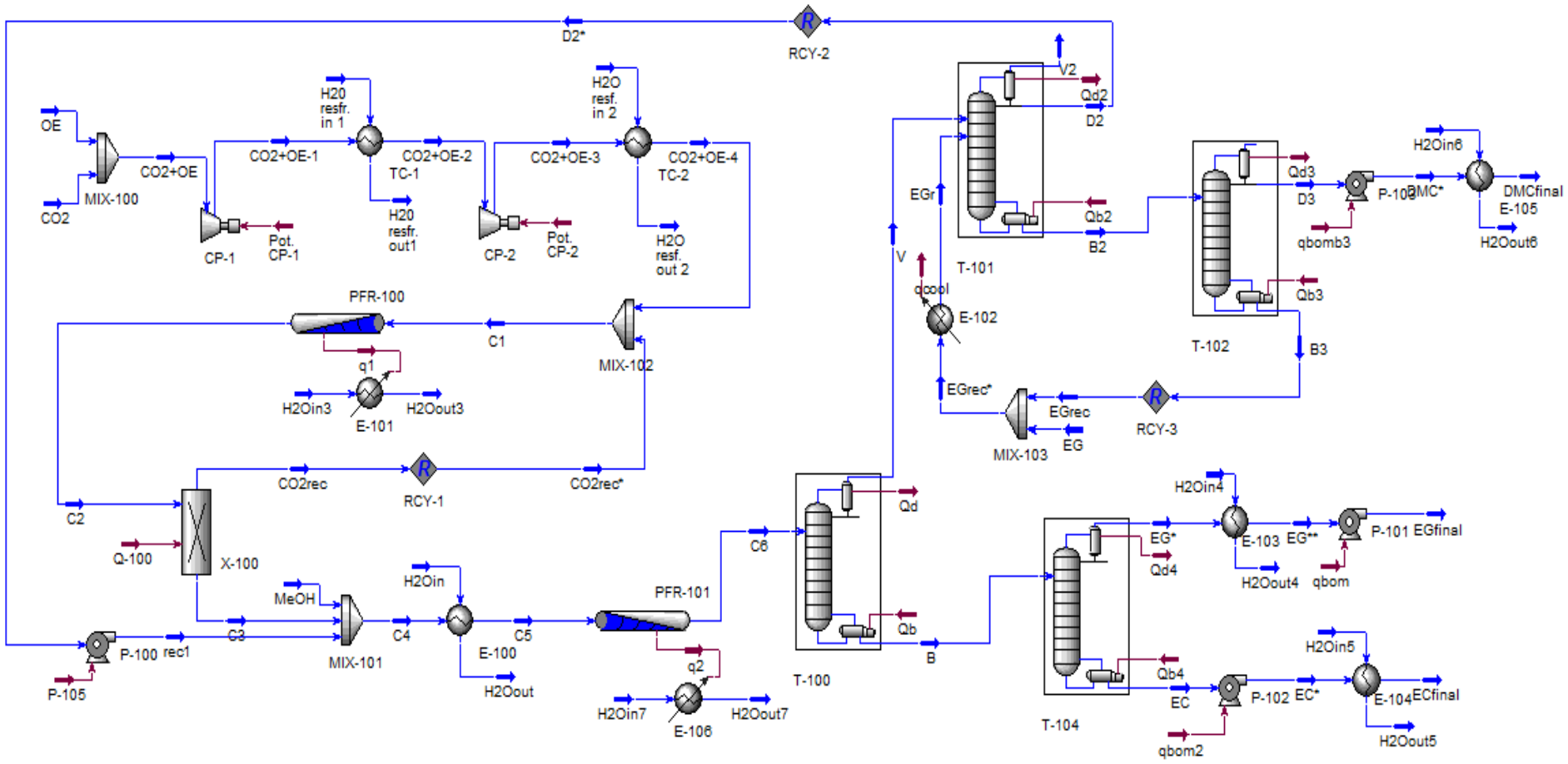


Figura 22 - Fluxograma de produção de DMC via RI-2-EG

4.1.1. Fluxograma de Reação Química de Processos RI-2-MiBK e RI-2-EG

A etapa de reação engloba o trem de compressão composto por 2 compressores centrífugos em série; módulo Reação 1, onde ocorre a reação de formação de EC; e módulo Reação 2, onde ocorre a formação de DMC, Figura 23.

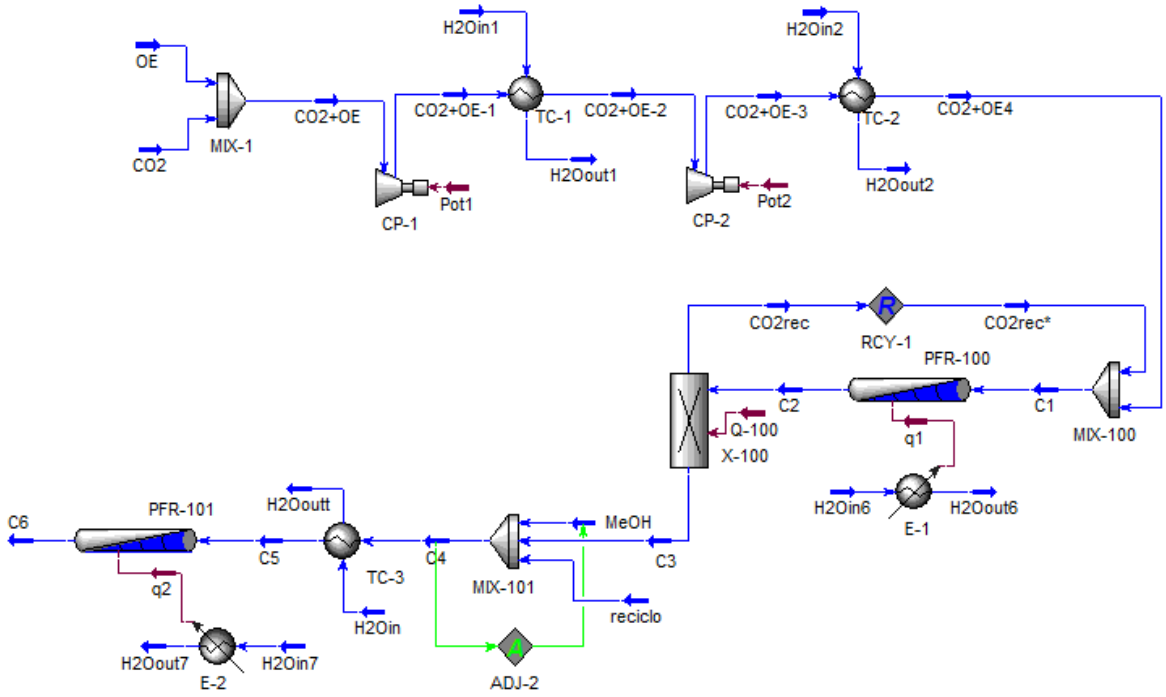


Figura 23 - Fluxograma de reação em RI-2-MiBK e RI-2-EG

Algumas regras devem ser seguidas para projetar trens de compressores de processo, normalmente centrífugos. Entre elas: (i) temperatura de saída do compressor não deve exceder 350-400°F (176-204°C); para gases diatômicos (*Cp/Cv = 1,4*) isto corresponde à razão de compressão próxima de 4; (ii) razão de compresão deve ser a mesma em cada estágio da unidade multiestágios: *Razão* = $(Pn/P1)^{1/n}$, com *n* estágios (Walas, 1990). De acordo com estas regras, o trem de compressão projetado apresenta 2 estágios e razão de compressão de estágio de 2,8, já que se objetiva levar as correntes de gás matéria prima EO e CO_2 de 5 a 39 bar.

As condições de entrada dos reagentes nos processos RI-2-MiBK e RI-2-EG são apresentadas na Tabela 25, onde se fixou como base de simulação a entrada de 250kmol/h de EO, reagente limitante do módulo Reação 1. Estas condições são condizentes com uma planta industrial de médio porte (entre 25 a 500 ton/d de capacidade).

Tabela 25 - Condições de entrada dos reagentes em RI-2-EG e RI-2-MiBK

Reagentes	Vazão Mássica (kg/h)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Reator de Entrada
CO_2	11134,45	5	60	1
EO	11013,50	5	60	1
MeOH	11444,45	1,5	30	2

Após pressurizadas, as correntes da Tabela 25 entram no módulo Reação 1, que opera a pressão e temperatura constantes de 39,5bar e 100°C, onde ocorre a formação de EC com conversão e seletividade de cerca de 100%. No módulo Reação 1 assume-se aproximadamente 25% em mol de excesso de CO_2 para total consumo de EO. A porcentagem de excesso de CO_2 não foi encontrada na literatura, porém tanto Cao et al. (2006) e Peppel (1958) citam que usaram algum excesso de CO_2. Este excesso é utilizado devido ao perigo que quantidades não reagidas de EO representariam numa planta industrial, porque esta substância é um gás com preocupações de SMS altamente inflamável, instável, tóxico e reativo.

O trabalho de Fang et al.(2004) apresenta o desempenho cinético da Reação 2 segundo variações de alguns parâmetros reacionais, tais como razão molar [MeOH]/[EC], temperatura reacional e concentração de catalisador. Consequentemente, uma análise de sensibilidade foi realizada para prospectar a razão molar [MeOH]/[EC] e temperatura mais apropriada ao estudo. O resultado desta análise pode ser visualizado nas Figuras 24 e 25 a seguir. O primeiro gráfico é de conversão EC *versus* razão molar [MeOH]/[EC], onde as demais condições, como temperatura e pressão da Reação 1, temperatura e pressão da Reação 2, foram mantidas constantes e iguais a 100°C, 39,5bar, 40°C e 1bar, respectivamente. Excesso de MeOH é utilizado em Reação 2 para deslocar a transesterificação de EC no sentido de formação de DMC.

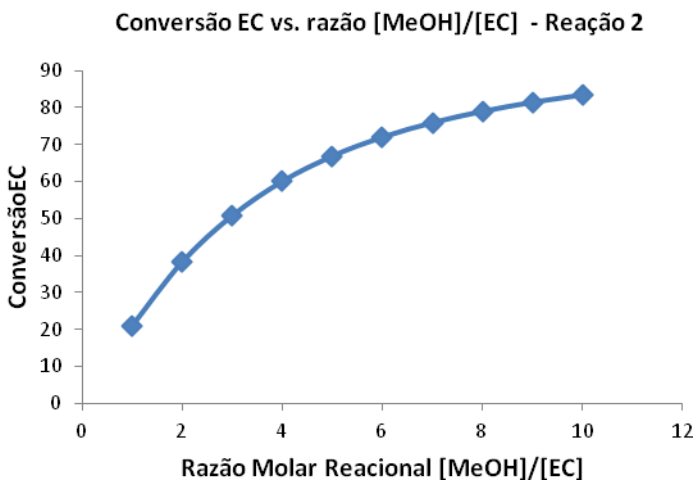


Figura 24 - Conversão EC vs. razão [MeOH]/[EC], onde TReator1= 100°C, TReator2= 40°C, PReator1= 39,5bar, PReator2= 1bar

Decidiu-se por usar razão molar reacional de [MeOH]/[EC] de aproximadamente 6. Este valor concilia de maneira satisfatória alta conversão de EC com menor vazão de substâncias em excesso no loop de reciclo. Com [MeOH]/[EC] constante igual a 6, e demais condições como temperatura e pressão da Reação 1 e pressão da Reação 2 mantidas constantes e iguais a 100°C, 39,5bar e 1bar, respectivamente, o gráfico de razão x_{DMC}/x_{EC} *versus* temperatura da Reação 2 foi gerado, objetivando selecionar a temperatura mais apropriada.

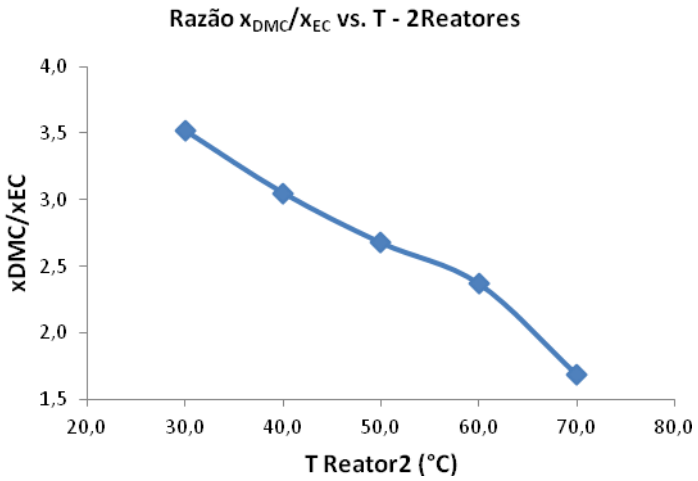


Figura 25- Razão x_{DMC}/x_{EC} vs. T, onde TReator1= 100°C, PReator1= 39,5bar, PReator2= 1bar e razão [MeOH]/[EC]= 6

Como a Reação 2 é praticamente de equilíbrio e é exotérmica, observa-se que a diminuição da temperatura exerce um aumento na razão de formação de DMC. Isto induziria ao uso de 30°C. Contudo, os parâmetros cinéticos foram gerados a partir de uma variação de T entre 40 e 60°C. Por isso, a temperatura usada na Reação 2 é de 40°C.

Em ambos os casos, o excesso de substâncias não reagidas é recirculada de volta aos seus respectivos reatores. No caso de CO_2, este é separado dos demais compostos ao final da Reação 1 simplesmente pela adição de um separador de fases com base em que EC não é apreciavelmente solúvel em CO_2 supercrítico (Sakakura et al., 2007). Este processo de separação apresenta a vantagem de manter estável a pressão de CO_2, diminuindo assim gastos com recompressão deste gás. Contudo, no caso de MeOH, por formar azeótropo binário com DMC, sua recuperação para reciclo à Reação 2 se faz sob utilização de destilação extrativa (DEX) com solvente apropriado, sendo MeOH recuperado no topo da coluna de DEX. As Tabelas 26 e 27 mostram as condições de temperatura (°C), pressão (bar), vazão mássica (ton/h) e composição das principais correntes da etapa de reação do processo em estudo, tanto do fluxograma RI-2-MiBK quanto do fluxograma RI-2-EG.

Tabela 26 - Condições das Correntes da Área de Reação RI-2-MiBK

Condições de Processo	Correntes do Processo					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Temperatura (^oC)	100	100	100	45,7	40	40
Pressão (bar)	39,5	39,5	39,5	1,5	1,00	1,00
Vazão mássica (ton/h)	25,07	25,07	22,14	72,87	72,87	72,87
Composição Molar:						
MeOH	0,000	0,000	0,000	0,834	0,834	0,703
CO_2	0,561	0,217	0,011	0,002	0,002	0,002
EO	0,439	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EC	0,000	0,783	0,989	0,142	0,142	0,004
DMC	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,135
EG	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,113
MiBK	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002

Tabela 27 - Condições das Correntes da Área de Reação RI-2-EG

Condições de Processo	Correntes do Processo					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Temperatura (^oC)	100	100	100	43,2	40	40
Pressão (bar)	39,5	39,5	39,5	1,5	1,00	1,00
Vazão mássica (ton/h)	25,88	25,88	22,13	75,93	75,93	75,93
Composição Molar:						
MeOH	0,000	0,000	0,000	0,835	0,835	0,711
CO_2	0,575	0,260	0,010	0,001	0,001	0,002
EO	0,425	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EC	0,000	0,740	0,990	0,135	0,135	0,043
DMC	0,000	0,000	0,000	0,019	0,019	0,127
EG	0,000	0,000	0,000	0,010	0,010	0.118

Com conversão no módulo Reação 1 de praticamente 100%, o PFR-100 foi projetado com 3,9m de comprimento e 0,55m de diâmetro, sendo o diâmetro de tubo de 0,02m, com total de 278 tubos em 0,306m³, como visto na Tabela 28. Esse reator foi projetado de forma que a área de troca térmica calculada pela carga térmica de calor, q1, trocado entre a água de resfriamento e o reator fosse atendida.

