UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
PRISCILA RICHA RIBEIRO FERREIRA

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 VIA PRODUÇÃO DE DIMETIL CARBONATO POR ROTA DIRETA

RIO DE JANEIRO

2014

Priscila Richa Ribeiro Ferreira

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 VIA PRODUÇÃO DE DIMETIL CARBONATO POR ROTA DIRETA

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

2014

Ferreira, Priscila Richa Ribeiro.

Análise técnica e econômica de sequestro químico de CO_2 via produção de dimetil carbonato por rota direta / Priscila Richa Ribeiro Ferreira – 2014.

149 f. : il. ; 30 cm.

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, 2014.

Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

José Luiz de Medeiros

1. DMC. 2. CO_2. 3. Sequestro químico. 4. Simulação de Processos. I. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes. II. Medeiros, José Luiz de. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Título.

ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DE SEQUESTRO QUÍMICO DE CO2 VIA PRODUÇÃO DE DIMETIL CARBONATO POR ROTA DIRETA

Priscila Richa Ribeiro Ferreira

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:

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

José Luiz de Medeiros, D.Sc. – Orientador

Estevão Freire, D.Sc.

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rita Maria de Brito Alves, Ph.D.

Rio de Janeiro - RJ
2014

AGRADECIMENTOS

Em especial aos meus pais, Mônica e Nilton, pelo amor incondicional, pelos exemplos de perseverança, e por me proporcionarem diversas oportunidades para que eu alcançasse mais esse objetivo.

A minha irmã, Gisela, pelo permanente incentivo e amizade. Agradeço pelo companheirismo e pelo apoio, que me permitiram enfrentar os obstáculos que surgiram no meu caminho da melhor forma possível.

Aos meus amigos, pela amizade, companhia e momentos de diversão, que foram essenciais para extravasar os momentos de tensão.

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

A todos os amigos e colegas do H2CIN, pela amizade e pela valiosa ajuda durante a realização deste trabalho.

RESUMO

FERREIRA, Priscila Richa Ribeiro. **Análise Técnica e Econômica de Sequestro Químico de CO_2 via Produção de Dimetil Carbonato por Rota Direta.** 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 direta. CO_2.

O uso de CO_2 como matéria-prima para sínteses químicas tem sido investigado visando-se reduzir emissões atmosféricas deste gás de efeito estufa, e substituir fontes esgotáveis de carbono usadas em processos químicos. Nesta direção, o dimetil carbonato (DMC) merece destaque por apresentar diversas aplicações como, por exemplo, na produção de policarbonato, carbamatos e poliuretano, em reações de carbonilação e metilação, e como aditivo em combustíveis. Em especial, o trabalho foca na produção de DMC por rota direta, utilizando como únicos reagentes CO_2 e metanol. Para a reação, foi desenvolvida a expressão cinética de primeira ordem em relação aos reagentes e aos produtos, obtendo-se para a reação direta (1) e reversa (2) respectivamente k_{01}= 535.337,15 m^3/kmol.h, E_1= 49.851,73 KJ/kmol, k_{02}= 67.202.972,36 m^3/kmol.h e E_2= 55.795,08 KJ/kmol. A expressão foi desenvolvida com base em dados cinéticos disponíveis na literatura, sendo válida para temperaturas (T) entre 20 e 120˚C e pressões (P) entre 20 e 120 bar. Com o reator operando com T=120°C e P=120 bar, foi alcançada uma conversão de 29,6% de metanol, então foi proposto um fluxograma de processo com a purificação do produto através de três colunas de destilação, um extrator e um separador. Incluindo uma etapa de destilação extrativa com metil isobutil cetona (MIBK) como solvente extrativo, o que possibilitou a produção de DMC 99,5% p/p, com vazão de 6493,74 kg/h. Os principais equipamentos de processo foram dimensionados para avaliação econômica, envolvendo cálculo de CAPEX e OPEX da planta simulada. O desempenho econômico da planta é muito influenciado pelo preço de venda da solução de iodeto de potássio, um dos produtos da planta. Para o preço de venda de 40$/kg de solução, o processo é deficitário; porém, para o preço de 60$/kg de solução, o processo é lucrativo, e VPL é igual a $803 milhões ao final de dez anos de operação e TIR é igual a três anos.

ABSTRACT

FERREIRA, Priscila Richa Ribeiro. A Technical and Economic Analysis of Chemical Sequestration of CO_2 by the Production of Dimethyl Carbonate by Direct 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: Dimethyl Carbonate. DMC. Direct Route. CO_2.

The use of CO_2 as feedstock for chemical syntheses have been investigated in order to reduce atmospheric emissions of this greenhouse gas, and to replace exhaustible sources of carbon used in chemical processes. In this way, dimethyl carbonate (DMC) deserves special attention since it presents several applications, like in the production of polycarbonate, carbamates and polyurethane, in methylation and carbonylation reactions, and in fuels additives. In particular, this work focuses on the production of DMC by direct route, using only CO_2 and methanol as reagents. It was developed a kinetic expression for the reaction, first order in terms of the reagents and products, and the parameters k_{01} = 535.337,15 m^3/kmol.h, E_1 = 49.851,73 kJ / kmol, k_{02} = 67.202.972,36 m3/kmol.h and E_2 = 55.795,08 kJ / kmol were obtained for the direct (1) and the reverse (2) reaction, respectively. The expression was derived from kinetic data available in the literature, and it is applicable for temperatures (T) between 20 and 120 ˚ C and pressures (P) between 20 and 120 bar. With the reactor operating at T = 120 ° C and P = 120 bar, it was achieved a conversion of 29,6 % of methanol, then it was proposed a process flowchart with the purification of the through three distillation columns, an extractor and a separator. Including a step of extractive distillation using methyl isobutyl ketone (MIBK) as the extraction solvent, enabling the production of DMC 99,5% w/w, with a flow rate of 6.493,74 kg/h. The main process equipments were sized for economic evaluation, involving the CAPEX and OPEX calculation for the simulated plant. The economic performance of the plant is mainly influenced by the selling price of the potassium iodide solution, one of the products. For a selling price of 40$/kg of solution, the process is deficient; on the other hand, for a price of 60$/kg of solution, NPV equals $803 million after ten years of operation, and IRR is equal to three years.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução ____ *1*

1.1. Contextualização ____ **1**

1.2. Objetivos e Estrutura do Texto ____ **2**

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica ____ *4*

2.1. Emissão de GEE ____ **4**

2.2. Mitigação da Emissão de GEE ____ **6**

2.2.1. Captura e Armazenamento de Carbono ____ 6

2.2.2. Rotas químicas com CO_2 ____ 8

2.3. Dimetil Carbonato ____ **11**

2.3.1. Rotas para Produção de DMC ____ 11

2.3.2. Aplicações Industriais de DMC ____ 16

Capítulo 3 – Simulação da Etapa de Reação ____ *20*

3.1. Dados Experimentais ____ **21**

3.1.1. Dados Cinéticos ____ 21

3.1.2. Dados das Substâncias Hipotéticas ____ 22

3.2. Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor por SRK ____ **23**

3.2.1. ELV entre CO_2 e MeOH ____ 25

3.2.2. ELV entre CO_2 e DMC ____ 26

3.2.3. ELV entre CO_2 e H_2O ____ 27

3.2.4. ELV entre MeOH e DMC ____ 28

3.2.5. ELV entre MeOH e H2O ____ 29

3.2.6. ELV entre DMC e H_2O ____ 30

3.2.7. ELV nas Condições Reacionais ____ 31

3.3. Correlação para Concentração de CO_2 em função de T e P ____ **32**

3.3.1. Modelos Concentração de CO_2 na fase Líquida ____ 34

3.4. Modelo Cinético – Ambiente MATLAB ____ **44**

3.4.1. Validação dos Parâmetros Cinéticos ____ 48

3.4.2. Metodologia de Simulação dos Reatores ____ 49

3.5. Modelo Cinético – Ambiente ASPEN HYSYS ____ **51**

3.6. Análise das Condições de Reação ____ **54**

Capítulo 4 – Síntese e Simulação do Processo ____ *57*

4.1. Reação Global ____ **57**

4.2. Agente Extrativo ____ **58**

4.3. Validação dos Modelos Termodinâmicos NRTL e Wilson ____ **60**

4.3.1. ELV entre MeOH e DMC ____ 65

4.3.2. ELV entre MeOH e MIBK ____ 67

4.3.3. ELV entre DMC e MIBK ____ 68

4.3.4. ELV entre DMC e H_2O ____ 69

4.3.5. ELV entre MIBK e H_2O ____ 70

4.4. Simulação do Processo ____ **71**

4.4.1. Etapa de Reação ____ 73

4.4.2. Etapa de Separação ____ 78

Capítulo 5 - Avaliação Econômica do Processo ____ *93*

5.1. Dimensionamento ____ **93**

5.2. Avaliação Econômica do Processo ____ **97**

5.2.1. CAPEX ____ 97

5.2.2. OPEX ____ 101

5.2.3. Reagentes e Produtos ____ 102

5.2.4. Avaliação do CAPEX e OPEX ____ 103

Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões ____ *106*

Referências Bibliográficas ____ *108*

Apêndice A – Avaliação Econômica de Processos ____ *113*

A.1. Dimensionamento de Equipamentos ____ **113**

A.1.1. Vasos ____ 113

A.1.2. Trocadores de Calor ____ 115

A.1.3. Compressores e Bombas ____ 117

A.1.4. Colunas de Destilação ____ 117

A.1.5. Outros ____ 119

A.2. Cálculo do CAPEX ____ **119**

A.3. Cálculo do OPEX ____ **122**

Apêndice B – Estudo Cinético ____ *124*

B.1. Modelos de ELV ____ **124**

B.2. Equação da Taxa de Reação ____ **125**

Apêndice C – Simulação Do Processo ____ *128*

C.1. Correntes do Fluxograma ____ **128**

C.1.1. Etapa de Reação ____ 128

C.1.2. Etapa de Separação ____ 130

C.2. Custos dos Reagentes e Produtos ____ **131**

C.2.1. MeOH ____ 131

C.2.2. MIBK ____ 132

C.2.3. CH_3I ____ 132

C.2.4. CO_2 ____ 133

C.2.5. CH_3OK ____ 133

C.2.6. DMC ____ 133

C.2.7. Solução de KI ____ 134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais aplicações do CO_2 e as quantidades utilizadas 8
Tabela 3.1: Propriedades do DMC inseridas no simulador 23
Tabela 3.2: Propriedades das substâncias sólidas inseridas no simulador 23
Tabela 3.3: Propriedades físicas das substâncias (Santos et al., 2012) 24
Tabela 3.4: Parâmetros binários da equação SRK (Santos et al., 2012) 25
Tabela 3.5: Dados experimentais do gráfico rendimento versus tempo de reação (Cai et al., 2005) 45
Tabela 3.6: Dados experimentais do gráfico rendimento versus temperatura (Cai et al.,2005) 45
Tabela 3.7: Dados do gráfico de rendimento versus temperatura 46
Tabela 3.8: Etapas de cálculos da premissa de projeto 49
Tabela 3.9: Dados utilizados na simulação dos reatores para T=80˚C e P=20 bar 50
Tabela 3.10: Dados utilizados na simulação dos reatores a diferentes temperaturas 50
Tabela 3.11: Parâmetros cinéticos encontrados em três ajustes do otimizador no simulador 52
Tabela 4.1: Quantidades de reagentes e produtos utilizadas por Cai e outros (2005) 58
Tabela 4.2: Parâmetros termodinâmicos da mistura MeOH + DMC para os modelos NRTL e Wilson 62
Tabela 4.3: Parâmetros termodinâmicos da mistura MeOH + MIBK para os modelos NRTL e Wilson 62
Tabela 4.4: Parâmetros termodinâmicos da mistura DMC + MIBK para os modelos NRTL e Wilson 63
Tabela 4.5: Parâmetros termodinâmicos da mistura DMC + H_2O para o modelo NRTL 64
Tabela 4.6: Parâmetros termodinâmicos da mistura MIBK + H_2O para o modelo NRTL 65
Tabela 4.7: Parâmetros binários dos modelos NRTL e Wilson para a mistura de MeOH e DMC 66
Tabela 4.8: Parâmetros binários dos modelos NRTL e Wilson para a mistura de MeOH e MIBK 67
Tabela 4.9: Parâmetros binários dos modelos NRTL e Wilson para a mistura de DMC e MIBK 68
Tabela 4.10: Parâmetros binários do modelo NRTL para a mistura de DMC e H_2O 69
Tabela 4.11: Parâmetros termodinâmicos da mistura MIBK + H_2O para o modelo NRTL 70
Tabela 4.12: Vazões molares de H_2O e MIBK na corrente ProdutoL+MIBK 81
Tabela 5.1: Dados simulados e dimensionamento para os vasospara o primeiro método 93
Tabela 5.2: Dados simulados e dimensionamento para os vasos para o segundo método 93
Tabela 5.3: Dados simulados e dimensionamento para condensadores e refervedores 94
Tabela 5.4: Dados simulados e dimensionamento para compressores e bombas 95
Tabela 5.5: Dados simulados e dimensionamento para as colunas de destilação para o topo 95
Tabela 5.6: Dados simulados e dimensionamento para as colunas de destilação para o fundo 96
Tabela 5.7: Dimensionamento das colunas de destilação 96
Tabela 5.8: Dados simulados e dimensionamento para o reator 96
Tabela 5.9: Dados simulados e dimensionamento para o extrator 97
Tabela 5.10: Dados simulados e dimensionamento para o separador 97
Tabela 5.11: Resultado de CAPEX para os vasos simulados 98
Tabela 5.12: Resultado de CAPEX para os trocadores de calor simulados 99

Tabela 5.13: Resultado de CAPEX para compressores e bombas simulados ____ *100*
Tabela 5.14: Resultado de CAPEX para as colunas de destilação simuladas ____ *100*
Tabela 5.15: Resultado de CAPEX para o reator simulado ____ *101*
Tabela 5.16: Custos das utilidades utilizadas na planta ____ *101*
Tabela 5.17: Consumos e custos de utilidades para cada equipamento ____ *102*
Tabela 5.18: Vazões mássicas e custo/lucro das correntes de reagentes e de produtos ____ *103*
Tabela 5.19: Principais resultados da análise econômica ____ *104*
Tabela A.1: Valores para U de acordo com fluidos e equipamentos ____ *115*
Tabela C.1: Propriedades das principais correntes da etapa de reação ____ *128*
Tabela C.2: Frações molares das principais correntes da etapa de reação ____ *129*
Tabela C.3: Propriedades das principais correntes da etapa de separação ____ *130*
Tabela C.4: Frações molares das principais correntes da etapa de separação ____ *131*
Tabela C.5: Preços de MeOH para diferentes fontes e seu preço médio ____ *132*
Tabela C.6: Preços de MIBK para diferentes fontes e seu preço médio ____ *132*
Tabela C.7: Preços de CH_3I para diferentes fontes e seu preço médio ____ *133*
Tabela C.8: Preços de CH_3OK para diferentes fontes e seu preço médio ____ *133*
Tabela C.9: Preço médio de DMC ____ *134*
Tabela C.10: Composição mássica da corrente H2O+KHCO3+KI3 ____ *134*
Tabela C.11: Preços de KI para diferentes fontes e seu preço médio ____ *134*
Tabela C.12: Dados de preço de compra e de venda de soluções de KI ____ *135*

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Concentração atmosférica de CO_2 e média de variação da temperatura no mundo _____ 4
Figura 2.2: Emissões globais de GEE em 2004 (IPCC, 2007) _____ 5
Figura 2.3: Fontes de emissões globais de CO_2 de 1970 a 2004 (IPCC, 2007) _____ 5
Figura 2.4: Emissões de GEE por setor em 2004 (IPCC, 2007) _____ 6
Figura 2.5: Exemplo de Captura e Armazenamento de Carbono (GalpEnergia, 2014) _____ 6
Figura 2.6: Exemplo de Recuperação Avançada de Petróleo (Hussain, 2014) _____ 7
Figura 2.7: Utilização de CO_2 na síntese de produtos químicos (Aresta, 2007) _____ 9
Figura 2.8: Síntese de carbamatos, carbonatos e isocianatos a partir de CO_2 (Aresta, 2007) _____ 11
Figura 2.9: Estrutura da molécula de carbonatos de alquileno (Pacheco et al., 1997) _____ 13
Figura 2.10: Rota de produção de DMC com óxido de etileno (Pacheco et al., 1997) _____ 14
Figura 2.11: Rota de produção de DMC com epóxido e cloro (Pacheco et al., 1997) _____ 14
Figura 3.1: Etapas para definição das condições de operação _____ 20
Figura 3.2: Gráfico do rendimento de DMC versus tempo de reação para T= 80˚C e P= 20 bar (Cai et al., 2005) 21
Figura 3.3: Gráfico do rendimento de DMC versus temperatura para P=20 bar e t= 6 h (Cai et al., 2005) _____ 22
Figura 3.4: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de CO_2 e MeOH _____ 25
Figura 3.5: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de CO_2 e DMC _____ 26
Figura 3.6: Gráfico dos ELV simulado e experimental para fase líquida da mistura de CO_2 e H_2O _____ 27
Figura 3.7: Gráfico dos ELV simulado e experimental para fase vapor da mistura de CO_2 e H_2O _____ 28
Figura 3.8: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de MeOH e DMC _____ 29
Figura 3.9: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de MeOH e H_2O _____ 30
Figura 3.10: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de DMC e H_2O _____ 31
Figura 3.11: Diagrama de Fases para a mistura de CO_2 e MeOH _____ 32
Figura 3.12: Flash simulado no ASPEN HYSYS para mistura CO_2 + MeOH _____ 33
Figura 3.13: Gráfico da Concentração Experimental de CO_2 versus pressão e temperatura _____ 34
Figura 3.14: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 1 _____ 37
Figura 3.15: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 1 _____ 37
Figura 3.16: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 2 _____ 38
Figura 3.17: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 2 _____ 39
Figura 3.18: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 3 _____ 40
Figura 3.19: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 3 _____ 41
Figura 3.20: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 4 _____ 42
Figura 3.21: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 4 _____ 42
Figura 3.22: Gráfico da concentração de CO2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 5 _____ 43
Figura 3.23: Gráfico da concentração de CO_2 versus a pressão e a temperatura, para o Modelo 5 _____ 44
Figura 3.24: Gráficos de conversão de metanol versus tempo de reação e versus temperatura _____ 48
Figura 3.25: Gráfico de conversão versus tempo de reação com valores simulados e experimentais _____ 51

Figura 3.26: Gráfico de conversão versus temperatura com valores simulados e experimentais _____ *51*
Figura 3.27: Quatorze reatores utilizados nos gráficos de conversão _____ *52*
Figura 3.28: Gráfico de conversão versus tempo de reação com valores simulados e experimentais _____ *53*
Figura 3.29: Gráfico de conversão versus temperatura com valores simulados e experimentais _____ *53*
Figura 3.30: Gráfico da conversão versus pressão e temperatura _____ *54*
Figura 3.31: Gráfico do número de reatores versus pressão e temperatura _____ *56*
Figura 4.1: Esquema de reações para formação de DMC por rota direta _____ *57*
Figura 4.2: Curvas residuais para o sistema metanol + DMC + 4-metil-2-pentanona (MIBK) a 93,32 kPa _____ *59*
Figura 4.3: Fatores de separação para o sistema metanol + DMC + MIBK a 93,32 kPa (Matsuda et al., 2011) _ *60*
Figura 4.4: Gráfico do ELV para mistura MeOH + DMC a 93,32kPa (Matsuda et al., 2011) _____ *62*
Figura 4.5: Gráfico do ELV para mistura MeOH + MIBK a 93,32kPa (Matsuda et al., 2011) _____ *62*
Figura 4.6: Gráfico do ELV para mistura DMC + MIBK a 93,32 kPa (Matsuda et al., 2011) _____ *63*
Figura 4.7: Gráfico do ELV para mistura DMC + H_2O a 101,3 kPa (De la Torre, et al., 2006) _____ *64*
Figura 4.8: Gráfico do ELV para mistura DMC + H_2O a 101,3 kPa (Yang et al., 2007) _____ *65*
Figura 4.9: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura MeOH + DMC a 93,32 kPa _____ *66*
Figura 4.10: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura MeOH + MIBK a 93,32 kPa _____ *67*
Figura 4.11: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura DMC + MIBK a 93,32 kPa _____ *68*
Figura 4.12: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura DMC + H_2O a 101,3 kPa _____ *69*
Figura 4.13: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura MIBK + H_2O a 101,3 kPa _____ *71*
Figura 4.14: Fluxograma completo do processo de produção de DMC _____ *72*
Figura 4.15: Primeira parte da etapa de reação no processo de produção de DMC _____ *73*
Figura 4.16: Segunda parte da etapa de reação no processo de produção de DMC _____ *74*
Figura 4.17: Reator no processo de produção de DMC _____ *75*
Figura 4.18: Separador no processo de produção de DMC _____ *76*
Figura 4.19: Ciclo de compressão no processo de produção de DMC _____ *77*
Figura 4.20: Etapa de separação no processo de produção de DMC _____ *78*
Figura 4.21: Extrator no processo de produção de DMC _____ *79*
Figura 4.22: Gráfico do coeficiente de atividade versus temperatura _____ *84*
Figura 4.23: Primeira coluna de destilação (COL-1) no processo de produção de DMC _____ *88*
Figura 4.24: Segunda coluna de destilação (COL-2) no processo de produção de DMC _____ *89*
Figura 4.25: Terceira coluna de destilação (COL-3) no processo de produção de DMC _____ *90*
Figura 5.1: Contribuição de cada equipamento no CAPEX da planta _____ *103*
Figura 5.2: Contribuição de cada equipamento no custo com utilidades da planta _____ *104*
Figura 5.3: Fluxo de caixa para a planta simulada _____ *105*
Figura 5.4: Análise de desempenho econômico para diferentes valores de venda da solução de KI _____ *105*
Figura A.1: Gráfico da pressão de descarga versus a taxa de escoamento para compressores (Towler, et al.) *117*

Capítulo 1 – Introdução

1.1. Contextualização

Dióxido de carbono (CO_2) é o principal gás de efeito estufa responsável pelo aquecimento global, e sua concentração na atmosfera continua a aumentar principalmente devido a utilização de fontes fósseis. O uso de CO_2 para produção de produtos químicos é uma alternativa para solução dos problemas ambientais contemporâneos, por se tratar de uma fonte alternativa de carbono. Existe uma ampla gama de produtos químicos, atualmente produzidos por fontes fósseis, que poderiam ser sintetizados por rotas alternativas utilizando CO_2 como matéria-prima, com potencial para reduzir mudanças climáticas e para aumentar as reservas de carbono existentes, ao utilizar o carbono na sua forma oxidada, promovendo o desenvolvimento sustentável da indústria química (Sakakura et al., 2007).

Portanto, alternativas que agreguem valor ao CO_2 devem ser exploradas, transportando-o da categoria de "resíduo" para a categoria de "matéria-prima". Neste sentido, o presente trabalho avalia a conversão de CO_2 em DMC, produto benigno com alto valor agregado, e com mercado em expansão (Aresta et al., 2013).

O dimetil carbonato apresenta diversas aplicações industriais, não só como reagente de carbonilação e metilação, mas também como substituto verde do fosgênio, altamente tóxico. Além disso, o DMC é um intermediário para a produção de carbonatos e carbamatos de maior peso molecular, e também pode ser utilizado para aumentar a octanagem de combustíveis, e como monômero na síntese de resinas de policarbonato (Delledonne et al., 2001).

A produção de DMC vem aumentando cada vez mais na indústria química, uma vez que ele é muito versátil como reagente e solvente, e não é tóxico à saúde humana e ao meio ambiente. Até a década de 1980, a síntese tradicional de DMC exigia o uso de fosgênio como reagente, que é extremamente tóxico e perigoso. Porém, com o passar dos anos, diversas pesquisas vêm sendo realizadas na busca por rotas menos agressivas que atendam aos princípios de Química Verde (Delledonne et al., 2001; Aresta et al., 2013).

Dentre as principais rotas, Delledonne et al. (2001) destacam a carbonilação oxidativa, na qual metanol reage com monóxido de carbono e oxigênio para formar DMC e

H_2O. A EniChem utiliza carbonilação em fase líquida catalisada por cloreto de cobre para produção de DMC em escala industrial. Outra rota de interesse envolve a carbonilação com nitrito de metila, na qual metanol, monóxido de carbono e oxigênio são usados em duas etapas consecutivas em fase gasosa. Esta rota é usada em escala industrial pela UBE com complexos suportados de haletos de paládio (III) como catalisador (Delledonne et al., 2001).

Uma alternativa ao processo de carbonilação é a transesterificação do carbonato de etileno com metanol, produzindo DMC e etileno glicol. Sendo que o carbonato de etileno poder ser obtido pela reação de óxido de etileno com dióxido de carbono. Além disso, a transesterificação também pode ser realizada com ureia e metanol, produzindo carbamato, subsequentemente convertido a DMC (Delledonne et al., 2001; Sakakura et al., 2007, Souza et al., 2014).

Além das rotas citadas anteriormente, destaca-se a produção de DMC ($(CH_3O)_2CO$) por rota direta, na qual dióxido de carbono (CO_2) é reagido com metanol (MeOH) (Equação 1.1), produzindo DMC e água. Essa rota vem despertando cada vez mais interesse por utilizar CO_2, amplamente disponível, de baixo custo e ambientalmente aceitável (Delledonne et al., 2001). Estes são os principais motivadores para a escolha da rota direta de produção de DMC para o desenvolvimento do presente trabalho.

$$2\,CH_3OH + CO_2 \rightarrow CH_3OCOOCH_3 + H_2O \qquad 1.1$$

A reação é caracterizada por alta seletividade, mas apresenta baixa conversão de metanol, uma vez que o equilíbrio da reação é deslocado para a esquerda no decorrer da reação devido ao aumento da concentração de água. Esta dissertação tem como principal desafio reduzir tais limitações termodinâmicas variando-se a temperatura e pressão de operação.

1.2. Objetivos e Estrutura do Texto

O objetivo do trabalho é analisar técnica e economicamente a rota de síntese direta de DMC a partir de CO_2. A síntese do fluxograma de processo é desenvolvida em ambiente de simulação ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*). Os balanços de massa e energia permitem avaliar a rota de produção. Primeiramente, avaliam-se indicadores técnicos de desempenho, com ênfase no consumo de energia térmica e mecânica. A seguir, dimensionam-se os principais

equipamentos de processo para, enfim, proceder-se a análise de desempenho econômico. Nesta, calculam-se as despesas de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX) para estimativa da lucratividade do empreendimento, assim como o seu valor presente líquido (VPL) e a taxa de retorno de investimento (TRI).

Este texto é dividido em seis 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 emissão de gases do efeito estufa, captura e armazenamento de carbono, principais rotas para manufatura de produtos químicos a partir de CO_2, principais rotas para produção de DMC, e principais aplicações industriais de DMC.

O terceiro capítulo apresenta o desenvolvimento do modelo cinético para cálculo da taxa da reação de síntese direta de DMC. O capítulo compreende os dados experimentais utilizados para simulação da reação, a validação da modelagem termodinâmica para simulação da planta e a regressão de parâmetros cinéticos. Nesta fase, são determinadas as condições de pressão e temperatura para condução da reação, assim como a conversão final alcançada.

O quarto capítulo apresenta o fluxograma do processo de produção de DMC e, com resultados de simulação da planta realizada em ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), é mostrado o dimensionamento dos principais equipamentos de processo, e a avaliação econômica (CAPEX e OPEX) da planta.

O quinto capítulo reúne conclusões e sugestões para desenvolvimentos futuros.

Na sequência, as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação são listadas, seguidas de três apêndices. O Apêndice A reúne as equações utilizadas para dimensionamento dos equipamentos da planta simulada, além da fundamentação para cálculo do CAPEX e OPEX. O Apêndice B apresenta o código para resolução dos modelos de $[CO_2]$ na fase líquida, e o código para regressão dos parâmetros cinéticos, ambos no MATLAB (*The MathWorks Inc*). Por último, o Apêndice C apresenta as propriedades e composições das principais correntes da planta, com os preços de compra dos reagentes e de venda dos produtos.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1. Emissão de GEE

Atualmente, as mudanças climáticas são um grande desafio para a sociedade. Ao longo do século passado, os níveis do mar subiram em média 15-20 centímetros, e este aumento sofreu aceleração na última década. A temperatura e a acidez dos oceanos também aumentaram, juntamente com a taxa de derretimento dos mantos de gelo. O oceano Ártico oferece um bom exemplo dessas consequências climáticas, com a diminuição da sua cobertura de gelo pela metade nos últimos 30 anos, durante o verão. Houve também um aumento na frequência e intensidade das ondas de calor, resultando em mais secas ao longo do planeta, prejudicando a produção agrícola (InternationalEnergyAgency, 2013).

A Figura 2.1 apresenta a concentração atmosférica de dióxido de carbono, juntamente com a variação da temperatura global ao longo dos anos, ambos exibindo crescimento acelerado.

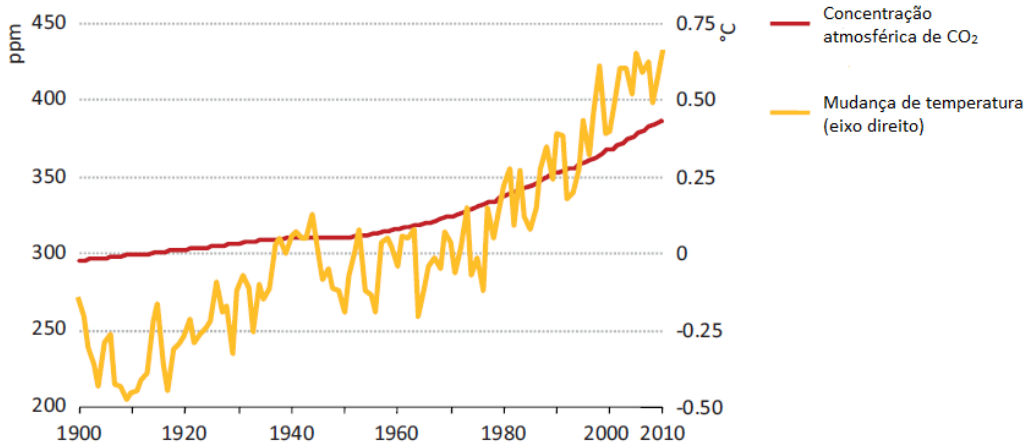


Figura 2.1: Concentração atmosférica de CO_2 e média de variação da temperatura no mundo (InternationalEnergyAgency, 2013)

Desde os tempos pré-industriais, o aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), devido às atividades humanas, vem levando a um aumento significativo nas concentrações atmosféricas de gases como o dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O), perfluorcarbonetos (PFCs), hidrofluorcarbonos (HFCs), hexafluoreto de enxofre (SF_6); além de substâncias que destroem a camada de ozônio (ODS), como clorofluorcarbonetos (CFC), hidroclorofluorcarbonos (HCFCs) e halons (IPCC, 2007).

Desde 1970, as emissões de GEE aumentaram aproximadamente 70%, o CO_2 é a maior fonte e sua emissão cresceu cerca de 80%, representando 77% das emissões totais dentre os GEE, como representado na Figura 2.2 (IPCC, 2007).

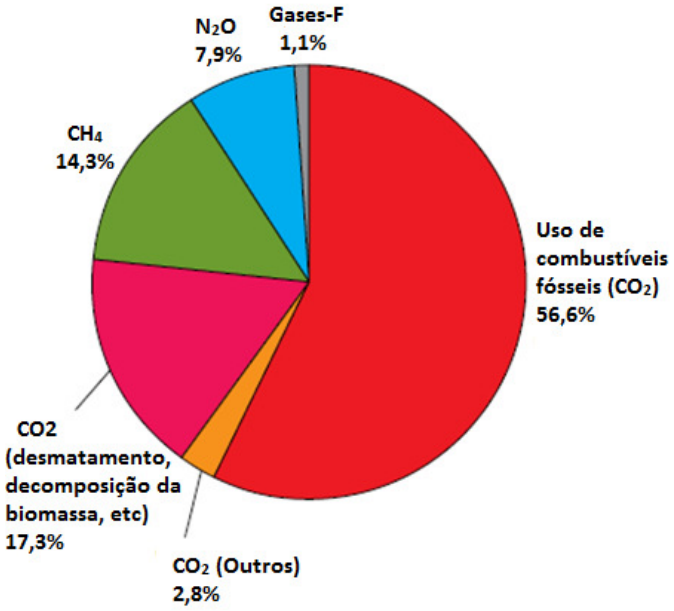


Figura 2.2: Emissões globais de GEE em 2004 (IPCC, 2007)

O maior crescimento das emissões de CO_2 é decorrente de atividades dos setores de geração de energia e de transporte rodoviário (Figura 2.3). As emissões referentes ao setor industrial, ao residencial e de serviços, às refinarias e ao transporte internacional vêm mantendo-se aproximadamente constante desde 1970 até 2004 (IPCC, 2007).

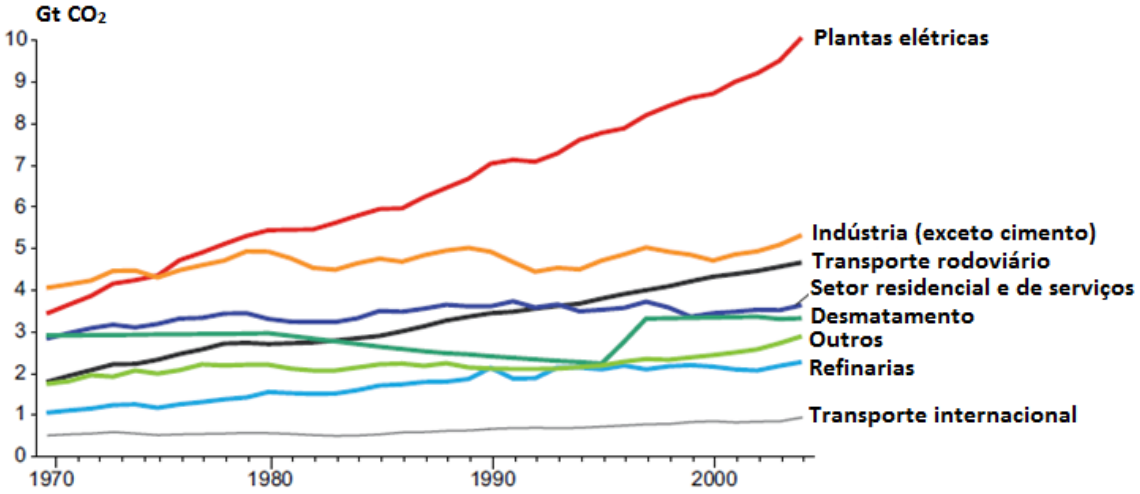


Figura 2.3: Fontes de emissões globais de CO_2 de 1970 a 2004 (IPCC, 2007)

Como apresentado na Figura 2.4, em 2004, cerca de 26% das emissões de GEE foram originadas do abastecimento de energia (eletricidade e calor), aproximadamente 19% da indústria, cerca de 17% da indústria florestal, aproximadamente 14% da agricultura, cerca de 13% do transporte, 8% dos prédios residenciais e comerciais, e 3% de lixos e resíduos.

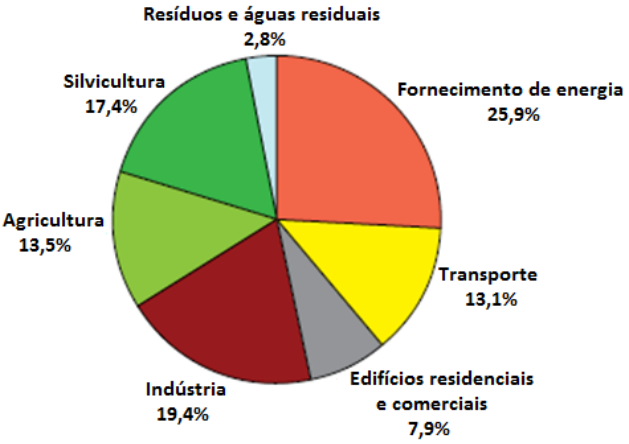


Figura 2.4: Emissões de GEE por setor em 2004 (IPCC, 2007)

2.2. Mitigação da Emissão de GEE

2.2.1. Captura e Armazenamento de Carbono

A Captura e Armazenamento de Carbono (CCS) é o processo de captura de dióxido de carbono de grandes fontes pontuais (por exemplo, usinas de energia baseadas em combustíveis fósseis), e de transporte do CO_2 para um local aonde possa ser armazenado, evitando emissões (GalpEnergia, 2014). A Figura 2.5 ilustra o processo de captura do CO_2 em uma indústria, e seu transporte para armazenamento em aquíferos e campos de petróleo.