Tabela 28- Parâmetros de Projeto do Reator 1

Parâmetro	Unidade	Valor
Comprimento do reator1	m	3,5
Diâmetro do reator1	m	0,55
Diâmetro dos tubos	m	0,020
Número de tubos	-	278
Volume Total	m³	0,306
Área de Troca Térmica	m²	68

Com conversão de reação de cerca 75% e operando a 40°C e 1 bar, o PFR-101, reator do módulo Reação 2, foi projetado com 9m de comprimento e 1,1m de diâmetro, sendo o diâmetro de tubo de 0,02m, com total de 1069 tubos em 2,687m³, como visto na Tabela 29.

Tabela 29- Parâmetros de Projeto do Reator 2

Parâmetro	Unidade	Valor
Comprimento do reator2	m	9,0
Diâmetro do reator2	m	1,1
Diâmetro dos tubos	m	0,02
Número de tubos	-	1069
Volume Total	m^3	2,687
Área de Troca Térmica	m^2	610

4.1.2. Fluxogramas de Separação de RI-2-MiBK e RI-2-EG

Em ambos RI-2-MiBK e RI-2-EG, o trem de separação é composto por uma coluna de DEX e três colunas de destilação convencional. As Figuras 26 e 27 representam apenas a parte do PFD correspondente à etapa de separação, respectivamente para RI-2-MiBK e RI-2-EG. Para evitar degradações térmicas de EG e EC, as colunas T-100 e T-102 são sub-atmosféricas.

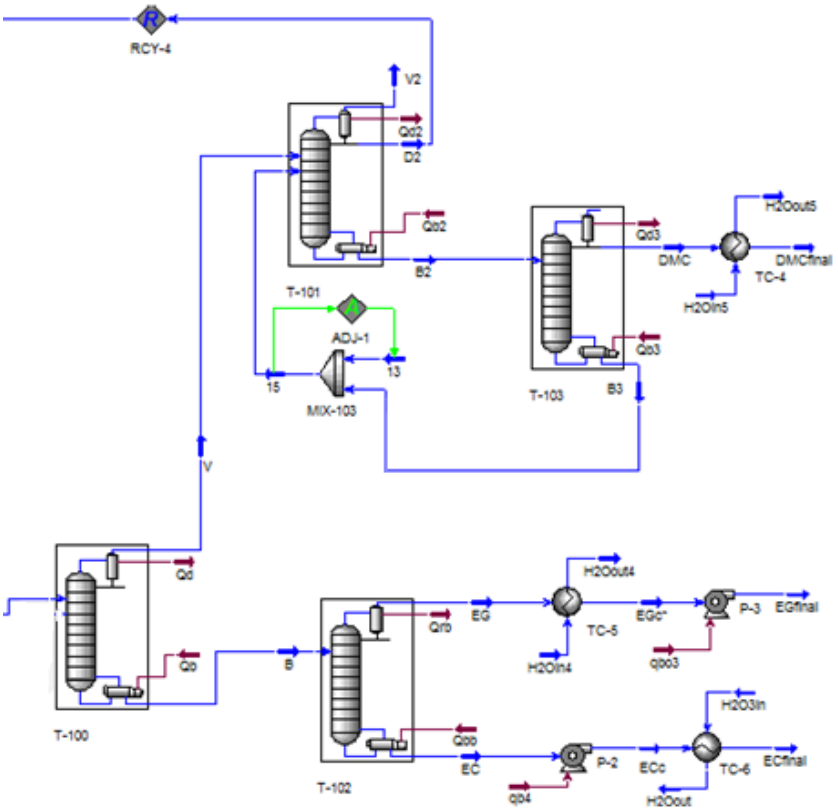


Figura 26 - Fluxograma de separação RI-2-MiBK

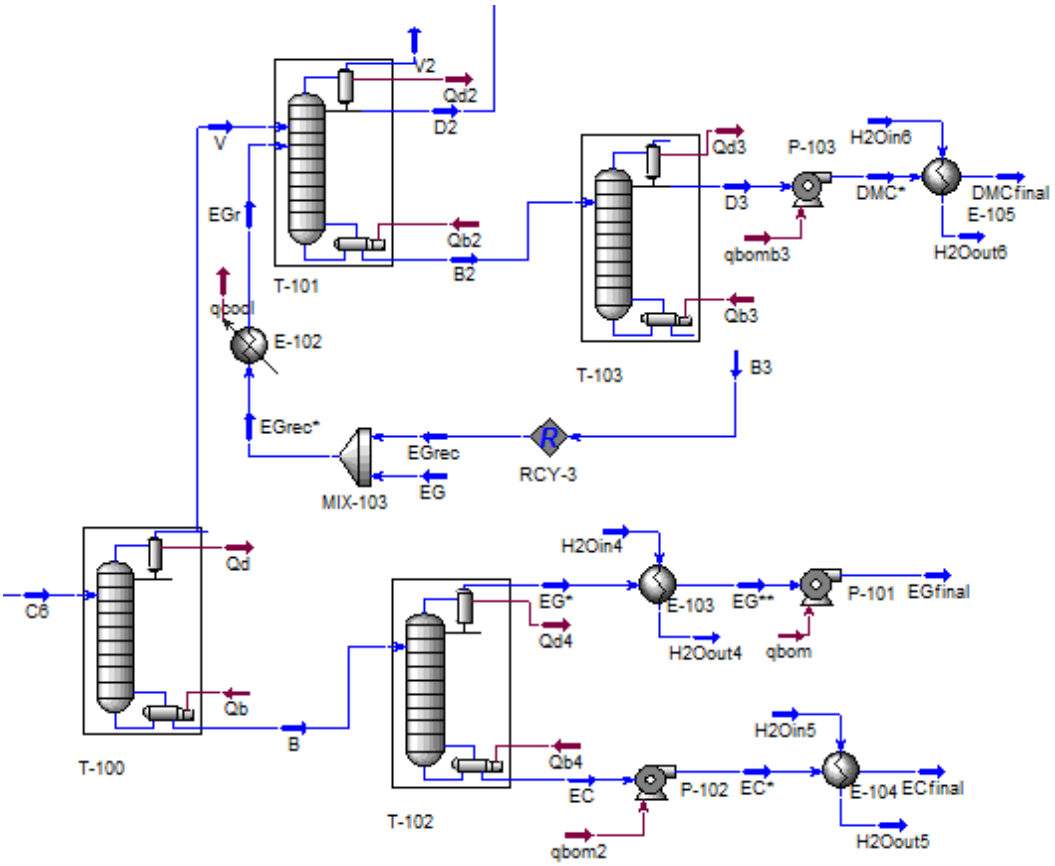


Figura 27 - Fluxograma de separação RI-2-EG

A Tabela 30 mostra as condições de temperatura (°C), pressão (bar), vazão mássica (ton/h) e composição das principais correntes da etapa de separação do processo RI-2-MiBK.

Tabela 30 - Condições das Correntes do Trem de Separação RI-2-MiBK

Condições de Processo	Correntes do Processo										
	C6	V	B	15	V2	D2	B2	DMC	B3	EG	EC
Temperatura (°C)	40	38	165,4	117,1	39	39	107,4	89,62	117,2	127,9	165,9
Pressão (bar)	1,00	0,26	0,30	1,05	1,00	1,00	1,02	1,00	1,05	0,08	0,105
Vazão mássica (ton/h)	72,87	55,46	17,41	64,57	0,18	39,17	85,62	16,15	69,48	11,14	6,27
Composição Molar:											
MeOH	0,703	0,824	0,000	0,000	0,334	0,966	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO_2	0,002	0,002	0,000	0,000	0,645	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EC	0,004	0,000	0,285	0,001	0,000	0,000	0,001	0,000	0,001	0,003	0,994
DMC	0,135	0,174	0,000	0,004	0,020	0,030	0,207	0,995	0,004	0,000	0,000
EG	0,113	0,000	0,714	0,004	0,000	0,000	0,003	0,000	0,004	0,996	0,006
MiBK	0,002	0,000	0,000	0,991	0,000	0,003	0,788	0,005	0,991	0,001	0,000

A coluna de destilação convencional, T-100, separa a carga em dois produtos: MeOH+DMC no topo e EC+EG no fundo. A coluna T-101 opera DEX com solvente alimentado no topo, pois é nesta coluna que ocorre a separação do azeótropo binário DMC-MeOH devendo o solvente preencher todo o perfil líquido da coluna de DEX. A coluna T-101 recebe duas correntes: V, topo de T-100 e MiBK recirculado, separando MeOH no topo, com pequena quantidade de DMC, e no fundo DMC com o solvente MiBK, sem MeOH. As outras duas colunas da área de separação RI-2-MiBK são convencionais. A coluna T-102 separa EG no topo de EC no fundo, especificando-os para comercialização. A coluna T-103 é a recuperadora de solvente para retorno à coluna de DEX. Ela separa DMC, no topo, de MiBK no fundo, sendo este recirculado para o topo da T-101 após receber *make-up* de MiBK devido a perdas no trem de DEX (especialmente nos topos de T-101 e T-103). As colunas T-100 e T-104 funcionam a pressões sub-atmosféricas devido à decomposição de EG e EC, ou seja, não pode haver temperatura acima de 166°C, enquanto o ponto normal de ebulição do EG, por exemplo, é de 194°C. Após separação, produtos DMC, EC e EG, são estocados a 1bar e 40°C. Os dados do projeto do trem de separação de RI-2-MIBK está na Tabela 31.

Tabela 31 – Projeto do Trem de Separação RI-2-MiBK

MiBK como solvente de separação			
Coluna T-100	Vazão de alimentação (kmol/h)	1634	
	Pratos teóricos	10	
	Razão de refluxo	0,005	
	Vazão do destilado (kmol/h)	1383	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	38,1 165,4
	Recuperação de DMC – topo		100%
Coluna T-101	Vazão de alimentação (kmol/h)	2028	
	Pratos teóricos	50	
	Razão de refluxo	2,49	
	Vazão do destilado (kmol/h)	1146	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	39 107,4
	Recuperação de DMC – fundo		83,8%
Coluna T-102	Vazão de alimentação (kmol/h)	250,4	
	Pratos teóricos	23	
	Razão de refluxo	1,0	
	Vazão do destilado (kmol/h)	179,1	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	127,9 165,9
	Recuperação de EG – topo		99,8%
Coluna T-103	Vazão de alimentação (kmol/h)	874,4	
	Pratos teóricos	38	
	Razão de refluxo	4,15	
	Vazão do destilado (kmol/h)	179,2	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	39 107,4
	Recuperação de DMC - topo		98,3%

A descrição da área de separação do processo RI-2-EG é totalmente análoga à anteriormente descrita de RI-2-MiBK. A coluna T-101 é uma DEX com solvente EG. As demais colunas, T-100, T-102 e T-104 são de destilação convencional. A descrição do trem de separação de RI-2-EG é muito similar ao equivalente de RI-2-MiBK, com exceção da substituição de MiBK por EG e não será aqui descrito em detalhe. O desempenho de EG como solvente é similar ao de MiBK em todos os aspectos, especialmente em termos das principais ineficiências: (i) há algum DMC (e também EG) acompanhando MeOH no topo da coluna de DEX T-101 que regressará à área de reação; (ii) há algum MeOH (e também EG) acompanhando o topo de DMC na coluna recuperadora de solvente EG; (iii) há necessidade de *make-up* de EG líquido no loop de solvente devido a perdas nos topos do trem de DEX. A Tabela 32 mostra as condições de temperatura (°C), pressão (bar), vazão mássica (ton/h) e composição das correntes da etapa de separação de RI-2-EG.

Tabela 32 - Condições das Correntes do Trem de Separação RI-2-EG

Condições de Processo	Correntes do Processo										
	C6	V	B	EGr	V2	D2	B2	D3	B3	EG	EC
Temperatura (^oC)	40	32,2	165,7	90	31,6	31,6	165.8	52,73	165,3	133,1	164,8
Pressão (bar)	1,00	0,26	0,29	0,10	0,52	0,52	0,59	0,30	0,36	0,08	0,10
Vazão mássica (ton/h)	75,93	57,38	18,55	247,7	0,20	42,22	262,6	16,13	245,5	12,26	6,30
Composição Molar:											
MeOH	0,711	0,847	0,000	0,000	0,440	0,957	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000
CO_2	0,002	0,001	0,000	0,000	0,526	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EC	0,043	0,000	0,267	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	1,000
DMC	0,127	0,151	0,000	0,002	0,033	0,027	0,045	0,990	0,002	0,000	0,000
EG	0.118	0,000	0,733	0,998	0,000	0,015	0,955	0,005	0,998	0,999	0,000

As colunas T-100, T-101, T-102 e T-104 foram projetadas em operação sub-atmosférica devido ao ponto de decomposição de EG ser de 166°C, inferior ao seu ponto normal de ebulição de 194°C (Campell, 1992). A Tabela 32 reporta todos os fundos do trem de separação de RI-2-EG atendendo ao limite de 166°C, sendo as pressões de colunas escolhidas tão próximo quanto possível de 1atm, mas obrigatoriamente sem violar a exigência

de estabilidade de EG. Esta é a principal desvantagem que o processo RI-2-EG apresenta em termos energéticos comparativamente a RI-2-MiBK. Resultados de simulação e projeto do trem de destilação de RI-2-EG encontram-se na Tabela 33.

Tabela 33– Projeto do Trem de Separação RI-2-EG

MiBK como solvente de separação			
Coluna T-100	Vazão de alimentação (kmol/h)	1579	
	Pratos teóricos	9	
	Razão de refluxo	0,00005	
	Vazão do destilado (kmol/h)	1315	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	38 166
	Recuperação de DMC – topo		100%
Coluna T-101	Vazão de alimentação (kmol/h)	4310	
	Pratos teóricos	35	
	Razão de refluxo	1,0	
	Vazão do destilado (kmol/h)	1150	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	38,7 162,6
	Recuperação de DMC - fundo		83,7%
Coluna T-102	Vazão de alimentação (kmol/h)	263,8	
	Pratos teóricos	25	
	Razão de refluxo	1,77	
	Vazão do destilado (kmol/h)	187,5	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	127,9 164,8
	Recuperação de EG – topo		100%
Coluna T-103	Vazão de alimentação (kmol/h)	3155	
	Pratos teóricos	38	
	Razão de refluxo	2,9	
	Vazão do destilado (kmol/h)	173,8	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	52,9 173,8
	Recuperação de DMC - topo		99%

4.2. Fluxograma de Produção de DMC com um Reator RI-1-MiBK (*OnePot*)

O fluxograma *onepot* é definido a partir da Figura 15 de maneira que as três reações da Figura 16 ocorram no mesmo reator PFR. Na Figura 16, a reação (1) produz intermediário EC irreversivelmente; a reação (2), reversível e praticamente de equilíbrio, gera DMC com EC e MeOH; enquanto a reação (3) é irreversível e indesejada, desviando EC e MeOH lateralmente para ME. A corrente de saída do reator *onepot* segue para o trem de colunas de separação, onde os reagentes e produtos são isolados para adequada destinação. O foco do trem de separação é novamente a quebra do azeótropo binário DMC-MeOH, através de um trem de

DEX com MiBK como solvente. Devido às imposições de baixa pressão de EG como solvente de DEX, somente MiBK é considerado aqui como solvente. Portanto, apenas a alternativa de processo RI-1-MiBK está em análise. A Figura 28 traz o fluxograma completo RI-1-MiBK.

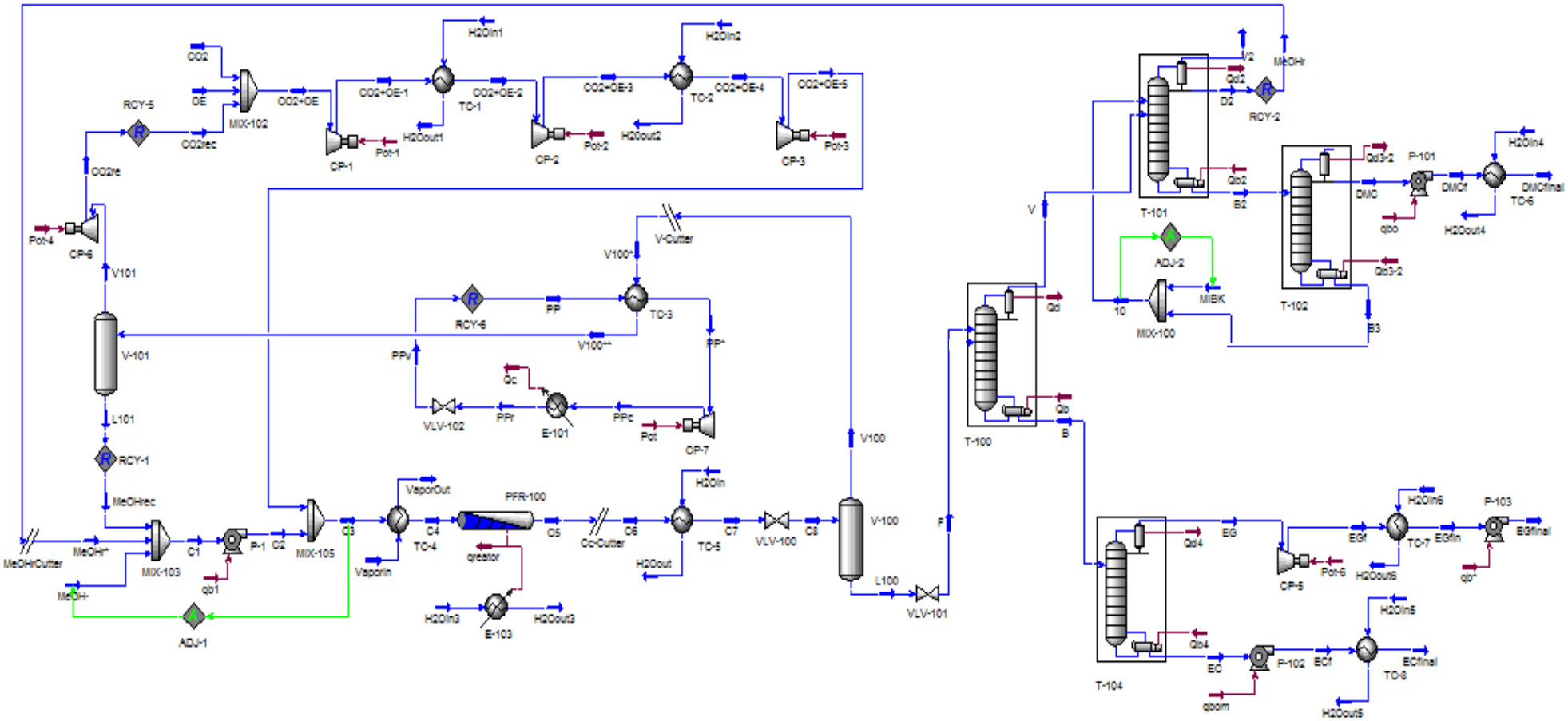


Figura 28 - Fluxograma de Produção *Onepot* de DMC RI-1-MiBK

4.2.1. Fluxograma de Reação Química do Processo RI-1-MiBK

A planta de reação é iniciada com um trem de compressão com 3 compressores centrífugos em série, cada um com razão de compressão próxima de 3,1. As mesmas regras de projeto de compressores anteriormente descritas foram utilizadas para definir o trem de compressão mostrado na Figura 29, no qual correntes de reagentes CO_2 e EO, além da corrente de CO_2 recirculada, são levadas de 5bar a 150bar de pressão.

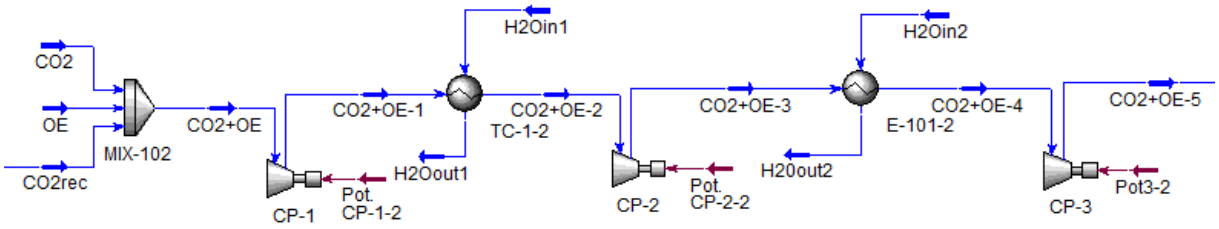


Figura 29 – Trem de compressão de matérias primas - Fluxograma *Onepot* RI-1-MiBK

Cui et al. (2003 e 2004) estudaram a cinética e o equilíbrio destas reações em *onepot* e avaliaram as possíveis alterações influenciadas por variações de temperatura e de pressão no rendimento de DMC, produto de interesse, e de ME, produto indesejado da reação lateral. Os gráficos da Figura 30 (reproduzidos de Cui et al. (2004)) apresentam o resultado deste estudo. Com base nestes, foram escolhidas as condições de temperatura e pressão apropriadas ao projeto RI-1-MiBK; a saber, 140°C e 150bar. O que é possível verificar nos gráficos da Figura 30 é que pressões mais próximas de 50bar e temperaturas mais altas favorecem ambas reações, obviamente porque tais condições favorecem o ataque de EO sobre CO_2 formando EC, que é o reagente que alimenta ambas reações a DMC e ME. A questão é definir a que nível de seletividade operar. Um conceito clássico é que temperaturas altas demais favorecerão a perda de seletividade por gerar cinéticas rápidas demais, o que sempre reverte a favor das reações parasitas. Pressões próximas a 50bar também parecem agir similarmente; i.e. há perda de seletividade DMC/ME, sendo que em mais altas pressões há ganhos de seletividade de equilíbrio (i.e. para longos tempos de reação). Desta forma, escolhe-se a pressão de reação em 150bar de modo a minimizar a razão ME/DMC sem significar pressões excessivamente prejudiciais à formação de DMC. Analogamente, conclui-se que 140°C parece ser a temperatura mais apropriada para minimizar a razão ME/DMC.

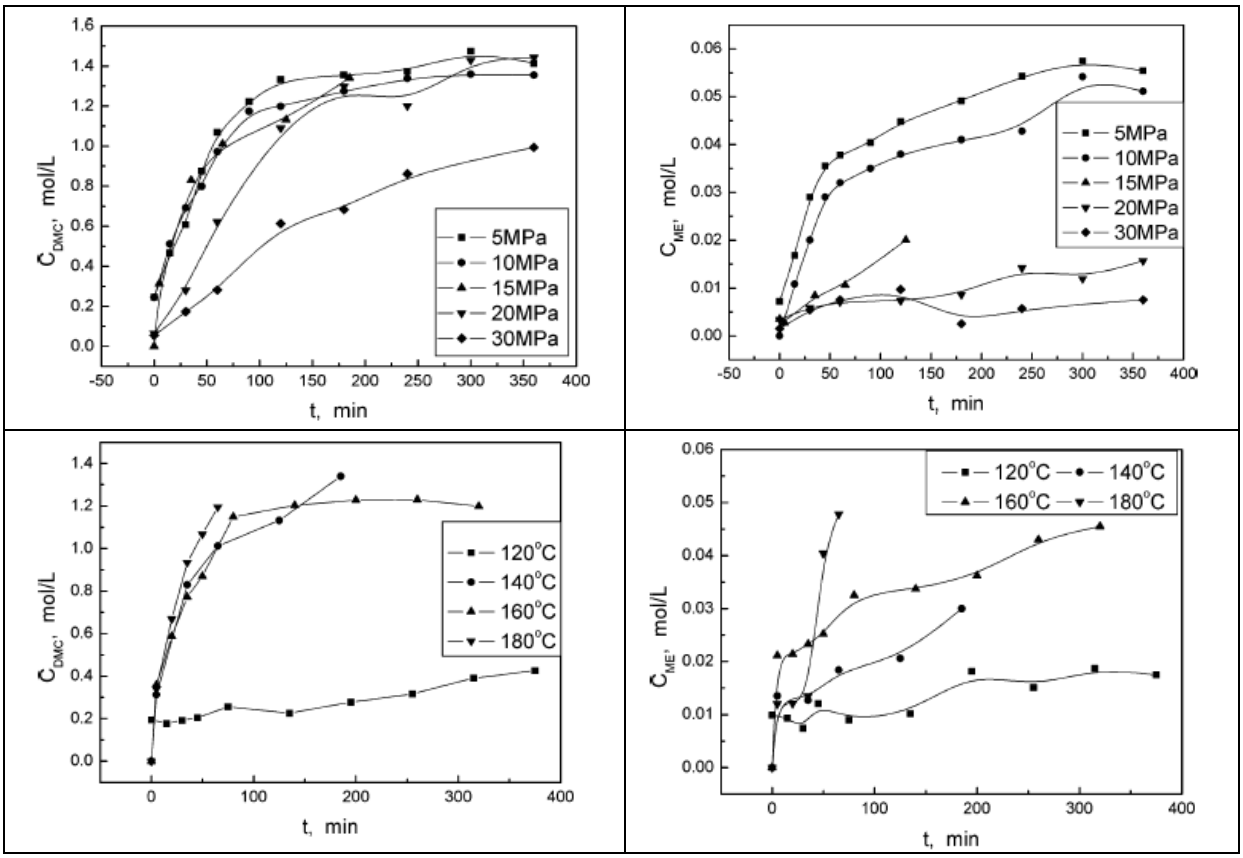


Figura 30 – Efeito da Temperatura e Pressão na Formação *Onepot* de ME e DMC (Cui et al., 2004)
Concentrações em Fase Líquida de DMC e ME (mol/L) versus Tempo de Reação (min)
Noroeste: Concentração DMC a T=140°C versus Tempo de Reação e Pressão;
Nordeste: Concentração ME a T=140°C versus Tempo de Reação e Pressão;
Sudoeste: Concentração DMC a P=150bar versus Tempo de Reação e Temperatura;
Sudeste: Concentração ME a P=150bar versus Tempo de Reação e Temperatura;
Condições de Experimento: Solução 0.5g KI + 0.5g K_2CO_3 + 50mL 10% p/p EO em MeOH]

As correntes que alimentam o reator de RI-1-MiBK são misturadas a 150bar, seguindo-se aquecimento até 140°C como visto na Figura 31. As condições de entrada dos reagentes no processo RI-1-MiBK são apresentadas na Tabela 34. Estas condições são condizentes com uma planta industrial de média capacidade (25 a 500 ton/d). A conversão de EO é de 100% e a seletividade a DMC é de 99%, expressivamente acima da citada em Cui et al. (2003), de cerca de 74%. Possivelmente, o melhor desempenho aqui observado, frente aos dados em reator batelada de Cui et al. (2003), se deva ao fato de haver uso de reator contínuo e reciclo de material não convertido como MeOH e CO_2.

Após a reação, separa-se o CO_2 não reagido com a utilização de descompressão até 4bar seguida de um vaso de separação de fases, V-100. A corrente vapor de saída do vaso passa por um ciclo de refrigeração a propano para resfriamento a 10°C com o objetivo de separar o CO_2 do MeOH. Em oposição aos fluxogramas RI-2 em dois reatores, a reação *onepot* não apresenta a vantagem de manter a pressão de CO_2, o que acarreta gastos

energéticos com recompressão de CO_2. Vale lembrar que imediatamente após a recuperação de reciclo de CO2, antes, portanto, da seção de separação para recuperação de líquidos, faz-se necessário a troca do pacote termodinâmico no ambiente Aspen-HYSYS, a saber, de EOS-SRK para Wilson-PR.

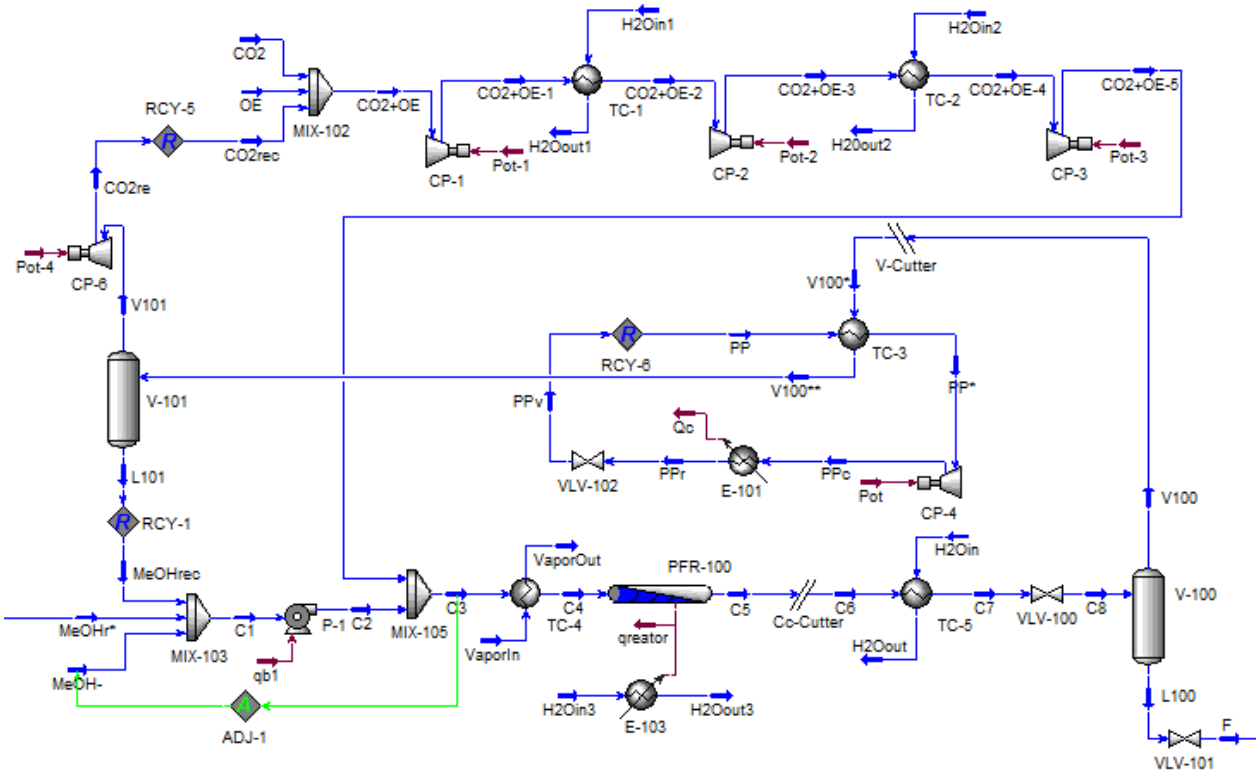


Figura 31 - Fluxograma da planta de reação química *onepot* de RI-1-MiBK

Tabela 34-Condições de Entrada de Matérias Primas em RI-1-MiBK

Reagentes	Vazão Mássica (kg/h)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
CO_2	11134,45	5	60
EO	11013,50	5	60
MeOH	15822,90	1	30

A Tabela 35 mostra as condições de temperatura (°C), pressão (bar), vazão mássica (ton/h) e composição das principais correntes da planta de reação *onepot* de RI-1-MiBK.