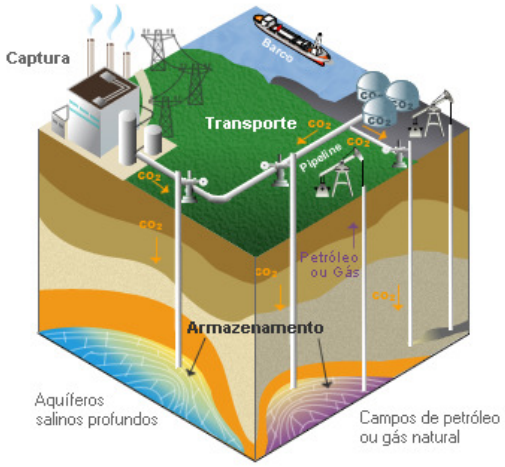


Figura 2.5: Exemplo de Captura e Armazenamento de Carbono (GalpEnergia, 2014)

O armazenamento é normalmente feito em formações geológicas profundas ou em massas no fundo do oceano, sendo que as formações geológicas são consideradas atualmente os locais mais promissores (Yu et al., 2008).

A captura de CO_2 industrial e sua utilização na Recuperação Avançada de Petróleo (EOR) é uma alternativa ambientalmente e comercialmente atraente. A EOR é um termo genérico para técnicas de aumento da quantidade extraída de petróleo em campos de petróleo, podendo aumentar em 30-60% a quantidade obtida (Yu et al., 2008).

Atualmente, a injeção de gás é o método mais usado, introduzindo gases miscíveis como o CO_2 nos reservatórios, o que reduz a viscosidade do óleo e aumenta sua extração (Figura 2.6). Assim, há a combinação do aumento na produção de petróleo e da redução das emissões de CO_2 pelo seu armazenamento em campos de petróleo. Dessa forma, custos com a CCS poderiam ser compensados com a utilização conjunta da técnica de EOR.

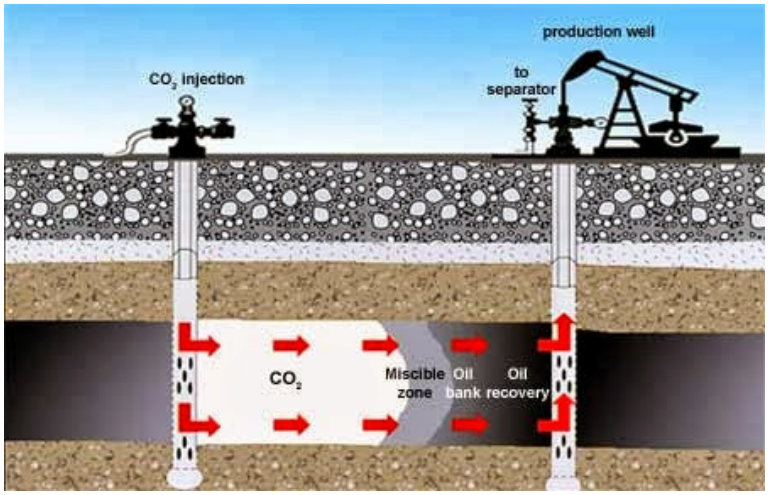


Figura 2.6: Exemplo de Recuperação Avançada de Petróleo (Hussain, 2014)

Cabe acrescentar que a captura de CO_2 de gases de combustão usados em plantas de produção de energia a partir de carvão, petróleo ou gás, e outros processos industriais é uma tecnologia madura. Líquidos como monoetanolamina (MEA) são comumente utilizados para capturar o CO_2, funcionando como um neutralizador ácido-base. Mais recentemente, membranas foram introduzidas na separação de CO_2 de misturas de gases industriais contendo principalmente N_2, H_2 e H_2O. A vantagem da utilização de membranas é que elas ocupam menos espaço, porém elas são mais caras que a rota por absorção química com MEA (Yu et al., 2008).

2.2.2. Rotas químicas com CO_2

A necessidade de controlar a emissão de CO_2 na atmosfera vem incentivando a sua conversão em produtos úteis, com valor agregado ou sua utilização como substituto para compostos complexos ou tóxicos atualmente adotados. O dióxido de carbono pode ser usado como bloco de construção industrial de produtos químicos ou como fonte de carbono para combustíveis (Aresta, 2007).

A recuperação de dióxido de carbono é uma tecnologia conhecida desde 1800, mas até 1970 CO_2 era apenas utilizado em reações térmicas. Dentre elas, pode-se destacar o desenvolvimento da síntese de ácido salicílico a partir de sais fenóis (Na e K) e CO_2 em 1869, do processo Solvay para a síntese de $NaHCO_3$-Na_2CO_3 em 1882; e da conversão de amônia e CO_2 em ureia em 1922. Apenas em 1970 se introduziu a conversão catalítica de CO_2, aplicada na produção de metanol a partir gás de síntese enriquecido com CO_2, e na produção de carbonatos com epóxidos e CO_2 (Aresta, 2013).

A Tabela 2.1 lista as principais aplicações industriais atuais do dióxido de carbono, com as respectivas quantidades utilizadas. Atualmente, a quantidade total de CO_2 utilizada é de mais de 200 Mton/ano (Aresta, 2013).

Tabela 2.1: Principais aplicações do CO_2 e as quantidades utilizadas

Aplicações do CO_2	Quantidade utilizada de CO_2 (Mton/ano)
Urea	114
Metanol	8
DME	3
TBME	1,5
CH_2O	3,5
Carbonatos	0,005
Policarbonatos	0,01
Carbonatos inorgânicos	50
Tecnologicamente	28
Algas para produção de biodiesel	0,01
Total	208

A maioria dos compostos nos quais CO_2 é convertido libera CO_2 ao longo dos anos, com exceção dos materiais poliméricos que podem durar até décadas (por exemplo, policarbonatos e poliuretanos) (Aresta, 2007). Cabe destacar também que a quantidade de CO_2 utilizada na síntese de produtos químicos é muito maior do que a quantidade armazenada em áreas naturais por Captura e Armazenamento de Carbono (CCS), equivalente a cerca de 4-5 Mton/ano (Aresta, 2013).

O dióxido de carbono pode ser utilizado como um reagente em processos catalíticos e não catalíticos, heterogêneos ou homogêneos. Além disso, ele pode ser utilizado em fotoquímica, redução catalítica, bioquímica e conversões eletrocatalíticas. Ele pode ser usado como reagente em reações, e como fonte de carbono ou de oxigênio; além de ser um material de baixo custo, o que contribui para o maior interesse na sua utilização (Xu et al., 2005).

Um grande número de reações que utilizam CO_2 vem sendo desenvolvidas nos últimos anos, como mostrado na Figura 2.7 (Aresta, 2007).

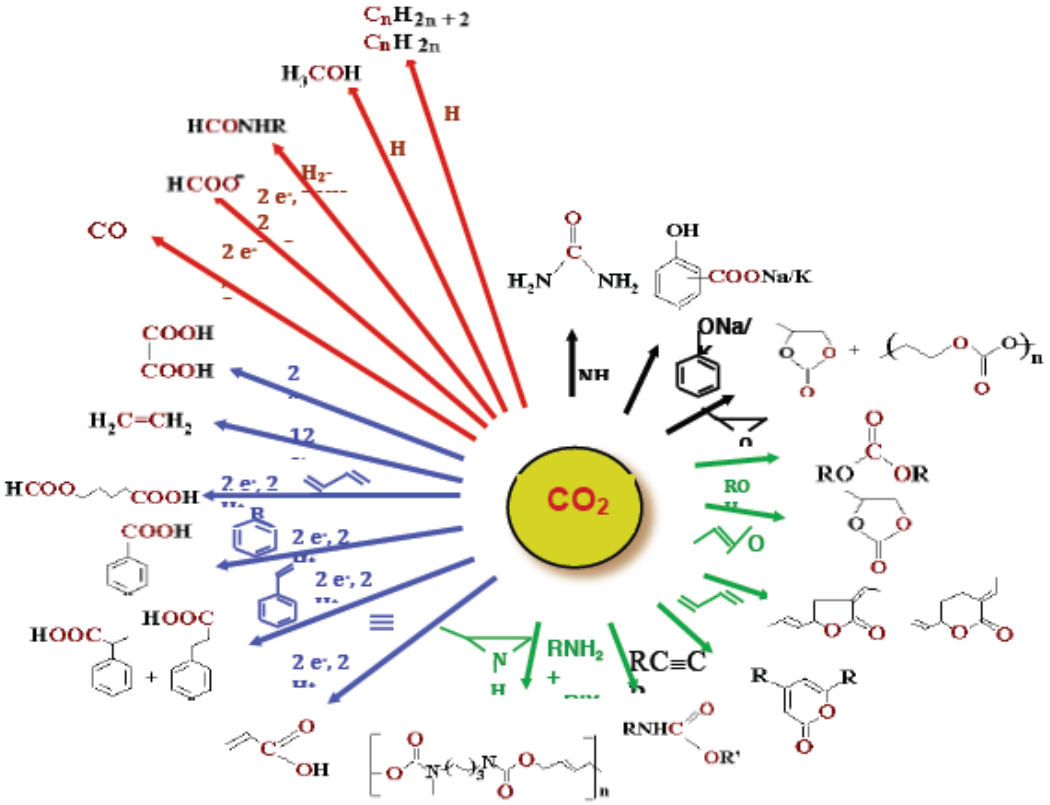


Figura 2.7: Utilização de CO_2 na síntese de produtos químicos (Aresta, 2007)

As reações que utilizam CO_2 para manufatura de produtos químicos englobam reações de hidrogenação, que produzem álcoois; de síntese de hidrocarbonetos, produtoras de parafinas e olefinas; de síntese de amina, produtoras de metil aminas e aminas de ordem superior; reações de hidrólise, produtoras de álcoois e ácidos orgânicos. Além disso, o dióxido de carbono pode servir como uma fonte de oxigênio na reação de produção de estireno a partir de etilbenzeno, que pode ser utilizado em reações de desidrogenação e de reforma. Em reações de redução, o CO_2 é reduzido para moléculas C_1 (CO, CH_3OH) ou C_n,utilizadas como combustíveis (Aresta, 2007).

Em reações de carboxilação, CO_2 é incorporado em compostos moleculares ou poliméricos contendo grupos -COOR (carboxilatos, ésteres, lactonas), N-COOR (carbamatos), NCO (isocianatos ou ureia), e ROCOOR (carbonatos). Em todos esses casos, o produto terá uma relação C/H maior do que o composto de origem, e a reação será energeticamente favorável. A introdução do grupo carboxílico -COO em um substrato orgânico, em um único passo, usando um processo catalítico é uma das reações mais difíceis na química sintética (Aresta, 2007).

Além disso, a utilização de CO_2 como oxidante leve ou agente de desidrogenação é de grande interesse, uma vez que produz hidrogênio e olefinas pela conversão de hidrocarbonetos. Dentre os carbonatos, dimetilcarbonato (DMC), dietilcarbonato (DEC) e difenilcarbonato (DPC) são os produtos mais interessantes (Aresta, 2007).

A Figura 2.8 apresenta uma rede de reações de grande interesse, com base na substituição de fosgênio ($COCl_2$) pelo CO_2 na produção de carbamatos, carbonatos e isocianatos. Fosgênio é uma substância extremamente tóxica sendo proibido em vários países, por isso há um grande interesse da indústria em substituí-lo. A síntese original de carbamatos era realizada com fosgênio (rota *a*), mas é possível sua substituição por CO_2 (rota *i)*. Carbamatos são intermediários para a produção de isocianatos (rota *h*), que são monômeros para polímeros, e também intermediários para a síntese de carbonatos (rota *c*). Originalmente, a síntese de carbonatos também era realizada com fosgênio, mas foram desenvolvidas diferentes rotas para sua substituição por CO_2. Dentre elas, pode-se destacar a rota com ureia (rota *f*), sendo que a uréia pode ser obtida pela rota *e*, e também produção de carbonatos pela rota direta (rota *d*) (Aresta, 2007).

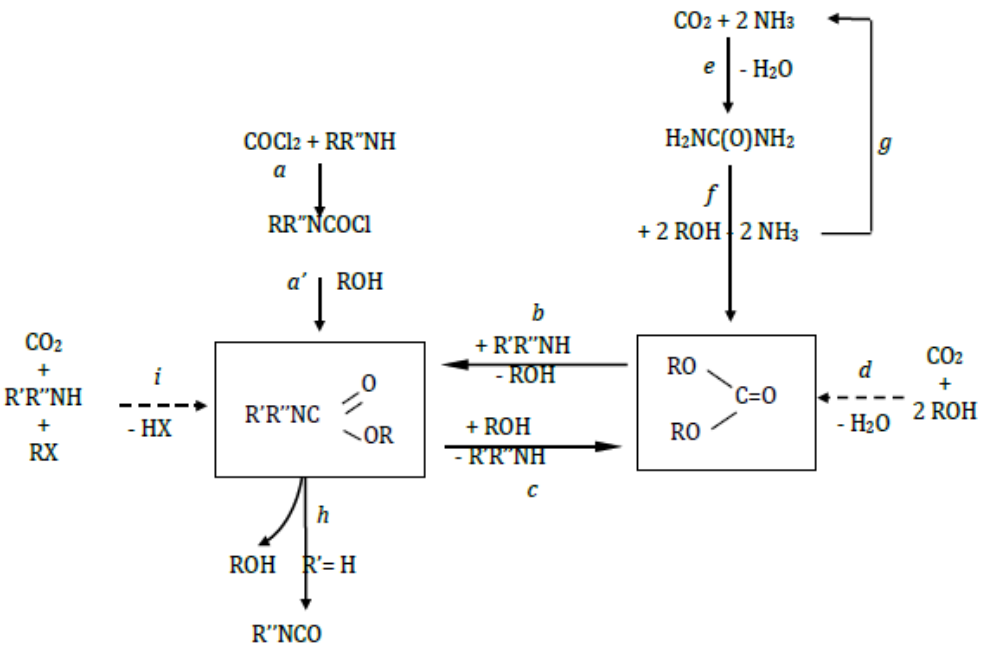


Figura 2.8: Síntese de carbamatos, carbonatos e isocianatos a partir de CO_2 (Aresta, 2007)

Porém, cabe lembrar que a energia livre de formação de CO_2 (ΔG = -96,5 kcal / mol) indica que é necessário um grande aporte de energia para conversão da molécula, exigindo altas temperaturas para se obter uma taxa de reação considerável (Aresta, 2007).

2.3. Dimetil Carbonato

2.3.1. Rotas para Produção de DMC

2.3.1.1. Rotas de Alcoólise com Fosgênio

Até 1980, DMC era produzido pelas empresas Bayer (Alemanha) e *Société Nationale des Poudres et EXPLOSIFS* (SNPE, França) por meio da reação de metanol com fosgénio. Esta reação é realizada em duas etapas; na primeira etapa, fosgênio reage com metanol e produz cloroformato de metila (Equação 2.1) (Keller, et al., 2010).

$$CH_3OH + COCl_2 \rightarrow CH_3COCl + HCl \qquad 2.1$$

Na segunda etapa, o cloroformato de metila reage com um mol adicional de metanol para formar dimetil carbonato (Equação 2.2):

$$CH_3COCl + CH_3OH \rightarrow CH_3OCOOCH_3 + HCl \qquad 2.2$$

A reação global é apresentada na Equação 2.3.

$$2CH_3OH + COCl_2 \rightarrow CH_3OCOOCH_3 + 2HCl \qquad 2.3$$

A reacção é conduzida na presença de um solvente anidro, tal como tolueno ou diclorometano, e em excesso de piridina ou de uma base inorgânica (ex.NaOH). Essa rota apresenta como vantagem o alto rendimento alcançado de DMC, porém apresenta como principal desvantagem a utilização de fosgênio, substância extremamente perigosa, pois se decompõe em monóxido de carbono e ácido clorídrico nos pulmões. O uso de fosgênio está sendo eliminado, tanto nos Estados Unidos quanto na Europa, sendo que o DMC é o maior candidato para substituí-lo em diversos processos. Outra desvantagem desta rota é a necessidade de neutralizar grandes quantidades de piridina e de remover os sais de NaCl, exigindo processos de purificação dispendiosos. Estes fatores negativos levaram a indústria a investir em rotas alternativas para produção de DMC (Keller, et al., 2010).

2.3.1.2. Rotas de Carbonilação Oxidativa

A principal rota de carbonilação oxidativa para produção de DMC utiliza cloreto cuproso (CuCl) como catalisador, mecanismo empregado pela empresa italiana EniChem. A carbonilação é realizada em duas etapas, na primeira, cloreto cuproso (CuCl) é oxidado com oxigênio e produz metóxido de cobre como intermediário (Equação 2.4) (Pacheco et al., 1997).

$$CuCl + 2MeOH + {}^{1}/_{2}\, O_2 \rightarrow 2Cu(OCH_3) + 2H_2O \qquad 2.4$$

Na segunda etapa, o metóxido de cobre é reduzido pelo monóxido de carbono (Equação 2.5),

$$2Cu(OCH_3) + CO \rightarrow 2CuCl + CH_3OCOOCH_3 \qquad 2.5$$

O CuCl fornece excelente seletividade e altas taxas de reação. Além disso, a rota utiliza reagentes baratos e seguros. Por outro lado, a reação é altamente exotérmica, contribuindo para altos custos da rota. Além disso, há formação de cloreto, água e HCl no reator, todos corrosivos. A separação da mistura de DMC/MeOH/H_2O é outra dificuldade associada com esta rota (Pacheco et al., 1997).

Durante o processo, o oxigênio é o reagente limitante devido ao risco de explosão, a reação deve ser realizada em excesso de metanol, porque a água produzida favorece a formação de fases $CuCl_xOH_y$-nH_2O, que são menos reativas para produção de DMC (Keller, et al., 2010).

Outra rota de carbonilação empregada industrialmente utiliza óxido nitroso (NO) no lugar de CuCl, e é adotada pela empresa japonesa UBE. São empregados dois reatores: na primeira etapa, metanol reage com oxigênio e NO para formar nitrito de metila (CH_3ONO) e água (Equação 2.6); e na segunda etapa, CH_3ONO reage com monóxido de carbono na presença do catalisador cloreto de paládio ($PdCl_2$), formando DMC e recuperando o NO original (Equação 2.7) (Pacheco et al., 1997).

$$2CH_3OH + 2NO + {}^{1}/_{2}\, O_2 \rightarrow 2CH_3ONO + H_2O \qquad 2.6$$

$$2CH_3ONO + CO \rightarrow CH_3OCOOCH_3 + 2NO \qquad 2.7$$

O nitrito de metila desempenha um duplo papel: ele atua como reagente para síntese de DMC, e como agente oxidante para manter o paládio na forma de $PdCl_2$, limitando a desativação do catalisador. Esta rota apresenta elevada seletividade de DMC aliada a alta produtividade, que chega a ser cerca de três vezes maior do que a proporcionada pela rota da EniChem. Outra vantagem desta rota é a diminuição do contato entre as moléculas de água, metanol e DMC, que geralmente resultam em problemas na separação, devido ao azeótropo formado entre as três substâncias (Keller, et al., 2010).

2.3.1.3. Rotas de Alquilação de Carbonatos

Carbonato de alquileno, cuja estrutura é mostrada na Figura 2.9, pode reagir com MeOH para produzir DMC e um glicol, onde R1 pode ser hidrogênio (no caso do carbonato de etileno) ou um radical metila ou alquila.

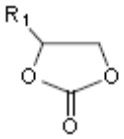


Figura 2.9: Estrutura da molécula de carbonatos de alquileno (Pacheco et al., 1997)

Pacheco et al. (1997) apontam duas rotas principais para a produção de DMC através da alquilação de carbonatos:

i) rota com óxido de etileno, que produz carbonato de etileno como intermediário, e etilenoglicol e DMC como produtos finais, apresentada na Figura 2.10:

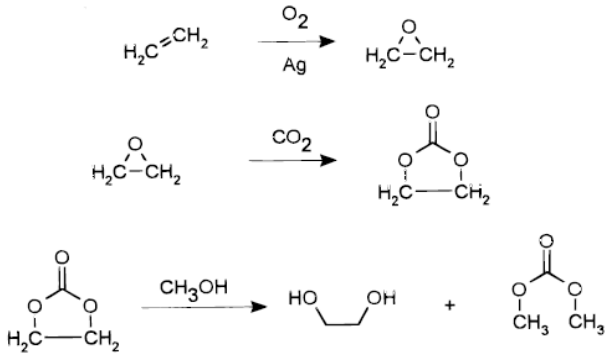


Figura 2.10: Rota de produção de DMC com óxido de etileno (Pacheco et al., 1997)

Esta rota apresenta como desvantagem o alto custo do carbonato de etileno, utilizado como matéria-prima, mas ela é aplicada industrialmente pelas empresas Texaco e Shell. Outra desvantagem é a dificuldade na separação da mistura de produtos e reagentes formados (Keller, et al., 2010).

ii) rota com óxido de propileno, que produz carbonato de propileno como intermediário, e propileno glicol e DMC como produtos finais, apresentada na Figura 2.11:

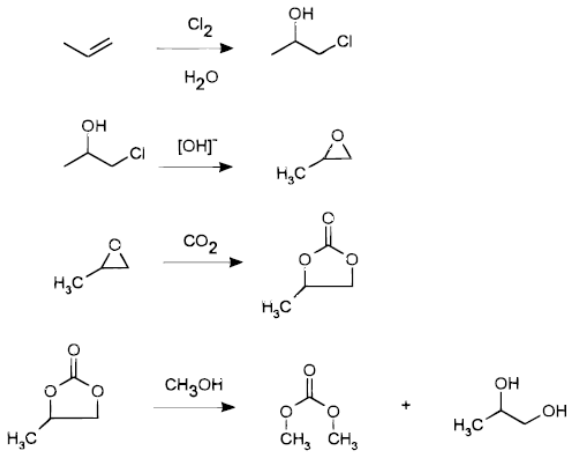


Figura 2.11: Rota de produção de DMC com epóxido e cloro (Pacheco et al., 1997)

Estas opções de rota produzem um mol de glicol para cada mol de DMC, o que limita o número de plantas que podem ser construídas utilizando estas rotas, dado que o mercado não absorveria tal oferta de glicóis. A alquilação, tanto de carbonato de etileno quanto de

carbonato de propileno, é limitada pelo equilíbrio da reação, desfavorecendo a produção de DMC (Pacheco et al., 1997).

2.3.1.4. Rotas de Alcoólise de Ureia

A alcóolise da ureia apresenta como principal vantagem a utilização de reagentes abundantes e com baixo custo. Porém, a entalpia livre de reação muito elevada ($\Delta G_{100°C}$= 13,8 kJ/mol) desloca o equilíbrio a favor dos reagentes (Equação 2.8) (Keller, et al., 2010).

$$NH_2CONH_2 + 2CH_3OH \rightarrow (CH_3OH)_2CO + 2NH_3 \qquad 2.8$$

Como não há formação de água, não é obtido nenhum azeótropo entre metanol, água e DMC no produto, então a separação do DMC é simplificada. Esta síntese é realizada em duas etapas: na primeira reação, o metanol reage com a ureia para formar metilcarbamato (Equação 2.9); na segunda reação, o metilcarbamato reage com metanol para formar DMC (Equação 2.10) (Keller, et al., 2010).

$$NH_2CONH_2 + CH_3OH \rightarrow NH_2COOCH_3 + NH_3 \qquad 2.9$$

$$NH_2COOCH_3 + CH_3OH \rightarrow (CH_3OH)_2CO + NH_3 \qquad 2.10$$

2.3.1.5. Rotas de Síntese Direta

A rota de síntese direta para produção de DMC além de proporcionar benefícios ao meio ambiente pela utilização de CO_2, também permite a valorização do CO_2. A utilização de dióxido de carbono limita os danos de efeito estufa e a consequente destruição da camada de ozônio, além de proporcionar a utilização de uma fonte de carbono alternativa ao petróleo, gás natural e carvão (Keller, et al., 2010).

A rota direta utiliza metanol e dióxido de carbono para produção de DMC e água (Equação 2.11),

$$2\,CH_3OH + CO_2 \rightarrow CH_3OCOOCH_3 + H_2O \qquad 2.11$$

Esta rota vem despertando mais interesse dentre as demais devido ao baixo custo das matérias-primas e à utilização de CO_2. A rota de síntese tradicional de DMC utiliza fosgênio, uma substância tóxica que produz ácido clorídrico, extremamente corrosivo aos

equipamentos. A carbonilação oxidativa é perigosa e potencialmente explosiva. A rota de transesterificação utiliza matérias-primas caras e forma um produto final de difícil separação (Wang et al., 2007).

Porém, a implantação da rota direta ainda é desafiadora devido à estabilidade termodinâmica e a baixa reatividade da molécula de CO_2, além da decomposição dos catalisadores utilizados. Uma possível solução é o deslocamento do equilíbrio da reação através da pressurização do CO_2 ou da utilização de agentes de desidratação eficazes, outra alternativa é o desenvolvimento de catalisadores eficazes (Keller, et al., 2010).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos vêm sendo empregados na síntese de DMC pela rota direta. Exemplos destes catalisadores incluem espécies como compostos organometálicos, zircônia, carbonato de potássio, tetraóxidos metálicos e cobre-níquel. Embora a seletividade de DMC alcançada por esses catalisadores seja elevada nas condições reacionais estudadas, geralmente os rendimentos de DMC são baixos (Wang et al., 2007).

Fang e Fujimato (1996) realizaram experimentos da reação direta utilizando catalisadores básicos e iodeto de metila (CH_3I). Foram testados diferentes catalisadores, sendo que o carbonato de potássio (K_2CO_3) aprsentou os melhores resultados. O mecanismo proposto para a reação inlcui uma etapa de desprotonação do metanol (Equação 2.12), seguida de uma etapa de inserção do CO_2 (Equação 2.13), e de uma última etapa de formação de iodeto de hidrogênio (Equação 2.14) (Keller, et al., 2010).

$$CH_3OH + Base \rightarrow CH_3O^- + H^+ \cdots Base \qquad 2.12$$

$$CH_3O^- + H^+ \cdots Base + CO_2 \rightarrow CH_3OC(O)O^- + H^+ \cdots Base \qquad 2.13$$

$$CH_3OC(O)O^- + H^+ \cdots Base + CH_3I \rightarrow CO(OCH_3)_2 + HI + Base \qquad 2.14$$

Cai et al. (2005) também apresentaram bons resultados de conversão para a reação conduzida na presença de CH_3I, mas obtiveram melhores resultados que Fang e Fujimato (1996) com a utilização de metóxido de potássio como catalisador; sendo que o mecanismo da reação é o mesmo apresentado nas Equações 2.12 a 2.14.

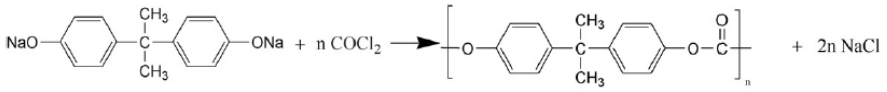
2.3.2. Aplicações Industriais de DMC

Devido baixa toxicidade e alta reatividade do dimetil carbonato, ele vem atraindo muita atenção atualmente. É possível substituir matérias-primas e intermediários altamente corrosivos ou tóxicos, tais como fosgênio e dimetilsulfato, em muitas reações de

carbonilação e metilação. Desde 1990, DMC é usado para substituir o MTBE como aditivo de combustível, para melhorar a sua octanagem. Além disso, DMC é um intermediário muito útil para síntese orgânica, e pode reagir com diversos álcoois, fenóis, aminas e aminoálcoois. Ele também pode ser usado para sintetizar policarbonato (PC), isocianatos, carbamatos e outros produtos químicos (ChinaChemicalReport, 2010). As principais aplicações industriais atuais do DMC são detalhadas a seguir.

2.3.2.1. Síntese de Policarbonato

Policarbonato (PC) é um termoplástico transparente, utilizado para produção de poliuretanos, tintas e adesivos. Atualmente, PC é produzido principalmente a partir de fosgênio e bifenol-A (Equação 2.15) (ChinaChemicalReport, 2010).



2.15

A síntese de PC sem fosgênio é possível pela transesterificação de DMC e fenol, com produção de difenil carbonato (DPC) como intermediário, para produção de PC segundo as Equações 2.16 e 2.17 (Delledonne et al., 2001).

$$PhOH + (CH_3O)_2CO \xrightarrow{Ti(OPh)_4} PhO(CO)OCH_3 + CH_3OH \qquad 2.16$$

$$2PhO(CO)OCH_3 \xrightarrow{Ti(OPh)_4} C(PhO)_2CO + (CH_3O)_2 \qquad 2.17$$

A corporação Asahi Kasei produz PC por essa rota em escala industrial, alcançando alto rendimento, baixa produção de subprodutos e policarbonato com poucas impurezas (Asahi Kasei, 2014).

2.3.2.2. Síntese de Isocianato

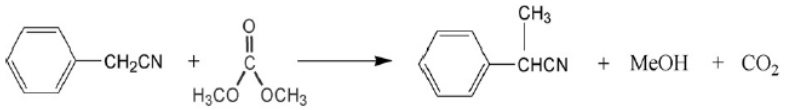
Os isocianatos são intermediários importantes na síntese orgânica. A reação de fosgênio com uma amina primária ou secundária, leva à formação de uma molécula do isocianato correspondente. Porém, é possível utilizar DMC no lugar de fosgênio, através de um processo com duas etapas, no qual há formação de carbamato como intermediário. Primeiramente, os carbamatos são sintetizados pela reação entre o DMC e uma amina. Em

seguida, o isocianato correspondente é obtido pela decomposição térmica do carbamato (Keller, et al., 2010).

2.3.2.3. Reagente de Metilação

DMC é um reagente versátil para metilação em centros de C, N, O e S, sendo um bom substituto para o dimetilsulfato e haleto de metila, que são tóxicos e corrosivos. Para a mono-metilação de grupos de metileno ativados em substratos (tais como acetonitrilas, intermediários úteis para as drogas antiinflamatórias), DMC é melhor do que outros agentes de metilação pela maior seletividade por derivados de mono-metilados. A metilação de aminas, amidas, fenóis ou tióis pode ser alcançada por reação com DMC, em fase líquida ou gasosa (Delledonne et al., 2001).

Por exemplo, no caso de mono-metilação da fenilacetonitrila em fase gasosa (Equação 2.18), a utilização de DMC é muito eficaz, e é alcançada uma conversão de 98% (Keller, et al., 2010).



2.18

2.3.2.4. Síntese de Produtos Verdes

Existe um grande potencial para utilização de DMC na substituição de fosgênio para sintetizar 3-aminooxazolidin-2-ona (AOZ), furazolidona, carbohidrazida, metil-etil carbonato, dietil carbonato, (orto-, iso-) fenil carbonato, dibutil carbonato, metil carbamato de n-fenila, C_2-C_6 alquil carbamatos, herbicidas de sulfonilureia e inseticidas de carbamatos (ChinaChemicalReport, 2010).

Por exemplo, o processo tradicional de síntese de carbonatos utiliza como matérias-primas hidrazina, altamente explosiva, e fosgênio, muito tóxido, e também consome mais matérias-primas, e sintetiza produtos de baixa qualidade. Um novo processo de produção de carbonatos com DMC foi desenvolvido, que utiliza DMC em reação com etanol para produção de etil metil carbonato ou dietil carbonato. Adicionalmente, pode reagir com propanol para produção de dipropil carbonato, ou com butanol para produção de dibutil carbonato, além de poder reagir com álcool amílico para produção de dipentil carbonato, e com octanol para produzir dioctil carbonato (ChinaChemicalReport, 2010).

Além disso, o processo tradicional de produção de furazolidona utiliza etanolamina e ureia como matérias-primas. No processo de carbonilação, DMC reage com beta-hidroxietil-hidrazina para sintetizar AOZ e, em seguida, AOZ condensa com diacetato de 5-nitro-furfural para formar furazolidona. Esta rota de síntese já foi industrializada, e praticamente não produz resíduos, além de apresentar alta taxa de rendimento (ChinaChemicalReport, 2010).

2.3.2.5. Aditivo em Combustíveis

DMC apresenta boa solubilidade, baixa pressão de vapor e elevado teor de oxigênio quando adicionado à gasolina (53%). A adição de DMC na gasolina pode aumentar sua octanagem e reduzir significativamente as emissões de poluentes nocivos, devido ao seu teor de oxigênio combinado as suas boas propriedades de mistura. Ele pode reduzir a emissão de monóxido de carbono em 15,0%-43,5% e as emissões de hidrocarbonetos em 36,1%-39,0%. Na combustão, diesel modificado com metanol e DMC (M15-1) pode aumentar a eficiência de motores térmicos em 3%-11% e reduzir o consumo de combustível em cerca de 4%-11%, além de reduzir as emissões de óxidos de nitrogênio em 5%-17% e de monóxido de carbono em 40%-80% (ChinaChemicalReport, 2010).

2.3.2.6. Síntese de Poliuretano

A produção industrial tradicional de poliuretano também utiliza fosgênio, além de aminas para a síntese de isocianatos, que reagem com polióis para formar poliuretano. Fosgênio e isocianatos envolvidos nas reações são altamente tóxicos. Um novo processo de utilização de DMC foi desenvolvido para polimerizar diretamente o uretano em poliuretano, sem a utilização dessas substâncias tóxicas (ChinaChemicalReport, 2010).

2.3.2.7. Solvente

DMC representa uma alternativa viável para substituição de cetonas e de ésteres de acetato em diversas aplicações, como em tintas para adesivos, devido a sua grande solvibilidade. Além disso, por se tratar de um componente eletrólito não aquoso, vem sendo aplicado no campo de baterias recarregáveis de lítio (Delledonne et al., 2001).

A adição de DMC no eletrólito aumenta significativamente a sua condutividade, devido a grande força de solvatação dos íons de lítio e a sua baixa viscosidade, diminuindo a resistência do eletrólito (Keller, et al., 2010).

Capítulo 3 – Simulação da Etapa de Reação

Como justificado previamente, foi escolhida a rota direta para produção de dimetil carbonato (DMC), na qual dióxido de carbono (CO_2) reage com metanol (MeOH), produzindo juntamente água (H_2O).

$$CO_2 + 2\,CH_3OH \rightleftharpoons (\mathrm{CH_3O})_2\mathrm{CO} + \mathrm{H_2O} \qquad 3.1$$

O procedimento adotado para modelagem da etapa de reação e seleção das condições de operação do reator é esquematizado na Figura 3.1.