Tabela 35 - Condições das Correntes da Área de Reação de RI-1-MiBK

Condições de Processo	Correntes do Processo								
	CO2+OE-5	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	F
Temperatura (^oC)	208,4	39,4	67,0	140	140	140	70	62,8	61,39
Pressão (bar)	150	150	150	150	150	150	149,5	3	1
Vazão mássica (ton/h)	27,34	88,41	115,7	115,7	115,7	115,7	115,7	115,7	109,0
Composição Molar:									
MeOH	0,004	0,998	0,815	0,815	0,784	0,784	0,784	0,784	0,815
CO_2	0,594	0,001	0,110	0,110	0,043	0,043	0,043	0,043	0,002
EO	0,402	0,000	0,074	0,074	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EC	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
DMC	0,000	0,001	0,001	0,001	0,087	0,087	0,087	0,087	0,092
EG	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,086	0,086	0,086	0,091
MiBK	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ME	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001

O reator *onepot*, PFR-100, foi projetado com 30m de comprimento, 1,5m de diâmetro, diâmetro de tubo de 0,02m, com total de 2537 tubos em 23,911m³, como mostrado na Tabela 36. Esse reator foi projetado de forma que a reação praticamente atingisse equilíbrio químico, o que levou a maior volume de reação.

Tabela 36- Projeto do Reator *Onepot* de RI-1-MiBK

Parâmetro	Unidade	Valor
Comprimento do reator1	M	30
Diâmetro do reator1	M	1,5
Diâmetro dos tubos	M	0,020
Número de tubos	-	2537
Volume Total	m³	23,911
Área de Troca Térmica	m²	4779

4.2.2. Fluxograma de Separação do Processo RI-1-MiBK

A Figura 32 representa a seção do PFD RI-1-MiBK correspondente ao seu trem de separação, que é composto pelo trem de DEX com MiBK como solvente, T-101 e T-102, e por outras duas colunas de destilação convencionais, T-100 e T-104. A Tabela 37 mostra as condições de temperatura (°C), pressão (bar), vazão mássica (ton/h) e composição das principais correntes do trem de separação do processo RI-1-MiBK.

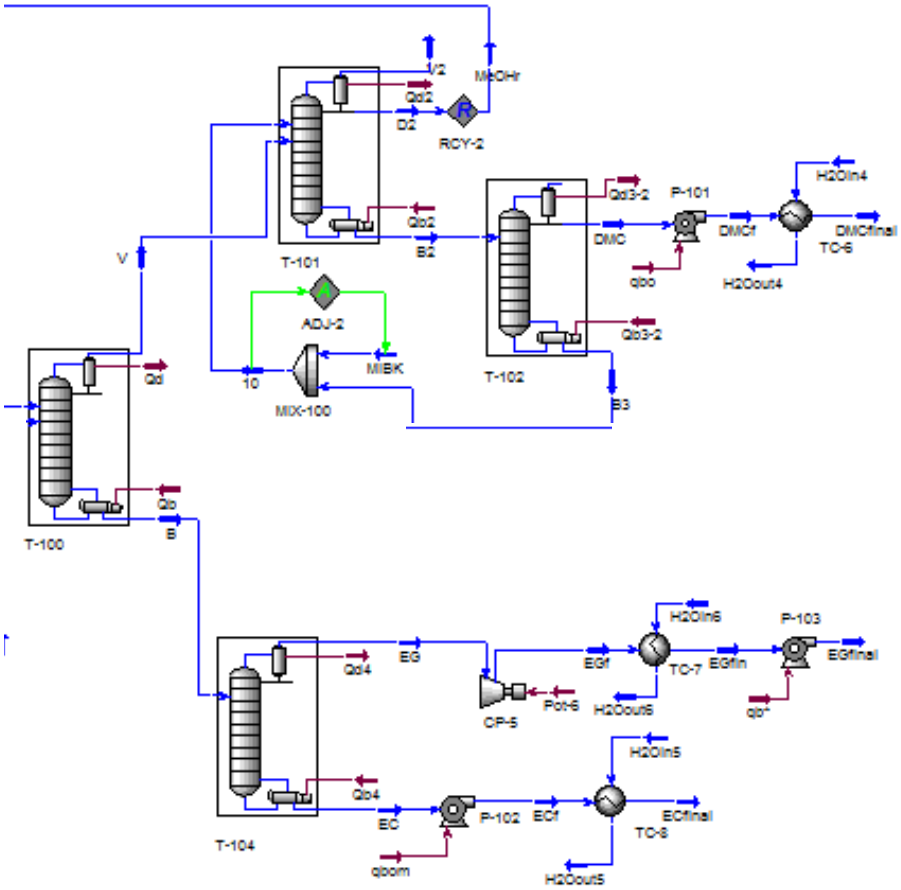


Figura 32 - Fluxograma de separação RI-1- MiBK

Tabela 37 – Condições das Correntes da Área de Separação do Processo RI-1-MiBK

Condições de Processo	Correntes do Processo										
	F	V	B	M	V2	D2	B2	DMC	B3	EG	EC
Temperatura (^oC)	61,45	46,1	165,3	30	39,1	39,1	106,7	89,7	117,1	127,8	164,3
Pressão (bar)	1,00	0,30	0,36	1,00	1,00	1,00	1,02	1,00	1,05	0,08	0,10
Vazão mássica (Mg/h)	99,90	115,5	15,61	4,01	0,20	76,73	81,27	22,39	58,88	15,39	0,21
Composição Molar:											
MeOH	0,808	0,863	0,000	0,000	0,336	0,973	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CO_2	0,002	0,002	0,000	0,000	0,661	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EO	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
EC	0,001	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,996
DMC	0,098	0,134	0,000	0,000	0,001	0,010	0,299	0,996	0,004	0,000	0,000
EG	0,090	0,000	0,984	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,994	0,004
MiBK	0,000	0,000	0,000	1,000	0,001	0,017	0,701	0,004	0,995	0,000	0,000
ME	0,001	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,005	0,000

O desempenho da separação vista no fluxograma RI-1-MiBK é muito similar ao do respectivo do processo com dois reatores, RI-2-MiBK. A principal diferença é a existência de algum ME na carga do presente sistema, composto este que não existia em RI-2-MiBK. Todavia, aqui ME está em baixo teor e deverá sair do processo como impureza em EG, principalmente. Similarmente ao fluxograma RI-2-MiBK, a coluna de destilação T-100 centraliza o corte do efluente do reator em duas correntes: topo com MeOH+DMC e fundo com EC+ME+EG. A coluna DEX T-101 recebe o topo de T-100 e carga líquida de MiBK recirculado da recuperadora de solvente, T-102. A carga de MiBK é alimentada no topo da T-101. Esta coluna produz destilado de topo com MeOH e pequena quantidade de DMC, e produto de fundo com DMC e solvente MiBK. A coluna T-104 corta o fundo de T-100 em destilado de topo com EG (e quase todo o ME existente) e produto de fundo com EC. A coluna T-102 recupera solvente para T-101, separando DMC de topo do solvente MiBK no fundo. Este MiBK de fundo é recirculado para o topo de T-101 após receber *make-up* de MiBK devido a pequenas perdas. As colunas T-100 e T-104 operam a pressões sub-atmosférica devido ao baixo ponto de decomposição térmica de EG; ou seja, os respectivos fundos não devem ultrapassar a 166°C. Após separação DMC, EC e EG, são levados a pressão e temperatura de estocagem, 1bar e 40°C, respectivamente. Resultados de projeto e de simulação de todas as colunas do trem de separação RI-1-MiBK estão na Tabela 38.

Tabela 38 – Projeto do Trem de Destilação de RI-1-MiBK

MiBK como solvente de separação			
Coluna T-100	Vazão de alimentação (kmol/h)	2937	
	Pratos teóricos	37	
	Razão de refluxo	0,08	
	Vazão do destilado (kmol/h)	2687	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	46,1 165,3
	Recuperação de DMC – topo		100%
Coluna T-101	Vazão de alimentação (kmol/h)	3114	
	Pratos teóricos	30	
	Razão de refluxo	0,95	
	Vazão do destilado (kmol/h)	2272	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	39 106,7
	Recuperação de DMC – fundo		91,5%
Coluna T-104	Vazão de alimentação (kmol/h)	250	
	Pratos teóricos	24	
	Razão de refluxo	0,6	
	Vazão do destilado (kmol/h)	247,6	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	127,8 164,3
	Recuperação de EG – topo		100%
Coluna T-102	Vazão de alimentação (kmol/h)	836,7	
	Pratos teóricos	50	
	Razão de refluxo	4,2	
	Vazão do destilado (kmol/h)	248,4	
	Temperatura (ºC)	Topo Fundo	89,7 117,1
	Recuperação de DMC - topo		99,1%

CAPÍTULO 5

5. ANÁLISE DE PROCESSOS

A partir dos resultados de projeto e simulação, os três fluxogramas dos processos RI-2-MiBK, RI-2-EG e RI-1-MiBK podem ser avaliados e comparados – em termos econômicos, energéticos e ambiental – bem como em outras métricas parcialmente relacionadas às anteriores, tais como SMS e emissão de GHG. Neste capítulo são apresentados parte destes resultados, restando apenas a análise econômica, a ser apresentada no Cap. 6, para que a melhor alternativa possa ser identificada. Especificamente, a análise comparativa de desempenho das três alternativas desta dissertação envolveu:

- Eficiência energética;

- Emissões de $CO_{2;}$

- Análise econômica;

As duas primeiras análises serão conduzidas no presente capítulo, enquanto a última é apresentada no Capítulo 6. Por fim, deve ser lembrado que ao serem feitas as avaliações e comparações acima, os três processos devem compartilhar a mesma base de comparação. Como já apresentado antes, esta base corresponde a 250kmol/h de EO (aproximadamente 10ton/h de EO) consumidos na reação com CO_2 para produzir EC.

5.1. Análise de Eficiência Energética

A eficiência energética é verificada em termos de consumos de energia mecânica e energia térmica, sendo esta última dividida em carga térmica de aquecimento (refervedores) e carga térmica de refrigeração (trocadores de calor com água e propano). Os gráficos das Figuras 33, 34 e 35, apresentam os resultados comparativos em termos de consumo de energia mecânica e energia térmica.

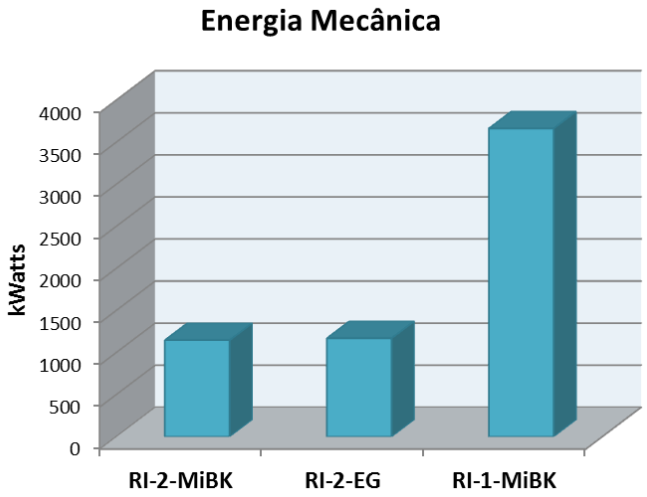


Figura 33 – Consumo de Energia Mecânica

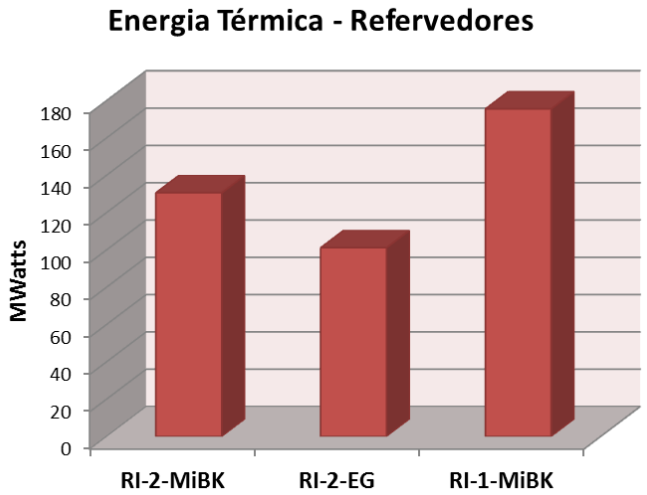


Figura 34 – Consumo de Energia Térmica – Refervedores

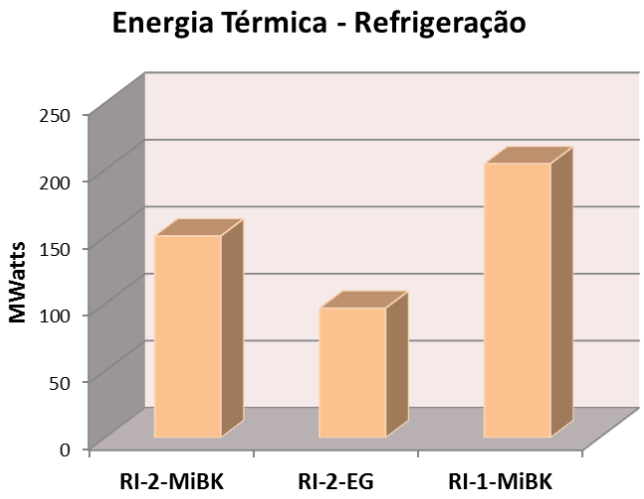


Figura 35 – Consumo de Cargas Térmicas com Refrigeração

A análise dos gráficos comparativos permite concluir que o consumo de energia (mecânica, térmica e refrigeração) associado ao proceso RI-1-MiBK é muito superior aos demais casos. Isto ocorre, principalmente, devido ao maior consumo de energia térmica, tanto de refervedores quanto condensadores e trocadores de calor com água.

Ambos os processos em dois reatores RI-2-MiBK e RI-2-EG apresentam similar consumo de energia mecânica, o que também era esperado, uma vez que apresentam mesmo sistema de reação, que é onde se localizam os principais gastos de potência com compressores. No entanto, há significativa diferença no consumo de energia térmica (carga térmica de refervedores e refrigeração), observando-se consumo inferior para RI-2-EG. Obviamente, esta disparidade é totalmente associada às diferenças entre os esquemas de separação dos trens de DEX com MiBK e EG. Observa-se que o trem de destilação de RI-2-EG utiliza, aproximadamente, consumo de calor 15% inferior ao respectivo de RI-2-MiBK.

5.2. Análise de Emissões de CO_2

Admitindo-se emissões de CO_2 por unidade de energia utilizada de acordo com a Tabela 39, obtém-se estimativa de emissão de CO_2 dos processos RI-2-MiBK, RI-2-EG, RI-1-MiBK conforme Figura 36.