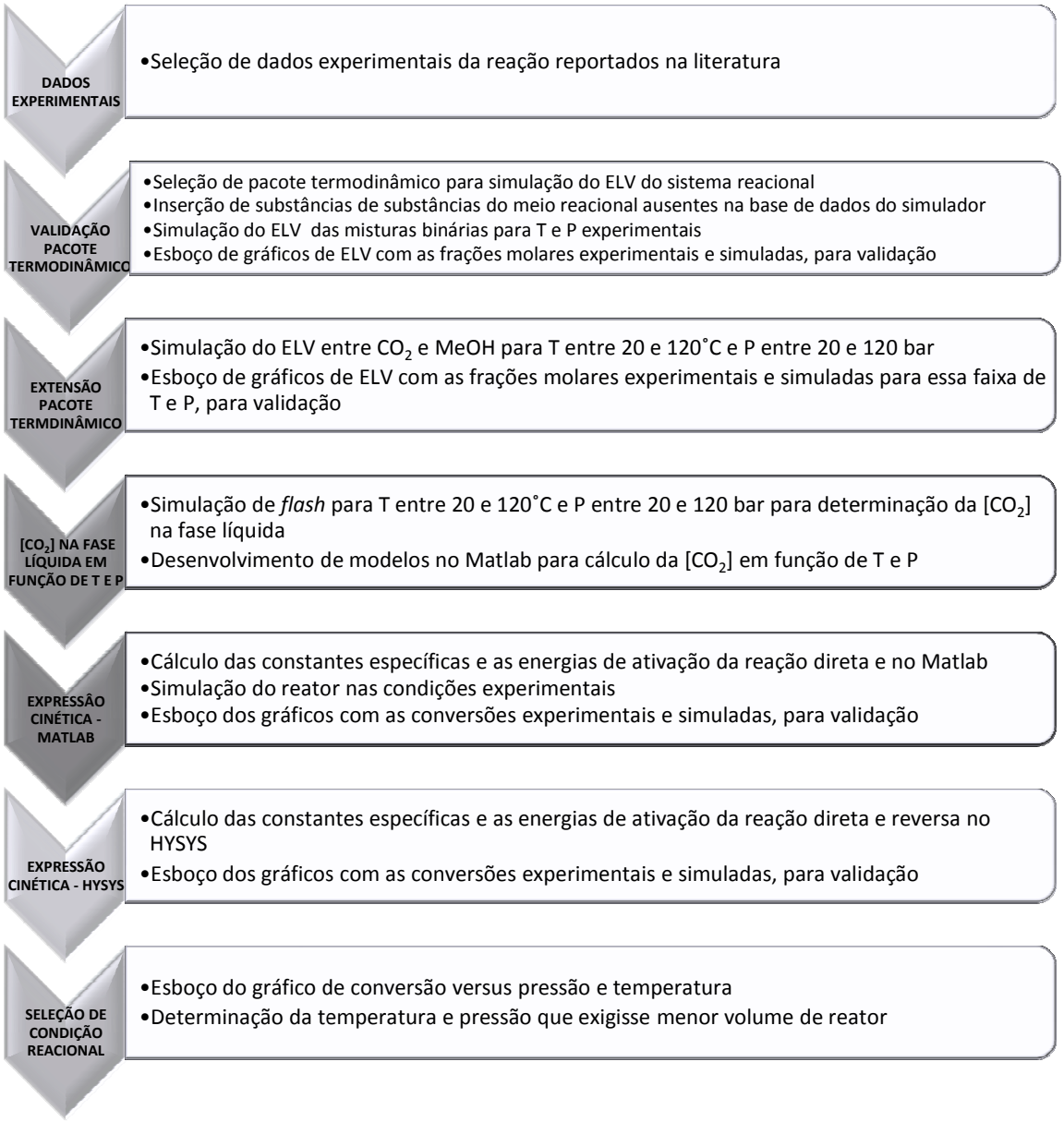


Figura 3.1: Etapas para definição das condições de operação

3.1. Dados Experimentais

Foram obtidos dados experimentais de conversão da reação (Cai et al., 2005), que permitiram a proposição de modelo cinético, e ajuste de seus parâmetros, a saber, constantes pré-exponenciais e energias de ativação para as reações direta e reversa (Equação 3.1). O equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema reacional CO_2, MeOH, DMC e H_2O foi representado pela equação de estados *Soave–Redlich–Kwong* (SRK), com os parâmetros de interações binárias fornecidos por Santos et al. (2012).

3.1.1. Dados Cinéticos

A literatura não reporta expressão para a taxa da reação de produção de DMC pela rota direta, tornando-se necessário encontrar uma equação para taxa da reação direta. Para isso, foram selecionados dados experimentais de Cai et al. (2005): o gráfico do rendimento de DMC versus o tempo de reação (t) (Figura 3.2) para temperatura de 80˚C e pressão de 20 bar, e o gráfico do rendimento de DMC versus temperatura (Figura 3.3) para pressão de 20 bar. Para simulação da reação direta (Equação 3.1) foi utilizado um reator CSTR.

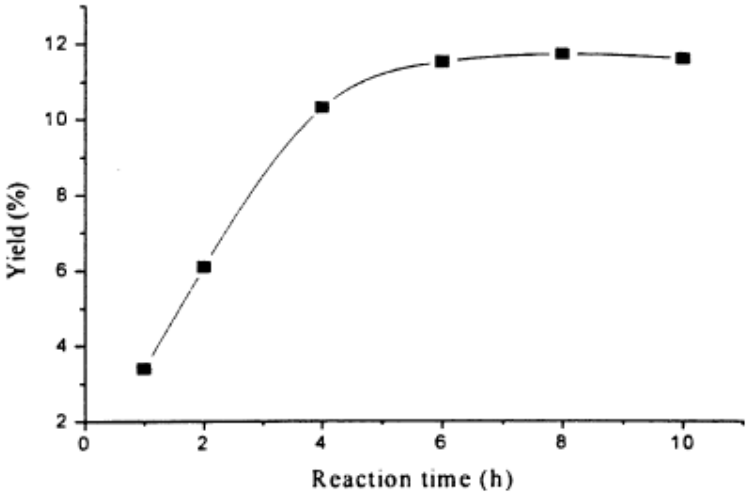


Figura 3.2: Gráfico do rendimento de DMC versus tempo de reação para T= 80˚C e P= 20 bar (Cai et al., 2005)

Pode-se perceber pela Figura 3.2 que o rendimento de DMC aumenta com o tempo, mas a taxa de formação de DMC diminui, indicando o alcance do equilíbrio com aproximadamente seis horas de reação.

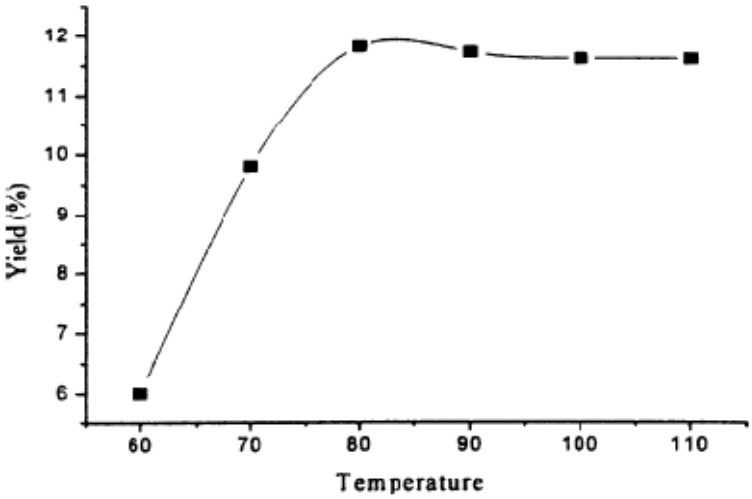


Figura 3.3: Gráfico do rendimento de DMC versus temperatura para P=20 bar e t= 6 h (Cai et al., 2005)

Já a Figura 3.3 mostra que a reação apresenta maior rendimento a altas temperaturas apesar de ser exotérmica, o que pode ser explicado pela ação mútua de efeitos cinéticos e termodinâmicos.

Cai et al. (2005) descrevem que a reação direta (Equação 3.1) apresenta alta seletividade (≈100%), com nenhum subproduto detectado; e o maior rendimento de DMC alcançado na pressão de 20 bar foi de 11,7%, na temperatura de 80˚C. Além disso, Cai et al (2005) mostram que o catalisador é totalmente desativado no decorrer da reação. A reação só ocorre em fase líquida, por isso somente esta foi recolhida do reator e analisada em termos de composição.

Cabe acrescentar que Cai et al. (2005) conduzem a reação na presença de iodeto de metila (CH_3I) e metóxido de potássio (CH_3OK) como catalisadores, de acordo com as equações abaixo. Primeiramente, CH_3OK reage com água e dióxido de carbono para formar metanol e $KHCO_3$. Em seguida, CH_3OK reage com água e CH_3I para formar metanol e KI. Estas duas reações adicionais foram simuladas em um reator de conversão em série, após o reator CSTR, conforme explicitado detalhadamente no tópico 4.1 do Capítulo 4.

3.1.2. Dados das Substâncias Hipotéticas

As substâncias DMC, CH_3OK, KI e $KHCO_3$ foram adicionadas ao ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) como substâncias hipotéticas, uma vez que elas não se encontram na biblioteca disponibilizada pelo simulador.

Dimetil Carbonato (DMC)

Selecionou-se a classe da substância como hidrocarboneto, com estrutura composta pelos grupos funcionais CH_3O, COO e CH_3. Além disso, foram inseridas outras propriedades do DMC encontradas na literatura (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Propriedades do DMC inseridas no simulador

Propriedade	Valor	Referência
Ponto de ebulição normal	90 ˚C	Pacheco et al., 1997
Densidade ideal do líquido	1,069 g/cm^3	
Peso molecular	90,60 kg/kmol	Santos et al., 2012
Temperatura crítica	548 K	
Pressão crítica	45 bar	
Fator acêntrico	0,384621	

Substâncias Sólidas: CH_3OK, KI e $KHCO_3$

As substâncias metóxido de potássio (CH_3OK), iodeto de potássio (KI) e bicarbonato de potássio ($KHCO_3$) foram adicionadas no simulador como substâncias sólidas. Assim, só foi necessário inserir seus pesos moleculares e densidades, reunidos na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades das substâncias sólidas inseridas no simulador

Substância	Peso Molecular (kg/kmol)	Densidade (kg/m^3)	Referência
CH_3OK	70,13	950,0	http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0501840.htm
KI	100,11	2170,0	http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_iodide
$KHCO_3$	166,0	3120,0	http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_bicarbonate

3.2. Modelagem do Equilíbrio Líquido-Vapor por SRK

Foi selecionado o modelo termodinâmico *Soave–Redlich–Kwong* (SRK), com os parâmetros fornecidos por Santos et al. (2012). A equação de estado SRK é uma das equações mais utilizadas, devido a sua simplicidade e precisão (Equação 3.2). Foi necessário selecionar-se uma equação de estado para simulação do reator para reprodução do

comportamento do dióxido de carbono supercrítico, encontrado no reator para altas pressões.

Os dois parâmetros *a* e *b* podem ser estimados por meio das suas propriedades críticas e temperatura reduzida, pelas Equações 3.3 e 3.4.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a[T]}{V(V+b)} \qquad 3.2$$

$$a[T] = 0.42748\frac{R^2T_c^2}{R_c}\cdot[1+(0.480+1.574\omega -0.176\omega^2)\cdot(1-\sqrt{T_r})]^2 \qquad 3.3$$

$$b = 0.08664\frac{RT_c}{P_c} \qquad 3.4$$

Onde P: pressão, em Pa

R: constante do gás ideal, em J/mol.K

T: temperatura, em K

V: volume molar, em m^3/mol

P_c: pressão crítica, em Pa

T_r: temperatura reduzida, em K

ω: fator acêntrico

A equação SRK foi usada por Santos et al. (2012) com a regra de mistura *one fluid van der Waals* (PVDW), baseada na teoria da força atrativa e repulsiva, a qual foi calculada pelo modelo do coeficiente de atividade UNIQUAC. A Tabela 3.3 resume as propriedades físicas usadas nos cálculos dos parâmetros binários da equação SRK.

Tabela 3.3: Propriedades físicas das substâncias (Santos et al., 2012)

Substância	MM (g/mol)	T_c (K)	P_c (MPa)	ω	R
CO_2	44,01	304,2	7,383	0,223621	1,298
MeOH	32,04	512,6	8,097	0,563991	1,431
DMC	90,60	548,0	4,500	0,384621	3,048
H_2O	18,02	647,1	22,055	0,344861	0,920

Os parâmetros binários da equação SRK (Equação 3.5), k_{ij} e k_{ji}, podem ser calculados pelos parâmetros k_{ij}^a e k_{ij}^b listados na Tabela 3.4.

$$k_{ij} = k_{ji} = k_{ij}^a + T \times k_{ij}^b \qquad 3.5$$

Tabela 3.4: Parâmetros binários da equação SRK (Santos et al., 2012)

	CO_2+MeOH	CO_2+DMC	CO_2+H_2O	MeOH+DMC	MeOH+H_2O	DMC+H_2O
k_{ij}^a	$-1{,}926 \times 10^{-01}$	$8{,}830 \times 10^{-02}$	$-4{,}920 \times 10^{-01}$	$7{,}444 \times 10^{-02}$	$-6{,}481 \times 10^{-02}$	-7,238
k_{ij}^b	$7{,}710 \times 10^{-04}$	$-3{,}135 \times 10^{-04}$	$1{,}700 \times 10^{-03}$	$-8{,}970 \times 10^{-05}$	$-3{,}634 \times 10^{-05}$	$2{,}046 \times 10^{-02}$

3.2.1. ELV entre CO_2 e MeOH

A Figura 3.4 mostra o equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de dióxido de carbono e metanol para temperaturas entre 298,16 K e 373,15 K. Os pontos descontínuos representam os valores experimentais e as linhas contínuas são os valores encontrados na simulação do ELV. Os valores experimentais para as temperaturas entre 298,16 K e 313,15 K foram encontrados em Naidoo et al. (2008), e para as temperaturas de 363,15 K e 373,15 K foram retirados de Chang et al. (1997), conforme referenciado em Santos et al. (2012).

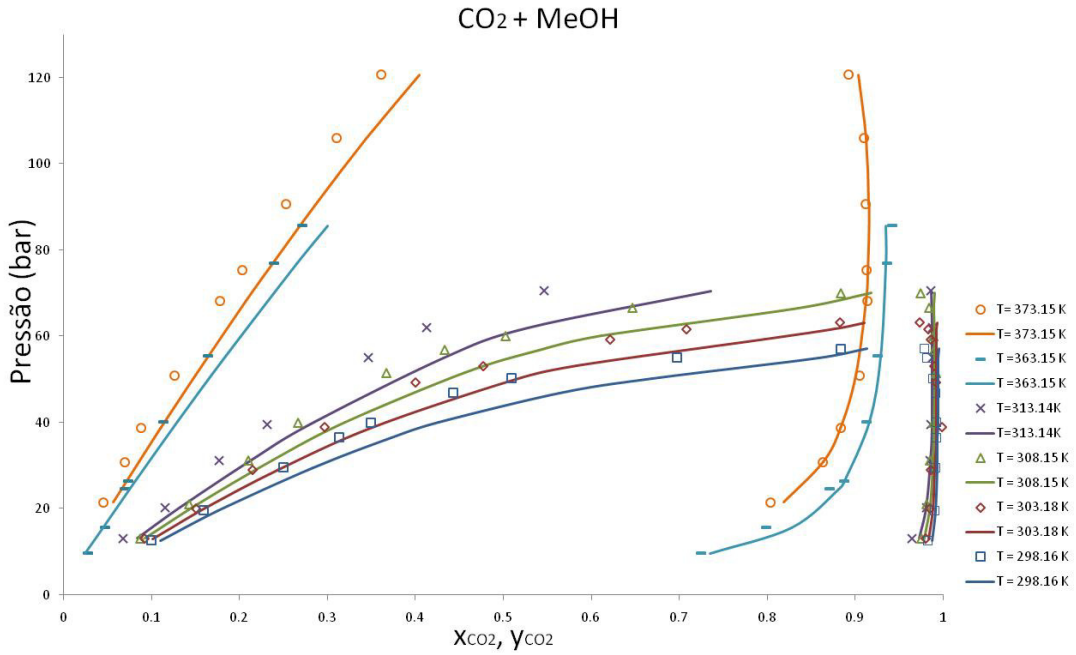


Figura 3.4: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de CO_2 e MeOH

A figura mostra que o modelo termodinâmico SRK representou bem a mistura binária de CO_2 e MeOH. Todos os valores de fração molar simulados para certa pressão e temperatura foram ligeiramente superiores aos valores experimentais. Porém, para uma dada temperatura, a taxa de aumento da fração molar com a pressão simulada foi próxima à

experimental, proporcionando curvas com formato semelhante àquele dos pontos experimentais.

3.2.2. ELV entre CO_2 e DMC

A Figura 3.5 mostra o equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de dióxido de carbono e dimetil carbonato para temperaturas entre 310,27 K e 340,27 K. Os valores experimentais foram encontrados em Im et al. (2004), conforme referenciado em Santos et al. (2012).

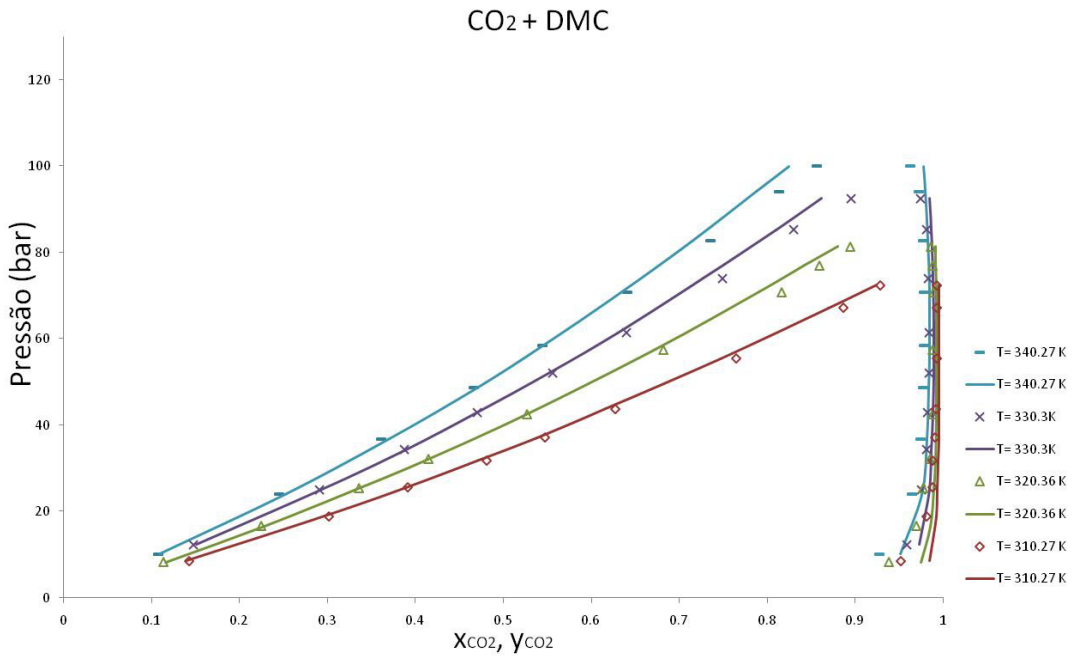


Figura 3.5: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de CO_2 e DMC

A figura mostra que o modelo termodinâmico SRK representou bem a mistura binária de CO_2 e DMC. Os valores simulados de fração molar da fase vapor para certa pressão e temperatura foram ligeiramente maiores que os valores experimentais. Por outro lado, os valores simulados de fração molar da fase líquida não seguiram um mesmo padrão, alguns foram maiores e outros foram menores do que os valores experimentais. Porém, para uma dada temperatura, a taxa de aumento da fração molar com a pressão simulada foi próxima à experimental, proporcionando curvas com formato semelhante àquele dos pontos experimentais.

3.2.3. ELV entre CO_2 e H_2O

As Figuras 3.6 e 3.7 mostram o equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de dióxido de carbono e água para temperaturas entre 298,28 K e 353,1 K. Os valores experimentais para as temperaturas de 298,28 K e 308,2 K foram encontrados em Valtz et al. (2004), e para as temperaturas entre 323,2 K e 353,15 K foram retirados de Bamberger et al. (2000), conforme referenciado em Santos et al. (2012).

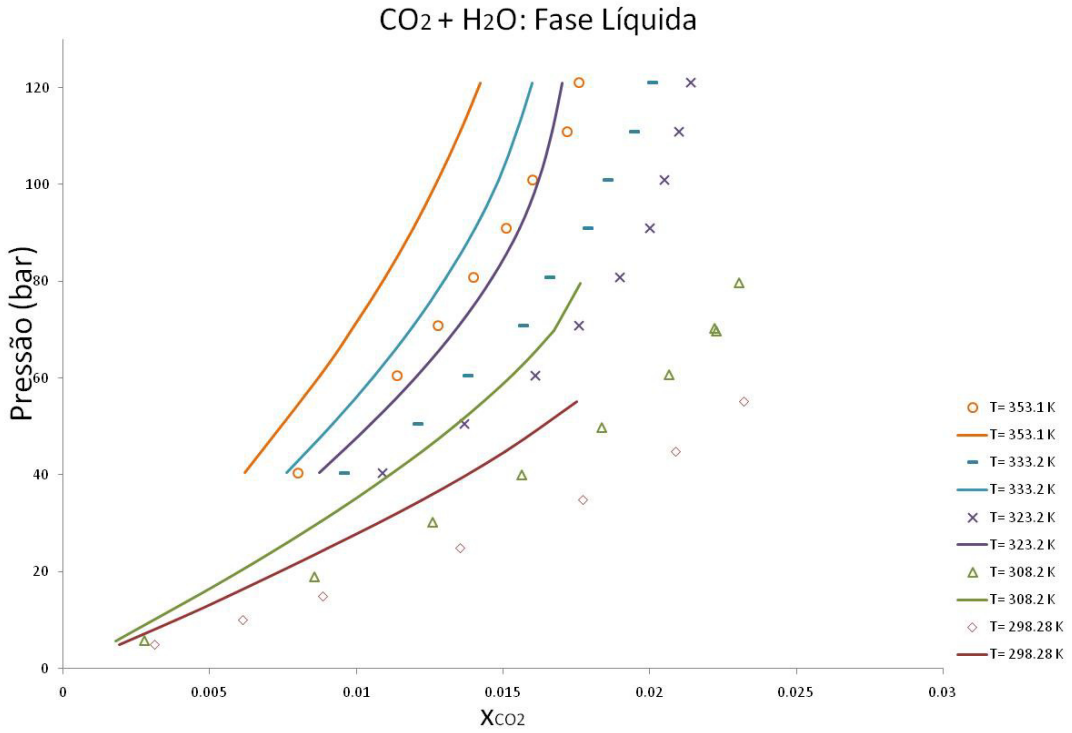


Figura 3.6: Gráfico dos ELV simulado e experimental para fase líquida da mistura de CO_2 e H_2O

A Figura 3.6 mostra que o modelo termodinâmico SRK representou moderadamente o ELV da fase líquida para a mistura binária de CO_2 e H_2O. Porém, para uma dada temperatura, a taxa de aumento da fração molar com a pressão simulada foi próxima à experimental, proporcionando curvas com formato parecido com aquele dos pontos experimentais.

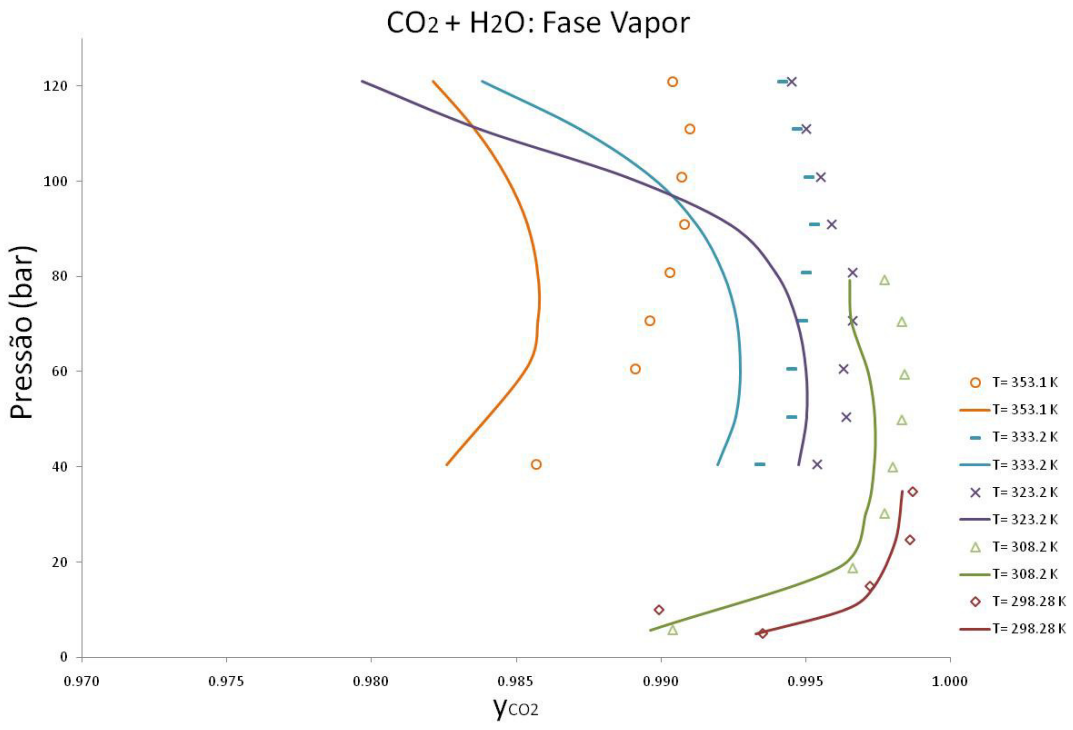


Figura 3.7: Gráfico dos ELV simulado e experimental para fase vapor da mistura de CO_2 e H_2O

A Figura 3.7 mostra que o modelo termodinâmico SRK também representou moderadamente o ELV da fase vapor para a mistura binária de CO_2 e H_2O. Os valores simulados de fração molar da fase vapor para certa pressão e temperatura foram ligeiramente menores que os valores experimentais.

3.2.4. ELV entre MeOH e DMC

A Figura 3.8 mostra o equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de metanol e dimetil carbonato para temperaturas entre 337,35 K e 428,15 K. Os valores experimentais foram encontrados Yunhai et al. (2005), conforme referenciado em Santos et al. (2012). A figura mostra que o modelo termodinâmico SRK representou moderadamente o ELV da mistura binária de MeOH e DMC. Os valores simulados de fração molar para certa pressão e temperatura foram um pouco maiores que os valores experimentais. Foram obtidas curvas com formato parecido com aquele dos pontos experimentais, sendo que as curvas da fase vapor foram melhores representadas que as da fase líquida. O azeótropo de máxima pressão entre o MeOH e o DMC também foi representado.

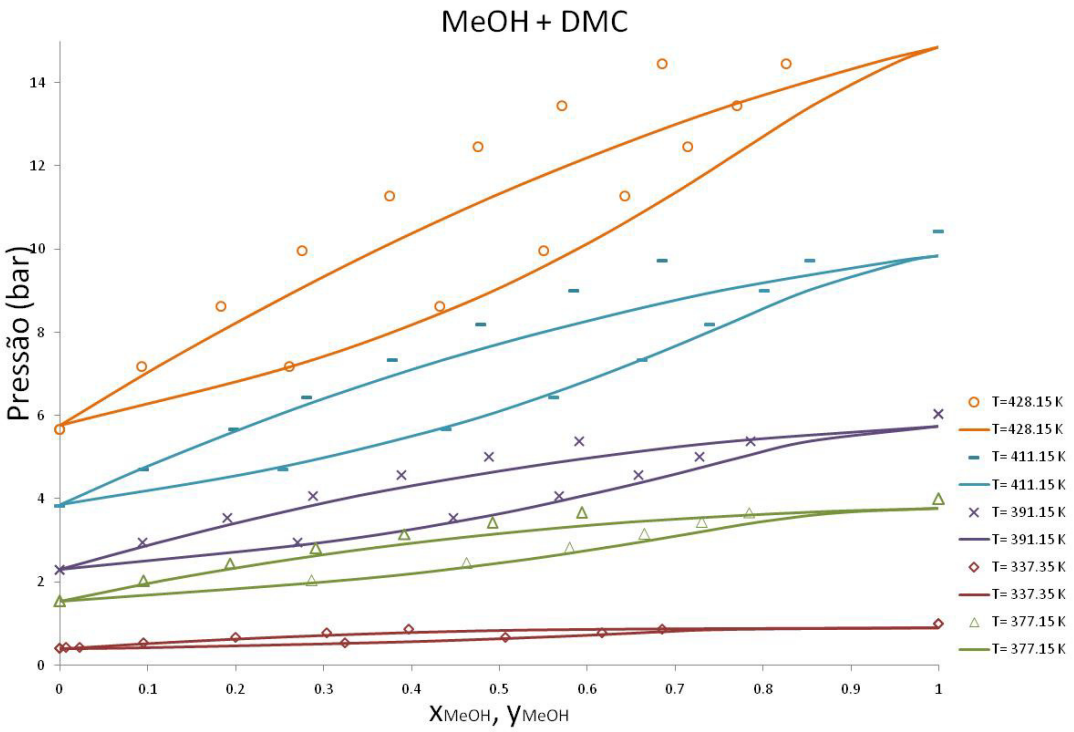


Figura 3.8: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de MeOH e DMC

3.2.5. ELV entre MeOH e H2O

A Figura 3.9 mostra o equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de metanol e dimetil carbonato para temperaturas entre 337,35 K e 428,15 K. Os valores experimentais foram encontrados em Yunhai et al. (2005), conforme referenciado em Santos et al. (2012). A figura mostra que o modelo termodinâmico SRK representou parcialmente o ELV da mistura binária de MeOH e H_2O. Os valores simulados de fração molar apresentaram erros distribuídos em relação aos dados experimentais, não seguiram um padrão. As curvas da temperatura mais alta e da mais baixa apresentaram formatos mais parecidos com aquele dos pontos experimentais, quando comparadas à curva da temperatura intermediária.

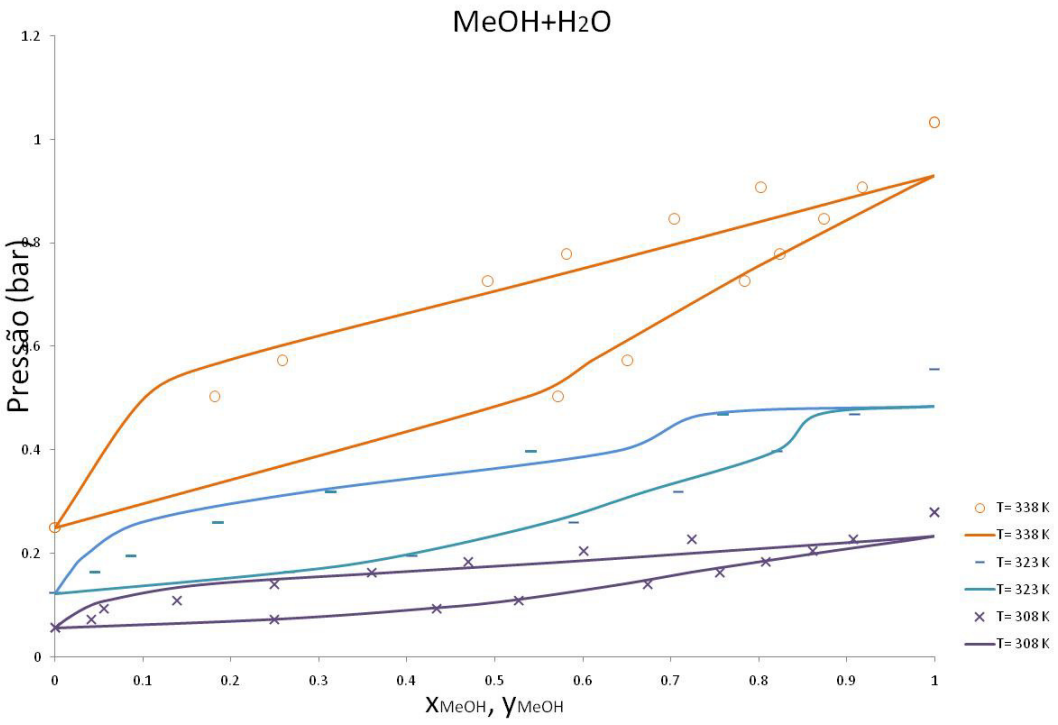


Figura 3.9: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de MeOH e H_2O

3.2.6. ELV entre DMC e H_2O

A Figura 3.10 apresenta o equilíbrio líquido-vapor da mistura binária de dimetil carbonato e água para temperaturas entre 362,85K e 370,1K para pressão de 1 atm. Os valores experimentais foram encontrados em McGlashan et al. (1976), conforme referenciado em Santos et al. (2012). A figura mostra que a representação do modelo termodinâmico SRK foi mediana para o ELV da mistura binária de DMC e H_2O. Dados experimentais mostram que é formado um azeótropo de mínima temperatura entre as substâncias DMC e H_2O a 351,53 K, para pressão de 101,3 kPa, e apresenta composição molar igual a 0,559 de DMC. O azeótropo foi representado pelo modelo SRK, porém para temperatura de aproximadamente 350 K e composição molar de 0,6.

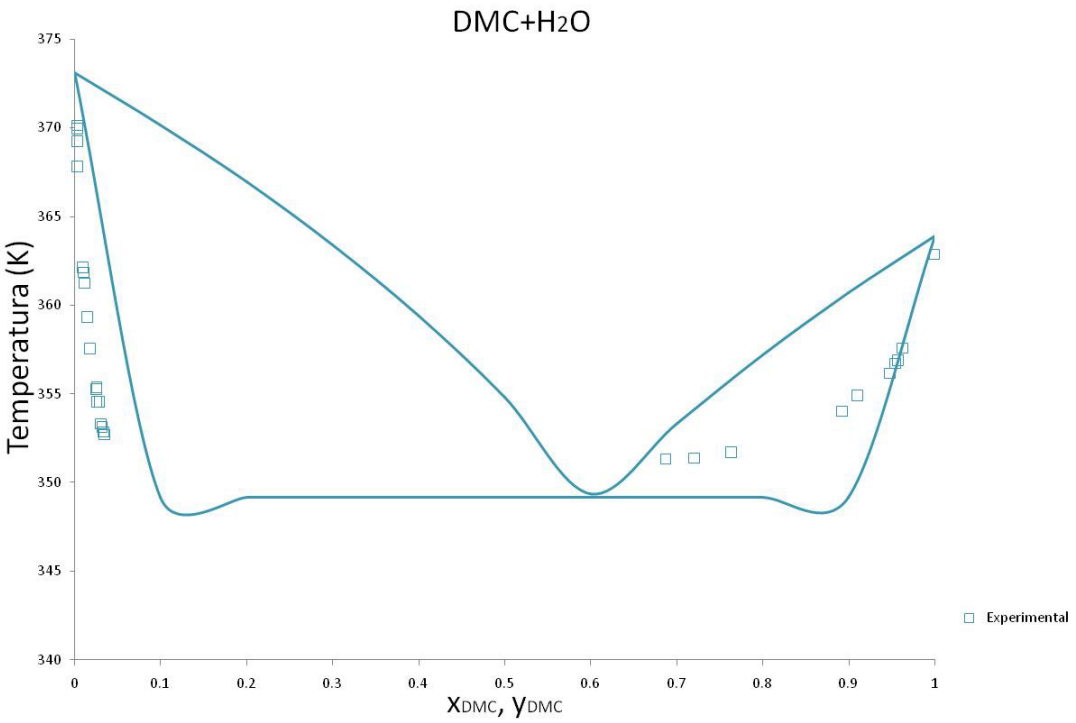


Figura 3.10: Gráfico dos ELV simulado e experimental para mistura de DMC e H_2O

Como conclusão do ELV simulado, tem-se que o modelo termodinâmico SRK foi validado para todas as misturas binárias do sistema, mas somente para uma estreita faixa de pressão e de temperatura. Para explorar o sistema em condições reacionais garantam conversão de CO_2 a DMC, torna-se necessário estender o domínio de uso dos parâmetros binários de Santos et al. (2012).

3.2.7. ELV nas Condições Reacionais

O modelo termodinâmico SRK foi validado para todas as misturas binárias do sistema, mas somente para uma estreita faixa de pressão e de temperatura, como mostrado nos gráficos acima. Porém, desejava-se estudar a conversão da reação de síntese de DMC por rota direta para pressões entre 20 e 120 bar e para temperaturas entre 20 e 120˚C, não só para as pressões e temperaturas investigadas por Santos et al. (2012).

Como a reação acontece exclusivamente na fase líquida, a conversão depende principalmente da concentração de CO_2 nela, que varia de acordo com a pressão e a temperatura. A fração molar de CO_2 na fase líquida foi determinada por simulação do ELV para uma dada pressão e uma temperatura especificada. A Figura 3.11 mostra o diagrama

de fases para a mistura, com os valores experimentais obtidos por Reighard et al. (1996) em azul, e os valores simulados em ASPEN HYSYS com parâmetros de interação binária de Santos et al. (2012) em verde. É possível observar uma boa concordância entre os valores para as respectivas faixas de pressão e de temperatura, de 25,1˚C até 99,8˚C e de 15,4 bar até 155,53 bar.