Tabela 39 - Emissões de CO2 Equivalentes por Unidade de Energia Utilizada

Fonte de Energia	CO_2 Equivalente (KgCO2e/MMBtu)
Eletricidade	35,902
Vapor	64,306

Fonte: New York City Office of Long-Term Planning and Sustainability

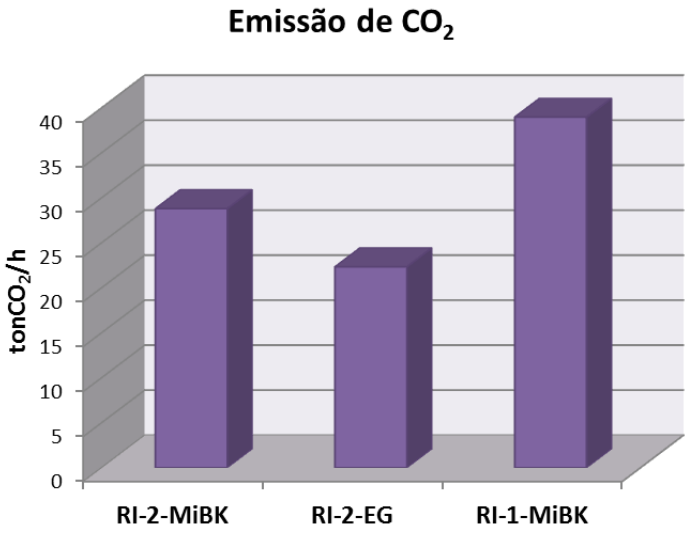


Figura 36 - Emissão de CO_2 ($tonCO_2$/h)

Como esperado, a emissão de CO_2 equivalente acompanha não só o consumo de energia mecânica, mas, principalmente, o consumo de energia térmica relacionada com refervedores. A carga térmica de refrigeração é desconsiderada nessa análise porque, considerando-se apenas cargas térmicas com água de resfriamento, a taxa de emissão de CO_2 é minúscula (associada apenas a energia elétrica com bombas e ventiladores).

5.3. Desempenho em Sequestro Químico de CO_2

Os produtos das três plantas analisadas é DMC, EG e EC, sendo consumido carbono associado a CO_2, MeOH, EO. Neste sentido, pode ser entendido que as três alternativas agem como sequestrantes químicos de carbono associado a CO_2 que estaria sendo emitido como GHG, caso não fosse utilizado para gerar DMC. A Tabela 40 traz os resultados da produção anual de DMC, co-produtos e o sequestro químico de CO_2 alcançado em ktoneladas/ano em cada alternativa analisada. Todos os processos RI-2-MiBK, RI-2-EG e RI-1-MiBK atingem

índices negativos de sequestro de CO_2 porque a taxa de CO_2 emitido em purgas e em equivalência aos consumos de energia mecânica e térmica de cada processo são superiores às respectivas quantidade de CO_2 capturado e utilizado na produção de DMC. Observa-se que, a produção de DMC é superior para RI-2-MiBK e RI-2-EG o que reduz para estas alternativas a exportação de EC.

Tabela 40 - Produção DMC, EC, EG e Sequestro Líquido de CO2

	RI-2-MiBK	RI-2-EG	RI-1-MiBK
Sequestro Líquido de CO_2 (kt/ano)[1]	-149,0	-95,1	-234,4
Redução Emissão de CO_2 (%)	38%	49%	28%
Produção DMC (kt/ano)	134,4	130,6	186,3
Produção de EC (kt/ano)	52,2	58,7	128,1
Produção de EG (kt/ano)	92,7	88,9	1,8

[1] Sequestro líquido = CO_2 consumido na reação – CO_2 emitido em correntes de purga – CO_2 associado ao consumo de energia

Na Tabela 40, tem-se as seguintes observações: (i) EG produzido em RI-2-EG foi descontado do *make-up* de EG no trem DEX; (ii) RI-2-EG é o processo com menor taxa de emissão de GHG por kg de CO_2 convertido, devido ao menor consumo de calor por kg de CO_2 convertido; portanto, (iii) RI-2-EG é a alternativa que tem maior coeficiente % de abatimento de CO_2 emitido pelo CO_2 incorporado em DMC.

CAPÍTULO 6

6. ANÁLISE ECONÔMICA

Para estabelecer análise comparativa entre os fluxogramas RI-2-MiBK, RI-2-EG e RI-1-MiBK realizou-se a Avaliação Econômica dos mesmos cuja metodologia é descrita no Apêndice B.

6.1. Dimensionamento dos Equipamentos

Para realização da análise econômica faz-se necessário o dimensionamento dos principais equipamentos a partir das estruturas de simulação em ambiente ASPEN-HYSYS. As equações de projeto empregadas para o dimensionamento dos principais equipamentos são apresentadas no Apêndice A. Os resultados deste dimensionamento estão apresentados nas tabelas seguintes de acordo com cada processo.

Tabela 41 - Dimensionamento dos Compressores

Processo	Item	Potência (kW)	Tipo
RI-2-MiBK	CP-1	530,8	Centrífugo
	CP-2	601,2	Centrífugo
	K-100	4,7	Centrífugo
	K-101	2,7	Centrífugo
RI-2-EG	CP-1	533,0	Centrífugo
	CP-2	605,0	Centrífugo
	K-100	6,7	Centrífugo
	K-101	3,3	Centrífugo
	K-102	2,3	Centrífugo
	K-103	3,4	Centrífugo
RI-1-MiBK	CP-1	1029,5	Centrífugo
	CP-2	793,3	Centrífugo
	CP-3	456,9	Centrífugo
	CP-5	487,5	Centrífugo
	CP-6	55,1	Centrífugo
	CP-7	198,9	Centrífugo
	K-100	6,0	Centrífugo
	K-104	3,4	Centrífugo

Tabela 42 - Dimensionamento das Bombas

Processo	Bomba	Potência (kW)	Tipo
RI-2-MiBK	P-1	0,91	Centrífuga
	P-2	0,27	Centrífuga
	P-3	0,35	Centrífuga
RI-2-EG	P-100	1,89	Centrífuga
	P-101	0,38	Centrífuga
	P-102	0,18	Centrífuga
	P-103	0,41	Centrífuga
RI-1-MiBK	P-1	641,1	Centrífuga
	P-101	0,4	Centrífuga
	P-102	0,01	Centrífuga
	P-103	0,33	Centrífuga

Tabela 43 - Dimensionamento de Vasos de Separação

Processo	Nome do vaso	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)
RI-2-MiBK	X-100	2,94	0,98	3,91	39,5	100
RI-2-EG	X-100	2,94	0,98	3,91	39,5	100
RI-1-MiBK	V-100	21,97	1,91	7,65	3	63
	V-101	0,3	0,5	2,01	3	10

Tabela 44 - Dimensionamento dos Trocadores de Calor

Processo	Item	Utilidade	LMTD(°C)	Área (m^2)
RI-2-MiBK	TC-1	Água	69,1	27,7
	TC-2	Água	92,3	23,2
	TC-3	Água	3,5	390,5
	TC-4	Água	21,7	73,4
	TC-5	Água	66,6	225,7
	TC-6	Água	44,3	35,5
RI-2-EG	TC-1	Água	68,9	27,4
	TC-2	Água	88,5	25,6
	TC-3	Água	9,2	94,7
	TC-4	Água	73,0	920,3
	TC-5	Água	66,8	246,9
	TC-6	Água	44,0	35,8
	TC-7	Água	5,7	18,9
RI-1-MiBK	TC-1	Água	91,8	43,1
	TC-2	Água	124,1	18,3
	TC-3	Água	37,6	65,8
	TC-4	Água	85,0	406,2
	TC-5	Água	57,5	544,2
	TC-6	Água	21,8	107,2
	TC-7	Água	84,3	270,2
	TC-8	Água	44,0	1,2
	E-103	Propeno	51,5	64,1

Tabela 45-Dimensionamento das Colunas de Destilação

Processo	Coluna	N° de Pratos Teóricos	Altura (m)	Diâmetro (m)	Quantidade
RI-2-MiBK	T-100	10	7,2	3,5	2
	T-101	50	35,9	3,8	3
	T-102	23	16,5	3,9	1
	T-103	38	27,3	3,8	1
RI-2-EG	T-100	9	6,5	3,3	2
	T-101	35	25,2	3,7	2
	T-102	38	27,3	3,9	1
	T-104	25	18,0	3,2	2
RI-1-MiBK	T-100	37	26,6	4,0	3
	T-101	30	21,6	3,6	3
	T-102	50	35,9	3,1	2
	T-104	24	17,3	4,0	1

Tabela 46 - Dimensionamento de Condensadores-Refervedores de Colunas de Destilação

Processo	Nome do trocador	Utilidade	LMTD(°C)	Área (m^2)	Quantidade
RI-2-MiBK	C-1	Água	6,18	23,73	2
	C-2	Água	17,10	3265,52	3
	C-3	Água	90,23	41,70	1
	C-4	Água	51,77	210,20	1
	R-1	Vapor de Média	39,99	424,44	2
	R-2	Vapor de Baixa	74,90	419,45	3
	R-3	Vapor de Média	20,72	281,80	1
	R-4	Vapor de Baixa	62,90	150,13	1
RI-2-EG	C-1	Água	4,90	0,19	2
	C-2	Água	23,74	1415,68	2
	C-3	Água	20,76	431,52	1
	C-4	Água	87,55	77,37	2
	R-1	Vapor de Média	19,33	849,52	2
	R-2	Vapor de Média	35,36	770,17	2
	R-3	Vapor de Média	18,28	388,66	1
	R-4	Vapor de Média	27,72	301,28	2

RI-1-MiBK	C-1	Água	13,04	145,66	3
	C-2	Água	12,4	3168,56	3
	C-3	Água	49,04	189,66	2
	C-4	Água	87,43	22,50	1
	R-1	Vapor de Média	26,20	908,11	3
	R-2	Vapor de Baixa	75,09	227,00	3
	R-3	Vapor de Baixa	62,90	150,61	2
	R-4	Vapor de Média	21,62	222,17	1

6.2. Resultados da Análise Econômica

Com o dimensionamento dos equipamentos e os métodos de cálculo para análise econômica, explicitados no Apêndice B, têm-se os custos e lucratividades das 3 diferentes plantas consideradas. Todas as premissas utilizadas para o cálculo foram apresentadas no Apêndice B. Aqui serão apresentados os principais resultados, divididos em *Capital expenditure* (CAPEX), *Operational expenditure* (OPEX) e Fluxo de caixa.

6.2.1. CAPEX

Os custos de cada tipo de equipamento e a porcentagem que isso representa do custo total da planta e o próprio custo total encontram-se na Tabela 47 para os três fluxogramas analisados. Destaca-se com maior CAPEX o processo RI-1-MiBK *onepot*.

Tabela 47 - CAPEX

Processo	Equipamento	Valor (US$)	%CAPEX
RI-2-MiBK	Bombas	US$ 134.100	0,28
	Vasos	US$111.000	0,24
	Compressores	US$ 4.259.500	9,04
	Trocadores de Calor	US$ 1.173.000	2,46
	Reatores	US$ 2.843.000	6,03
	Torres	US$ 21.030.000	44,63
	Refervedor	US$ 12.840.000	27,25
	Condensador	US$ 4.730.000	10,04
	CAPEX TOTAL	US$ **47.120.600**	-

RI-2-EG	Bombas	US$ 178.800	0,41
	Vasos	US$ 111.000	0,26
	Compressores	US$ 3.215.300	7,46
	Trocadores de Calor	US$ 1.620.000	3,76
	Reatores	US$ 2.843.000	6,60
	Torres	US$ 14.700.000	34,12
	Refervedor	US$17.900.000	41,54
	Condensador	US$ 2.519.000	5,85
	CAPEX TOTAL	US**$ 43.087.100**	-
RI-1-MiBK	Bombas	US$ 1.117.700	1,57
	Vasos	US$ 233.800	0,33
	Compressores	US$ 7.993.200	11,25
	Trocadores de Calor	US$ 2.108.000	2,97
	Reatores	US$ 15.900.000	22,38
	Torres	US$ 20.800.000	29,27
	Refervedor	US$ 17.650.000	24,84
	Condensador	US$ 5.258.000	7,40
	CAPEX TOTAL	US**$ 71.100.000**	-

O maior gasto com CAPEX de RI-1-MiBK em relação aos demais, deve-se ao fato desta planta envolver maior circulação de reagentes. O fluxograma de processo relacionado a esse caso é resolvido com maior excesso dos reagentes CO_2 e MeOH.

Gráficos da porcentagem do custo total da planta de cada tipo de equipamento foram plotados para facilitar o entendimento e discussão comparativa entre os três casos analisados (Figura 37).

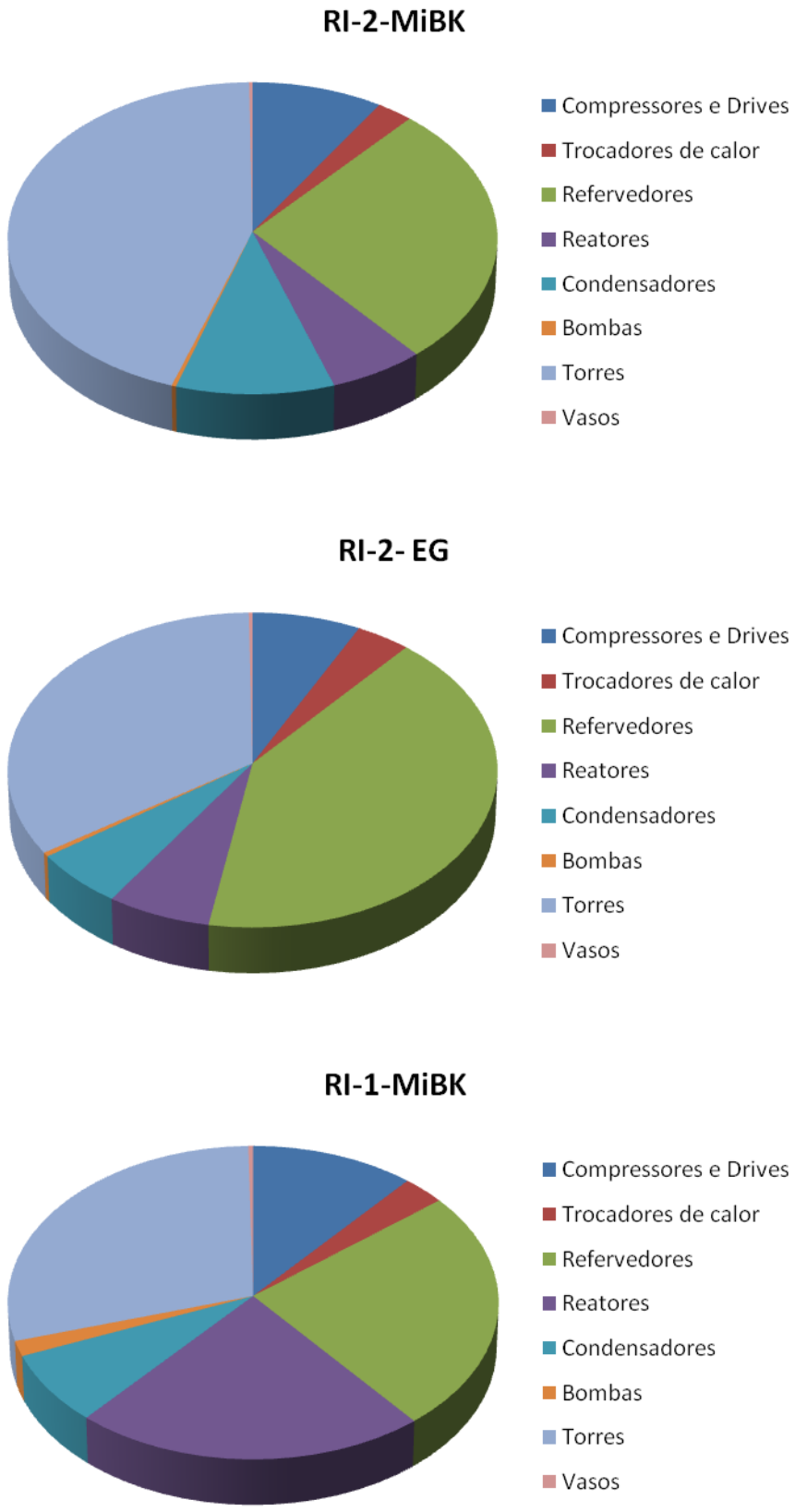


Figura 37 - Porcentagem dos equipamentos no total do CAPEX

Pode-se verificar que para RI-1-MiBK, a alternativa que apresenta maior valor de CAPEX, uma parte considerável deste é referente ao custo do reator *onepot* de alta pressão e temperatura: cerca de 22%, enquanto que ambos, RI-2-MiBK e RI-1-EG têm seus gastos com reatores em torno de 6%. Logo, pode-se concluir que o custo da reação *onepot* é menos vantajoso do que se executado em 2 reatores em série.

6.2.2. OPEX

No cálculo de OPEX, considerou-se que as plantas operam 8322 h/ano. Os valores referentes aos custos de utilidades são discriminados na Tabela 48, enquanto os valores referentes aos custos de matérias-primas estão na Tabela 49. Na Tabela 48, os preços têm como fonte o Relatório da Nexant (Dezembro, 2012), que diferente de outras fontes, apresenta valores específicos para o cenário de diferentes países. O cenário escolhido é o norte americano, uma vez que os demais custos e itens econômicos das plantas são valores para estes país. Na Tabela 49, os preços cujas fontes não estão explicitadas foram obtidos da base de dados ICIS Pricing. Por último, admite-se que o gás de purga pode ser queimado ao custo de 0,04 US$/kg (Turton, 2009).

Tabela 48 - Custos de utilidades das plantas DMC

Utilidade	Custo
Água de refrigeração	0,0263 US$/m³
Vapor saturado a 6 bar	10,5 USS/ton
Vapor saturado a 10 bar	10,7 US$/ton
Energia elétrica	45,1 US$/MWh

Fonte: Nexant (Dezembro, 2012).

Tabela 49 -Custos de reagentes e de tratamento de resíduos do processo

Composto	Custo (US$/kg)	Classificação
EO	1,74	Reagente
CO_2	0,003[1]	Reagente
MeOH	0,67	Reagente
MiBK	2,21	Reagente
Purga	0,04[2]	Resíduo
Catalisador R1	3,00	Catalisador
Catalisador R2	2,50	Catalisador

Fonte: ICIS; [1]Fonte: INDALA, 2004; [2]Fonte:Turton, 2009

Tabela 50 – OPEX

Processo	Equipamento	Valor (US$)
RI-2-MiBK	CAPEX	US$ 47.120.600
	Custo Mão-de-Obra	US$ 176.100
	Custo Utilidades	US$ 12.600.000
	Custo Trat. Resíduo	US$ 101.100
	Custo Matéria Prima	US$ 227.783.000
	OPEX	**US$ 304.790.000**
RI-2-EG	CAPEX	US$ 43.100.000
	Custo Mão-de-Obra	US$ 176.100
	Custo Utilidades	US$ 18.400.000
	Custo Trat. Resíduo	US$ 65.400
	Custo Matéria Prima	US$ 224.432.000
	OPEX	**US$ 307.007.100**
RI-1-MiBK	CAPEX	$ 71.100.000
	Custo Mão-de-Obra	$ 234.800
	Custo Utilidades	$ 33.470.000
	Custo Trat. Resíduo	$ 60.100
	Custo Matéria Prima	$ 344.916.470
	OPEX	**$ 478.935.300**

6.2.3. Receita

O preço de cada um dos produtos do processo é apresentado na Tabela 51. Os preços cujas fontes não estão explicitadas foram obtidos da base de dados ICIS Pricing.

Tabela 51 - Preços dos produtos do processo

Composto	Preço (US$/kg)	Classificação
Dimetil Carbonato – DMC	0,95[1]	Produto
Etileno Glicol –EG	1,60	Produto
Carbonato de Etileno –EC	1,70	Produto

Fonte: ICIS; [1]Fonte: Alibaba.

Foram consideradas como receitas a venda das correntes de DMC, EG, e EC. A Tabela 52 apresenta o resultado de receita para cada caso simulado. Pode-se verificar que esses valores são similares, uma vez que todos os três casos têm a mesma quantidade de entrada da corrente EO, reagente limitante da primeira reação. A diferença entre RI-2-MiBK, RI-2-EG e RI-1-MiBK se deve à maior taxa de conversão da segunda reação deste último.

Tabela 52 - Receita

Processo	Receita (US$)
RI-2-MiBK	US$ 343.688.500
RI-2-EG	US$ 345.278.700
RI-1-MiBK	US$ 363.002.700

6.2.4. Fluxo de Caixa

O fluxo de caixa foi calculado considerando-se um período de 10 anos de uso da planta, além dos 2 anos de construção. As demais premissas utilizadas no cálculo do fluxo de caixa encontram-se no Apêndice B. Os resultados estão apresentados de forma gráfica nas Figuras 38, 39 e 40 para RI-2-MiBK, RI-2-EG, RI-1-MiBK, respectivamente. A taxa interna de retorno (TIR) é a taxa de desconto que torna nulo o valor presente líquido (VPL) ou fluxo de caixa descontado. De acordo com a Figura 38, RI-2-MiBK apresentou retorno do investimento em 6 anos, com VPL positivo ao final dos primeiros 10 anos de operação com valor em torno de US$ 63,7 milhões. Na Figura 39, RI-2-EG apresenta retorno do investimento em 5,5 anos, com VPL positivo ao final dos primeiros 10 anos de operação de valor em torno de US$ 70,1 milhões.

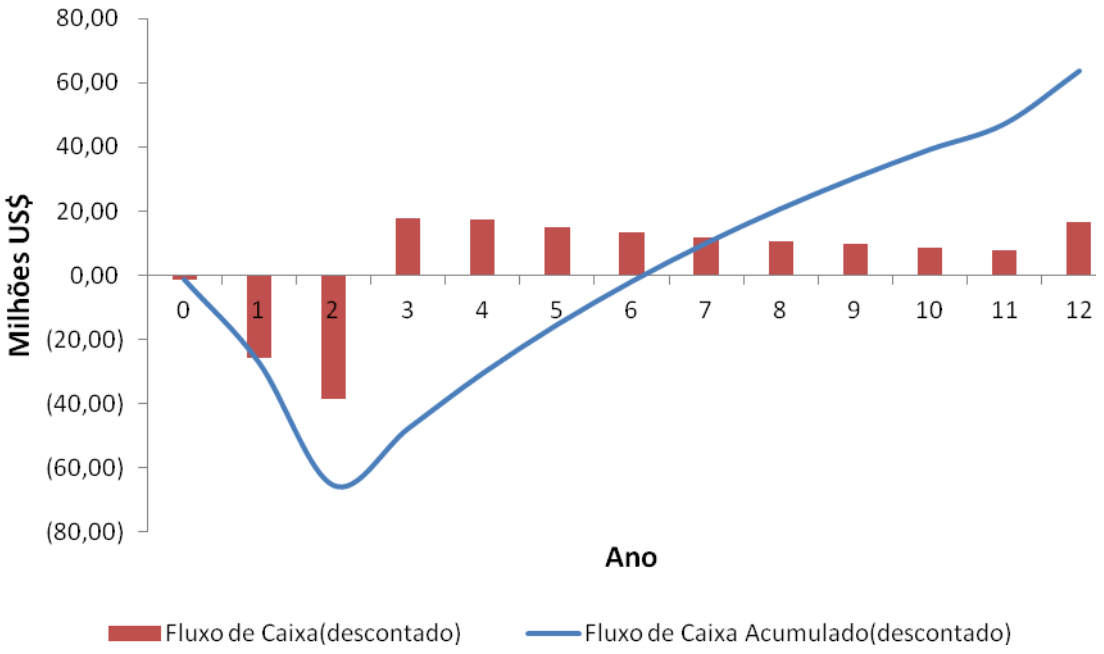


Figura 38 – Perfil de VPL de RI-2-MiBK

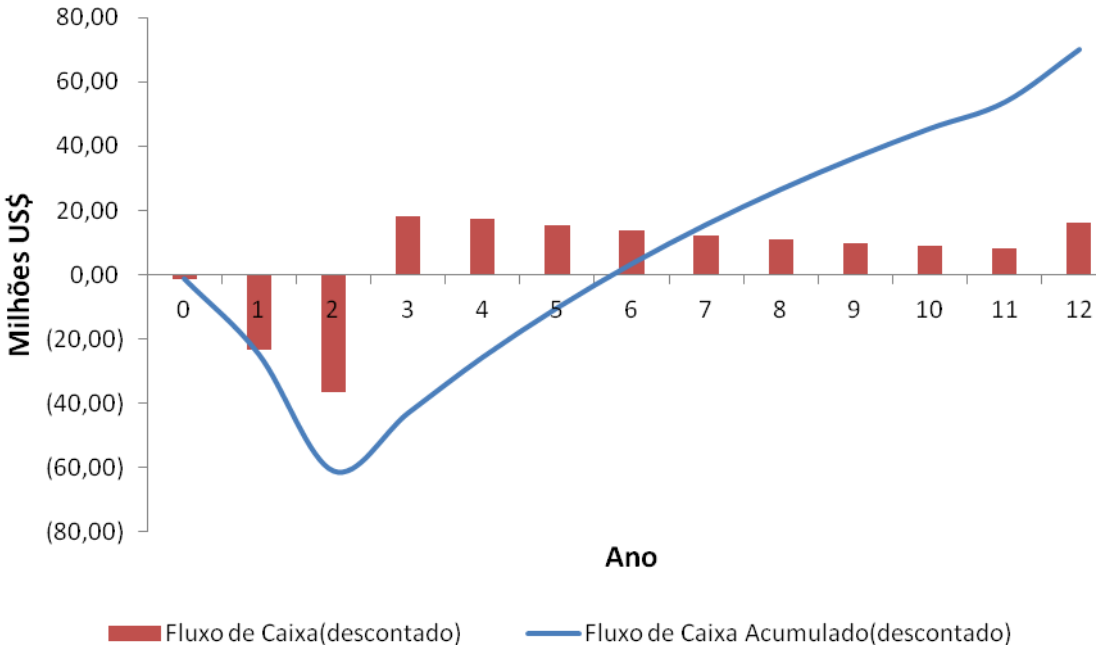


Figura 39 – Perfil de VPL de RI-2-EG

De acordo com a Figura 40, o processo RI-1-MiBK *onepot* apresenta inviabilidade financeira. Apesar da grande receita, os custos operacionais da planta são gigantescos, de modo que há déficit contínuo, o que inviabiliza a alternativa *onepot*.

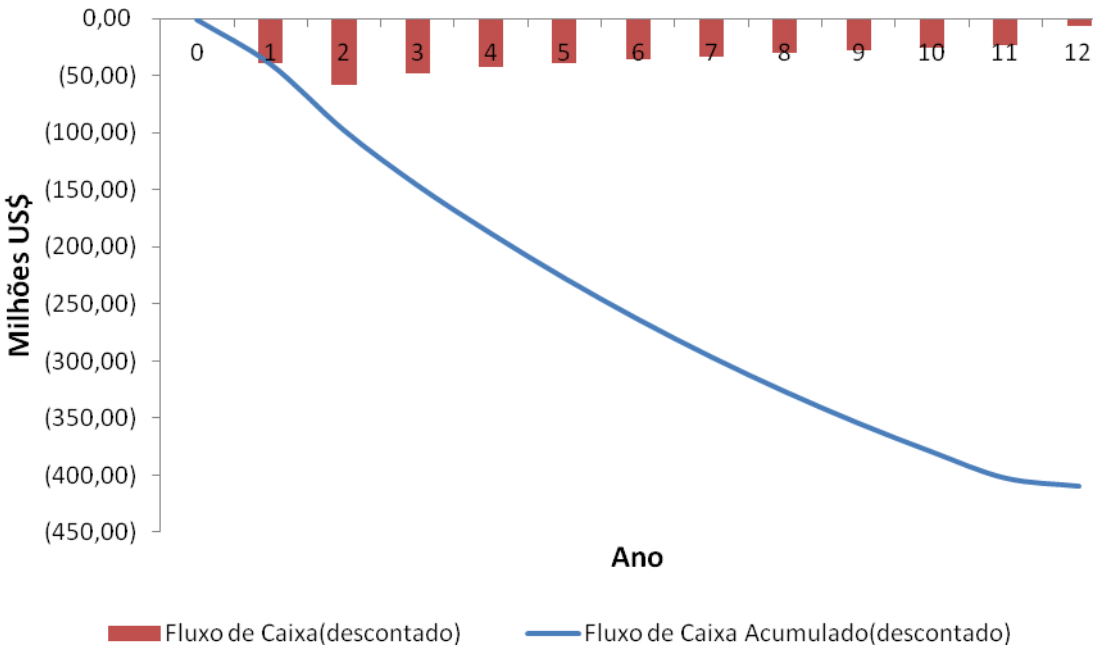


Figura 40 – Perfil de VPL de RI-1-MiBK

Como mostrado nas Figuras 38, 39 e 40, as alternativas RI-2-MiBK e RI-2-EG são lucrativas, sendo RI-2-EG a que apresenta melhor resultado de retorno de investimento em 10 anos com VPL de cerca de US$ 70,1 milhões. A Tabela 53 resume os resultados de VPL e TRI (*payback period* - PBP) para os três casos analisados.

Tabela 53 - VPL e TRI

	RI-2-MiBK	RI-2-EG	RI-1-MiBK
VPL (milhoesUS$)	63,7	70,1	-
TRI (years)	6,0	5,5	-

CAPÍTULO 7

7. CONCLUSÕES

As atividades humanas das últimas décadas são responsáveis pelo grande aumento da quantidade de GHGs na atmosfera, que vem ocorrendo desde a revolução industrial. Sendo CO_2 um destes GHGs, acredita-se que este aumento pode estar causando o mensurável aumento da temperatura global, que é a principal causa das alterações climáticas e é a principal razão para o aumento de interesse no ciclo do carbono (IPCC SR-CCS, 2005). De todo CO_2 antropogênico, veremos que cerca de 10% é produzido a partir de produtos químicos, enquanto 90% são derivados principalmente da produção de energia (por exemplo, energia elétrica e térmica) e pelo uso direto de combustíveis (transportes, etc). Isto leva a uma consideração básica: se todos os produtos químicos utilizados pela humanidade fossem produzidos a partir de CO_2, a quantidade de CO_2 utilizado representaria apenas uma fração do CO_2 emitido. Porém, como a redução das emissões de CO_2 é necessária e urgente, esta não pode ser garantida somente por uma única tecnologia, ou seja, tal contribuição não pode ser

negligenciada, mas deve ser seriamente considerada como construindo uma redução significativa das emissões de CO_2 (Aresta, 2007). Neste sentido, o estudo de uma rota alternativa de produção de DMC partindo de CO_2 visa não somente ao abatimento químico de emissões de GHG CO_2, bem como à substituição da rota tradicionalmente realizada com fosgênio, que apresenta alto risco de SMS.

Nesta dissertação, avaliou-se a produção de DMC via rota indireta em ambiente computacional ASPEN HYSYS, sob três Rotas Alternativas: (i) RI-2-MiBK: reação em 2 reatores com MiBK como solvente no trem de destilação extrativa; (ii) RI-2-EG: reação em 2 reatores com EG como solvente no trem de destilação extrativa; e (iii) RI-1-MiBK: reação *onepot* com MiBK como solvente no trem de destilação extrativa. Os resultados da Análise Econômica mostram que para RI-2-MiBK e RI-2-EG, ambos com reação em 2 reatores, há retorno do investimento e lucratividade razoável; ao passo que RI-1-MiBK não tem lucratividade e não retorna o investimento devido aos muito maiores valores de OPEX e CAPEX do sistema de reação em alta pressão. O valor presente líquido VPL ao final de 12 anos foi positivo em US$ 63,7 milhões e US$70,1 milhões para RI-2-MiBK e RI-2-EG, respectivamente. Na área industrial, um investimento é atrativo se apresentar retorno do investimento por volta do quarto ou quinto ano de operação. Os casos viáveis deste estudo, RI-2-MiBK e RI-2-EG, apresentaram retorno do investimento em 6,0 e 5,5 anos, respectivamente. Esses resultados poderm ser considerados favoráveis uma vez que esse processo apresenta aspectos positivos de SMS ao mesmo tempo que concretiza uma destinação viável comercialmente ao CO_2.