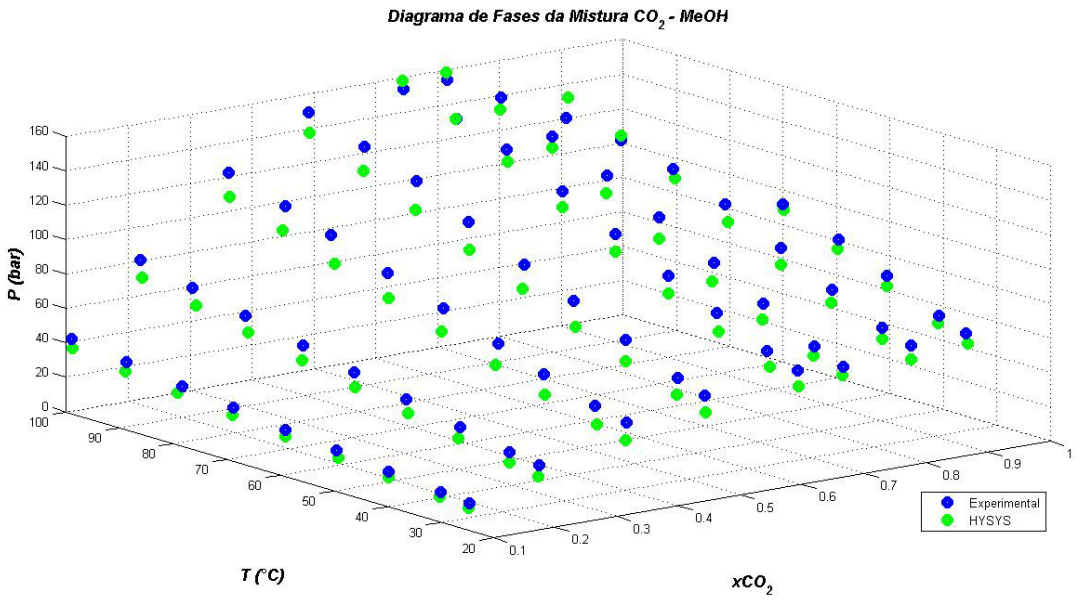


Figura 3.11: Diagrama de Fases para a mistura de CO_2 e MeOH

Conclui-se que os parâmetros termodinâmicos utilizados podem ser empregados na investigação da cinética da reação para faixas mais amplas de pressão e temperatura do que aquelas reportadas por Santos et al. (2012).

3.3. Correlação para Concentração de CO_2 em função de T e P

Nessa etapa do trabalho, visando a utilização de plataformas computacionais distintas do simulador ASPEN HYSYS, simulou-se o ELV dos reagentes, CO_2 e MeOH, em vaso de *flash* para pressões entre 20 e 120 bar e para temperaturas entre 20 e 120˚C, para determinação da concentração de CO_2 ($[CO_2]$) na fase líquida.

Antes da simulação, a pressão de vapor do metanol foi determinada para assegurar que o metanol entra no vaso de *flash* em fase líquida. O cálculo adotou a equação de Antoine (Equação 3.6), disponível no simulador ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*). Como sua

pressão de vapor é 6,38 bar a 120˚C, fica comprovado que este se encontra líquido a 20 bar, menor pressão simulada para a operação de *flash*.

$$\ln(P) = 59{,}84 - \frac{6282{,}89}{T} - 6{,}38 \times \ln(T) + 4{,}62 \times 10^{-6} \times T^2 \qquad 3.6$$

P: pressão, em kPa

T: temperatura, em K

O equilíbrio líquido-vapor entre os reagentes, CO_2 e MeOH, foi simulado no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*) para temperaturas entre 20 e 120˚C, com intervalos de 10˚C, e para pressões entre 20 e 120 bar, com intervalos de 10 bar. Para isso, configurou-se o bloco *flash* no simulador (Figura 3.12) com duas correntes de saída em ELV: uma corrente vaporizada (V) e uma corrente líquida (L). Foi inserida uma vazão de alimentação qualquer, além da composição equimolar de CO_2 e MeOH, e a pressão e a temperatura desejadas. Pela regra das fases, pode-se averiguar que o valor da concentração de CO_2 independente da composição e da vazão de alimentação adotadas. Assim, puderam ser obtidos no simulador os valores de vazão molar, de vazão volumétrica, e de fração molar de CO_2 na corrente líquida (L) em ELV.

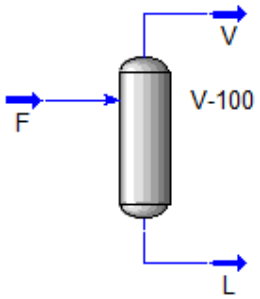


Figura 3.12: *Flash* simulado no ASPEN HYSYS para mistura CO_2 + MeOH

Na simulação, foram utilizados os parâmetros termodinâmicos validados no item anterior, calculados para cada temperatura. Com diferentes condições de *flash*, foi possível calcular a concentração de CO_2 na fase líquida (C_{CO2}) segundo a Equação 3.7, para cada pressão e temperatura.

$$C_{CO2} = \frac{Lx_{CO2}}{L_V} \qquad 3.7$$

Onde L: vazão molar da corrente líquida

L_v: vazão volumétrica da corrente líquida

x_{CO2}: fração molar de CO_2 na corrente líquida

Com os diferentes valores de C_{CO2} simulados em ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), foi possível traçar um gráfico com o total de 121 pontos (Figura 3.13).

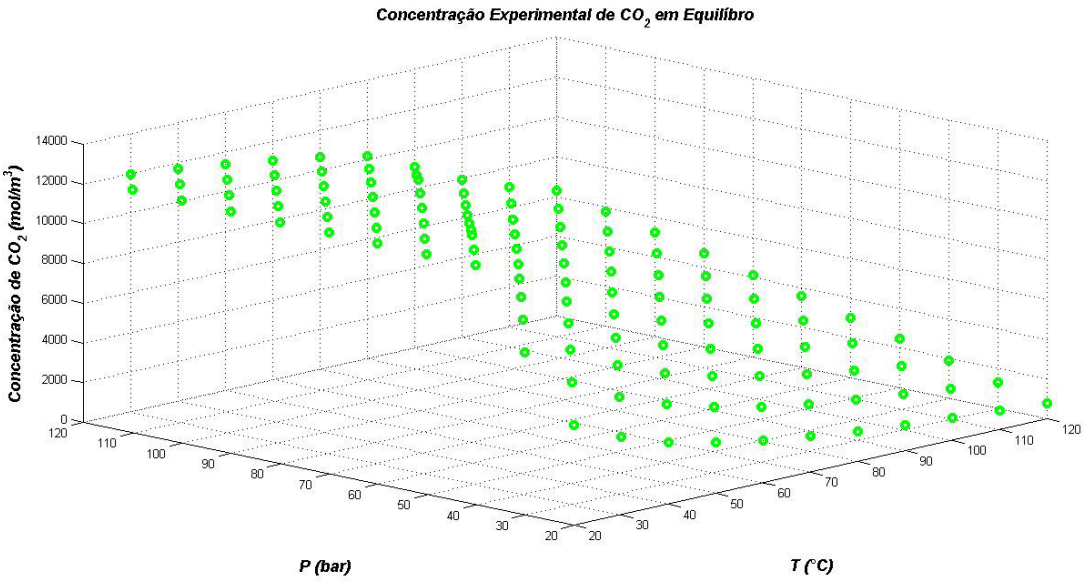


Figura 3.13: Gráfico da Concentração Experimental de CO_2 versus pressão e temperatura

3.3.1. Modelos Concentração de CO_2 na fase Líquida

Os pontos de ELV simulados para diversos valores das coordenadas T (temperatura) e P (pressão) (conforme Figura 3.13) foram empregados para definição de estrutura e ajuste de parâmetros de modelos em ambiente MATLAB (*The MathWorks Inc*) para cálculo da concentração de CO_2 ([CO_2]) na fase líquida em função de T e P. Cinco desses modelos são descritos a seguir.

3.3.1.1. Concentração de CO_2 na fase Líquida - Modelo 1

Primeiramente, tentou-se aproximar os valores simulados de concentração de CO_2 pelos valores gerados pela Equação 3.8.

$$\hat{C} = \frac{C_p \times k \times P}{1 + k \times P} \qquad 3.8$$

Onde $\hat{C}$: concentração calculada de CO_2 na fase líquida

C_P: concentração de CO_2 no platô

k: constante que depende da temperatura

Definindo-se $\hat{Y}$ como o inverso de $\hat{C}$, tem-se

$$\hat{Y} = \frac{1}{\hat{C}} = \frac{1}{C_P} + \frac{1}{C_P \times k \times P} \qquad 3.9$$

Dados $\widehat{\beta_1} = \frac{1}{C_P}$ e $\text{Ꝁ} = \frac{1}{C_P \times k}$, tem-se:

$$\hat{Y} = \widehat{\beta_1} + \frac{\text{Ꝁ}}{P} \qquad 3.10$$

Adotando-se $\text{Ꝁ} = \widehat{\beta_2} + \widehat{\beta_3}T + \widehat{\beta_4}T^2 + \widehat{\beta_5}T^3$, a estrutura final do Modelo 1 é dada pela Equação 3.11.

$$\hat{Y} = \widehat{\beta_1} + \frac{\widehat{\beta_2}}{P} + \frac{\widehat{\beta_3} \times T}{P} + \frac{\widehat{\beta_4} \times T^2}{P} + \frac{\widehat{\beta_5} \times T^3}{P} \qquad 3.11$$

A Equação 3.11 é válida para um único ponto em dado par de pressão e temperatura. Para n pontos $[CO_2]$xTxP, tem-se a representação vetorial dada na Equação 3.12.

$$\underline{\hat{Y}} = \underline{\underline{X}}\underline{\hat{\beta}} \qquad 3.12$$

Onde $\underline{\underline{X}} = \left[\underline{1}\ \frac{\underline{1}}{\underline{P}}\ \frac{\underline{T}}{\underline{P}}\ \frac{\underline{T}^2}{\underline{P}}\ \frac{\underline{T}^3}{\underline{P}}\right]$

$\underline{T}$: vetor com 121 linhas para os pontos da Figura 3.13, com a respectiva temperatura de cada ponto

$\underline{P}$: vetor com 121 linhas para os pontos da Figura 3.13, com a respectiva pressão de cada ponto

O erro atribuído a cada ponto (e_i) é a diferença entre o valor experimental (Y_i) e o valor calculado ($\hat{Y}_i$) da respectiva variável,

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i \qquad 3.13$$

Pelo método dos mínimos quadrados,

$$\Phi = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} e_i^2 = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\left(Y_i - \hat{Y}_i\right)^2 = \frac{1}{2}\left(\underline{\hat{Y}} - \underline{Y}\right)^t\left(\underline{\hat{Y}} - \underline{Y}\right) \qquad 3.14$$

Substituindo a Equação 3.12 na Equação 3.14, tem-se,

$$\Phi = \frac{1}{2}\left(\underline{\underline{X}}^t\underline{\hat{\beta}}^t - \underline{Y}^t\right)\left(\underline{\underline{X}}\underline{\hat{\beta}} - \underline{Y}\right) \qquad 3.15$$

Para mínimo erro tem-se que $\underline{\nabla}_\beta \Phi = \underline{0}$, cuja resolução fornece a Equação 3.16,

$$\underline{\hat{\beta}} = \left(\underline{\underline{X}}^t\underline{\underline{X}}\right)^{-1}\left(\underline{\underline{X}}^t\underline{Y}\right) \qquad 3.16$$

Com o cálculo de $\underline{\hat{\beta}}$ (Equação 3.16) é possível calcular $\underline{\hat{Y}}$ (Equação 3.12) e, em seguida, calcular $\hat{C}$ (Equação 3.17):

$$\hat{C} = \frac{1}{\hat{Y}} \qquad 3.17$$

Adicionalmente, adotou-se como medida estatística dos modelos a raiz quadrada da soma dos quadrados dos resíduos (SS2R), dada pela Equação 3.18. O resíduo é a grandeza que se deseja minimizar, nesse caso, a diferença entre o valor calculado ($\hat{Y}$) e o experimental (Y) (ou seja, aquele calculado na simulação ASPEN HYSYS). Quanto maior o número de parâmetros, menor o valor de SS2R, portanto menor o erro estatístico.

$$SS2R = \sqrt{\frac{\sum(\hat{Y} - Y)^2}{N}} \qquad 3.18$$

Onde N é a dimensão do vetor β, isto é, o número de parâmetros do modelo.

A Figura 3.14 mostra o gráfico da concentração de CO_2 na fase líquida versus o número do respectivo ponto, num total de 121 pontos. Os círculos vermelhos representam as concentrações experimentais, calculadas a partir do *flash* simulado no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*). Já a linha contínua azul mostra as concentrações calculadas de CO_2 na fase líquida ($\hat{C}$) pelo Modelo 1.

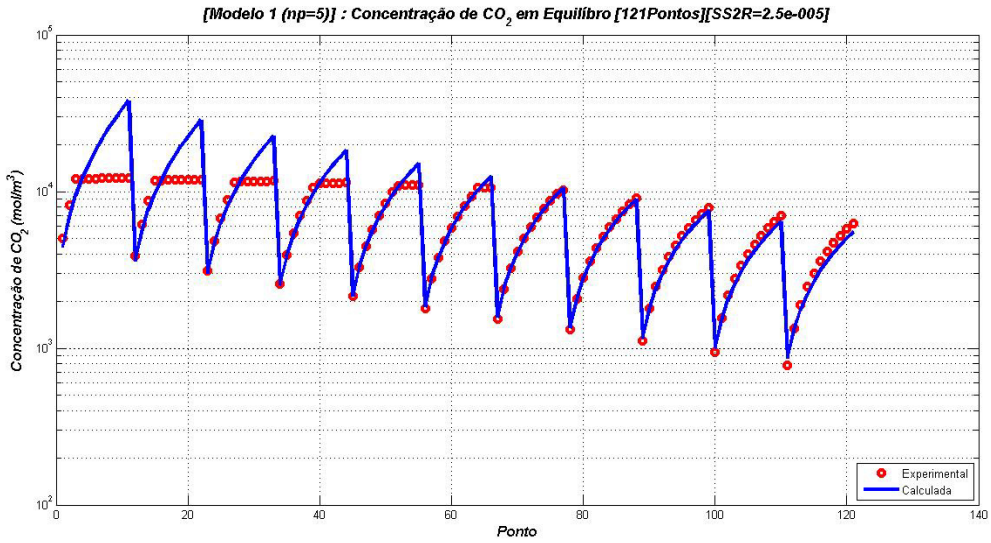


Figura 3.14: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 1

Pode-se perceber que a função proposta nesse modelo não é adequada, pois não houve reprodução do platô inicial. Apesar disso, a função representou bem os pontos experimentais finais, e apresentou SS2R razoável, com valor igual a $2{,}5 \times 10^{-5}$. A Figura 3.15 mostra o gráfico da concentração de CO_2 versus a pressão e a temperatura. Os círculos representam os valores das concentrações experimentais, e a superfície contínua mostra os valores calculados pela Modelo 1, evidenciando falta de aderência do modelo aos dados para altas pressões e baixas temperaturas, apesar de ter representado satisfatoriamente as concentrações para baixas pressões.

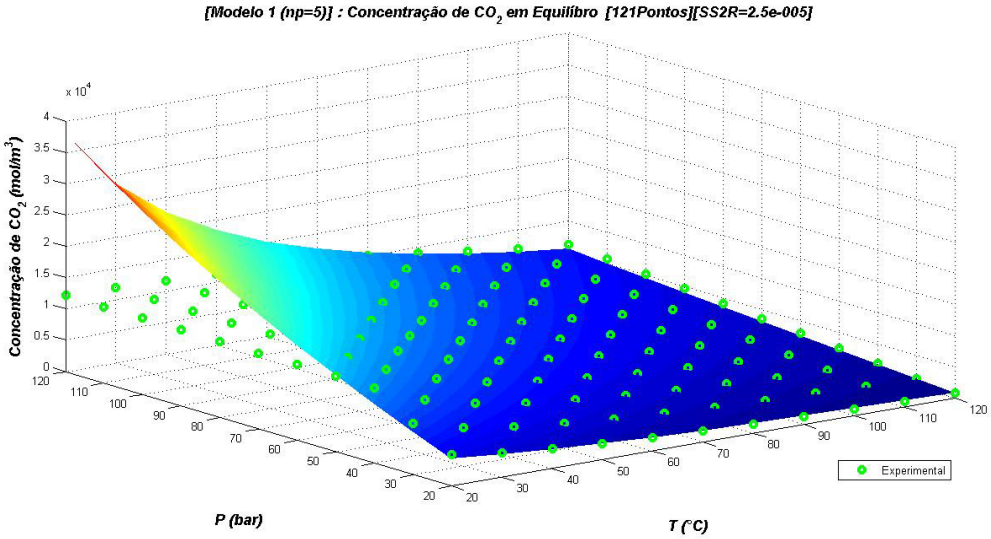


Figura 3.15: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 1

3.3.1.2. Concentração de CO_2 na fase Líquida - Modelo 2

Como a função adotada no Modelo 1 gerou concentrações muito grandes para altas pressões, o Modelo 2 busca capturar o comportamento simulado no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) com a inserção do logaritmo na função, que proporciona um maior amortecimento dela.

$$\log \hat{C} = \frac{C_p \times k \times P}{1 + k \times P} \qquad 3.19$$

$$\hat{Y} = \frac{1}{\log \hat{C}} = \widehat{\beta_1} + \frac{\widehat{\beta_2}}{P} + \frac{\widehat{\beta_3} \times T}{P} + \frac{\widehat{\beta_4} \times T^2}{P} + \frac{\widehat{\beta_5} \times T^3}{P} \qquad 3.20$$

$\underline{\hat{\beta}}$ e $\underline{\hat{Y}}$ são calculados de forma análoga à apresentada para o Modelo 1, mas com a concentração calculada de CO_2 na fase líquida ($\hat{C}$) pela Equação 3.21. A matriz $\underline{\underline{X}}$ é a mesma daquela apresentada para o Modelo 1.

$$\hat{C} = e^{1/\hat{Y}} \qquad 3.21$$

A Figura 3.16 mostra que a inserção do logaritmo conseguiu amenizar o crescimento da função para altas pressões, mas o platô ainda não conseguiu ser reproduzido adequadamente. Da mesma forma do Modelo 1, o Modelo 2 representou bem os pontos experimentais finais, e gerou SS2R satisfatório igual a 2×10^{-3}.

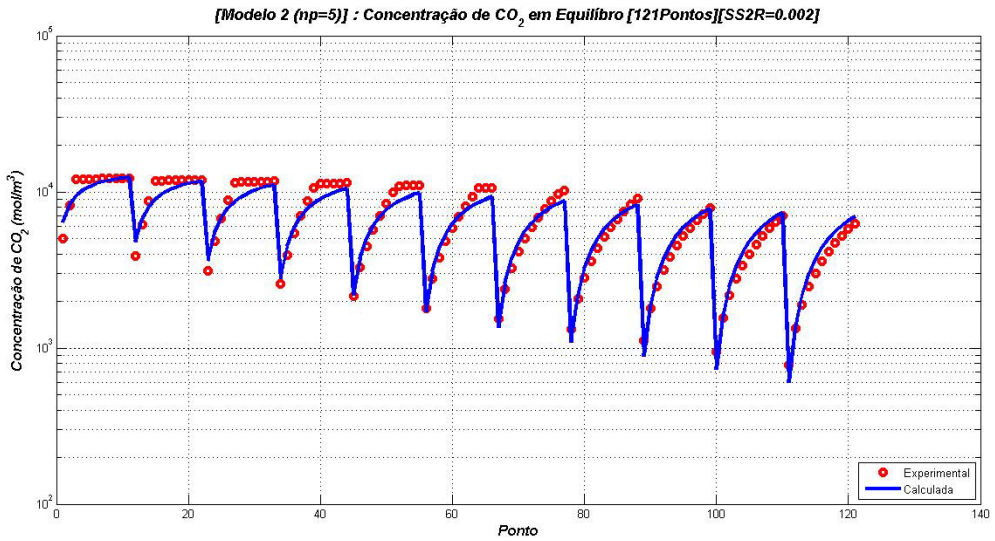


Figura 3.16: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 2

A Figura 3.17 mostra uma considerável melhoria na representação das concentrações para altas pressões e baixas temperaturas, mas o resultado ainda não foi satisfatório.

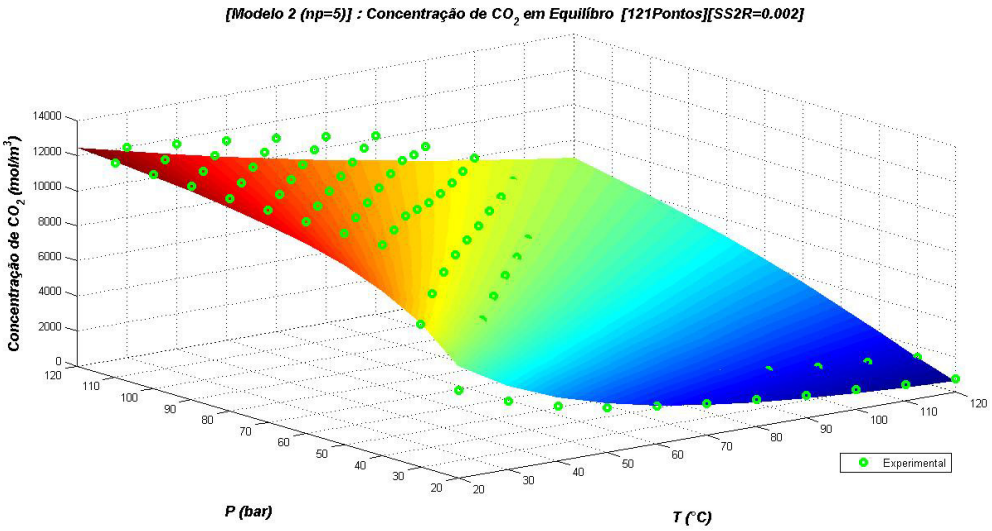


Figura 3.17: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 2

No desenvolvimento apresentado a seguir, a base de cálculo é a mesma adotada para o Modelo 1, apenas a matriz $\underline{\underline{X}}$ mudará para cada um dos modelos, uma vez que uma nova equação para $\hat{Y}$ será adotada.

3.3.1.3. Concentração de CO_2 na fase Líquida - Modelo 3

Na tentativa de aumentar a aderência da função aos dados simulados em ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), incorporou-se uma nova variável (PST) ao Modelo 3:

$$PST = \frac{P}{T_A} \qquad 3.22$$

Onde P: pressão, em bar

T_A: temperatura absoluta, em K

A escolha dessa variável é justificada pelo efeito da pressão e da temperatura na concentração, uma vez que esta é diretamente proporcional à pressão e inversamente proporcional à temperatura. Além disso, o uso da temperatura em Kelvin é preferível ao uso da temperatura em Celsius, como se vinha utilizando nos modelos anteriores. Diversos parâmetros β também foram acrescentados, totalizando dez, para cobertura de todo o

intervalo de temperatura. Os termos com expoentes menores, assim como os termos logarítmico e raiz quadrada, são mais representativos para baixas temperaturas; já os termos com expoentes maiores, são mais significativos para altas temperaturas. A função adotada no Modelo 3 é mostrada na Equação 3.23.

$$\hat{Y} = \frac{1}{\log \hat{C}} = \widehat{\beta_1} + \frac{\widehat{\beta_2}}{PST} + \frac{\widehat{\beta_3}}{PST^2} + \frac{\widehat{\beta_4}}{PST^3} + \frac{\widehat{\beta_5}}{PST^4} + \frac{\widehat{\beta_6}}{PST^5} + \frac{\widehat{\beta_7}}{PST^6} + \frac{\widehat{\beta_8}}{PST^8} + \widehat{\beta_9} \log PST + \widehat{\beta_{10}} \sqrt{PST} \qquad 3.23$$

Onde $\underline{\underline{X}} = \left[\underline{1}\ \underline{\frac{1}{PST}}\ \underline{\frac{1}{PST^2}}\ \underline{\frac{1}{PST^3}}\ \underline{\frac{1}{PST^4}}\ \underline{\frac{1}{PST^5}}\ \underline{\frac{1}{PST^6}}\ \underline{\frac{1}{PST^8}} \log \underline{PST}\ \sqrt{\underline{PST}}\right]$

A Figura 3.18 mostra que a inserção da nova variável e dos novos parâmetros melhorou consideravelmente a representação dos pontos calculados pelo ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), inclusive com a formação de um platô, porém em extensão menor do que o platô experimental, e gerou SS2R satisfatório igual a 4,8x10^{-3}. Em síntese, a função está ligeiramente deslocada para direita nos pontos iniciais, está bem reproduzida nos pontos intermediários, e está ligeiramente deslocada para esquerda nos pontos finais.

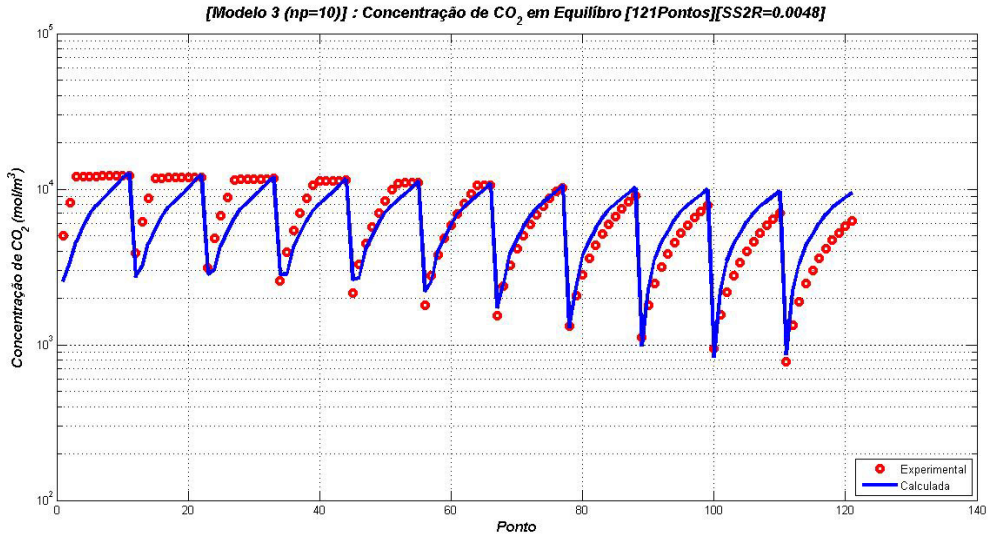


Figura 3.18: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 3

A Figura 3.19 mostra boa representação das concentrações para baixas temperaturas, mas o mesmo não pode ser observado para altas temperaturas.

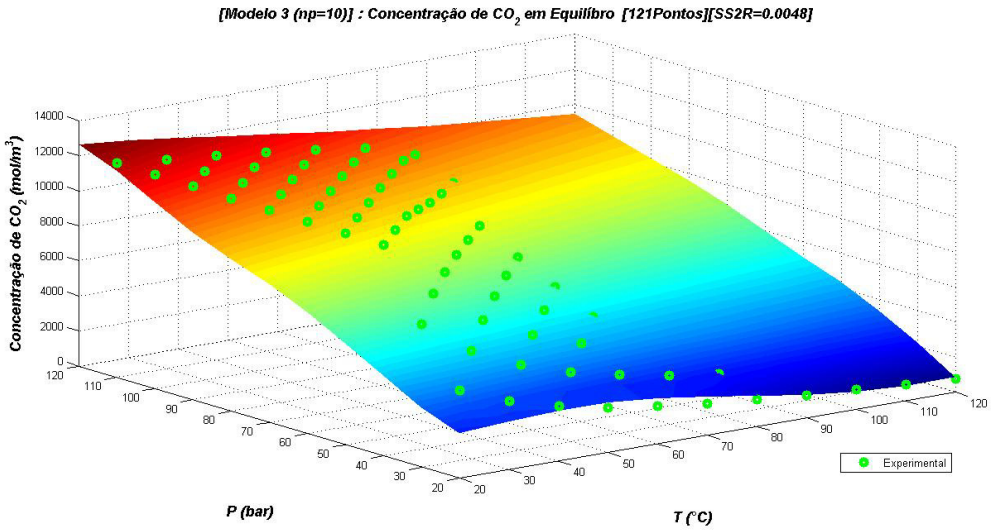


Figura 3.19: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 3

3.3.1.4. Concentração de CO_2 na fase Líquida - Modelo 4

No Modelo 4, todas as mudanças feitas até o Modelo 3 foram mantidas: uso da variável PST e emprego dos dez parâmetros anteriores. Porém, visando melhorar a representação dos dados experimentais, mais um parâmetro foi acrescentado à função $\left(\widehat{\beta_2}/_P\right)$, e outros parâmetros foram multiplicados ou divididos pela pressão, para que a pressão e a temperaturas ficassem elevados a expoentes diferentes. Então, a função adotada nesse modelo foi

$$\hat{Y} = \frac{1}{\log \hat{C}} = \widehat{\beta_1} + \frac{\widehat{\beta_2}}{P} + \frac{\widehat{\beta_3}}{PST \times P} + \frac{\widehat{\beta_4} \times P}{PST^2} + \frac{\widehat{\beta_5} \times P}{PST^3} + \frac{\widehat{\beta_6} \times P}{PST^4} + \frac{\widehat{\beta_7} \times P}{PST^5} + \frac{\widehat{\beta_8} \times P}{PST^6} + \frac{\widehat{\beta_9} \times P}{PST^8} + \frac{\widehat{\beta_{10}} \times \log PST}{P} + \frac{\widehat{\beta_{11}} \times \sqrt{PST}}{P} \qquad 3.24$$

Onde $\underline{\underline{X}} = \left[1 \; \frac{1}{P} \; \frac{1}{PST \times P} \; \frac{P}{PST^2} \; \frac{P}{PST^3} \; \frac{P}{PST^4} \; \frac{P}{PST^5} \; \frac{P}{PST^6} \; \frac{P}{PST^8} \; \frac{\log PST}{P} \; \frac{\sqrt{PST}}{P}\right]$

A Figura 3.20 mostra que as alterações melhoraram consideravelmente a representação dos pontos simulados no ASPEN HYSYS. A função representou melhor os pontos iniciais devido à formação de um platô mais extenso, e também representou satisfatoriamente os pontos intermediários e finais. O valor de SS2R para o Modelo 4 foi menor do que para o Modelo 3, com valor igual a $6{,}8 \times 10^{-4}$.

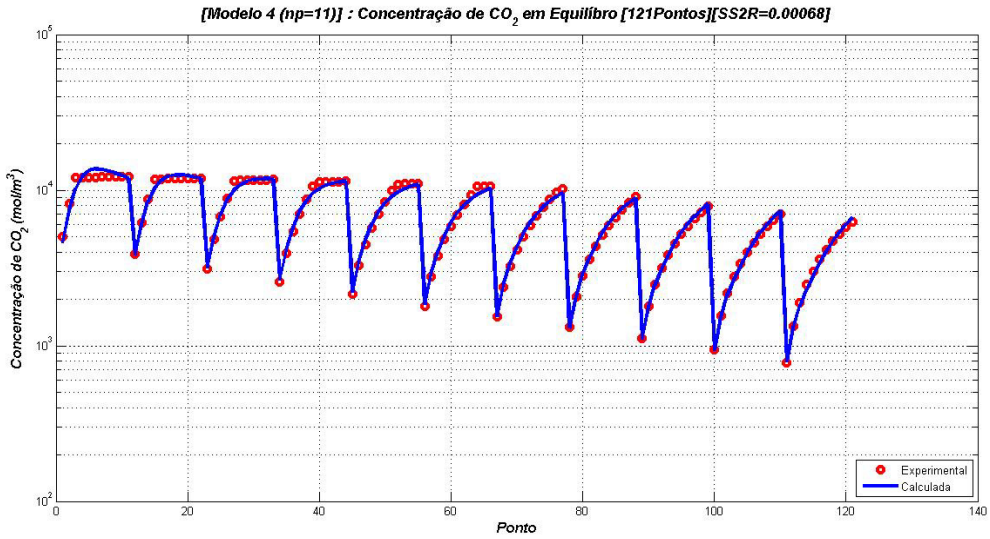


Figura 3.20: Gráfico da concentração de CO_2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 4

Em geral, a Figura 3.21 apresenta uma boa representação das concentrações pela função adotada.

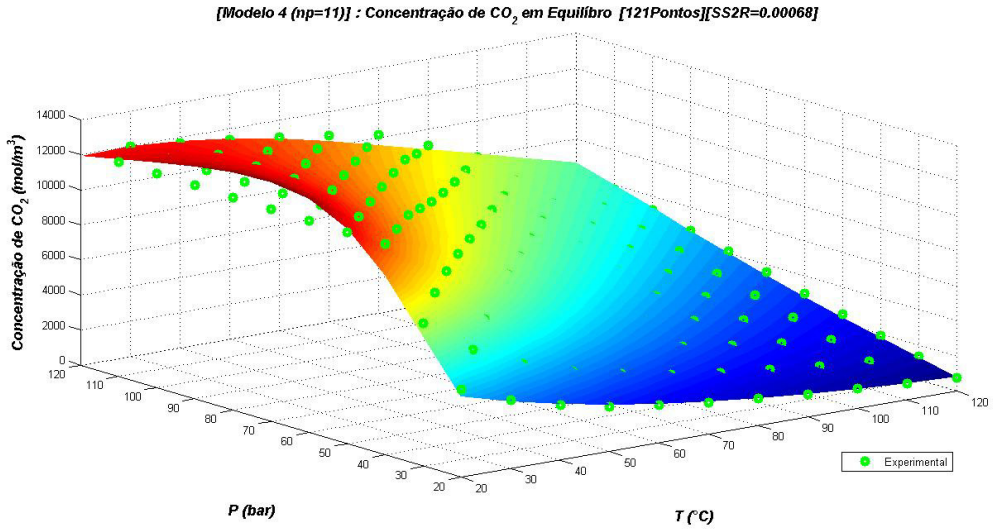


Figura 3.21: Gráfico da concentração de CO_2 versus pressão e temperatura, para o Modelo 4

3.3.1.5. Concentração de CO_2 na fase Líquida - Modelo 5

Apesar do Modelo 4 ter proporcionado bons resultados, foram utilizados onze parâmetros na sua função. No presente Modelo 5, foram realizadas diferentes tentativas

para redução do número de parâmetros identificando-se aqueles não significativos na representação dos dados experimentais, e é mostrado na Equação 3.25.

$$\hat{Y} = \frac{1}{\log \hat{C}} = \widehat{\beta_1} + \frac{\widehat{\beta_2}}{P} + \frac{\widehat{\beta_3}}{PST \times P} + \frac{\widehat{\beta_4} \times P}{PST^2} + \frac{\widehat{\beta_5} \times P}{PST^3} + \frac{\widehat{\beta_6} \times P}{PST^4} + \widehat{\beta_7} \frac{\log PST}{P} + \widehat{\beta_8} \frac{\sqrt{PST}}{P} \qquad 3.25$$

Onde $\underline{\underline{X}} = \left[1 \; \frac{1}{P} \; \frac{1}{PST \times P} \; \frac{P}{PST^2} \; \frac{P}{PST^3} \; \frac{P}{PST^4} \; \frac{\log PST}{P} \; \frac{\sqrt{PST}}{P} \right]$

Os três parâmetros correspondentes aos termos cujos denominadores apresentavam os maiores expoentes de T (respectivamente T^5, T^6 e T^8) no Modelo 4 foram removidos, resultando na Equação 3.25. O valor de SS2R foi praticamente igual para os Modelos 4 e 5, e não se pode perceber nenhuma mudança expressiva nos gráficos das Figuras 3.22 e 3.23, portanto a retirada dos três termos é coerente. Portanto, o Modelo 5 é indicado como modelo final para o cálculo da concentração de CO_2 em equilíbrio líquido-vapor com MeOH, de acordo com a pressão e temperatura.

A Figura 3.22 mostra que a função representou bem os pontos iniciais, com a formação do platô, e também representou satisfatoriamente os pontos intermediários e finais. A Figura 3.23 mostra uma boa representação das concentrações pela função adotada, para todo intervalo de pressão e de temperatura estudado.

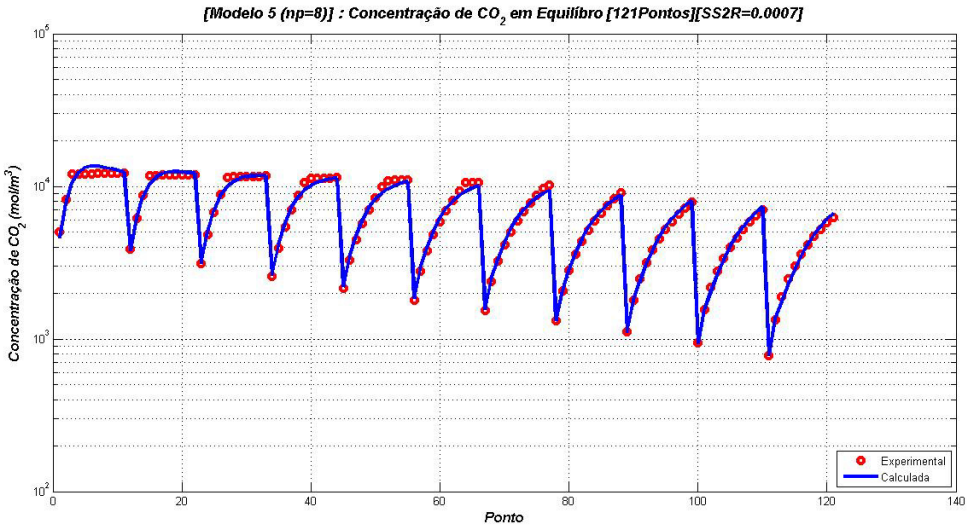


Figura 3.22: Gráfico da concentração de CO2 versus o respectivo ponto, para o Modelo 5

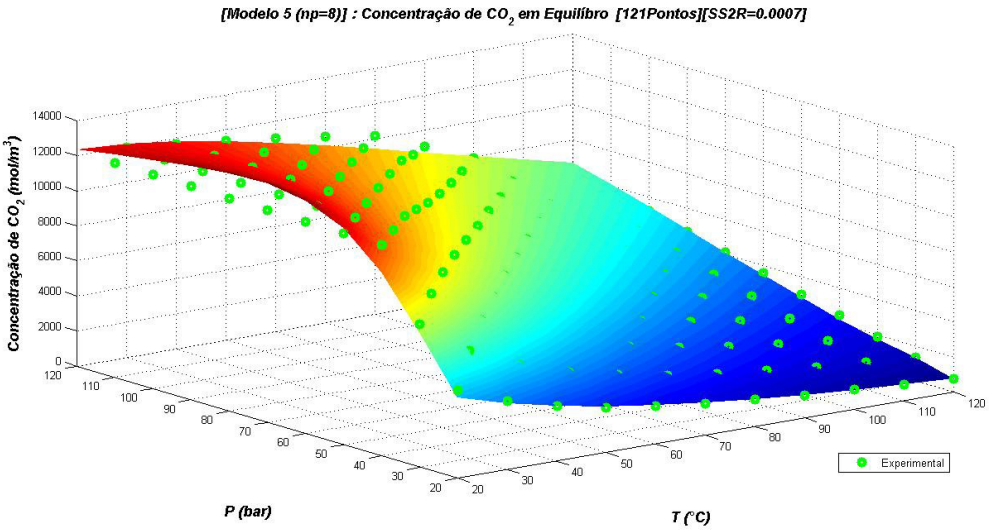


Figura 3.23: Gráfico da concentração de CO_2 versus a pressão e a temperatura, para o Modelo 5

Os parâmetros obtidos para o Modelo 5 são:

$\widehat{\beta_1} = 5{,}87\text{x}10^{-2}$

$\widehat{\beta_2} = -\ 38{,}18$

$\widehat{\beta_3} = -\ 2{,}87\text{x}10^{-1}$

$\widehat{\beta_4} = 4{,}51\text{x}10^{-5}$

$\widehat{\beta_5} = -3{,}27\text{x}10^{-6}$

$\widehat{\beta_6} = 8{,}07\text{x}10^{-8}$

$\widehat{\beta_7} = -\ 10{,}97$

$\widehat{\beta_8} = 49{,}30$

O Apêndice B lista as rotinas em MATLAB (*The MathWorks Inc*) para regressão dos parâmetros dos Modelos apresentados.

3.4. Modelo Cinético – Ambiente MATLAB

Nessa etapa do trabalho, os dados de Cai et al. (2005), reproduzidos nas Figuras 3.2 e 3.3, são empregados, junto com o Modelo 5 de Concentração de CO_2 na fase Líquida (item 3.3), para estimar as constantes específicas e as energias de ativação da reação direta e reversa (Equação 3.1). O ambiente de desenvolvimento empregado foi o MATLAB (*The MathWorks Inc*) e o seu *Toolbox* de Otimização. Foram utilizados para ajuste de modelo

cinético os pontos obtidos de Cai et al. (2005) para rendimento de DMC versus tempo de reação (t) para T= 80˚C e P= 20 bar (Figura 3.2), reunidos na Tabela 3.5; e do gráfico do rendimento de DMC versus temperatura para P=20 bar e t= 6 h (Figura 3.3), listados na Tabela 3.6. Como a seletividade da reação é 100%, o rendimento de DMC é igual à conversão de metanol (X).

Tabela 3.5: Dados experimentais do gráfico rendimento versus tempo de reação (Cai et al., 2005)

Tempo de reação (h)	X (%)
0	0,0
1,1	3,8
2,1	6,3
3,0	8,6
3,9	10,2
5,2	11,3
6,0	11,7

Tabela 3.6: Dados experimentais do gráfico rendimento versus temperatura (Cai et al.,2005)

Temperatura (°C)	X (%)
60,0	6,0
65,0	8,0
70,1	9,8
75,1	11,1
80,0	11,7
90,1	11,7
100,1	11,7
110,0	11,7

O *flash* (Figura 3.12) foi simulado com vazão arbitrária de alimentação e uma composição equimolar de CO_2 e MeOH, para a pressão e a temperatura desejadas. Pela regra das fases, pode-se averiguar que o valor da concentração de CO_2 independente da composição e da vazão de alimentação adotadas. Assim, puderam ser obtidos os valores de vazão molar, de vazão volumétrica, e de fração molar de CO_2 na corrente líquida em ELV.

Na sequência, as concentrações iniciais de metanol (C_{MeOHi}) foram calculadas pela Equação 3.26, e as concentrações de metanol ao longo da reação (C_{MeOH}) pela Equação 3.27.

$$C_{MeOHi} = \frac{L \times x_{MeOH}}{L_V} \qquad 3.26$$

Onde L: vazão molar da corrente líquida, em mol/h

L_V: vazão volumétrica da corrente líquida, em m^3/h

x_{MeOH}: fração molar de metanol na corrente líquida

$$C_{MeOH} = C_{MeoHi}\left(1 - \frac{X}{100}\right) \qquad 3.27$$

Onde X: conversão de metanol, em porcentagem.

Na simulação, foram utilizados os parâmetros termodinâmicos calculados para cada temperatura, baseado nos parâmetros de Santos et al. (2012). O gráfico de rendimento versus tempo de reação foi traçado para temperatura de reação de 80˚C. Portanto, C_{MeOHi} foi calculada pela Equação 3.26 para o tempo de reação igual a zero, resultando no valor de 20985,3 mol/m^3. Assim, C_{MeOH} pôde ser calculada para os demais tempos de reação pela Equação 3.27. A Tabela 3.7 apresenta os dados experimentais de Cai et al. (2005) obtidos dos gráficos de rendimento versus temperatura. Valores diferentes de C_{MeOHi} foram calculadas para cada temperatura pela Equação 3.26, e valores de C_{MeOH} a partir da Equação 3.27.

Tabela 3.7: Dados do gráfico de rendimento versus temperatura

Temperatura (°C)	X (%)	C_{MeOHi} (mol/m^3)	C_{MeOH} (mol/m^3)
60,0	6,0	21129,2	19861,4
65,0	8,0	21122,3	19432,5
70,1	9,8	21093,6	19023,8
75,1	11,1	21048,2	18702,2
80,0	11,7	20985,3	18530,1
90,1	11,7	20822,2	18386,0
100,1	11,7	20622,0	18209,2
110,0	11,7	20396,8	18010,4

Os dados de tempo de reação e concentração de metanol da Tabela 3.7 foram utilizados para cálculo de função objetivo minimizada por rotina MATLAB (*The MathWorks Inc*) (Apêndice B) (Equação 3.28).

$$\text{Min}_{\{K01,K02,E1,E2\}} \sum_{i=1}^{nEXP} (C_{MeOH}(Ti) - C_{MeOH}^{CAI\ et\ al}(Ti))^2 \qquad 3.28$$

A rotina *fminsearch* foi empregada para minimizar a função objetivo (Equação 3.28), com as variáveis de busca k_{01}, k_{02}, E_1 e E_2. Os dados de temperatura de reação e concentração de metanol mostrados na Tabela 3.7 foram usados para a variável $C_{MeOH}^{CAI\ et\ al}(Ti)$ na Equação 3.28. Para cálculo da concentração de metanol $C_{MeOH}(Ti)$ na Equação 3.28, adotou-se que tanto a reação direta quanto a reversa são de primeira ordem em relação aos reagentes, com a taxa da reação global conforme Equação 3.29:

$$\frac{dC_{MeOH}}{dt} = -r_{CH3OH} = k_1 C_{CO2} C_{CH3OH} - k_2 C_{DMC} C_{H2O} \qquad 3.29$$

Onde r_{CH3OH}: velocidade da reação em termos do metanol

k_1: constante específica da reação direta

k_2: constante específica da reação reversa

C_{CO2}, C_{CH3OH}, C_{DMC}, C_{H2O}: concentração do CO_2, CH_3OH, DMC e H_2O na fase líquida, respectivamente

A hipótese de reação elementar, na qual os coeficientes estequiométricos são iguais às respectivas ordens de cada componente, foi descartada. Segundo o mecanismo de reação proposto por Fang & Fujimoto (1996), Equação 3.30, somente uma molécula de dióxido de carbono é inserida em cada molécula ativada de metanol. Portanto, optou-se assumir que a reação é de primeira ordem em relação ao metanol, assim como em relação aos demais componentes.

$$\begin{aligned} CH_3OH + Base &\rightarrow CH_3O^- + H^+ - - - Base \\ &\xrightarrow{CO_2} [CH_3OC(O)O]^- + H^+ - - - Base \\ &\xrightarrow{CH_3I} CH_3OC(O)OCH_3 + HI + Base \end{aligned} \qquad 3.30$$

Adotou-se o *solver* de equações diferenciais ordinárias *ODE45* do MATLAB (*The MathWorks Inc*) para resolução da Equação 3.29, que utiliza o método de *Runge-Kutta* (Junior, 2003). O código usado no Matlab para regressão dos parâmetros cinéticos se encontra no Apêncide B.2. Na Equação 3.29, a concentração de CO_2 (C_{CO2}) é calculada pela equação final do Modelo 5 (Equação 3.25)

Onde $C_{DMC} = \frac{C_{MeOHi} - C_{MeOH}}{2}$

$C_{H2O} = C_{DMC}$

Cabe acrescentar que as constantes específicas da reação direta (k_1) e da reversa (k_2) são calculadas pela equação de *Arrhenius* (Equação 3.31 e 3.32):

$$k_1 = k_{01} e^{\left(-E_1/RT\right)} \qquad 3.31 \qquad\qquad k_2 = k_{02} e^{\left(-E_2/RT\right)} \qquad 33.32$$

Onde k_{01} e k_{02}: constante pré-exponencial da reação direta e reversa, respectivamente, em m^3/mol.h

E_1 e E_2: energia de ativação da reação direta e reversa, respectivamente, em J/mol

R: constante dos gases ideais, igual a 8,314 J/K.mol

Os parâmetros cinéticos finais encontrados após a otimização foram:

k_{01} = 535.337,15 m^3/kmol.h

E_1 = 49.851,73 KJ/kmol

k_{02} = 67.202.972,36 m^3/kmol.h

E_2 = 55.795,08 KJ/kmol

A Figura 3.24 mostra o gráfico de conversão de metanol versus tempo de reação, e o gráfico de conversão de metanol versus temperatura, respectivamente. Os pontos experimentais são os círculos vermelhos, e a linha contínua representa as conversões baseadas nas concentrações de metanol calculadas. Ambos os gráfico mostram bons resultados.

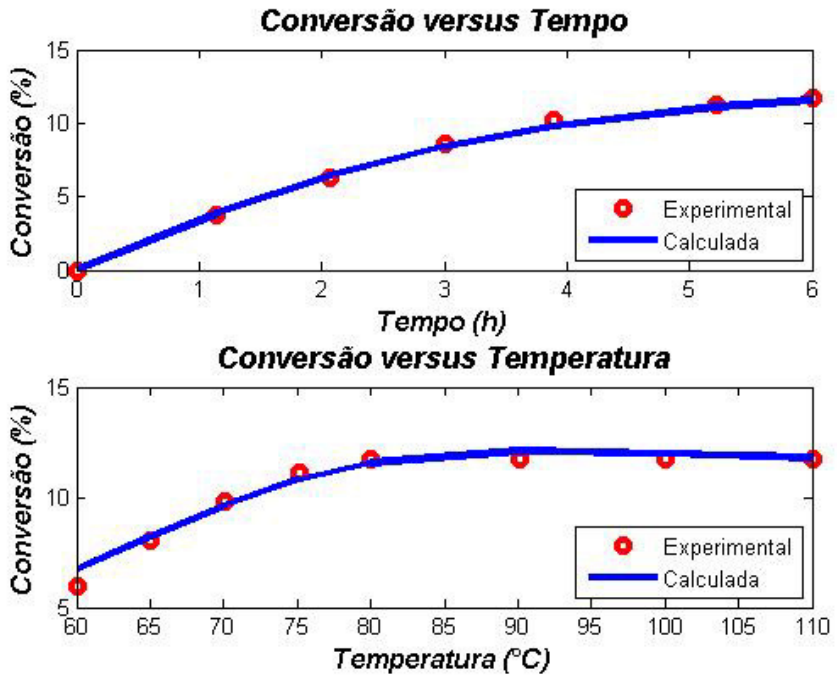


Figura 3.24: Gráficos de conversão de metanol versus tempo de reação e versus temperatura

3.4.1. Validação dos Parâmetros Cinéticos

Com a determinação das constantes pré-exponenciais e das energias de ativação do modelo cinético, foi possível simular o reator em ambiente ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) para validação dos parâmetros obtidos. Antes de simular o reator, foi necessário estimar a escala de produção de DMC desejada. Para isso, buscou-se na literatura valores de capacidade de

produção de diferentes unidades de fabricação de DMC instaladas ao redor do mundo. Em 1993, a empresa *General Electric Japan* instalou uma unidade com capacidade de produção de 11,7 kton/ano de DMC/DPC. Em 1998, a empresa *General Electric España* inaugurou uma unidade de produção de 48,3 kton/ano de DMC/DPC (PolimeriEuropa, 2009). Em 2010, a empresa *Yulin Yunhua Green Energy* começou a construir uma unidade para fabricação de 50kton/ano de DMC a partir de CO_2 e de MeOH na China (ChinaChemicalReporter, 2010). A partir dos valores relatados, uma planta com capacidade de produção de 50 kton/ano de DMC pareceu condizente, e as seguintes premissas foram adotadas:

- 8000 horas de operação da planta por ano
- Recuperação de apenas 90% do DMC produzido, lembrando que a estequiometria da reação exige consumo de 2 mols de MeOH para produção de 1 mol de DMC
- Conversão de 11,7% de MeOH em DMC, que é o valor experimental para condições reacionais de 80°C e 20bar
- Alimentação de mistura equimolar de CO_2 e MeOH no reator

Respeitando as premissas adotadas, a vazão total de alimentação do reator foi fixada em 2640 kmol/h, como apresentado nos cálculos progressivos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Etapas de cálculos da premissa de projeto

Produção de DMC (kton/ano)	50
Produção de DMC (kg/h)	6250
Produção de DMC (kmol/h)	69,38
Produção + reciclo de DMC (kmol/h)	77,09
Consumo de MeOH (kmol/h)	1317,81
Carga total MeOH + CO2 (kmol/h)	2640

3.4.2. Metodologia de Simulação dos Reatores

Para simulação da conversão de acordo com o tempo, diversos reatores *CSTR* (*continuous* stirred-tank *reactor)* independentes foram criados com volumes diferentes. Assim, o volume de cada reator (V) foi calculado pela equação a seguir, considerando que ele se encontra somente 50% preenchido com líquido.

$$V = \frac{L_V \times t}{0,5} \qquad 3.33$$

Onde L_v: vazão volumétrica da corrente de alimentação, em m^3/h

t: tempo de reação, em horas

Para traçar o gráfico de conversão de metanol versus tempo, foram criados seis reatores CSTR independentes. Como a reação ocorre a 80˚C e 20 bar, L_V=1955,98 m^3/h, e o volume dos reatores foi calculado pela Equação 3.33, apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Dados utilizados na simulação dos reatores para T=80˚C e P=20 bar

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6
t (h)	1,15	2,07	3,01	3,89	5,21	6,00
V (m^3)	4483,38	8087,66	11779,85	15208,31	20394,96	23471,79

Para traçar o gráfico de conversão de metanol versus temperatura, foram criados oito reatores CSTR independentes. Como a reação ocorre a 20 bar, mas a diferentes temperaturas, diferentes valores de L_V foram obtidos no simulador para cada temperatura. O volume dos reatores foi calculado pela Equação 3.33, como apresentado na Tabela 3.10.

Tabela 3.10: Dados utilizados na simulação dos reatores a diferentes temperaturas

	Reator 1	Reator 2	Reator 3	Reator 4	Reator 5	Reator 6	Reator 7	Reator 8
T (°C)	60,00	65,04	70,08	75,11	80,03	90,10	100,05	110,00
L_V (m^3/h)	1686,24	1747,22	1811,71	1877,61	1955,98	2131,45	2356,56	2662,60
V (m^3)	20234,83	20966,63	21740,48	22531,27	23471,79	25577,36	28278,69	31951,20

A Figura 3.25 apresenta o gráfico de conversão de metanol (%) versus tempo de reação, e a Figura 3.26 apresenta o gráfico de conversão de metanol (%) versus temperatura, juntamente com os valores de conversão experimentais.

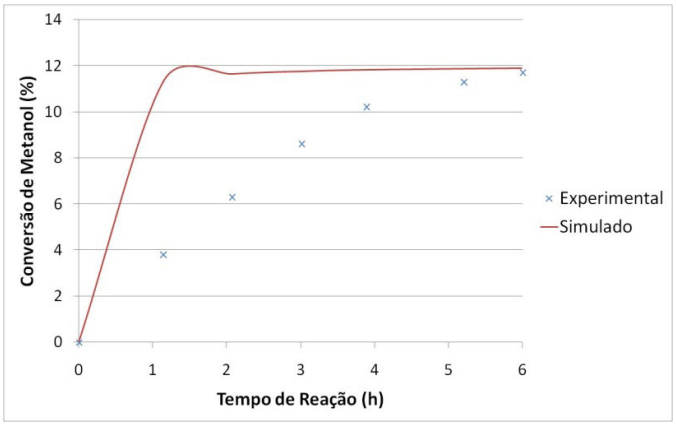


Figura 3.25: Gráfico de conversão versus tempo de reação com valores simulados e experimentais

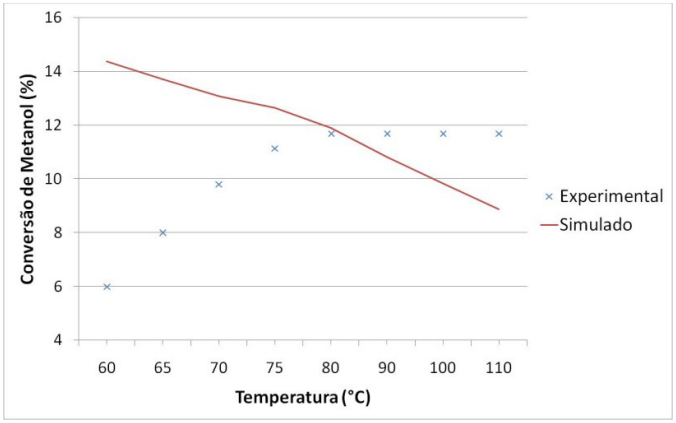


Figura 3.26: Gráfico de conversão versus temperatura com valores simulados e experimentais

As figuras mostram que a reação não foi bem representada pelos parâmetros cinéticos obtidos pelo procedimento apresentado, recorrendo-se, a seguir, ao ambiente HYSYS, e seu recurso interno de otimização.

3.5. Modelo Cinético – Ambiente ASPEN HYSYS

Com os reatores CSTR montados para a etapa anterior, seis para o gráfico de conversão versus tempo e oito para o gráfico de conversão versus temperatura, o otimizador foi construído em ambiente ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*) (Figura 3.27).

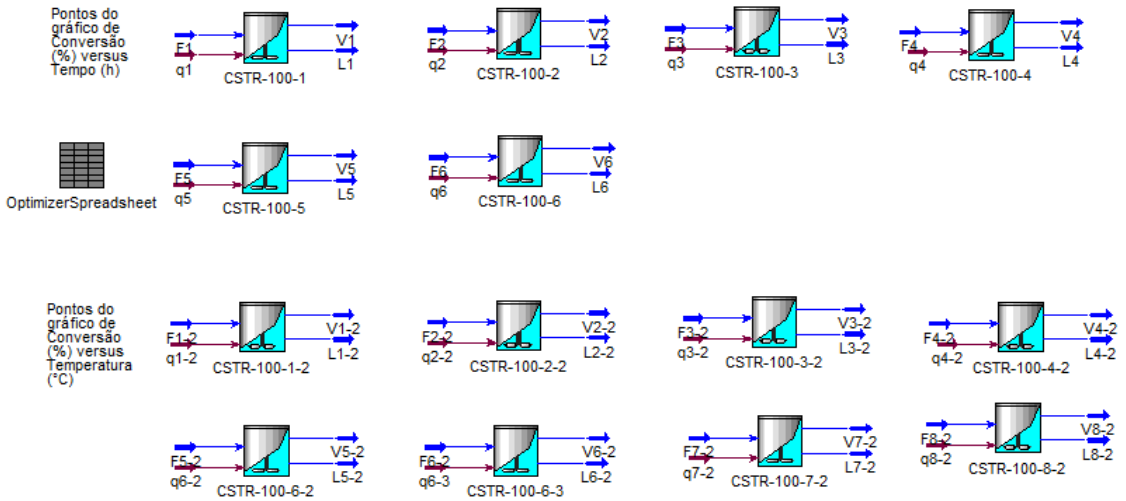


Figura 3.27: Quatorze reatores utilizados nos gráficos de conversão

Através de planilha do simulador (*Optimizer Spreadsheet*), foram importados os valores de conversão calculados em cada reator. Então, foi calculada a diferença entre a conversão calculada e a conversão experimental para cada reator, resultando em um erro. O somatório da diferença entre os valores de conversão simulados e experimentais (erro total) foi minimizado pelo otimizador do simulador *(Optimizer*). Foram usados como chutes iniciais, os parâmetros cinéticos encontrados no otimizador do MATLAB (*The MathWorks Inc*); o resultado encontrado, é mostrado no Ajuste 1 da Tabela 3.11. Outras duas otimizações são apresentadas como “Ajuste 2” e “Ajuste 3”.

Tabela 3.11: Parâmetros cinéticos encontrados em três ajustes do otimizador no simulador

	Ajuste 1	Ajuste 2	Ajuste 3
K_{01} (m^3/kmol.h)	396535,64	395627,3	10332095,65
E_1 (KJ/kmol)	58645,34	58492,2	67709,87
K_{02} (m^3/kmol.h)	86472683,57	104664146,7	432968036,8
E_2 (KJ/kmol)	68465,28	68899,3	72122,00

A Figura 3.28 apresenta o gráfico de conversão de metanol (%) versus tempo de reação (h), e a Figura 3.29 apresenta o gráfico de conversão de metanol (%) versus temperatura (˚C), ambos com os valores experimentais e com os valores gerados pelos três ajustes dos parâmetros cinéticos.

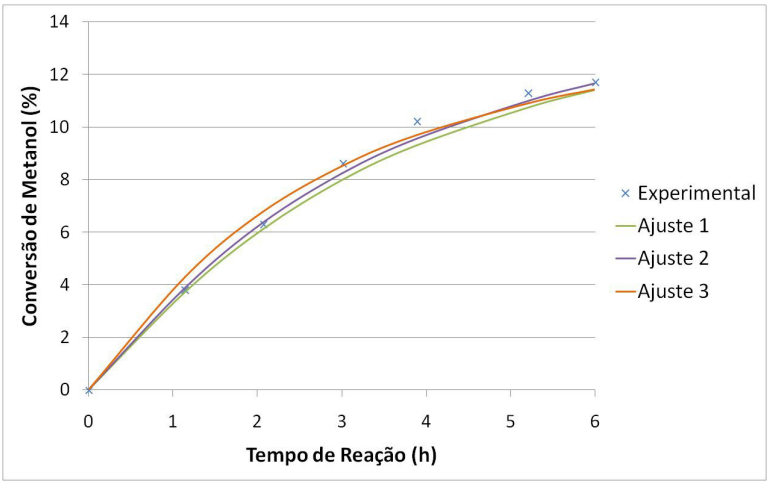


Figura 3.28: Gráfico de conversão versus tempo de reação com valores simulados e experimentais

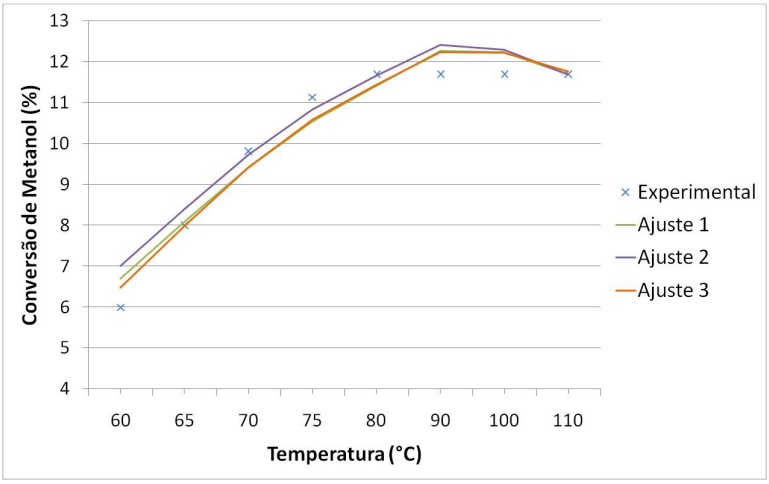


Figura 3.29: Gráfico de conversão versus temperatura com valores simulados e experimentais

As Figuras 3.28 e 3.29 mostram que os dados experimentais foram bem representados pelos parâmetros cinéticos gerados no Otimizador do ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*). O perfil de conversão no tempo foi melhor representado que o perfil de conversão com a temperatura. Nenhum dos três ajustes conseguiu representar uma conversão constante para as temperaturas entre 80 e 110˚C, porém os valores representados foram próximos aos experimentais. De um modo geral, o Ajuste 2 foi o que reproduziu melhor os dados experimentais, e aquele que apresentou menor erro total, portanto foi o modelo final adotado. Assim, os parâmetros cinéticos finais adotados para simulação da planta de produção de DMC são apresentados a seguir:

k_{01}= 395.627,3 m^3/kmol.h

E_1 = 58.492,2KJ/kmol

k_{02} = 104.664.146,7m^3/kmol.h

E_2 = 68.899,3KJ/kmol

3.6. Análise das Condições de Reação

Com o cálculo das constantes cinéticas da reação, foi possível investigar a conversão da reação para faixas de temperatura e de pressão mais amplas. Primeiramente, calculou-se a conversão de metanol para temperaturas entre 20 e 120˚C, com intervalos de 10˚C, e pressões entre 20 e 120 bar, com intervalos de 10 bar. Para cada temperatura, foram utilizados os parâmetros termodinâmicos correspondentes. Todas as conversões foram calculadas para uma vazão equimolar de CO_2 e MeOH de 2640 kmol/h, e um tempo de reação de seis horas. Para cada temperatura e pressão, foi calculado o volume do reator CSTR (V), segundo a Equação 3.33, com o valor de vazão volumétrica global (L_V) fornecido pelo ASPEN HYSYS (Aspentech Inc), e considerando o reator 50% cheio de líquido. Os valores simulados de conversão foram traçados no gráfico da Figura 3.30 para cada pressão e temperatura. É possível perceber que para uma dada pressão, a conversão aumenta com a temperatura. A maior conversão encontrada foi de 38,4% de metanol para pressão de 60 bar e temperatura de 120˚C.

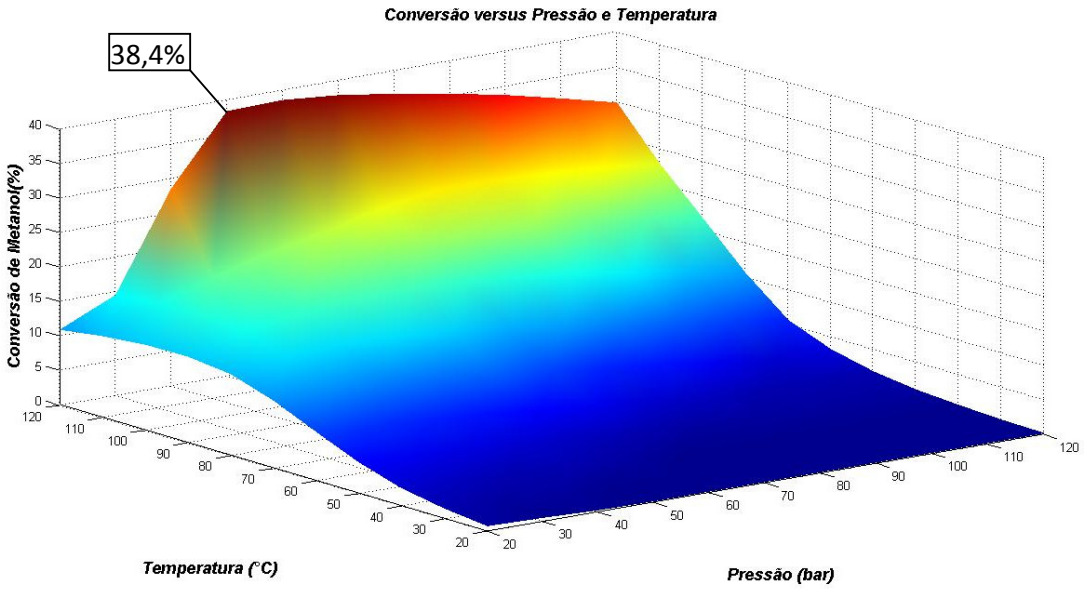


Figura 3.30: Gráfico da conversão versus pressão e temperatura

Porém, como foi constatado que o maior custo do processo estudado é com o reator, preferiu-se escolher como condição de temperatura e de pressão da reação aquela que exigisse o menor volume de reator, não aquela que proporcionasse maior conversão dentre as demais. Assim, foi traçado um gráfico de número de reatores necessários versus pressão e temperatura para produção de 77,09 kmol/h de DMC. Foram consideradas as seguintes premissas:

- Volume de cada reator igual a $35m^3$ (volume máximo permitido pela metodologia de avaliação CAPEX/OPEX adotada)
- 8000 horas de operação da planta por ano
- Recuperação de apenas 90% do DMC produzido, lembrando que a estequiometria da reação exige consumo de 2 mols de MeOH para produção de 1 mol de DMC
- Alimentação no reator de mistura equimolar de CO_2 e MeOH
- Tempo de reação igual a seis horas e considerando que esteja 50% cheio de líquido

As vazões molares de alimentação de MeOH e CO_2 (L) necessárias para produzir esta quantidade de DMC foram calculadas para cada pressão e temperatura, Equação 3.34. Esse valor de L foi inserido no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) para simulação do reator.

$$L = \frac{4*77{,}09*100}{X} \qquad 3.34$$

Onde X é a conversão de metanol, em %

Em seguida, com a vazão volumétrica global de alimentação (L_V) fornecida pelo simulador, calculou-se o número de reatores (N) necessários pela Equação 3.35 para cada pressão e temperatura. A Figura 3.31 apresenta o gráfico do número de reatores versus pressão e temperatura para produção de 77,09 kmol/h de DMC.

$$N = \frac{L_V \times 6}{35} \qquad 3.35$$

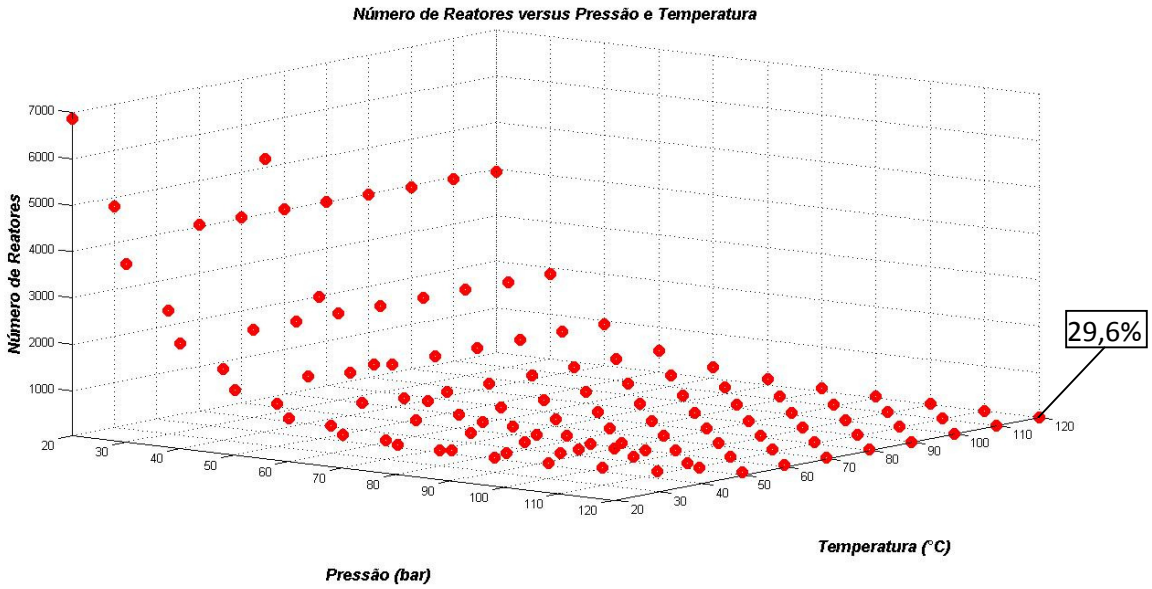


Figura 3.31: Gráfico do número de reatores versus pressão e temperatura

O menor número de reatores para a produção desejada de DMC foi encontrado para temperatura de 120°C e pressão de 120 bar, então essa foi a condição reacional utilizada na simulação do processo. Nesta condição, a alimentação global necessária de CO_2 e MeOH foi igual a 1043,5 kmol/h e a conversão alcançada de metanol foi igual a 29,6%.

Capítulo 4 – Síntese e Simulação do Processo

O Capítulo 4 trata da síntese do fluxograma de processo para produção de DMC por rota direta, e a sua simulação em ambiente ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*). Utilizam-se para tal os resultados consolidados no Capítulo 3 para as constantes específicas e as energias de ativação da reação de produção de DMC e H_2O a partir de CO_2 e MeOH.