7.1. Resultados Comparativos das Etapas de Reação

Pode-se concluir, comparando-se RI-2-MiBK, RI-2-EG com RI-1-MiBK, que a reação dividida em 2 reatores apresenta melhores resultados do que em *onepot*. Isso porque o custo com CAPEX de RI-1-MiBK é cerca de 50% maior que os de RI-2-MiBK e RI-2-EG devido, entre outras razões, às altas pressão e temperatura de reação, além de alto tempo de reação (volume do reator) e maior vazão de circulação de reagentes (reciclo, etc). Além disso, o custo do reator *onepot* é muito superior ao custo total de reatores nas alternativas de 2 reatores, i.e. quase 6 vezes maior. Enquanto os reatores correspondem a cerca de 6% do CAPEX de RI-2-MiBK e RI-2-EG, em RI-1-MiBK o reator *onepot* corresponde a mais de 22%. Porém, são os custos operacionais que tornam RI-1-MiBK inviável como resumido na Tabela 54.

Tabela 54–Resumo resultado econômico – Comparação RI-2-MiBK versus RI-1-MiBK

Processo	Item	Valor (US$)	Processo	Item	Valor (US$)
RI-2-MiBK	CAPEX	US$ 47.120.600	RI-1-MiBK	CAPEX	$ 71.100.000
	Custo Anual Utilidades	US$ 12.600.000		Custo Utilidades	$ 33.470.000
	Custo Anual Matéria Prima	US$ 227.783.000		Custo Matéria Prima	$ 344.916.470
	Receita	US$ 343.688.500		Receita	US$ 363.002.700
	OPEX	US$ 304.790.000		OPEX	$ 478.935.300

Apesar de, teoricamente, o reator *onepot* apresentar a vantagem econômica de centralização em um único equipamento, a simulação e dimensionamento apresentados no presente trabalho provam o contrário, porque tal ensejo acarretou extremos CAPEX e OPEX com o caro reator *onepot* de alta pressão e temperatura. Em RI-2-MiBK, com 2 reatores, após a Reação 1 é possível separar o CO_2 não reagido, recirculando-o para o inicio deste módulo. Isso minimiza o tamanho do segundo reator. O mesmo não ocorre em RI-1-MiBK. Além disso, a reação *onepot* apresenta maior excesso de CO_2 em comparação à reação em 2 reatores, o que significa maior vazão volumétrica de reagentes no interior do reator, tornando enorme o volume reacional para os grandes tempos de reação do sistema químico *onepot*. Adicionando-se os agravantes de alta pressão e temperatura, o investimento do reator *onepot* torna-se extremamente alto.

7.2. Comparação de Solventes de Destilação Extrativa no Trem de Separação

Embora RI-2-MiBK e RI-2-EG apresentem resultados econômicos similares, o segundo além de ligeiramente mais favorável economicamente, apresenta o solvente mais apropriado em termos SMS. RI-2-EG apresenta menor emissão GHG, maior índice de sequestro químico de CO_2, menor consumo de energia e maior lucratividade. Ao mesmo tempo, o solvente EG tem melhores índices SMS em relação a MiBK: menor inflamabilidade (maior ponto de fulgor) e menor toxidez. A Tabela 55 resume os resultados de ambos os casos RI-2-MiBK e RI-2-EG.

Tabela 55 – Resumo resultado econômico – Comparação Etapa de Separação

Processo	Item	Valor (US$)	Processo	Item	Valor (US$)
RI-2-MiBK	CAPEX	US$ 47.120.600	RI-2-EG	CAPEX	US$ 43.100.000
	Custo Utilidades	US$ 12.600.000		Custo Utilidades	US$ 18.400.000
	Custo Matéria Prima	US$ 227.783.000		Custo Matéria Prima	US$ 224.432.000
	Receita	US$ 343.688.500		Receita	US$ 345.278.700
	OPEX	US$ 304.790.000		OPEX	US$ 307.007.100

Com o auxílio da análise comparativa de perfis de VPL, Figura 41, pode-se concluir que o melhor solvente para o presente processo é o EG.

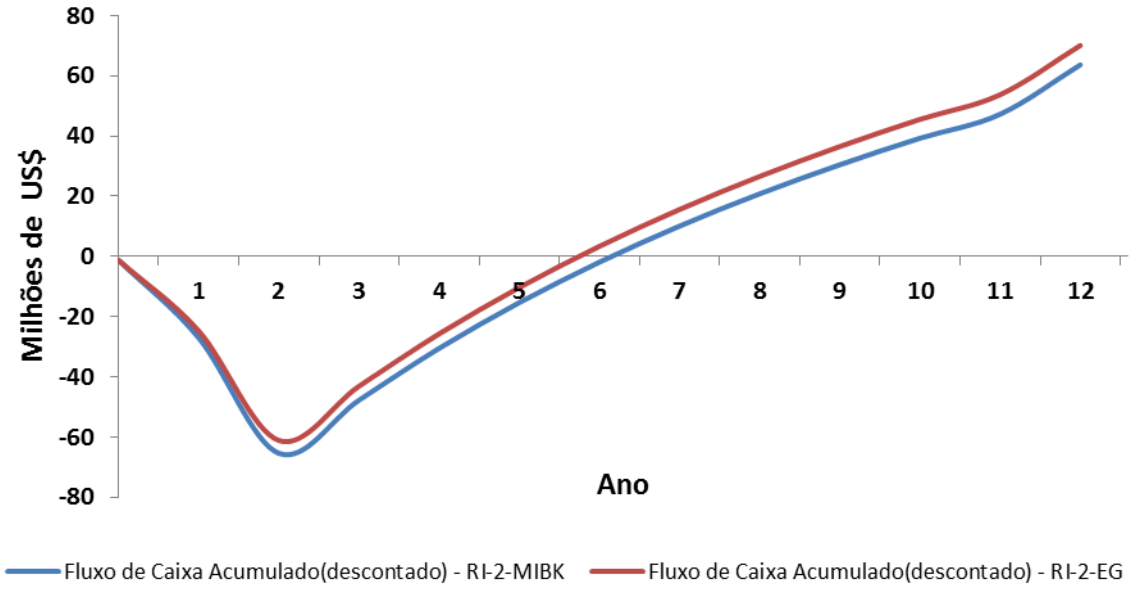


Figura 41 – Perfis VPL: RI-2-MiBK versus RI-2-EG

Por fim, pode-se concluir que os resultados de processo e o dimensionamento dos principais equipamentos da Avaliação Técnica e Econômica do Processo de Produção de DMC e seus co-produtos é viável para ambas as alternativas de reação em 2 reatores, sendo que o caso que utiliza EG como solvente de destilação extrativa, RI-2-EG, apresentou melhor resultado econômico, além de ser uma alternativa mais segura ambientalmente devido à menor emissão GHG, além de superior em termos de SMS.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alibaba, Disponível em: < http://www.alibaba.com/ > Acesso em: 21 de fevereiro 2013

Aresta, Michele. "Carbon Dioxide Utilization: Chemical, Biological and Technological Applications.". 2007.

Aspen Technology, Inc. *HYSYS® 2004.2 - User Guide.* 2005.

Brunner, E.; Hultensschmidt, W. e Schilichtharle, G.. "Fluid mixtures at high pressures. Isothermal phase quilibria in binaty mixtures consisting of MeOH+H2 or N2 or CH4 or CO or CO2." *J. Chem. Thermodynamics*, 1987, vol 19, 273-291.

Campell, John M., "Gas Conditioning and Processing. Volume 2: Equipment Modules.", Campbell Petroleum Series, USA, 1992, 7th Edição.

Camy, Séverine; Condoret, Jean-Stéphane. "Dynamic modelling of a fractionation process for a liquid mixture using supercritical carbon dioxide." *Chemical Engeneering and Processing*, vol 40, 2001, 499-509.

Camy, Séverine; Pic, J-S; Badens, E.; Condoret, Jean-Stéphane. "Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO_2.", 2003.

Cao, Min; Meng, Yuezhong e Lu, Yixin. "Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC) from CO2, ehtylene oxide and methanol using heterogeneous ainio exchange resins as catalysts." *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2006, vol 88, 251-259.

Cui, Hongyou; Wang, Tao; Wang, Fujun; Gu, Chaoran; Wang, Peilin e Dai, Youyuan. "Kinetic Study on the One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate in Supercritical CO2 Conditions." *Ind. Eng. Chem. Res*, vol 43, 2004, 7732-7739.

Cui, Hongyou; Wang, Tao; Wang, Fujun; Gu, Chaoran; Wang, Peilin e Dai, Youyuan. "One-Pot Synthesis of Dimethyl Carbonate Using Ethylene Oxide, Methanol, and Carbon Dioxide under Supercritical conditions." *Ind. Eng. Chem. Res*, vol 42, 2003, 3865-3870.

Delledonne, Daniele; Rivetti, Franco e Romano, Ugo. "Developments in the production and application of dimethylcarbonate." *Applied Catalysis A: General*, vol 221, 2001, 241-251.

Fang, Yun-Jin.; Xiao, Wen-De. "Experimental and modeling studies on a homogeneous reactive distillation system for dimethyl carbonate synthesis by transesterification." *Separation and Purification Technology*, vol 34 (2004), 255–263.

Fogler, H. Scott. "Elementos de Engenharia das Reações Químicas." 2002.

GPSA, Gas Processing Suppliers Association. GPSA Engineering Data Book Vol. 1. 10, 1987.

Hagen, Gary P.; Basu, Arun; Spangler, Michael J.; e Pacheco, Michael A. "Improved Dimethyl Carbonate Synthesis and process design via oxidative carbonilation of dimethyl ether methanol mixtures.", 1997

Hana, Man Seok; Lee, Byung Gwon; Ahn, Byoung Sung; Park, Kun You e Hong, Suk In. "Kinetics of Dimethyl Carbonate Synthesis From Ethylene Carbonate and Methanol Using Alkali-Metal Compounds as Catalysts.", 2001, 33-38.

Hsu, Kai-Yi, Hsiao, Yuan-Chang; e Chien, I-Lung. "Design and Control of Dimethyl Carbonate-Methanol Separation via Extractive Distillation in the Dimethyl Carbonate Reactive-Distillation Process." *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol 29, 2010, 735–749.

Icispricing. Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence. Indicative Chemical Prices A-Z. Disponível em: <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/ > Acessado em: 02 de março 2013.

Indala, Sudheer. "Development na Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Pant Chemical Production Complexes.", 2004, Dissertação de Mestrado – Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College, 2004.

IPCC, 2005. "IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage." Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O.

Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, 2005, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

IPCC, 2007. "Climate Change 2007: Mitigation of Climate Change." Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, 2005, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

J., Chang Chiehming; Kou-Lung, Chiu e Chang-Yih, Day. "A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide." The journal of Supercritical Fluids, 1998, vol 12, 223-237.

Lee, Min Hee, Yim, Joon-Hyuk; Kang, Jeong Won e Lim, Jong Sung. "Measurement of VLE data of carbon dioxide + dimethyl crbonate system for the direct synthesis of dimethyl carbonate using supercritical CO2 and methanol." *Fluid Phase Equilibria*, vol 318, 2012, 77-82.

Lyons, William C. "Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas Engineering", Gulf *Professional Publishing*, 2004, 2nd Edição.

Matsuda, Hiroyuki; Takahara, Hideyuki; Fujino, Satoshi; Constantinescu, Dana; et al. "Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol + dimethyl carbonate by extractive distillation." *Fluid Phase Equilibria*, vol 310, 2011, 166-181.

Monteiro, Juliana Garcia Moretz-Sohn; Araújo, Ofelia de Queiroz Fernandes, e Medeiros, José Luiz de. "Sustainability metrics for eco-technologies assessment, part I: preliminary screening." *Clean Techn Environ Policy*, 2008.

Naidoo, Paramespri; Ramjugernath, Deresh e Raal, Johan David. "A new high pressure vapou-liquid equilibrium apparatus." *Fluid Phase Equilibria*, vol 269, 2008, 104-112.

Nisoli, Alberto; Bouwens, Stephan Mathijs; Doherty, Michael Francis e Malone, Michael Francis. "Method of Separating Dimethyl Carbonate and Methanol". US. 6315868 B1, Nov. 13, 2001.

Peppel, W J. "Preparation and properties of the alkylene carbonates." 1958.

Perry, R., e Chilton, C.. "Chemical Engineer's Handbook. Distillation." McGraw Hill, 2001.

Piñero, Raúl; García, Juan; Sokolova, Maia e Coceso, María José. "Modelling of the phase behavior for the direct synthesis of dimethyl carbonate from CO2 and MeOh at

supercritical or near supercritical conditions." *Journal Chem. Thermodynamics*, vol 39, 2007, 536-549.

Portal Educação. Disponível em: <http://www.portaleducacao.com.br/gestao-e-lideranca/artigos/36275/petroleo-e-gas-requisitos-gerais-de-sms-seguranca-meio-ambiente-e-saude#ixzz2bDpEsS87> Acesso em: 20 junho 2013.

Sakakura, Toshiyasu; Choi, Jun-Chul e Yasuda, Hiroyki. "Transformation of carbon dioxide." *Chem Rev*, vol 107, 2007, 2365-2387.

Santos, B. V. A; Silva, V. M. T. M.; Loureiro, J. M.; Barbosa, D. e Rodrigues, A. E. "Modeling of physical and chemical equilibrium for the direct synthesis of dimethyl carbonate ate high pressure conditions." *Fluid Phase Equilibria*, vol 336, 2012, 42-51.

Trindade, Teodoro; Palmeir, Valério; Silva, João Miguel e Anastácio, Paulo. "Modelação e Simulação de Unidades Processuais." Lisboa, 2005.

Turton, Richard; Bailie, Richard C.; Whiting, Wallace B. "Analysis, synthesis, and design of chemical processes." Prentice Hall, 2009, 3th ed.

Ube Industries, Ltd. Ube Industries. Disponível em: <http://www.ube-ind.co.jp/english/news/2012/20120409_01.htm> Acesso em: 20 de janeiro de 2013.

University of New Hampshire. Disponível em: <http://globecarboncycle.unh.edu/CarbonCycleBackground.pdf.> Acesso em: 03 de janeiro de 2013.

Walas, Stanley M. *Chemical Process Equipment Selection.* Butterworth-Heinemann, 1990.

Wang, Jin-Quan, Jian Sun, Chun-Yan Shi, Wei-Guo Cheng, Xiang-Ping Zhang, e Suo-Jiang Zhang. "Synthesis of dimethyl carbonate from CO2 and ethylene oxide catalyzed by K2CO3-based binary salts in the presence of H2O." *Green Chemistry*, 2011.

Yang, Changsheng, et al. "Measurement of (vapor+liquid) equilibiu for the systems (methanol+dimethyl crbonate) and (methanol+dimethyl carbonate+tetramethylammonium bicarbonate) at p=(34,43, 67,74)kPa." *J Chem Thermodynamics*, 2012: 158-166.

Yunhai, Shi, Liu Honglai, WAng Kun, Xiao Wende, e Hu Ying. "Measurements of isothermal vapor-liquid equilibrium of binary methanol/dimetyl carbonate system under pressure." *Fluid Phase Quilibria*, 2005: 1-10.