4.1. Reação Global

Cai et al. (2005) utilizam CH_3I (iodeto de metila) e CH_3OK (metóxido de potássio) como catalisadores para a produção de DMC, de acordo com as Equações 4.1 e 4.2. Na reação 1 (Equação 4.1), CH_3OK reage com água e dióxido de carbono para formar metanol e $KHCO_3$. Na reação 2 (Equação 4.2), CH_3OK reage com água e CH_3I para formar metanol e KI. As reações adicionais foram simuladas adicionando-se um reator de conversão em série, após o reator CSTR.

$$CH_3OK + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons \mathrm{CH_3OH} + \mathrm{KHCO_3} \qquad 4.1$$

$$CH_3OK + CH_3I + H_2\mathrm{O} \rightleftharpoons 2\mathrm{CH_3OH} + \mathrm{KI} \qquad 4.2$$

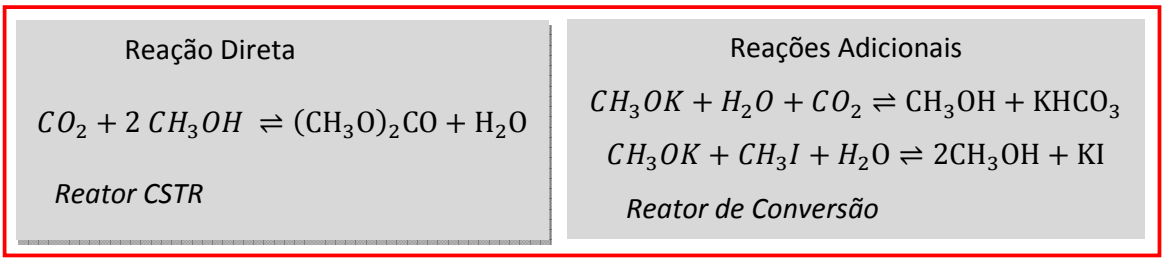


Figura 4.1: Esquema de reações para formação de DMC por rota direta

Para simulação do reator de conversão, foram utilizadas como base as quantidades molares iniciais de reagentes e as quantidades finais de produtos constatadas por Cai et al.(2005), apresentadas na Tabela 4.1. Segundo Cai et al. (2005), foram encontrados 0,02 mol de CH_3I ao final da reação, então 0,028 mol de CH_3I foram reagidos na reação da Equação 4.2. Portanto, 0,028 mol de CH3OK reagiram na reação da Equação 4.2 (55% do CH_3OK) e 0,023 mol na reação mostrada na Equação 4.1 (45% do CH_3OK).

Tabela 4.1: Quantidades de reagentes e produtos utilizadas por Cai e outros (2005)

Quantidades Iniciais			Quantidades Finais			
CH_3OK (mol)	CH_3OH (mol)	CH_3I (mol)	CH_3OK (mol)	CH_3I (mol)	DMC (mol)	Conversão (%)
0,051	0,85	0,048	0	0,02	0,049	11,6

A razão entre a quantidade molar de CH_3OK e CH_3OH alimentada na reação foi igual à experimental, i.e., 0,06 (Cai et al., 2005). A razão entre a quantidade molar alimentada de CH_3I e de CH_3OH também foi fixada no valor reportado por Cai et al. (2005), aproximadamente igual a 0,0565.

4.2. Agente Extrativo

Matsuda et al. (2011) apresentaram a seleção de um agente extrativo adequado para a separação do azeótropo formado por MeOH e DMC por destilação extrativa. Eles compararam os desempenhos de 2-etoxietanol e de 4-metil-2-pentanona (MIBK), escolhidos como possíveis candidatos. A escolha foi baseada nos critérios de Gmehling e Möllmann (1998): o agente extrativo deve apresentar comportamento azeotrópico com todos os componentes do sistema que se deseja separar; ele deve alterar os coeficientes de atividade dos componentes em extensões diferentes, para alcançar fatores de separação diferentes de um; por último, ele deve possuir ponto de ebulição suficientemente maior que os demais componentes, para sua devida recuperação (Matsuda et al., 2011).

Matsuda et al.(2011) mediram o equilíbrio líquido-vapor das misturas binárias constituintes, e os dados experimentais foram representados pelos modelos Wilson e NRTL. Tanto o 2-etoxietanol quanto o MIBK foram considerados agentes extrativos adequados para a separação do azeótropo, mas MIBK se mostrou mais seletivo na separação. Ele apresenta fatores de separação maiores, além de proporcionar o desaparecimento do ponto azeotrópico com a utilização de menores quantidades. Por isso, optou-se pela utilização do MIBK como agente extrativo no processo de produção de DMC sintetizado nessa dissertação, e somente seus resultados serão apresentados a seguir.

A Figura 4.2 mostra as curvas residuais a 93,32 kPa para o sistema ternário: o ponto azeotrópico de metanol e DMC é um nó instável, onde as curvas residuais começam; já o MIBK constitui um nó estável, onde as curvas residuais terminam. Todas as curvas residuais

que se aproximam do vértice do MIBK são flexionadas para o lado da mistura de DMC e MIBK, o que indica que DMC e o MIBK podem ser obtidos como produto de fundo, e o metanol como destilado (Matsuda et al., 2011).

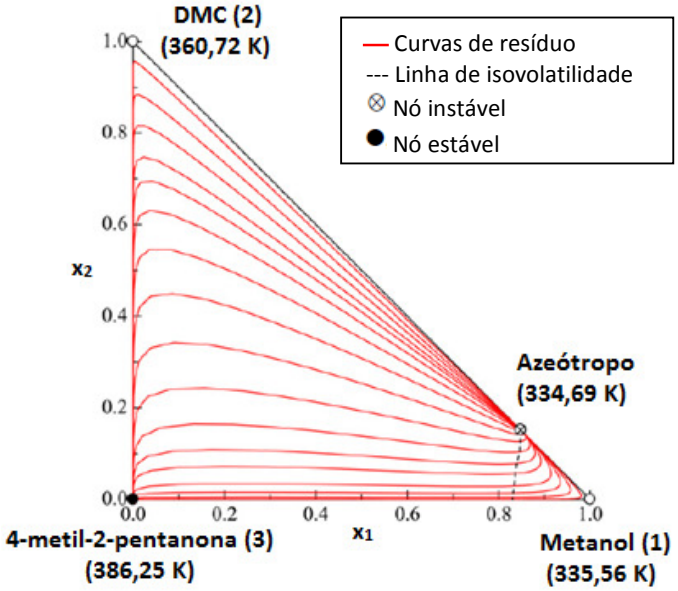


Figura 4.2: Curvas residuais para o sistema metanol + DMC + 4-metil-2-pentanona (MIBK) a 93,32 kPa (Matsuda et al., 2011)

Na Figura 4.3, são mostrados os resultados dos fatores de separação (α_{12}) versus a fração molar da fase líquida isenta do agente extrativo (x_1^S), com diversos valores de composição molar do agente extrativo (x_3). Os fatores α_{12} foram calculados usando os parâmetros binários, pela Equação 4.3. A linha com x_3= 0 é o resultado para a mistura de MeOH e DMC, mostrando que o sistema não pode ser separado por destilação simples, uma vez que esta linha intercepta a linha α_{12}= 1 no ponto azeotrópico da mistura. No entanto, quando MIBK é usado como agente extrativo, há o desaparecimento do ponto azeotrópico para x_3 = 0,170, tornando possível a separação da mistura binária de metanol e DMC (Matsuda et al., 2011).

$$\alpha_{12} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{y_1/x_1}{y_2/x_2} \qquad 4.3$$

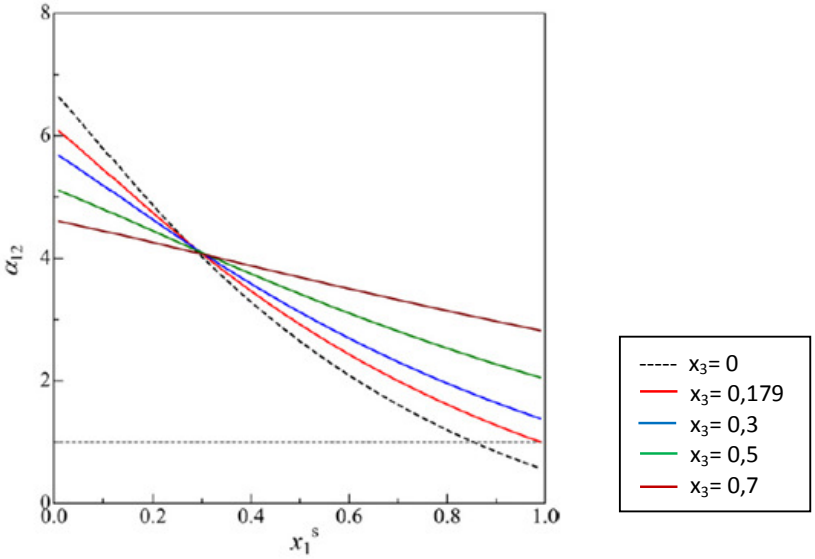


Figura 4.3: Fatores de separação para o sistema metanol + DMC + MIBK a 93,32 kPa (Matsuda et al., 2011)

4.3. Validação dos Modelos Termodinâmicos NRTL e Wilson

A seleção de modelo termodinâmico depende diretamente das substâncias envolvidas na etapa do fluxograma simulado. Na etapa reacional, utilizou-se a equação de estado SRK por representar adequadamente o comportamento do dióxido de carbono supercrítico. Por outro lado, na etapa de separação, a interação entre o MIBK e os componentes do sistema requer seleção de novo modelo termodinâmico. Foi necessário selecionar-se um modelo de solução, adequado para representar corretamente as interações entre os componentes a baixas pressões nas etapas de destilação.

Nessa etapa do trabalho foi realizada a validação dos modelos termodinâmicos Wilson e NRTL com os parâmetros fornecidos por Matsuda et al. (2011) e De la Torre et al. (2006). Para isso, foram traçados gráficos do ELV experimental e do ELV simulado pelo modelo Wilson e pelo modelo NRTL para cada mistura binária. Em Matsuda et al. (2011), foram encontrados parâmetros termodinâmicos para misturas binárias constituídas de DMC, MeOH e MIBK para os modelos termodinâmicos NRTL e Wilson. Para a mistura de DMC e H_2O somente foram encontrados parâmetros do modelo NRTL, em De la Torre et al. (2006). Estes foram então comparados com os valores do modelo Wilson fornecidos pelo simulador ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*). Para a mistura (MIBK+H_2O), foram utilizados parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL, fornecidos por Yang et al.(2007).

A equação de Wilson, proposta por Grant M. Wilson em 1964, foi a primeira equação envolvendo coeficiente de atividade que usou o modelo de composição local para derivar a expressão de energia de Gibbs em excesso. Ela oferece uma abordagem termodinamicamente consistente para prever o comportamento multicomponente a partir da regressão de dados de equilíbrio binário. Ela também é capaz de representar satisfatoriamente quase todas as soluções líquidas não-ideais, exceto eletrólitos (AEATechnology, 2000)

A equação NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*), proposta por Renon Prausnitz em 1968, é uma extensão da equação de Wilson original. Utiliza a mecânica estatística e a teoria da célula líquida para representar a estrutura da fase líquida. Estes conceitos, combinados com o modelo de composição de Wilson, produz uma equação capaz de representar o comportamento das fases em ELV e em equilíbrio líquido-líquido (ELL). Tal como a equação de Wilson, o modelo NRTL pode ser aplicado a sistemas ternários e de ordem superior, utilizando a regressão de parâmetros de equilíbrio binário. O modelo NRTL tem uma precisão comparável à equação Wilson para sistemas de ELV (AEATechnology, 2000).

Parâmetros Termodinâmicos de Matsuda et al. (2011)

Matsuda et al. (2011) obtiveram dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV), que foram representados pelos modelos Wilson e NRTL. A consistência termodinâmica dos dados experimentais de ELV foi averiguada com o teste do ponto de Van Ness et al. (1973), modificado por Fredenslund et al.(1977), e também com o teste da área de Herington (1951), todos descritos por Gmehling et al. (1977). A função objetivo (F_{obj}) da Equação 4.4 foi minimizada para a otimização dos parâmetros binários do modelo Wilson e do NRTL (Matsuda et al., 2011)..

$$F_{obj} = \sum_{k=1}^{NDP} \left[\left(\frac{\gamma_{1,exptl} - \gamma_{1,calcd}}{\gamma_{1,exptl}} \right)_k^2 + \left(\frac{\gamma_{2,exptl} - \gamma_{2,calcd}}{\gamma_{2,exptl}} \right)_k^2 \right] \qquad 4.4$$

Onde NDP: número de pontos usados como dados

$\gamma_{i,exptl}$: coeficiente de atividade experimental do component i

$\gamma_{i,calcd}$: coeficiente de atividade calculado do component i

As previsões de ELV foram realizadas por Matsuda et al. (2011) com o modelo UNIFAC modificado (Dortmund). Os valores estimados dos parâmetros para o modelo

Wilson e para o modelo NRTL estão listados nas Tabelas 4.2 e 4.3. De forma a serem inseridos no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), os parâmetros foram convertidos para caloria por mol. A Tabela 4.2 e a Figura 4.4 apresentam os resultados para a mistura binária de metanol e dimetil carbonato, enquanto a Tabela 4.3 e a Figura 4.5 apresentam os resultados para a mistura binária de metanol e MIBK.

Tabela 4.2: Parâmetros termodinâmicos da mistura MeOH + DMC para os modelos NRTL e Wilson

Metanol(1) + DMC(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (J mol^{-1})	3571,763
$g_{21} - g_{11}$ (J mol^{-1})	463,577
α_{12}-α_{21}	0,3
Wilson	
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$ (J mol^{-1})	3136,792
$\lambda_{21} - \lambda_{11}$ (J mol^{-1})	1208,753

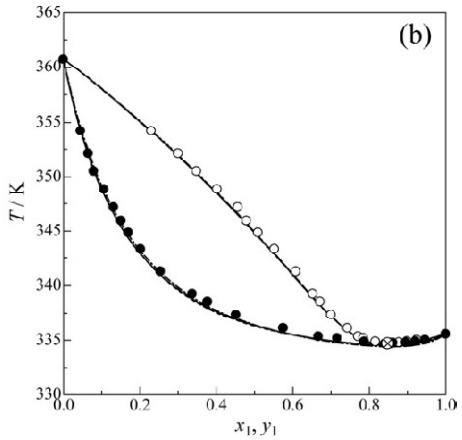


Figura 4.4: Gráfico do ELV para mistura MeOH + DMC a 93,32kPa (Matsuda et al., 2011)

• Experimental T-x_1	○Experimental T-y_1
— Wilson	—— NRTL

Tabela 4.3: Parâmetros termodinâmicos da mistura MeOH + MIBK para os modelos NRTL e Wilson

Metanol(1) + MIBK(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (J mol^{-1})	4295,536
$g_{21} - g_{11}$ (J mol^{-1})	-687,762
α_{12}-α_{21}	0,3
Wilson	
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$ (J mol^{-1})	3425,672
$\lambda_{21} - \lambda_{11}$ (J mol^{-1})	2274,430

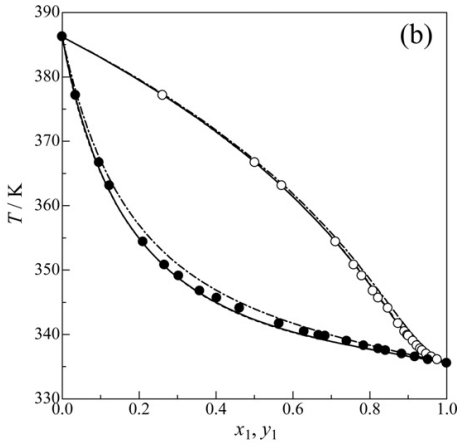


Figura 4.5: Gráfico do ELV para mistura MeOH + MIBK a 93,32kPa (Matsuda et al., 2011)

A Tabela 4.4 e a Figura 4.6 apresentam os resultados para a mistura binária de dimetil carbonato e MIBK.

Tabela 4.4: Parâmetros termodinâmicos da mistura DMC + MIBK para os modelos NRTL e Wilson

DMC(1) + MIBK(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (J mol^{-1})	2579,996
$g_{21} - g_{11}$ (J mol^{-1})	-1372,202
α_{12}-α_{21}	0,3
Wilson	
$\lambda_{12} - \lambda_{22}$ (J mol^{-1})	545,809
$\lambda_{21} - \lambda_{11}$ (J mol^{-1})	530,531

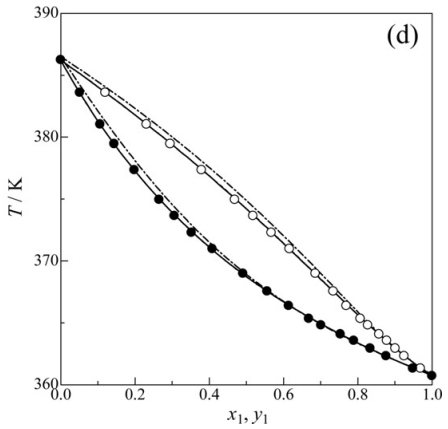


Figura 4.6: Gráfico do ELV para mistura DMC + MIBK a 93,32 kPa (Matsuda et al., 2011)

Parâmetros Termodinâmicos de De la Torre et al. (2006)

De la Torre et al. (2006) utilizaram dois métodos no cálculo dos parâmetros termodinâmicos do modelo NRTL. O primeiro método consiste na correlação dos dados experimentais de forma separada para cada temperatura, enquanto o segundo método assume que os parâmetros são independentes da temperatura, realizando uma correlação simultânea de todos os dados. Os parâmetros foram determinados por De la Torre et al (2005) via minimização das diferenças entre as frações molares experimentais e as calculadas para cada um dos componentes ao longo de todas as linhas de amarração. A função objetivo (OF) adotada é dada pela Equação 4.5.

$$\mathrm{OF} = \sum_{k=1}^{M}\sum_{j=1}^{2}\sum_{i=1}^{3}(x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2 \qquad 4.5$$

Onde M: número de linhas de amarração

x: fração molar experimental

$\hat{x}$: fração molar calculada

i, j e k: componente, fase, e linha de amarração, respectivamente

De la Torre et al. (2005) utilizaram valores de 0,1, 0,2 e 0,3 para os parâmetros não aleatórios do modelo NRTL, e aquele que proporcionou menor desvio médio da raiz quadrada na composição de fase (rmsd), Equação 4.6, foi usado no resultado final de cada par de parâmetros.

$$\text{rmsd} = 100 \times \left(\sum_{k=1}^{M} \sum_{j=1}^{2} \sum_{i=1}^{3} \frac{(x_{ijk} - \hat{x}_{ijk})^2}{6M} \right)^{1/2} \qquad 4.6$$

Os parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 4.5, e o gráfico de ELV apresentado por De la Torre et al. (2006) são mostrados na Figura 4.7. De forma a serem inseridos no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*), os parâmetros foram convertidos para caloria por mol.

Tabela 4.5: Parâmetros termodinâmicos da mistura DMC + H_2O para o modelo NRTL

DMC(1) + H_2O(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (J mol^{-1})	1360,58
$g_{21} - g_{11}$ (J mol^{-1})	8366,16
α_{12}-α_{21}	0,2

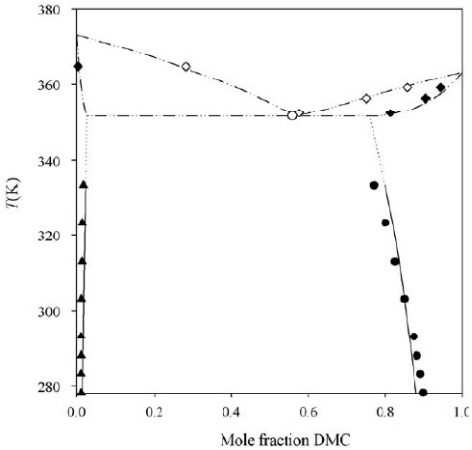


Figura 4.7: Gráfico do ELV para mistura DMC + H_2O a 101,3 kPa (De la Torre, et al., 2006)

◆ T-x experimental ◇ T-y experimental
—··— Predito pelo modelo UNIQUAC

Parâmetros Termodinâmicos de Chufen Yang et al. (2007)

Chufen Yang et al. (2007) regrediram os parâmetrosde interação binária a partir de dadosde ELL experimentais utilizando mínimos quadrados ordinários como função objetivo. O fator não-aleatório, α_{ij}, foi atribuído como 0,2. O desvio médio da raiz quadrada (RMSD) do componente i na fase j foi calculado pela diferença entre os dados experimentais e os dados calculados, de acordo coma Equação 4.7.

$$\text{RMSD} = \sqrt{\frac{\sum_k^N \left(\frac{x_{ijk} - x_{ijk,cal}}{x_{ijk}} \right)^2}{N}} \qquad 4.7$$

Onde N: número de linhas de amarração

x: fração molar experimental

$x_{,calc}$: fração molar calculada

i, j e k: componente, fase, e linha de amarração, respectivamente

Os parâmetros termodinâmicos obtidos por Chufen Yang et al. (2007) são apresentados na Tabela 4.6. De forma a serem inseridos no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*), os parâmetros foram convertidos para caloria por mol. Dados experimentais de ELV para a respectiva mistura binária a 101,3 kPa foram encontrados em Rawat & Krlshna (1984), juntamente do gráfico da composição versus temperatura (Figura 4.8).

Tabela 4.6: Parâmetros termodinâmicos da mistura MIBK + H_2O para o modelo NRTL

MIBK(1) + H_2O(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (J mol^{-1})	1960,61
$g_{21} - g_{11}$ (J mol^{-1})	12676,66
α_{12}-α_{21}	0,2

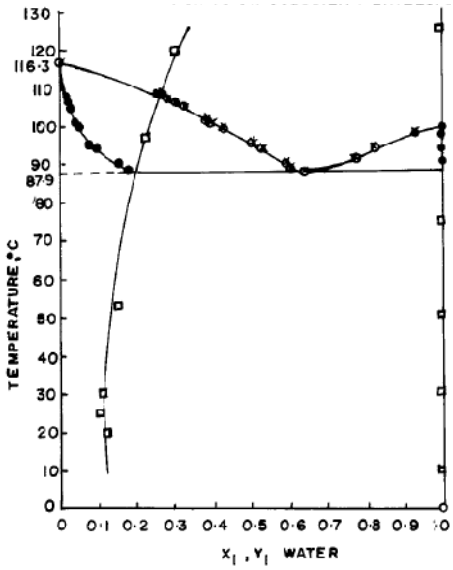


Figura 4.8: Gráfico do ELV para mistura DMC + H_2O a 101,3 kPa (Yang et al., 2007)

● T-x experimental
○ T-y experimental

A metodologia adotada na simulação do ELV das misturas binárias foi a mesma descrita no Capítulo 3.

4.3.1. ELV entre MeOH e DMC

Os parâmetros termodinâmicos adotados na simulação do ELV da mistura binária de metanol e dimetil carbonato, obtidos de Matsuda et al. (2011), são apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Parâmetros binários dos modelos NRTL e Wilson para a mistura de MeOH e DMC

Metanol(1) + DMC(2)			
NRTL		Wilson	
$g_{12}-g_{22}$ (cal mol^{-1})	853,101	$\lambda_{12}-\lambda_{22}$ (cal mol^{-1})	749,210
$g_{21}-g_{11}$ (cal mol^{-1})	110,723	$\lambda_{21}-\lambda_{11}$ (cal mol^{-1})	288,706
α_{12}-α_{21}	0,3		

As curvas da composição molar da fase vapor (x) e da fase líquida (y) de metanol foram traçadas para cada temperatura, sendo a pressão (P) mantida a 93,32 kPa. Os dados experimentais também foram obtidos por Matsuda et al. (2011) e foram inseridos no gráfico para comparação (Figura 4.9).

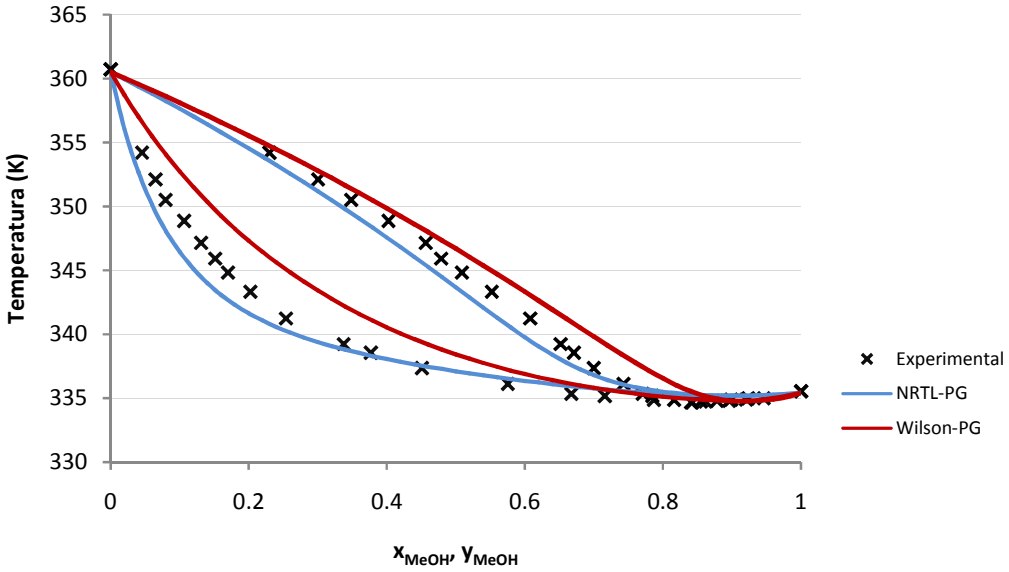


Figura 4.9: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura MeOH + DMC a 93,32 kPa

A Figura 4.9 mostra que os pontos experimentais foram razoavelmente reproduzidos pelos modelos termodinâmicos. O modelo Wilson apresentou um deslocamento para cima em relação aos dados experimentais, enquanto o NRTL mostrou um deslocamento para baixo. Entretanto, os resultados ainda são satisfatórios, e o azeótropo de mínima temperatura entre o metanol e o DMC foi representado por ambos os modelos, com composição molar de metanol de aproximadamente 0,848 e temperatura próxima a 334,69K, como reportado por Matsuda et al. (2011).

4.3.2. ELV entre MeOH e MIBK

Os parâmetros termodinâmicos adotados na simulação da mistura binária de metanol e MIBK também foram retirados de Matsuda e outros (2011), e são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Parâmetros binários dos modelos NRTL e Wilson para a mistura de MeOH e MIBK

Metanol(1) + MIBK(2)			
NRTL		Wilson	
$g_{12}-g_{22}$ (cal mol^{-1})	1025,971	$\lambda_{12}-\lambda_{22}$ (cal mol^{-1})	818,208
$g_{21}-g_{11}$ (cal mol^{-1})	-164,269	$\lambda_{21}-\lambda_{11}$ (cal mol^{-1})	543,238
α_{12}-α_{21}	0,3		

A Figura 4.10 mostra o ELV da mistura binária de MeOH e MIBK a 93,32 kPa simulado no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) para os dois modelos termodinâmicos, juntamente com os dados experimentais encontrados por Matsuda et al. (2011).

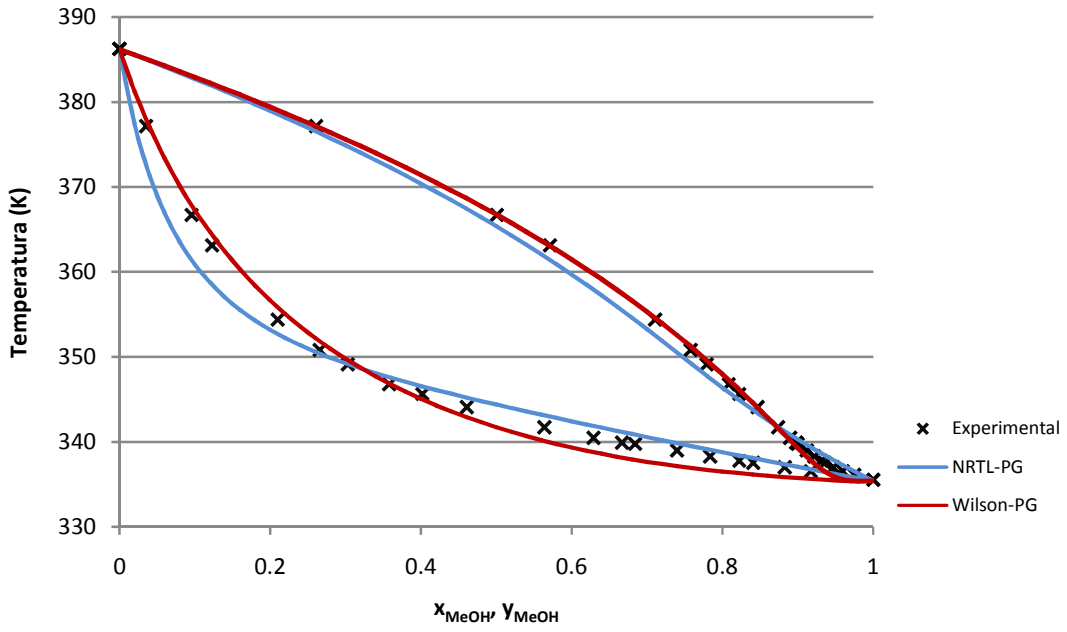


Figura 4.10: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura MeOH + MIBK a 93,32 kPa

Pode-se perceber que os pontos experimentais foram melhores reproduzidos pelo modelo Wilson, mas o modelo NRTL também apresentou resultados razoáveis.

4.3.3. ELV entre DMC e MIBK

Os parâmetros termodinâmicos usados na simulação da mistura binária de DMC e MIBK, retirados de Matsuda et al. (2011), estão listados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Parâmetros binários dos modelos NRTL e Wilson para a mistura de DMC e MIBK

DMC(1) + MIBK(2)			
NRTL		Wilson	
$g_{12} - g_{22}$ (cal mol^{-1})	616,221	$\lambda_{12} - \lambda_{22}$ (cal mol^{-1})	130,364
$g_{21} - g_{11}$ (cal mol^{-1})	-327,745	$\lambda_{21} - \lambda_{11}$ (cal mol^{-1})	31,137
α_{12}-α_{21}	0,3		

Os valores de composição obtidos na simulação do ELV a 93,32 kPa da mistura binária de DMC e MIBK no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*) para os dois modelos termodinâmicos foram traçados no gráfico na Figura 4.11, juntamente com as composições experimentais fornecidos por Matsuda et al.(2011).

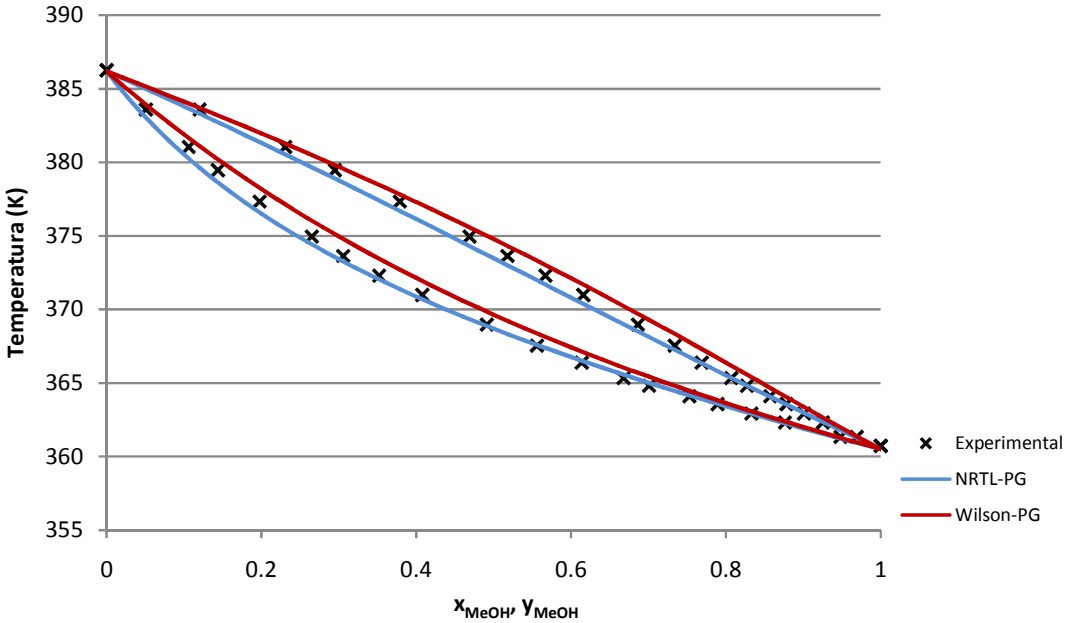


Figura 4.11: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura DMC + MIBK a 93,32 kPa

A Figura 4.11 mostra bons resultados, sendo que o modelo Wilson apresentou um deslocamento para cima em relação aos dados experimentais, enquanto o NRTL mostrou um deslocamento para baixo.

4.3.4. ELV entre DMC e H_2O

Os parâmetros termodinâmicos NRTL adotados na simulação do ELV da mistura binária de DMC e água, retirados de De la Torre et al. (2006), são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10: Parâmetros binários do modelo NRTL para a mistura de DMC e H_2O

DMC(1) + H_2O(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (cal mol^{-1})	324,969
$g_{21} - g_{11}$ (cal mol^{-1})	1998,223
α_{12} - α_{21}	0,2

Os valores de composição de DMC nas fases líquida e vapor a 101,3 kPa obtidos na simulação do ELV no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*) com o modelo NRTL foram traçados na Figura 4.12, juntamente com os valores fornecidos pelo modelo Wilson do ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*).

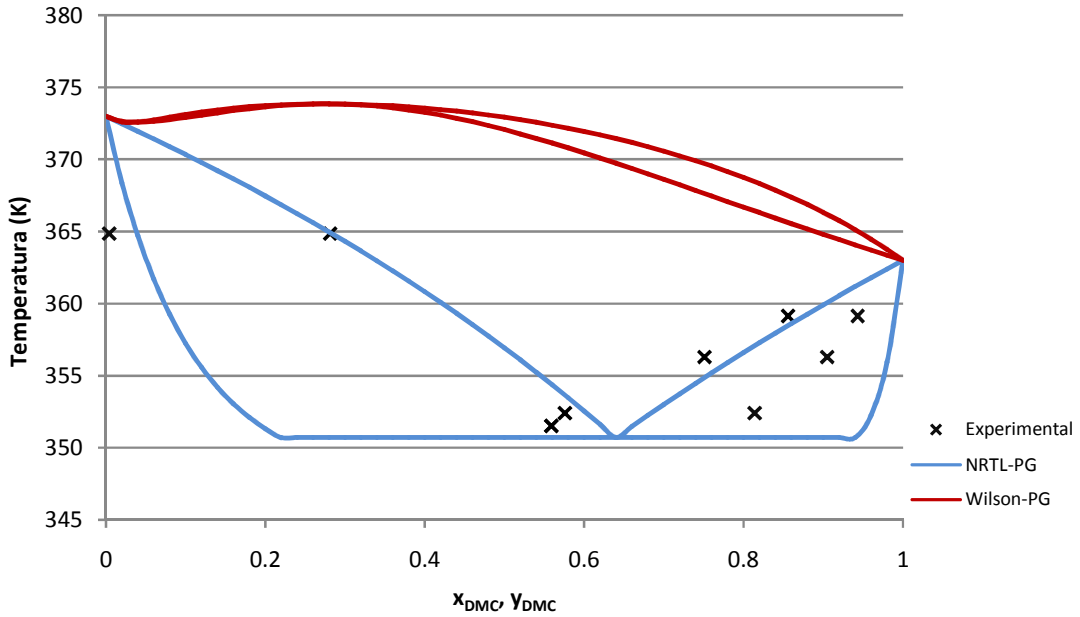


Figura 4.12: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura DMC + H_2O a 101,3 kPa

Os parâmetros Wilson do simulador não representaram bem o ELV. Já a representação do modelo NRTL foi mediana, a pior dentre as demais misturas binárias, mas o formato geral do gráfico da Figura 4.12 é bem semelhante àquele gerado por De la Torre et al. (2006), Figura 4.8. Os dados experimentais mostram que é formado um azeótropo de mínima temperatura entre as substâncias DMC e H_2O a 351,53 K, para pressão de 101,3 kPa, com composição molar igual a 0,559de DMC. O azeótropo é representado pelo modelo NRTL, porém para temperatura de aproximadamente 350,7 K e composição molar de 0,64.

4.3.5. ELV entre MIBK e H_2O

Como o modelo Wilson não representou adequadamente os dados experimentais da mistura binária de DMC e H_2O, somente os resultados gerados pelo modelo NRTL são apresentados para a mistura de MIBK e H_2O.

Na simulação do ELV da mistura binária de MIBK e H_2O em ambiente ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), utilizou-se os parâmetrosde interação NRTL apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Parâmetros termodinâmicos da mistura MIBK + H_2O para o modelo NRTL

MIBK (1) + H_2O(2)	
NRTL	
$g_{12} - g_{22}$ (cal mol^{-1})	468,28
$g_{21} - g_{11}$ (cal mol^{-1})	3027,76
α_{12} - α_{21}	0,2

Os valores de composição de DMC nas fases líquida e vapor a 101,3 kPa obtidos na simulação do ELV no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) com o modelo NRTL foram traçados na Figura 4.13, juntamente com os valores experimentais encontrados em Rawat & Krlshna (1984).

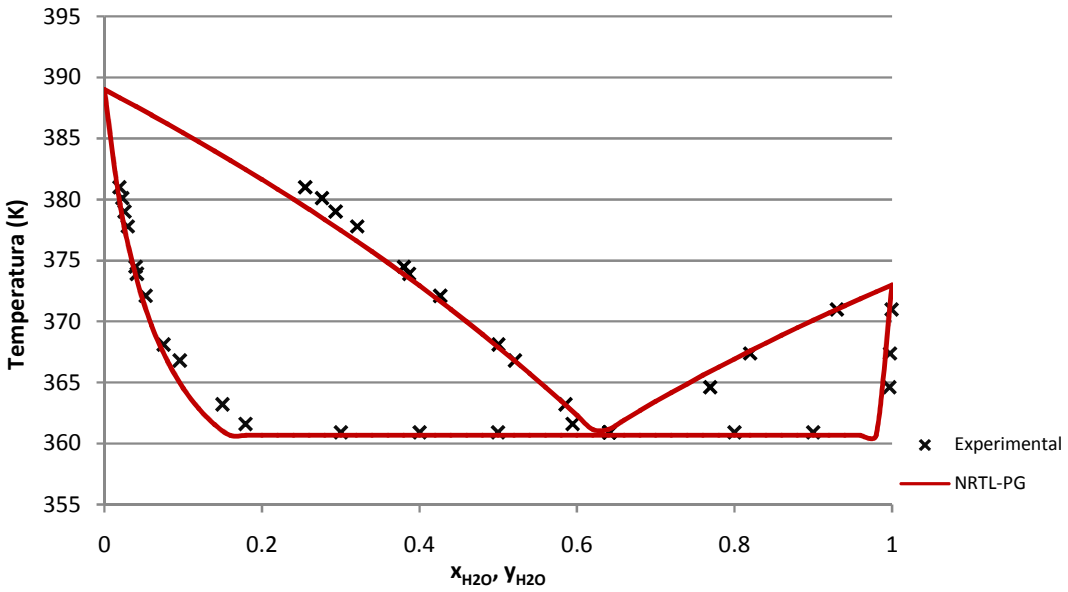


Figura 4.13: Gráfico dos ELV simulados e experimental para mistura MIBK + H_2O a 101,3 kPa

A Figura 4.13 mostra que os pontos experimentais foram muito bem reproduzidos pelo modelo. O azeótropo heterogêneo entre MIBK e água foi representado aproximadamente na mesma temperatura experimental (360,9 K) e também apresentou fração molar próxima da experimental (0,641 de H_2O).

4.4. Simulação do Processo

Com a obtenção dos dados cinéticos necessários para a simulação do reator, e da seleção do agente extrativo a ser utilizado, além da validação do modelo termodinâmico, a simulação do processo foi desenvolvida no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*). O processo completo se encontra na Figura 4.14, e pode ser separado em duas etapas principais: etapa de reação e etapa de separação.

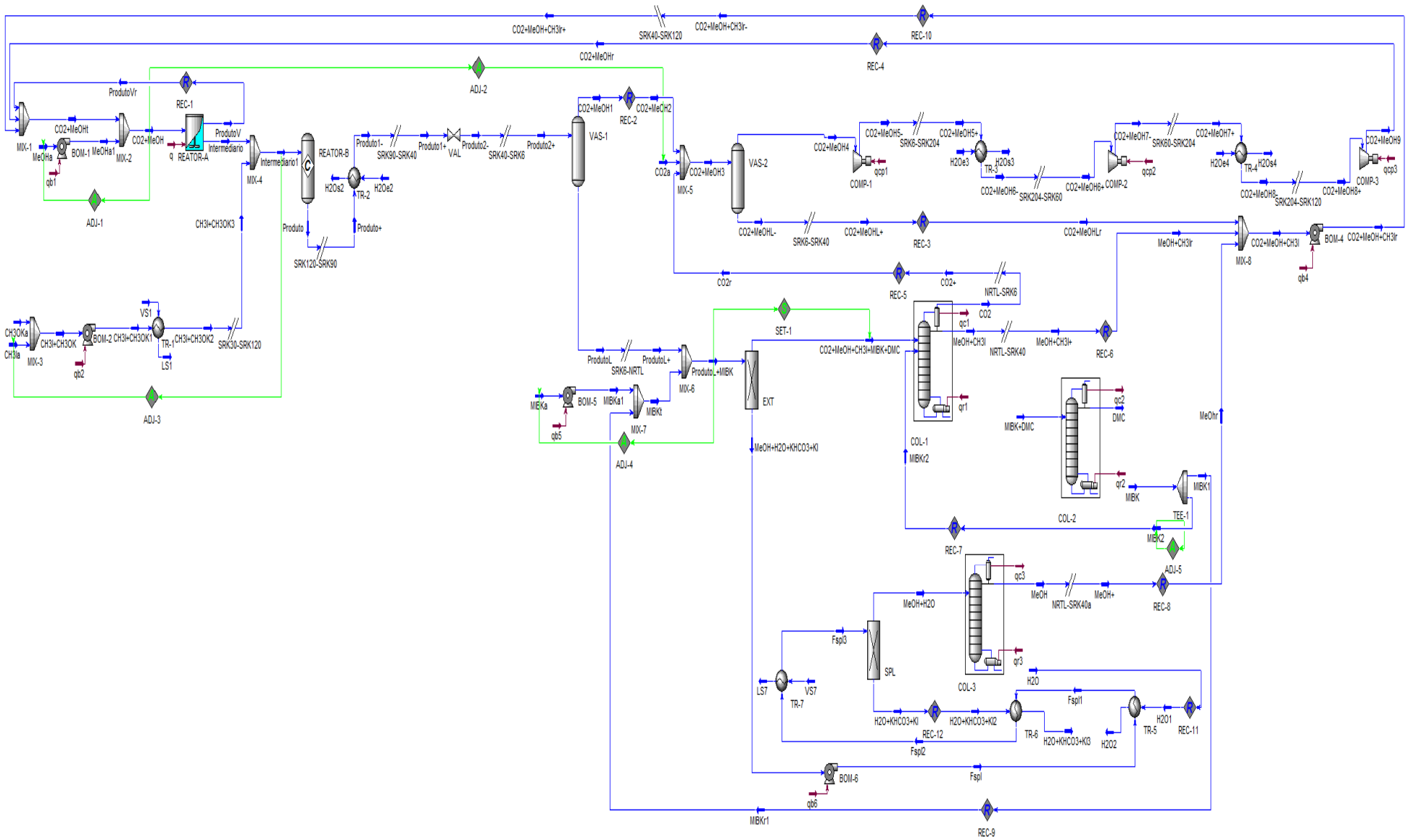


Figura 4.14: Fluxograma completo do processo de produção de DMC

4.4.1. Etapa de Reação

Na etapa de reação, foi utilizado o modelo termodinâmico SRK, com os parâmetros binários apresentados no Capítulo 3, calculados para a temperatura de cada corrente. Esta etapa engloba um reator, um separador e um ciclo de compressão, detalhados a seguir. De forma a permitir uma melhor visualização, a etapa de reação foi dividida em duas partes: Figura 4.15 e Figura 4.16.

A primeira parte da etapa de reação (Figura 4.15) inclui o reator (REATOR-A e REATOR-B), a alimentação de MeOH (MeOHa), de CH_3OK (CH3OKa) e de CH_3I (CH3Ia) no processo, o separador (VAS-1), e outros equipamentos como bombas (BOM), trocadores de calor (TR) e uma válvula (VAL).

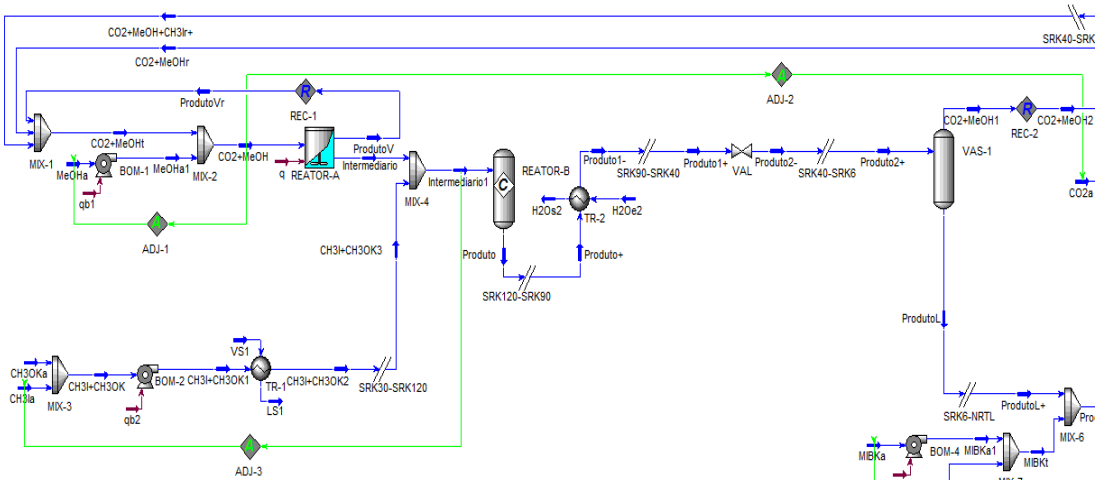


Figura 4.15: Primeira parte da etapa de reação no processo de produção de DMC

A segunda parte da etapa de reação (Figura 4.16) inclui o ciclo de compressão com outro separador (VAS-2), compressores (COMP), trocadores de calor, uma bomba, além da alimentação de CO_2 no processo (CO2a).

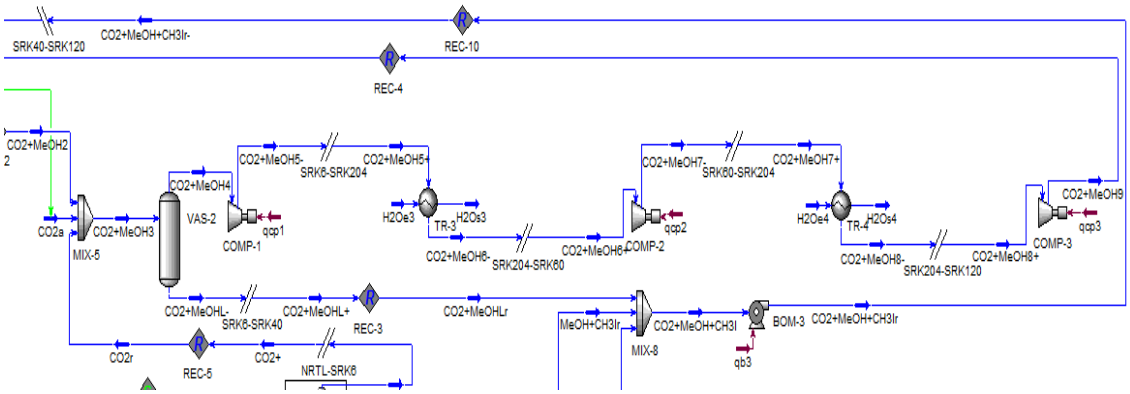


Figura 4.16: Segunda parte da etapa de reação no processo de produção de DMC

As propriedades mais relevantes das principais correntes da etapa de reação são apresentadas na Tabela C.1 do Apêncide C, assim como as composições molares das respectivas correntes são reunidas na Tabela C.2 do mesmo apêndice.

Cabe acrescentar que ao longo do processo são adicionados diversos conversores de modelo termodinâmico de acordo com a temperatura das correntes. Por exemplo, um conversor com a nomeclatura SRKx-SRKy indica que está sendo realizada a conversão do modelo termodinâmico SRK com os parâmetros binários calculados para temperatura T=x˚C para o modelo SRK com os parâmetros para a temperatura T=y˚C.

Além disso, foram utilizados resfriadores a água e aquecedores a vapor por oferecerem o menor custo de utilidade possível. Nos resfriadores, as temperaturas adotadas para entrada e saída da água foram iguais a 30˚C e 50˚C, respectivamente, na pressão de 4bar. Então, respeitando uma diferença mínima de temperatura igual a 10˚C, a menor temperatura alcançada pela corrente de saída do processo será de 40˚C. Nos aquecedores, a corrente de alimentação foi de vapor saturado a 6 bar e a corrente de saída foi líquido saturado; utilizou-se vapor de baixa pressão porque não foi necessário alcançar temperaturas maiores do que 130˚C.

Reator

Para a simulação do reator com a reação global, utilizou-se como artifício a simulação de dois equipamentos: um reator CSTR (REATOR-A) e um reator de conversão (REATOR-B), apresentados na Figura 4.17.

O REATOR-A é alimentado por uma corrente equimolar de CO_2 e MeOH, resultante da adição de duas correntes diferentes no MIX-2: CO2+MeOHt e MeOHa1. A corrente CO2+MeOHt é constituída principalmente de CO_2 e MeOH, e é resultante da junção de três correntes de reciclo oriundas do processo, no MIX-1: CO2+MeOH+CH3Ir+, CO2+MeOHr e ProdutoVr. A corrente MeOHa1 é a corrente de alimentação de metanol (MeOHa) que foi pressurizada pela bomba BOM-1 até a pressão de reação (120 bar). O REATOR-A forma dois produtos diferentes: a corrente ProdutoV que é gasosa, e a corrente Intermediario que é líquida. Como a reação ocorre em fase líquida, o produto gasoso, constituído principalmente de CO_2 e MeOH (CSTRV), é reciclado ao reator; e a corrente Intermediario é direcionada para o REATOR-B.

Além da corrente Intermediario, a corrente CH3I+CH3OK3 também é adicionada ao REATOR-B no MIX-4. A corrente CH3I+CH3OK3 é resultante da adição de uma corrente de alimentação de metóxido de potássio (CH3OKa) e outra de iodeto de metila (CH3Ia) no MIX-3, que são pressurizadas pela bomba BOM-2 e aquecidas com vapor saturado no trocador de calor TR-1 até a pressão e temperatura de reação (120 bar e 120˚C, respectivamente). O REATOR-B gera a corrente líquida Produto, constituída de CO_2, MeOH e CH_3I não reagidos, além de DMC, H_2O, $KHCO_3$ e KI formados na reação.

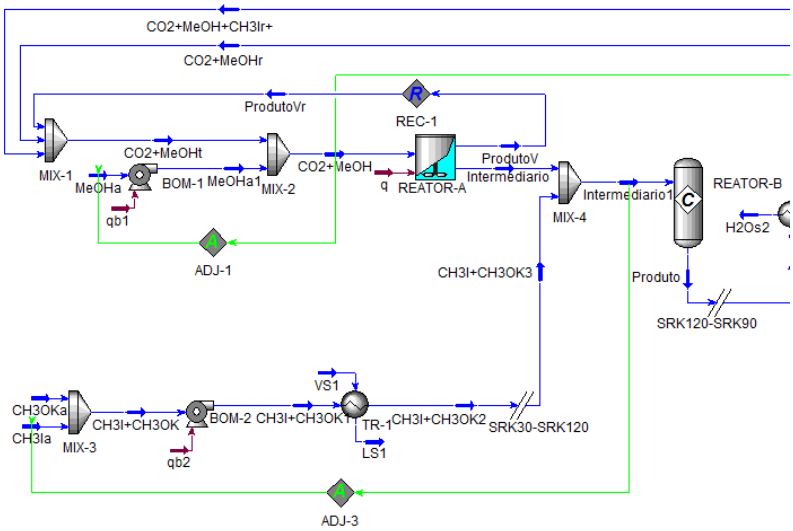


Figura 4.17: Reator no processo de produção de DMC

A vazão molar global da corrente CO2+MeOH deve ser igual a 1043,5 kmol/h. Então, a vazão molar de alimentação de MeOH no processo (MeOHa) foi ajustada pela ferramenta ADJ-1, de forma que resultasse numa vazão de aproximadamente 521,77 kmol/h de MeOH

na corrente CO2+MeOH após a inserção dos reciclos. Da mesma forma, a vazão molar de alimentação de CO2 (CO2a) foi ajustada pela ferramenta ADJ-2, ilustrada na Figura 4.18, para resultar na vazão de 521,77 kmol/h de CO_2 na corrente CO2+MeOH após a inserção dos reciclos.

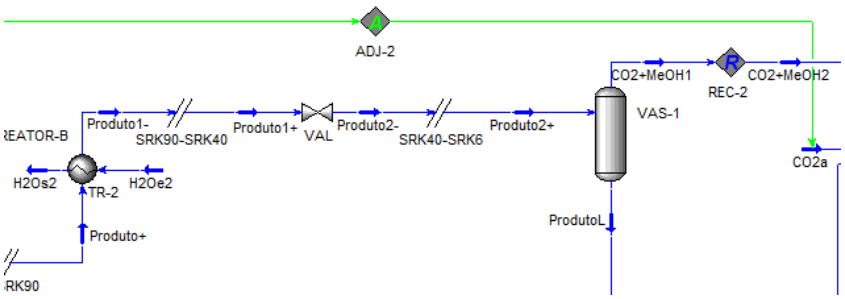


Figura 4.18: Separador no processo de produção de DMC

No reator CSTR, foi simulada a reação de produção de DMC por rota direta com as constantes específicas e as energias de ativação apresentadas no Capítulo 3, e a reação foi conduzida a 120°C e 120 bar. Inicialmente, a conversão alcançada na reação direta foi de 29,6% de metanol, mas com o reciclo das três correntes de processo, a conversão atingiu o valor de 27,53%.

No reator de conversão, foram simuladas as reações adicionais e considerou-se que 45% do CH_3OK reagiu na reação 1 (Equação 4.1) e 55% dele reagiu na reação 2 (Equação 4.2), conforme calculado anteriormente. Também foi utilizada a razão de alimentação de CH_3OK:MeOH igual a 0,06 e razão de CH_3I:MeOH igual a 0,0565, também previamente calculadas. Como a vazão de MeOH alimentada no reator CSTR é igual a 521,77 kmol/h, a vazão de CH_3OK alimentada no reator de conversão deve ser 31,62 kmol/h, e a vazão de CH_3I deve ser igual a 29,18 kmol/h. Como é reciclado CH_3I do processo, a vazão de alimentação necessária da corrente CH3Ia foi ajustada pela ferramenta ADJ-3. As condições de temperatura e de pressão foram as mesmas adotadas no reator CSTR.

Separador

A corrente Produto, que sai do REATOR-B, foi resfriada com água até 40˚C no trocador de calor (TR-2) para ser despressurizada até pressão atmosférica na válvula VAL e, então, ser inserida no vaso de separação VAS-1 (Figura 4.18). A diminuição da temperatura garante que quase todo CO_2 saia na corrente gasosa CO2+MeOH1, e a maior parte de DMC

saia na corrente líquida ProdutoL, para minimização das perdas. A corrente CO2+MeOH1 é encaminhada para o ciclo de compressão, e a corrente ProdutoL é direcionada para as colunas de destilação.

Ciclo de Compressão

Esta etapa engloba a compressão dos reagentes até 120 bar, pressão em que a reação é realizada (Figura 4.19). São somadas à corrente gasosa proveniente do VAS-1, uma corrente com CO_2 puro (*CO2a*) a 5 bar, pressão na qual ele é estocado, e a corrente de reciclo de CO_2 do processo (CO2r). Como a corrente resultante no MIX-5 é parcialmente vaporizada, é adicionado um separador (VAS-2) para encaminhamento da corrente gasosa CO2+MeOH4 para o compressor (COMP-1) e da corrente líquida CO2+MeOHL- para bomba (BOM-3). De forma a alcançar a compressão total, é necessário utilizar um conjunto de resfriadores a água (*intercoolers*) e compressores em série. A corrente deve ser resfriada antes de entrar em cada compressor para que a temperatura da corrente de saída do compressor não ultrapasse 204˚C.

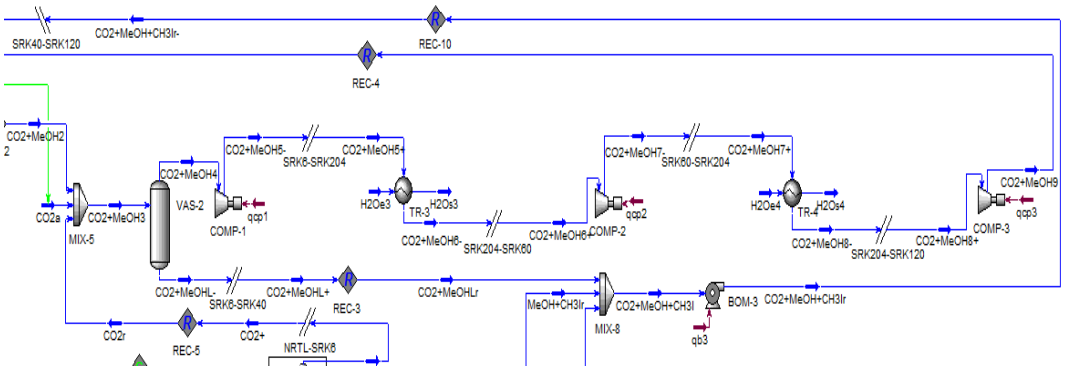


Figura 4.19: Ciclo de compressão no processo de produção de DMC

No primeiro compressor (COMP-1) a pressão máxima alcançada foi igual a 7,58 bar para temperatura da corrente CO2+MeOH5- igual a 204˚C. A seguir, a corrente é resfriada até 40˚C no trocador TR-3, para ser comprimida em um segundo compressor (COMP-2) até 30,7 bar. Um terceiro compressor (COMP-3) eleva a pressão da corrente CO2+MeOH9 até 120 bar.

A corrente CO2+MeOH9 é reciclada para o reator CSTR juntamente com a corrente líquida CO2+MeOH+CH3Ir, composta principalmente de CO_2, MeOH e CH_3I reciclados do processo; o reciclo é ilustrado no MIX-1 da Figura 4.17. A corrente CO2+MeOH+CH3Ir é

obtida pela adição das correntes CO2+MeOHLr, MeOH+CH3Ir e MeOHr no MIX-8, que depois é pressurizada até 120 bar na bomba (BOM-3). A corrente CO2+MeOHLr é originada do reciclo da corrente líquida produzida no VAS-2, CO2+MeOHL-; e as correntes MeOH+CH3Ir e MeOHr são recicladas a partir das colunas de destilação, detalhadas a seguir no tópico "5.4.2.2. Colunas de Destilação".

Após os reciclos destas correntes no MIX-1 (Figura 4.17), observou-se que a temperatura obtida na corrente de alimentação do reator (CO2+MeOH) foi menor do que 120˚C, temperatura de reação. Para que não fosse necessária a instalação de um aquecedor na entrada do reator, e para diminuir o gasto com água nos trocadores TR-3 e TR-4, as temperaturas das correntes CO2+MeOH6- e CO2+MeOH8- foram aumentadas progressivamente até que a temperatura da corrente CO2+MeOH fosse igual a 120˚C.

4.4.2. Etapa de Separação

Na etapa de separação, foi utilizado o modelo termodinâmico NRTL, com os parâmetros binários apresentados no início do Capítulo. Esta etapa engloba um extrator (EXT), um separador (SPL) e três colunas de destilação (COL-1, COL-2 e COL-3), todos a pressão atmosférica, apresentados na Figura 4.20. Além da alimentação de MIBK (MIBKa), da corrente de produto de DMC (DMC) e de solução aquosa com os sais $KHCO_3$ e KI (H2O+KHCO3+KI3), e de outros equipamentos como bombas (BOM) e trocadores de calor (TR).

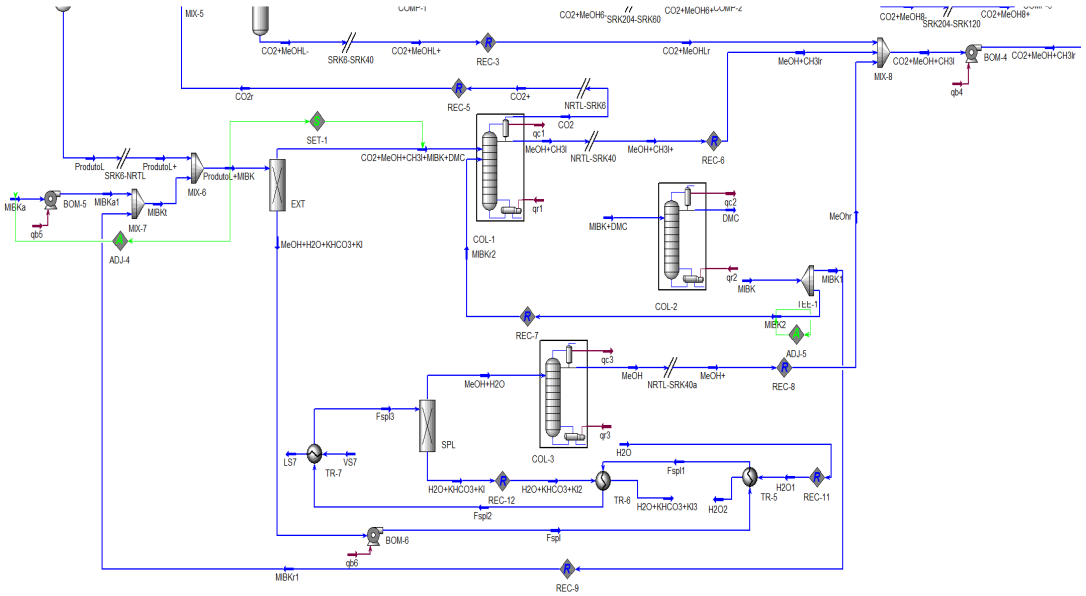


Figura 4.20: Etapa de separação no processo de produção de DMC

As propriedades mais relevantes das principais correntes da etapa de separação são apresentadas na Tabela C.3 do Apêncide C, assim como as composições molares das respectivas correntes são reunidas na Tabela C.4 do mesmo apêndice.

Extrator

Após o separador VAS-1, o modelo termodinâmico da simulação utilizado foi alterado de SRK para NRTL, uma vez que a iteração do MIBK com os demais componentes deve ser bem representada. A corrente com os produtos (ProdutoL) é misturada com MIBK (MIBKt) no MIX-6, a corrente MIBKt é obtida pela adição de MIBK reciclado do processo (MIBKr1) e MIBK alimentado puro (MIBKa) no MIX-7, resultando na corrente ProdutoL+MIBK (Figura 4.21). A ferramenta ADJ-4 foi inserida para calcular a vazão de alimentação de MIBKa necessária, após inserção do reciclo, para que a vazão de MIBK na corrente ProdutoL+MIBK fosse igual a 43 kmol/h, igual a vazão molar inicial de H_2O na corrente. A ferramenta SET-1 foi utilizada para fixar a temperatura da corrente de entrada igual às temperaturas das correntes de saída do extrator.

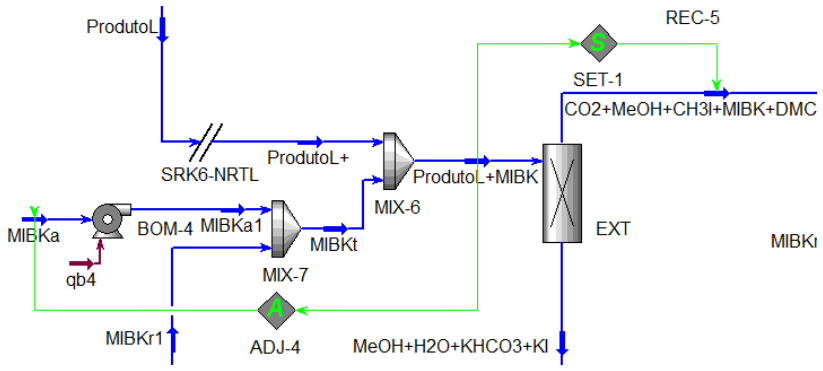


Figura 4.21: Extrator no processo de produção de DMC

São obtidas duas correntes no extrator: uma corrente orgânica mais leve, que sai pelo topo; e uma corrente aquosa mais pesada, que sai pelo fundo. As seguintes premissas foram adotadas:

- A maioria do MIBK sai pelo topo, e a maioria da H_2O sai pelo fundo
- O metanol sai em quantidades representativas tanto na corrente de topo quanto na corrente de fundo
- As substâncias CO_2, CH_3I e DMC só saem na corrente de topo, e os sais $KHCO_3$ e KI só saem na corrente de fundo

A quantidades de MIBK, H_2O e MeOH na corrente de topo e na de fundo são calculadas a seguir. As bases para as premissas são apresentadas a seguir:

a) Distribuição entre MIBK e H_2O

Devido à ausência de dados de solubilidade para todos os componentes do sistema, para efeito de cálculo, o sistema original foi reduzido a um sistema binário composto apenas de água e MIBK. Dados de solubilidade mútua do sistema binário de Rawat & Krlshna (1984) foram utilizados para calcular quanto de cada componente H_2O e MIBK iria para cada fase. Segundo Rawat & Krlshna (1984), a solubilidade de MIBK em H_2O é de 1,7% p/p, e a solubilidade de H_2O em MIBK é de 2% p/p a 25˚C e pressão atmosférica. Então, a solubilidade molar de MIBK em H_2O é igual a 0,31% e de H_2O em MIBK é igual a 10,19% na mesma temperatura e pressão. Então, resolveram-se os balanços de molares para a água (Equação 4.8) e para o MIBK (Equação 4.9), de forma a calcular a fração de cada componente no produto leve e no pesado.

$$Fz_{H2O} = Vy_{H2O} + Lx_{H2O} \qquad 4.8$$

$$Fz_{MIBK} = Vy_{MIBK} + Lx_{MIBK} \qquad 4.9$$

Onde F: vazão molar global (H_2O e MIBK) na corrente ProdutoL+MIBK

zi: fração molar do componente i na corrente ProdutoL+MIBK

V: vazão molar global da correnteCO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC

yi: fração molar do componente i na correnteCO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC

L: vazão molar global da corrente MeOH+H2O+KHCO3+KI

xi: fração molar do componente i na corrente MeOH+H2O+KHCO3+KI

Expressando-se as Equações 4.8 e 4.9 em forma de matriz, tem-se:

$$F\begin{bmatrix} z_{H2O} \\ z_{MIBK} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_{H2O} & x_{H2O} \\ y_{MIBK} & x_{MIBK} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} V \\ L \end{bmatrix} \qquad 4.10$$

$$\begin{bmatrix} V/F \\ L/F \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} y_{H2O} & x_{H2O} \\ y_{MIBK} & x_{MIBK} \end{bmatrix}^{-1}\begin{bmatrix} z_{H2O} \\ z_{MIBK} \end{bmatrix} \qquad 4.11$$

Primeiramente, o valor de F foi calculado pela soma dos valores de vazão molar de H_2O (F_{H2O}) e de vazão molar de MIBK (F_{MIBK}) na corrente ProdutoL+MIBK. Os valores de vazão utilizados se encontram na Tabela 4.12.

Tabela 4.12: Vazões molares de H_2O e MIBK na corrente ProdutoL+MIBK

F_{H2O} (kmol/h)	46,60
F_{MIBK} (kmol/h)	43,25

Em seguida, os valores de solubilidade Rawat & Krlshna (1984), em termos molares, foram substituídos em y_{H2O} e x_{MIBK}. Então, calculou-se os valores de y_{MIBK}, x_{H2O}, z_{H2O} e z_{MIBK} pelas Equações 4.12 a 4.15, respectivamente.

$$y_{MIBK} = 1 - y_{H2O} \quad 4.12$$

$$x_{H2O} = 1 - x_{MIBK} \quad 4.13$$

$$z_{H2O} = \frac{F_{H2O}}{F} \quad 4.14$$

$$z_{MIBK} = 1 - z_{H2O} \quad 4.15$$

Obtendo-se

$$\begin{bmatrix} V/F \\ L/F \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0{,}1019 & 0{,}9969 \\ 0{,}8981 & 0{,}0031 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} 0{,}519 \\ 0{,}481 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0{,}5343 \\ 0{,}4657 \end{bmatrix} \quad 4.16$$

Como F= 616,75 kmol/h, V= 48,01 kmol/h e L= 41,84 kmol/h, têm-se os valores apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13: Vazões molares de H_2O e MIBK em cada corrente

CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC		MeOH+H2O+KHCO3+KI	
V_{H2O} (kmol/h)	4,89	L_{H2O} (kmol/h)	41,71
V_{MIBK} (kmol/h)	43,12	L_{MIBK} (kmol/h)	0,13

b) Distribuição de MeOH entre MIBK e H_2O

Para efeito de cálculo, o sistema original foi reduzido a um sistema ternário composto apenas de metanol, água e MIBK. Como o metanol é solúvel tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa, considerou-se que este sairia em ambas as correntes em quantidades diferentes, calculadas pelo coeficiente de partição deste em abas as fases. A

metodologia de cálculo é composta pelas seguintes etapas: (a) encontrar uma equação para cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita de metanol em MIBK, em função da temperatura; (b) definir uma equação para cálculo do coeficiente de atividade a diluição infinita de metanol em água, em função da temperatura; (c) calcular o coeficiente de partição do metanol entre ambas as fases, e (d) calcular a fração de MeOH na corrente de topo e na de fundo.

<u>Sistema MeOH+MIBK</u>: na sequência, o componente metanol é referido pelo número 1 e o MIBK pelo número 2. Adota-se as equações de Margules como modelo empírico para representar o comportamento da solução,

$$\overline{G^E}/_{RTx_1x_2} = A_{12}x_2 + A_{21}x_1 \qquad 4.17$$

Onde $\overline{G_E}$: energia de Gibbs em exesso

R: constante dos gases ideais

T: temperatura

x_i: fração molar do componente i

A_{12} e A_{21}: constantes que dependem da temperatura

Assumindo-se comportamento quadrático das constantes com a temperatura,

$$A_{12}(T) = a_{12} + b_{12}T + c_{12}T^2 \qquad 4.18$$

$$A_{21}(T) = a_{21} + b_{21}T + c_{21}T^2 \qquad 4.19$$

Substituindo-se as Equações 4.18 e 4.19 na Equação 4.17 tem-se:

$$\overline{G^E}/_{RTx_1x_2} = a_{12} + (a_{21} - a_{12})x_1 + b_{12}T + c_{12}T^2 + (b_{21} - b_{12})Tx_1 + (c_{21} - c_{12})T^2x_1 \qquad 4.20$$

Renomeando-se as constantes a_{ii} e b_{ii} por novas constantes β, a Equação 4.20 pode ser reescrita:

$$\overline{G^E}/_{RTx_1x_2} = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2T + \beta_3Tx_1 + \beta_4T^2 + \beta_5T^2x_1 \qquad 4.21$$

Com os valores de x_1, T e $\overline{G^E}/_{RTx_1x_2}$ encontrados em Matsuda et al. (2011) para o ELV do sistema binário de metanol e água a 93,32 kPa, as constantes β foram calculadas no programa *Surface Respo* (Guimarães, 2013) do laboratório H2CIN:

$\beta_0 = 34{,}0508$

$\beta_1 = 13{,}0795$

$\beta_2 = -0{,}185987$

$\beta_3 = -0{,}0896383$

$\beta_4 = 0{,}0002587$

$\beta_5 = 0{,}000154574$

Substituindo estes valores na Equação 4.21 e multiplicando a equação por x_1x_2,

$$\overline{G^E}/_{RT} = (34{,}0508 - 0{,}185987T + 0{,}0002587T^2)x_1x_2 + (13{,}0795 - 0{,}0896383T + 0{,}000154574T^2){x_1}^2x_2 \qquad 4.22$$

Para facilitar a notação, renomeou-se os termos entre parênteses por novas parâmetros $A\ e\ B$,

$$\overline{G^E}/_{RT} = Ax_1x_2 + B{x_1}^2x_2 \qquad 4.23$$

Nesta etapa, os cálculos podem ser realizados em termos do coeficiente de atividade (γ), onde:

$$\ln\hat{\gamma}_1 = \overline{G^E}/_{RT} - x_1\frac{\delta\left(\overline{G^E}/_{RT}\right)}{\delta x_1} - x_2\frac{\delta\left(\overline{G^E}/_{RT}\right)}{\delta x_2} + \frac{\delta\left(\overline{G^E}/_{RT}\right)}{\delta x_1} \qquad 4.24$$

Substituindo-se a Equação 4.23 na Equação 4.24 obtém-se:

$$\ln\hat{\gamma}_1 = Ax_2^2 + 2Bx_1x_2^2 \qquad 4.25$$

Então,

$$\hat{\gamma}_1 = exp(Ax_2^2 + 2Bx_1x_2^2) \qquad 4.26$$

O coeficiente de atividade a diluição infinita de MeOH em MIBK ($\hat{\gamma}_1{}^{\infty,2}$) pode ser calculado pelo limite quando x_2 tende a 1 e x_1 tende a zero, segundo a Equação 4.27:

$$\hat{\gamma}_1{}^{\infty,2} = \lim_{\substack{x_2 \to 1 \\ x_1 \to 0}} \hat{\gamma}_1 = exp\ (A) \qquad 4.27$$

Substituindo-se a expressão de A na Equação 4.27, obtém-se a equação final:

$$\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,MIBK} = exp(34{,}0508 - 0{,}185987 * T + 0{,}0002587 * T^2) \qquad 4.28$$

<u>Sistema MeOH+H_2O</u>: Realizou-se a regressão linear do coeficiente de atividade a diluição infinita de metanol em água ($\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,H2O}$) com a temperatura utilizando os valores encontrados em Pecsar et al. (1661), agrupados na Tabela 4.14, resultando na Equação 4.29.