APÊNDICE A

DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

As simulações dos processos propostos no presente trabalho são executados no ambiente do simulador comercial Aspen HYSYS® para obter os balanços de massa e de energia, a partir dos quais os equipamentos são dimensionados, para que se possa fazer estimativas de seus custos. As equações de projeto empregadas para o dimensionamento dos principais equipamentos são apresentadas abaixo.

Compressores

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*. Onde a potência requerida por cada máquina através de simulação em Aspen HYSYS®.

Regras utilizadas para projetar e simular esses compressores. Entre elas:

i) temperatura de saída do compressor não deve exceder 350-400°F (176-204°C); para gases diatômicos (Cp/Cv =1.4) isso corresponde a razão de compressão de cerca de 4.

ii) Sendo que a razão deve ser a mesma em cada estágio da unidade multiestágios.

Razão = $(Pn/P1)^{1/n}$, com n estágios (Walas, 1990).

Bombas

Admitiu-se que todas as bombas são centrífugas e construídas em aço carbono, além de ter sido estabelecido eficiência de 70% para todas as bombas.

Trocadores de calor

Considera-se que todos os trocadores de calor sejam do tipo casco e tubo e construídos em aço carbono. Assumiu-se que, no casco, a queda de pressão é nula, enquanto nos tubos há uma queda de pressão de 0,5 bar. A área de troca térmica é necessária para o uso da metodologia de cálculo econômico de Turton et al. (2009) e pode ser calculada segundo a Eq. (A1) juntamente com o coeficiente de troca térmica adequado encontrado na Tabela A1, Campbell (2001).

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{\ln}} \tag{A1}$$

Onde Q é o calor trocado, U é o coeficiente global de troca térmica e $\Delta T_{\ln}$ é a média logarítmica das temperaturas no trocador de calor, dada pela Eq. (A2).

$$\Delta T_{\ln} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_s}{\ln\left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s}\right)} \tag{A2}$$

Onde 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. Uma regra heurística para trocadores de calor é a manutenção de um ΔT de approach superior a 10ºC: o máximo (ou mínimo) de temperatura que uma corrente que se está querendo aquecer (ou resfriar) pode atingir é 10ºC abaixo (ou acima) da temperatura da utilidade do processo. Sempre que possível essa regra foi obedecida.

Tabela A1 - Coeficientes de troca térmica, U, para diversos trocadores. Fonte: Campbell (2001)

Tipo de trocador de calor	U (W/m²K)		
	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

A planta dispõe de água de refrigeração com entrada de 4bar e 30ºC, saindo do trocador a 50ºC; e de vapor saturado a 6 bar (baixo) e 10 bar (médio), não sendo necessário o uso de vapor de alta (41 bar).

Vasos

O dimensionamento do vaso pode ser feito com base na velocidade superficial do vapor gás ou no tempo de retenção de líquido. Neste trabalho, os cálculos foram realizados com o auxílio do primeiro, procedimento descrito por Campbell (2001). Trata-se da equação de Souders-Brown, da qual a Eq. (A3) se originou, que calcula a máxima velocidade superficial de vapor no vaso, $\hat{u}_V$.

$$\hat{u}_V = k_S \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \qquad \text{(A3)}$$

Sendo:

ûv = máxima velocidade superficial do gás, [m/s]

ρ_L = densidade do líquido, [kg/m^3]

ρ_V = densidade do gás, [kg/m^3]

k_s = constante empírica que depende do tipo de eliminador de névoa, [m/s]. 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.

As propriedades das correntes de entrada e saída dos vasos são obtidas através das simulações. A partir do valor da velocidade, calcula-se o diâmetro através da Eq. (A4).

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_V}{\pi \cdot \rho_V \cdot \hat{u}_V}} \tag{A4}$$

Onde Q_V é a vazão mássica de vapor, e ρ_V é a densidade da fase vapor.

Para o cálculo da altura do vaso a literatura indica a razão típica H/D entre 2,5 e 5. Nesta dissertação, adota-se H/D igual a 4.

Colunas de destilação

As colunas são divididas em torres, condensadores e refervedores, para cálculo de custo. Neste projeto, assumiu-se que tanto as colunas de destilação como seus pratos perfurados são construídas em aço carbono.

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 0,50m. Logo, a altura da coluna pode ser calculada pela Eq. (A5), tendo-se o número *N* de pratos teóricos utilizados.

$$H = \frac{N}{\eta} \cdot S = 0{,}625 \cdot N \tag{A5}$$

O diâmetro da coluna pode ser obtido pelas equações seguintes, muito similar ao cálculo de dimensionamento de vasos.

$$\hat{u}_V = (-0{,}171 \cdot S^2 + 0{,}27 \cdot S - 0{,}047) \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}$$

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_V}{\pi \cdot \rho_V \cdot \hat{u}_V}}$$

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.

Quanto ao perfil de pressão ao longo da coluna, estimou-se sempre que possível, que a pressão no fundo da coluna, é entre 0,2 e 0,5 bar acima da pressão no topo da coluna. Além disso, optou-se por evitar colunas de diâmetro superior a 4m. Quando o diâmetro de uma coluna é calculado como sendo superior a 4m, divide-se a corrente que alimenta a coluna em duas ou mais correntes de vazões idênticas, operando em paralelo, até que o diâmetro calculado seja inferior a 4m. Neste trabalho, optou-se por trabalhar com o condensador como sendo um trocador de casco e tubo feito de aço carbono e com o refervedor como sendo um *kettle reboiler* também de aço carbono. Sendo que os cálculos de área foram realizados de acordo com o descrito no dimensionamento de trocadores de calor.

No condensador, utilizou-se para a refrigeração água a 4bar e 30ºC, saindo do trocador a 50ºC. Para aquecimento no refeverdor, utiliza-se, quando possível, vapor saturado de baixa pressão - 6 bar (160ºC), ou de média pressão - 10 bar (184ºC).

Da Tabela A1, os valores utilizados para o coeficiente de troca térmica, U, foram 756 W/m²K para condensadores e 910 W/m²K para refervedores.

Reatores

O cálculo do tamanho de reatores depende dos dados disponíveis sobre as reações. Neste projeto, optou-se por calcular custo do reator como sendo um trocador do tipo *kettle reboiler* com mesma área de troca térmica necessária para atingir a carga térmica trocada entre reator e água de refrigeração. Detalhes sobre esse dimensionamento encontram-se no Capítulo 6.

APÊNDICE B

ANÁLISE ECONÔMICA

Para a análise econômica e a análise de sensibilidade deste projeto, empregou-se a planilha CAPCOST de Turton et al. (2009). De acordo com Turton et al. (2009) a estimativa do custo capital de uma planta (CAPEX) pode ser feita com base no fluxograma de processo (*Process Flow Diagram*, PFD), esta inclui o dimensionamento dos principais equipamentos do processo (bombas, compressores e turbinas, colunas e vasos, fornos e trocadores de calor) e o custo total dos equipamentos é calculado para encontrar o custo capital estimado. Este método é baseado na técnica de Guthrie. Além disso, é necessário considerar os custos com a operação da planta (OPEX). Estes envolvem desde custos com utilidades – energia térmica, de resfriamento e mecânica, quanto custo com mão de obra e tratamento de efluente.

CÁLCULO DO CAPEX

O CAPEX (*capital expenditure*) corresponde ao custo associado para construção de uma nova planta ou a modificações em uma planta existente. A técnica utilizada neste trabalho para a estimativa do CAPEX, segundo Turton et al. (2009), ainda que gere um valor com erros de aproximadamente +40% a -25% é útil para a comparação entre tecnologias alternativas.

Para atualizar o custo do equipamento que se quer calcular para o ano atual tendo um valor de referência, a seguinte equação é utilizada:

$$C_2 = C_1\left(\frac{I_2}{I_1}\right)$$

Onde: C_1 é o custo do equipamento baseado em um tempo conhecido, C_2 é o custo do equipamento baseado em um tempo desejado, I_1é o índice de custo em um tempo conhecido e I_2, o índice de custo no tempo desejado.

Pela técnica de Guthrie, para equipamentos como 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 abaixo.

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

Onde A corresponde ao parâmetro de capacidade ou tamanho do equipamento e os valores para K1, K2 e K3 são tabelados e apresentados por Turton et al. (2009) para cada um desses equipamentos.

Depois disso, o valor base CB para determinada capacidade deve ser corrigido de acordo com o material de construção de que ele é feito e com sua pressão de operação, na equação abaixo.

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

Onde os parâmetros B1 e B2 são tabelados em Turton et al. (2009) para cada um dos equipamentos mencionados. O fator de material F_M encontra-se igualmente tabelado. Já F_P pode ser calculado para vasos segundo a Eq. (B1) e para trocadores de calor e bombas segundo a Eq. (B2) seguinte.

$$F_P = \frac{\dfrac{(P+1)\cdot D}{2\cdot(850-0{,}6\cdot(P+1))} + 0{,}00315}{0{,}0063} \qquad \text{(B1)}$$

$$\log_{10} F_P = C1 + C2 \cdot \log_{10} P + C3 \cdot (\log_{10} P)^2 \qquad \text{(B2)}$$

Sendo D o diâmetro do vaso e C1, C2 e C3 parâmetros tabelados (Turton et al., 2009). P é inserido em bar.

Para compressores, motores de compressores e torres de pratos, o CM é calculado segundo a equação abaixo.

$$CM = C_p^0 \cdot F_{BM}$$

Onde C_p^0 é o custo do equipamento nas condições base (ou seja, equipamento fabricado de aço carbono operando a pressão próxima à pressão ambiente) e F_{BM} o fator de custo do módulo, ambos tabelados em Turton et al. (2009).

Ainda se faz necessário a atualização do preço de equipamentos para o ano em estudo, Para isso, utiliza-se o parâmetro CEPCI - *Chemical Engineering Plant Cost Index*, que serve para corrigir o preço do equipamento calculado em um ano base para o ano presente, tendo em vista os efeitos da inflação, segundo a Eq. (B3). Seu valor pode ser encontrado no periódico *Chemical Engineering*. Neste projeto, adotou-se o CEPCI de junho de 2011, de 588.

$$CM = CM_{base} \cdot \frac{CEPCI}{CEPCI_{base}} \qquad \text{(B3)}$$

CAPEX é calculado multiplicando-se a soma dos módulos CM pelo fator 1,18 (sendo que 15% contabilizam contingências e 3% contabilizam outras taxas) e acrescendo o resultado de metade do valor do somatório de todos os módulos calculados em seus valores base, chamado de "*Grass Roots*", na equação abaixo.

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

CÁLCULO DO OPEX

O OPEX (*operational expenditure*) é função dos custos diretos de produção, custos fixos de produção e gastos gerais, corresponde ao custo associado à operação diária de uma planta de processo, Tabela B1.

Tabela B1 – Fatores que afetam o Custo de Operação

Fator	Faixa típica de multiplicação dos fatores
Custos diretos de produção	
Matérias-primas (C_{RM})	C_{RM}
Tratamento de efluentes (C_{WT})	C_{WT}
Utilidades (C_{UT})	C_{UT}
Mão de obra (C_{OL})	C_{OL}
Trabalho de supervisão e escritório	(0,1 – 0,25) * C_{OL}
Manutenção e reparo	(0,02 – 0,1) * CAPEX
Suprimentos operacionais	(0,002 – 0,02) * CAPEX
Taxas de laboratório	(0,1 – 0,2) * C_{OL}
Patentes e *royalties*	(0 – 0,06) * OPEX
Custos fixos de produção	
Depreciação	0,1*CAPEX
Impostos locais e seguro	(0,014 – 0,05) * CAPEX
Despesas gerais da planta	(0,5 – 0,7) * (Item 1.d. + Item 1.e. + Item 1.f.)
Gastos gerais	
Custos de administração	0,15 * (Item 1.d. + Item 1.e. + Item 1.f.)
Custos de distribuição e venda	(0,02 – 0,2) * OPEX
Pesquisa e desenvolvimento	0,05 * OPEX

Fonte: Turton et al. (2009)

Custo de mão de obra (C_{OL})

É o salário médio de cada trabalhador multiplicado pelo número de trabalhadores da planta. Assumiu-se para este projeto um salário médio de 14.200 US$/por operador/ano. O número de trabalhadores de uma planta é calculado segundo por Turton et al. (2009) segundo a equação seguinte com o número de equipamentos principais da planta.

$$N_{OP} = \sqrt{6.29 + 0.23 \cdot N_{EQ}}$$

Onde N_{EQ} é o número de equipamentos principais da planta, que são colunas de destilação, trocadores, bombas, compressores e reatores, desprezando-se os vasos; e N_{OP} é o número de trabalhadores.

Custo de matéria-prima (C_{RM}) e Custo com tratamento de efluentes (C_{WT})

Os preços dos reagentes utilizados na simulação do processo de produção de DMC e co-produtos têm como fonte as bases de dados ICIS, INDALA, 2004 e Turton, 2009.

Tabela B2 -Custos de reagentes e tratamento de resíduo do processo

Composto	Custo (US$/kg)	Classificação
Óxido de Etileno - EO	1,74	Reagente
Dióxido de Carbono – CO_2	0,003[1]	Reagente
Metanol – MeOH	0,67	Reagente
MiBK	2,21	Reagente
Purga	0,04[2]	Resíduo
Catalisador R1	3,00	Catalisador
Catalisador R2	2,50	Catalisador

Fonte: ICIS; [1]Fonte: INDALA, 2004; [2]Fonte:Turton, 2009

Multiplicando-se a vazão mássica de cada reagente pelo seu respectivo preço podemos calcular o custo de matéria-prima. Por último, para o cálculo do custo com tratamento de efluentes admite-se que o gás de purga pode ser queimado a um custo de 0,04 US$/kg, fonte Turton, 2009.

Custo de Utilidades

Na Tabela B3, os preços de utilidades têm como fonte Nexant (Dezembro, 2012), que diferente de outras fontes como Turton et al., (2009), mas que foi utilizada por apresentar valores específicos para o cenário brasileiro.

Tabela B3 - Custos de utilidades utilizados na planta

Utilidade	Custo
Água de refrigeração	0,0263 US$/m³
Vapor saturado a 6 bar	10,5 USS/ton
Vapor saturado a 10 bar	10,7 US$/ton
Energia elétrica	45,1 US$/MWh

Fonte: Nexant(Dezembro, 2012).

Por fim, o OPEX é dado pela seguinte equação geral (Turton et al., 2009):

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

Outras considerações:

- ✓ O estudo da planta compreende 10 anos a partir do momento em que se começa a operá-la.
- ✓ Utiliza-se neste trabalho uma taxa de impostos de 45%.
- ✓ 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 é estimada em 10% do CAPEX por ano a partir do primeiro ano de produção.
- ✓ Considerou-se que a planta opera 8322 h/ano.

AVALIAÇÃO DE LUCRATIVIDADE

Informações sobre receitas, capital de giro, depreciação, impostos, taxas de desconto, etc, além de custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX), são necessárias para uma avaliação realista da lucratividade. Em alternativas de investimento mutuamente exclusivas, a alternativa com maior valor presente líquido (VPL) deve ser escolhida, Turton et al. (2009).

O VPL representa a diferença entre o valor presente das entradas líquidas de caixa descontadas ao custo capital da empresa e o valor das saídas de caixa realizadas no momento zero (investimento inicial).

Calcula-se o fluxo de caixa da planta para realizar a avaliação do VPL. O fluxo de caixa descontado é um fluxo de caixa do qual, a cada ano, desconta-se uma taxa associada ao risco do investimento. A Tabela B4 fornece a definição das equações utilizadas para avaliar o fluxo de caixa e o lucro produzido de um projeto.

Tabela B4 – Componentes do fluxo de caixa

	Descrição	**Fórmula**
Custos	OPEX + depreciação	= OPEX + d
Impostos	(Receita – Custos)*taxa	= (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)