Tabela 4.14: Dados experimentais de $\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,H2O}$

T (˚C)	293,15	303,15	313,15
$\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,H2O}$	2,69	2,53	2,3

A Figura 4.22 apresenta o coeficiente de atividade versus temperatura com os valores experimentais e valores calculados pela Equação 4.29.

$$\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,H2O} = -0{,}0195T + 8{,}418 \qquad 4.29$$

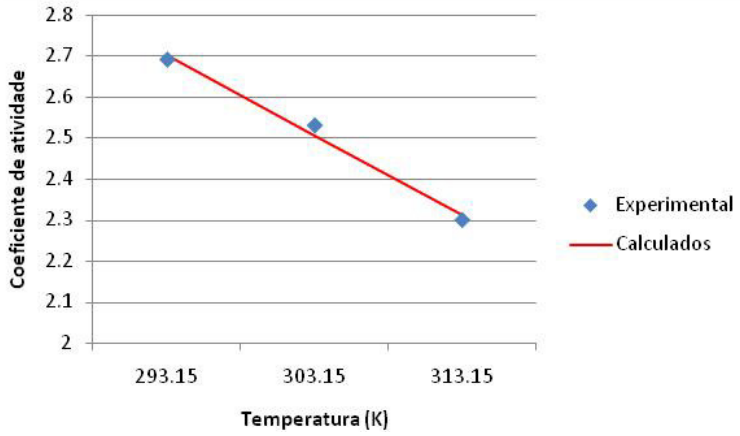


Figura 4.22: Gráfico do coeficiente de atividade versus temperatura

c) Distribuição final dos componentes

Para a simulação final do extrator no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*), calculou-se a fração de cada componente que sai na corrente de topo e que sai na corrente. Nesta etapa de cálculo da distribuição final dos componentes, considerou-se o sistema original com a presença das oito substâncias. Para um dado componente i, a fração do componente i que sai na corrente de topo (f_{TOPO}) é calculada pela Equação 4.30, e a fração que sai na corrente de fundo (f_{FUNDO}) é calculada pela Equação 4.31. Os resultados são apresentados na Tabela 4.15, e explicados nos tópicos a seguir.

$$f_{TOPO} = \frac{V_i}{F_i} \qquad 4.30$$

$$f_{FUNDO} = \frac{L_i}{F_i} \qquad 4.31$$

Onde F_i: vazão molar do componente i na corrente ProdutoL+MIBK

V_i: vazão molar do componente i na corrente CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC

L_i: vazão molar do componente i na corrente MeOH+H2O+KHCO3+KI

Tabela 4.15: Frações de cada componente nas correntes de topo e de fundo

	f_{TOPO}	f_{FUNDO}
CO_2	1,0000	0,0000
MeOH	0,1200	0,8800
H_2O	0,1049	0,8951
DMC	1,0000	0,0000
MIBK	0,9970	0,0030
CH_3I	1,0000	0,0000
$KHCO_3$	0,0000	1,0000
KI	0,0000	1,0000

<u>H_2O e MIBK</u>: V_{H2O}, V_{MIBK}, L_{H2O}, L_{MIBK} podem ser encontrados na Tabela 4.13, e F_{H2O} e F_{MIBK} na Tabela 4.12. Então, as frações podem ser calculadas pelas Equações 4.30 e 4.31.

<u>CO_2, CH_3I, DMC, $KHCO_3$ e KI</u>: como os componentes CO_2, CH_3I e DMC são mais solúveis em MIBK do que em água, assumiu-se que eles saem inteiramente na corrente CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC. Pelas Equações 4.30 e 4.31, $f_{TOPO} = 1$ e $f_{FUNDO} = 0$. Como os sais $KHCO_3$ e KI são mais solúveis em água do que em MIBK, considerou-se que eles saem por completo na corrente MeOH+H2O+KHCO3+KI. Assim, $f_{TOPO} = 0$ e $f_{FUNDO} = 1$.

<u>MeOH</u>: Primeiramente foi calculado o valor de $\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,MIBK}$ e $\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,H2O}$ para temperatura de operação do extrator, igual a 13,80˚C, calculando-se, a seguir,o coeficiente de partição pela Equação 4.32.

$$K_{MeOH}^{MIBK,H_2O} = \frac{\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,H2O}}{\hat{\gamma}_{MeOH}{}^{\infty,MIBK}} \qquad 4.32$$

Para cálculo de V_{MeOH} e L_{MeOH}, primeiramente calculou-se a vazão molar global da corrente CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC (V) e a vazão molar global da corrente MeOH+H2O+KHCO3+KI (L). Com as vazões globais, V_{MeOH} e L_{MeOH} são calculados via Equações 4.33 e 4.34, respectivamente.

$$V_{MeOH}=V - (V_{H2O} + V_{MIBK}+ V_{CO2}+ V_{CH3I}+ V_{DMC}+ V_{KHCO3} + V_{KI}) \qquad 4.33$$

$$L_{MeOH}= L - (L_{H2O} + L_{MIBK} + L_{CO2} + L_{CH3I} + L_{DMC} + L_{KHCO3} + L_{KI}) \qquad 4.34$$

Para encontrar V e L, primeiramente a razão entre V e a vazão molar global da corrente ProdutoL+MIBK (F), chamada de β (Equação 4.35), é calculada. Para isso, recorreu-se a uma equação para relacionar β com as vazões molares de alimentação (Equação 4.36), fornecidas na simulação. Assumindo que saia na corrente de topo aproximadamente todo o MIBK, DMC e CH_3I que entram na corrente ProdutoL+MIBK, e que saia na corrente de topo parte do metanol representado por θ, a equação é condizente.

$$\beta = {}^{V}/_{F} \qquad 4.35$$

$$\beta = z_{MIBK} + z_{DMC} + z_{CH_3I} + \theta \qquad 4.36$$

Onde z_{MIBK}, z_{DMC}, z_{CH3I}: frações molares de MIBK, DMC e CH_3I na corrente ProdutoL+MIBK, respectivamente

θ: número de mols de MeOH em V por mol de F, ou seja, $\frac{V_{MeOH}}{F}$

Isolando-se a variável θ e substituindo-se as frações molares por um novo parâmetro A, tem-se a Equações 4.37 e 4.38.

$$\theta = \beta - z_{MIBK} - z_{DMC} - z_{CH_3I} \quad 4.37$$

$$\theta = \beta - A \quad 4.38$$

Pelo balanço molar de MeOH na corrente CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC, tem-se:

$$V_{MeOH} = V\, y_{MeOH} \quad 4.39$$

E, substituindo-se $\theta = {V_{MeOH}}/{F}$ e $\beta = {V}/{F}$, obtém-se

$$\theta = \beta y_{MeOH} \quad 4.40$$

Nesta etapa, foi encontrada uma equação para cálculo de y_{MeOH} (Equação 4.43) a partir do balanço molar global para o metanol (Equação 4.41), e de uma equação do coeficiente de partição entre as fases (Equação 4.3).

$$z_{MeOH} = (1-\beta)x_{MeOH} + \beta y_{MeOH} \quad 4.41$$

$$y_{MeOH} = K_{MeOH}^{MIBK,H_2O} x_{MeOH} \quad 4.42$$

$$y_{MeOH} = \frac{K_{MeOH}^{MIBK,H_2O} z_{MeOH}}{1-\beta+\beta K_{MeOH}^{MIBK,H_2O}} \quad 4.43$$

Substituindo-se as Equações 4.38 e 4.43 na Equação 4.40, obtém-se β:

$$\beta - A = \beta \frac{K_{MeOH}^{MIBK,H_2O} z_{MeOH}}{1-\beta+\beta K_{MeOH}^{MIBK,H_2O}} \quad 4.44$$

$$\beta = \frac{1+A-(z_{MeOH}+A)K_{MeOH}^{MIBK,H_2O} \pm \sqrt{\left((z_{MeOH}+A)K_{MeOH}^{MIBK,H_2O} - A - 1\right)^2 - 4A\left(1-K_{MeOH}^{MIBK,H_2O}\right)}}{2\left(1-K_{MeOH}^{MIBK,H_2O}\right)} \quad 4.45$$

O valor final encontrado foi β= 0,3006. Como F=616,75 kmol/h, V= 185,40 kmol/h (Equação 4.32) e L= 431,35 (L= F - V). Com os valores de vazões molares dos demais componentes nas correntes CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC (V_i) e MeOH+H2O+KHCO3+KI (L_i),

V_{MeOH} e L_{MeOH} foram calculados pelas Equações 4.33 e 4.34, como apresentado na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Vazões molares dos componentes nas correntes de topo e fundo

Componente i	Fi (kmol/h)	Vi (kmol/h)	Li (kmol/h)
CO_2	5,4	5,43	0,00
H_2O	46,6	4,89	41,71
DMC	74,7	74,66	0,00
MIBK	43,2	43,12	0,13
CH_3I	9,4	9,43	0,00
$KHCO_3$	14,2	0,00	14,23
KI	17,4	0.00	17,39
MeOH	405,8	47,87	357,89

Colunas de Destilação e Separador

Após o extrator, são utilizadas três colunas de destilação para obtenção dos produtos desejados e dos componentes a serem reciclados no processo. Na coluna COL-1 (Figura 4.23) são obtidas três correntes: uma corrente gasosa constituída basicamente de CO_2 (CO2), reciclada ao processo no MIX-5; uma corrente líquida de topo formada principalmente de MeOH e CH_3I (MeOH+CH3I), reciclada ao processo no MIX-8; e uma corrente líquida de fundo composta majoritariamente por MIBK e DMC, alimentada à segunda coluna (COL-2). A coluna COL-1 apresenta 19 pratos teóricos, razão de refluxo igual a 1,50e recuperação de 97% de DMC no produto de fundo.

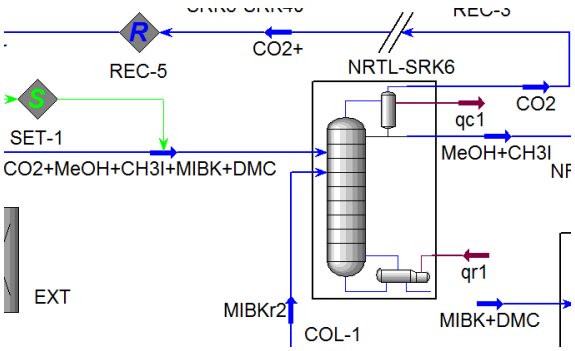


Figura 4.23: Primeira coluna de destilação (COL-1) no processo de produção de DMC

A Tabela 4.17 reúne as vazões molares e composições molares das correntes de entrada e de saída da COL-1:

Tabela 4.17: Propriedades das correntes da COL-1

	Frações Molares						
Corrente	CO_2	MeOH	H_2O	DMC	MIBK	CH_3I	Vazão Molar (kmol/h)
CO2+MeOH+CH3I+ MIBK+DMC	0,0291	0,2615	0,0263	0,4009	0,2315	0,0506	186,22
MIBKr2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0147	0,9853	0,0000	219,79
CO2	0,4154	0,2522	0,0149	0,0206	0,0122	0,2846	13,00
MeOH+CH3I	0,0004	0,7196	0,0745	0,0328	0,0829	0,0898	63,04
MIBK+DMC	0,0000	0,0001	0,0000	0,2288	0,7708	0,0002	329,96

Na Figura 4.24, é possível observar a segunda coluna (COL-2), cujo produto de topo líquido é constituído basicamente de DMC 99,5% p/p, como especificado para comercialização, numa vazão de 6493,74 kg/h. A corrente de fundo contém basicamente MIBK, e é reciclada para COL-1 e para o extrator no MIX-7. A ferramenta ADJ-5 foi utilizada para ajustar 217 kmol/h de MIBK para COL-1 na corrente MIBK2, três vezes o valor inicial de DMC na corrente CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC; o restante da corrente MIBK foi direcionado para corrente MIBK1 para ser inserida no extrator. A coluna COL-2 apresenta 47 pratos teóricos, razão de refluxo igual a 10,85 e recuperação de 95% de DMC no produto de topo. Tentou-se reduzir a razão de refluxo de diversas maneiras, flexibilizando diferentes especificações da coluna, mas nenhuma delas foi bem sucedida.

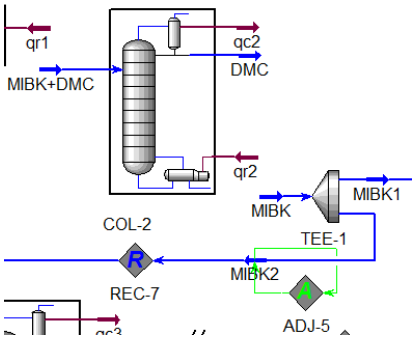


Figura 4.24: Segunda coluna de destilação (COL-2) no processo de produção de DMC

A Tabela 4.18 reúne as vazões molares e composições molares das correntes de entrada e de saída da COL-2.

Tabela 4.18: Propriedades das correntes da COL-2

	Frações Molares						
Corrente	CO_2	MeOH	H_2O	DMC	MIBK	CH_3I	Vazão Molar (kmol/h)
MIBK+DMC	0,0004	0,7196	0,0745	0,0328	0,0829	0,0898	329,96
DMC	0,0000	0,0001	0,0000	0,2288	0,7708	0,0002	72,05
MIBK	0,0000	0,0006	0,0000	0,9955	0,0029	0,0010	257,91

A terceira coluna de destilação (COL-3) é apresentada na Figura 4.25, juntamente com o separador (SPL) e três trocadores de calor (TR-5, TR-6 e TR-7) utilizados para aquecer a corrente de entrada no extrator (Fspl3) até 110˚C. A corrente MeOH+H2O+KHCO3+KI que sai do extrator é primeiramente bombeada na bomba BOM-5 até 2 bar, para que a pressão da corrente não se torne negativa na passagem por TR-5 e TR-6, ambos com queda de pressão igual a 0,5 bar nos tubos. Então, a corrente resultante Fspl é aquecida com duas correntes provenientes do processo no TR-5 e no TR-6, detalhadas a seguir, e com vapor de baixa pressão no TR-7.

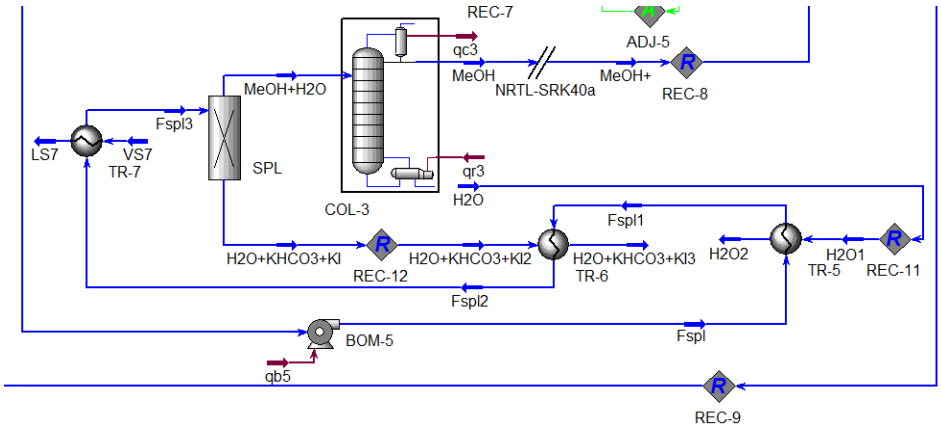


Figura 4.25: Terceira coluna de destilação (COL-3) no processo de produção de DMC

O separador (SPL) opera a 110˚C, com a corrente de entrada e as de saída nesta temperatura. A corrente de entrada Fspl3 é separada em uma corrente gasosa composta principalmente de MeOH e H_2O (MeOH+H2O), e em uma corrente parcialmente vaporizada composta somente de H_2O, $KHCO_3$ e KI (H2O+KHCO3+KI). Como não é possível simular o ELV

do sistema com os sais diluídos em água no ASPEN HYSYS (*Aspentech Inc*), assumiu-se que 75% da água saia na corrente MeOH+H2O e 25% saia na H2O+KHCO3+KI, uma vez que metanol e água são solúveis. Como os sais $KHCO_3$ e KI são muito mais solúveis em água do que em metanol, considerou-se que estes saem somente na corrente H2O+KHCO3+KI. A Tabela 4.19 reúne as vazões molares e composições molares das correntes de entrada e de saída do SPL.

Tabela 4.19: Propriedades das correntes do SPL

	Frações Molares					
Corrente	MeOH	H_2O	MIBK	$KHCO_3$	KI	Vazão Molar (kmol/h)
Fspl3	0,8294	0,0969	0,0003	0,0330	0,0404	430,53
MeOH+H2O	0,9191	0,0805	0,0003	0,0000	0,0000	388,49
H2O+KHCO3+KI	0,0000	0,2480	0,0000	0,3384	0,4136	42,04

A terceira coluna de destilação (COL-3), na Figura 4.25, é utilizada para obtenção de uma corrente com água pura (H2O), 99,99% p/p, para ser descartada ordinariamente. O produto de topo (MeOH) é constituído basicamente de MeOH, e é reciclado ao processo no MIX-8. A coluna COL-3 apresenta 20 pratos teóricos, razão de refluxo igual a 0,99 e recuperação de 99,99% de MeOH no destilado. A Tabela 4.20 reúne as vazões molares e composições molares das correntes de entrada e de saída da COL-3.

Tabela 4.20: Propriedades das correntes da COL-3

	Frações Molares			
Corrente	MeOH	H_2O	MIBK	Vazão Molar (kmol/h)
MeOH+H2O	0,9191	0,0805	0,0003	388,49
MeOH	0,9953	0,0044	0,0004	358,75
H2O	0,0006	0,9994	0,0000	29,74

De forma a minimizar a carga de vapor necessária no trocador TR-7 para elevar a temperatura da corrente Fspl3 até 110˚C, dois trocadores foram utilizados com correntes de processo que necessitam ser resfriadas. Para a corrente H2O ser descartada, e para corrente H2O+KHCO3+KI ser vendida como produto, elas precisavam ser resfriadas até a temperatura

ambiente. Então, o calor disponível nestas correntes foi utilizado para aquecer parcialmente a corrente Fspl nos trocadores TR-5 e TR-6, respectivamente, até 50,5˚C então menos vapor teve que ser utilizado no TR-7.

Capítulo 5 - Avaliação Econômica do Processo

Nesta etapa, é realizado o dimensionamento dos principais equipamentos da planta de produção de DMC e a avaliação econômica do processo. Os procedimentos utilizados são listados no Apêndice A.

5.1. Dimensionamento

Vasos

Através dos dados de densidade e de vazão mássica dos produtos líquido e vapor simulados para os vasos VAS-1 e VAS-2, a velocidade do gás foi calculada pela Equação A.1, a vazão volumétrica pela Equação A.3 e o diâmetro pela Equação A.2 para ambos os vasos (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Dados simulados e dimensionamento para os vasos para o primeiro método

Equipamento	ρ_L (kg/m³)	ρ_G (kg/m³)	m_G (kg/h)	v_G (m/s)	q_G (m^3/s)	D (m)
VAS-1	1037,6238	1,9499	17515,8271	2,4659	2,4952	1,14
VAS-2	1074,5934	1,9146	22162,5765	2,5327	3,2155	1,27

Alternativamente, o volume pode ser calculado através dos dados de vazão mássica e densidade dos produtos simulados para os vasos VAS-1 e VAS-2. A vazão volumétrica foi calculada pela Equação A.5, o volume pela Equação A.4 e o diâmetro pela Equação A.7 para ambos os vasos (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Dados simulados e dimensionamento para os vasos para o segundo método

Equipamento	m_L (kg/h)	ρ_L (kg/m³)	q_L (m^3/s)	V_L (m^3)	D (m)
VAS-1	26892,7332	1037,6238	622,0228	2,1598	1,11
VAS-2	22,7165	1074,5934	0,5074	0,0018	0,10

Portanto, o diâmetro final adotado para o vaso VAS-1 foi igual a 1,13 m e a altura obtida foi 4,54. Já para o vaso VAS-2, o diâmetro foi igual a 1,27 m e a altura igual a 5,08m.

Trocadores de Calor

Nos aquecedores TR-1 e TR-7, o valor de U adotado foi igual a 1,05 kw/m^2°C (Tabela A.1), porque em ambos foi efetuada a troca térmica entre uma corrente de vapor com outra de substâncias orgânicas. No resfriador TR-2 e nos trocadores TR-5 e TR-6, o valor de U adotado foi igual a 0,5 kw/m^2°C (Tabela A.1), porque em todos eles foi realizada a troca de calor entre uma corrente de água e outra de substâncias orgânicas. Nos resfriadores TR-3 e TR-4, utilizou-se U igual a 0,16 kw/m^2°C, umas vez que eles possuíam uma corrente de entrada na fase gasosa. Então, com os valores de UA fornecidos pelo simulador para os aquecedores e para os resfriadores, as respectivas áreas foram calculadas (Tabela 5.3).

Para os condensadores COND-1, COND-2 e COND-3, o valor de U adotado foi igual a 0,85 kw/m^2°C, correspondente a este tipo de equipamento, conforme apresentado na Tabela A.1. Para os refervedores REF-1, REF-2 e REF-3, o valor de U adotado foi igual a 0,85 kw/m^2°C, correspondente a este tipo de equipamento, conforme apresentado na Tabela A.1. A partir do valor de taxa de transferência de calor e de diferença de temperatura média logarítmica (Equação A.10), calculou-se o valor de UA para os respectivos equipamentos (Equação A.9), e finalmente foi calculada a área para cada um deles (Tabela 5.3).

Tabela 5.3: Dados simulados e dimensionamento para condensadores e refervedores

Equipamento	U (kW/m²°C)	UA (kW/°C)	Q (kW)	ΔT_m (°C)	Área (m²)
REF-1	1,05	39,56	2309,15	58,36	37,68
REF-2	1,05	207,44	9296,33	44,81	197,56
REF-3	1,05	50,59	2929,62	57,91	48,18
COND-1	0,85	85,54	1894,54	22,15	100,64
COND-2	0,85	227,13	9266,40	40,80	267,21
COND-3	0,85	307,27	7014,87	22,83	361,49
TR-1	1,05	3,49			3,32
TR-2	0,5	7,92			15,83
TR-3	0,16	11,03			68,95
TR-4	0,16	4,91			30,68
TR-5	0,5	1,81			3,63
TR-6	0,5	24,82			49,64
TR-7	1,05	55,21			52,59

Compressores e Bombas

Todas as bombas adotadas foram do tipo centrífuga. Para o compressor, foi determinado o tipo de equipamento pela Figura A.1, através da taxa de escoamento, da diferença de pressão necessária, e da pressão de operação, apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Dados simulados e dimensionamento para compressores e bombas

Equipamento	Taxa de escoamento (m^3/h)	Pressão de Descarga (bar)	Tipo
BOM-1	3,93	120,00	centrífuga
BOM-2	3,45	120,50	centrífuga
BOM-3	18,54	120,00	centrífuga
BOM-4	0,10	120,00	centrífuga
BOM-5	16,69	2,00	centrífuga
COMP-1	11575,80	7,58	centrífuga
COMP-2	1740,72	30,68	centrífuga
COMP-3	489,59	120,00	alternativo

Colunas de Destilação

Através dos dados de densidade e de vazão mássica dos produtos líquido e vapor simulados para as colunas de destilação COL-1, COL-2 e COL-3, a velocidade do gás foi calculada pela Equação A.11, então o diâmetro das colunas puderam ser obtidos pela Equação A.12. O mesmo procedimento foi realizado para os dados de topo da coluna, apresentado na Tabela 5.5, e para os dados de fundo da coluna, na Tabela 5.6.

Tabela 5.5: Dados simulados e dimensionamento para as colunas de destilação para o topo

Equipamento	ρ_L (kg/m³)	ρ_G (kg/m³)	m_G (kg/s)	$\widehat{u_G}$ (m/s)	D (m)
COL-1	972,65	1,78	2,64	1,06	1,34
COL-2	1036,71	2,99	21,37	0,84	3,29
COL-3	743,98	1,14	6,35	1,15	2,48

Tabela 5.6: Dados simulados e dimensionamento para as colunas de destilação para o fundo

Equipamento	ρ_L (kg/m³)	ρ_G (kg/m³)	m_G (kg/s)	$\widehat{u_G}$ (m/s)	D (m)
COL-1	789,08	3,06	6,21	0,72	1,89
COL-2	720,58	3,09	25,43	0,69	3,90
COL-3	946,82	0,58	1,30	1,82	1,25

Os diâmetros finais adotados para cada coluna foram reunidos na Tabela 5.7, e são apresentados juntamente da altura de cada coluna, calculadas a partir do número de pratos e do espaçamento entre eles.

Tabela 5.7: Dimensionamento das colunas de destilação

Equipamento	D (m)	Número de pratos	Altura da Coluna (m)
COL-1	1,89	24	17,48
COL-2	3,90	59	43,24
COL-3	2,48	25	18,4

Reator

Através da vazão volumétrica de alimentação e do tempo de residência, foi possível obter o volume das duas unidades simuladas para o reator: REATOR-A e REATOR-B (Tabela 5.8).

Tabela 5.8: Dados simulados e dimensionamento para o reator

Equipamento	Vazão entrada (m^3/h)	Volume (m^3)
REATOR-A	101,50	1217,96
REATOR-B	58,15	697,72

O volume final adotado no dimensionamento do reator foi o maior volume encontrado dentre as duas unidades, igual a 1217,96 m^3.

Extrator

Através da vazão volumétrica de alimentação e do tempo de residência, foi possível obter o volume do extrator, e seu diâmetro (Equação A.13) e sua altura (Tabela 5.9).

Tabela 5.9: Dados simulados e dimensionamento para o extrator

Equipamento	Vazão entrada (m^3/h)	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)
EXT	156,55	20,87	5,97	1,49

Separador

Através da vazão volumétrica de alimentação e do tempo de residência, foi possível obter o volume do separador, e seu diâmetro (Equação A.7) e sua altura (Tabela 5.10).

Tabela 5.10: Dados simulados e dimensionamento para o separador

Equipamento	Vazão entrada (m^3/h)	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)
SPL	17,43	2,32	1,14	4,56

5.2. Avaliação Econômica do Processo

5.2.1. CAPEX

Os dados de cada equipamento inseridos na planilha CAPCOST de Turton et al. (2009) foram reunidos nas tabelas abaixo. O material utilizado em todos os equipamentos foi aço carbono, e os tipos de equipamentos selecionados foram os mais básicos disponíveis para cada categoria. A planilha gerou os custos do módulo e do CAPEX de cada equipamento, em dólar, que foram contabilizados em valores totais por categoria para melhor comparação dos custos da planta.

Vasos

A Tabela 5.11 apresenta os custos dos vasos (VAS-1 e VAS-2) dimensionados nas Tabelas 5.1 e 5.2, além dos custos do extrator (EXT) e do separador (SPL) dimensionados nas

Tabelas 5.9 e 5.10. Como mencionado no Apêndice A, os custos do extrator e do separador foram calculados da mesma forma que dos vasos. Cabe acrescentar que o diâmetro máximo permitido para vasos é igual a quatro metros, portanto foram utilizados dois extratores em paralelo para o cálculo do custo total.

Tabela 5.11: Resultado de CAPEX para os vasos simulados

Equipamento	Orientação	Altura (m)	Diâmetro (m)	Pressão (barg)	C_{BM}^{0}	CAPEX
VAS-1	Vertical	4,54	1,14	0	$ 41.900	$ 70.000
VAS-2	Vertical	5,09	1,27	0	$51.500	$ 86.000
Total					$ 93.400	$ 156.000
EXT	Horizontal	1,49	5,97	0	$ 56.800	$ 171.000
SPL	Vertical	4,56	1,14	0	$ 10.400	$ 42.200

Trocadores de Calor

A Tabela 5.12 apresenta os custos dos refervedores das colunas de destilação (REF-1, REF-2 e REF-3), dos condensadores das colunas (COND-1, COND-2 e COND-3), e dos trocadores de calor (TR-1, TR-2, TR-3, TR-4, TR-5, TR-6 e TR-7), dimensionados na Tabela 5.3.

Tabela 5.12: Resultado de CAPEX para os trocadores de calor simulados

Equipamento	Tipo	Pressão no casco (barg)	Pressão no tubo (barg)	Área (m^2)	C_{BM}^0	CAPEX
REF-1	*Kettle Reboiler*	0	5	37,7	$ 201.000	$ 338.000
REF-2	*Kettle Reboiler*	0	5	198	$ 944.000	$ 1.590.000
REF-3	*Kettle Reboiler*	0	5	48,2	$ 243.000	$ 408.000
Total					$ 1.388.000	$ 2.336.000
COND-1	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	0	3	101	$ 115.000	$ 194.000
COND-2	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	0	3	267	$ 174.000	$ 292.000
COND-3	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	0	3	361	$ 203.000	$ 341.000
Total					$ 492.000	$ 827.000
TR-1	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	5	119	3,32	$ 78.200	$ 130.000
TR-2	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	3	119	15,8	$ 80.300	$ 133.000
TR-3	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	3	6,58	68,9	$ 102.000	$ 171.000
TR-4	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	3	27,7	30,7	$ 85.400	$ 143.000
TR-5	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	0	0,5	3,63	$ 74.700	$ 126.000
TR-6	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	0	0,5	49,6	$ 93.200	$ 157.000
TR-7	*Fixed, Sheet, or U-Tube*	0	0,5	52,6	$ 94.500	$ 159.000
Total					$ 608.300	$ 1.019.000

Compressores e Bombas

A Tabela 5.13 apresenta os custos das bombas (BOM-1, BOM-2, BOM-3, BOM-4 e BOM-5) e dos compressores (COMP-1, COMP-2 e COMP-3), dimensionados na Tabela 5.4. O custo de cada compressor foi completado com o custo do respectivo motor (DRV-1, DRV-2 e DRV-3) necessário para alcançar tal potência, sendo que foi escolhido motor elétrico.

Tabela 5.13: Resultado de CAPEX para compressores e bombas simulados

Equipamento	Tipo	Potência (kW)	Pressão de Descarga (barg)	C_{BM}^{0}	CAPEX
BOM-1	Centrífuga	17,32	119	$ 51.100	$ 72.000
BOM-2	Centrífuga	15,25	119,5	$ 48.400	$ 68.000
BOM-3	Centrífuga	81,73	119	$ 118.000	$ 166.000
BOM-4	Centrífuga	0,44	119	$ 25.500	$ 36.000
BOM-5	Centrífuga	0,62	1	$ 14.500	$ 23.000
Total				$ 257.500	$ 365.000
COMP-1	Centrífugo	1079,97		$ 1.200.000	$ 2.020.000
COMP-2	Centrífugo	791,33		$ 951.000	$ 1.600.000
COMP-3	alternativo	885,37		$ 1.270.000	$ 2.140.000
DRV-1	*Electric - Totally Enclosed*	1079,97		$253.000	$ 425.000
DRV-2	*Electric - Totally Enclosed*	791,33		$ 226.000	$ 380.000
DRV-3	*Electric - Totally Enclosed*	885,37		$ 236.000	$ 397.000
Total				$ 4.605.000	$6.962.000

Colunas de Destilação

A Tabela 5.14 apresenta os custos das colunas de destilação (COL-1, COL-2 eCOL -3) dimensionados na Tabela 5.5.

Tabela 5.14: Resultado de CAPEX para as colunas de destilação simuladas

Equipamento	Número de Pratos	Altura (m)	Diâmetro (m)	Pressão (barg)	C_{BM}^{0}	CAPEX
COL-1	24	17,48	1,89	0	$ 286.000	$ 481.000
COL-2	59	43,24	3,90	0	$ 2.680.000	$ 4.500.000
COL-3	25	18,40	2,48	0	$ 475.000	$ 800.000
Total					$ 3.441.000	$ 5.781.000

Reator

A Tabela 5.15 apresenta os custos do reator (REATOR-A) dimensionado na Tabela 5.8. Cabe acrescentar que o volume máximo permitido para o reator é igual a 35 m^3, portanto foram utilizados 35 reatores em série para cálculo do custo total.

Tabela 5.15: Resultado de CAPEX para o reator simulado

Equipamento	Tipo	Volume (m^3)	Número de Unidades	C_{BM}^0	CAPEX
Reator-A	*Jacketed Agitated*	1217,96	35	$ 4.360.000	$ 6.540.000

5.2.2. OPEX

No cálculo de OPEX, considerou-se que a planta simulada opera 8322 horas por ano. Também se considerou que a planta é construída em dois anos e que ela opera por dez anos, contados a partir do período de construção. Adotou-se uma taxa de impostos de 42%, e também que no primeiro ano o investimento seja igual a 60% do total, e no segundo ano seja 40%.

Utilidades

A Tabela 5.16 reúne, na segunda coluna, os custos base de água de refrigeração, de vapor de baixa pressão e de energia elétrica obtidos no relatório da Nexant (2012). Na terceira coluna, os dados são convertidos em $/GJ para cálculo do custo por equipamento e total, a conversão foi realizada por Souza (2013).

Tabela 5.16: Custos das utilidades utilizadas na planta

Utilidade	Custo	Custo ($/GJ)
Água de refrigeração	0,0263 $/$m^3$	12,53
Vapor de baixa pressão	10,5 $/ton	0,629
Energia elétrica	45,1 $/MWh	4,43

A Tabela 5.17 agrupa todos os equipamentos simulados que consomem utilidades, o tipo de utilidade consumida, a eficiência do equipamento (utilizou-se os valores padrões disponíveis na planilha CAPCOST) e o respectivo consumo energético, retirados do ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*). Com os valores de custo para cada utilidade, foram calculados o custo com utilidade para cada equipamento. O custo com utilidades total da planta (C_{UT}) também foi calculado, para ser utilizado no cálculo do OPEX.

Tabela 5.17: Consumos e custos de utilidades para cada equipamento

Equipamento	Utilidade	Eficiência	Consumo	Custo
DRV-1	Energia elétrica	0,9	1200 kilowatts	$450.000
DRV-2	Energia elétrica	0,9	879 kilowatts	$330.000
DRV-3	Energia elétrica	0,9	984 kilowatts	$369.000
REF-1	Vapor de baixa pressão		2310 kilowatts	$918.700
REF-2	Vapor de baixa pressão		9300 kilowatts	$3.699.000
REF-3	Vapor de baixa pressão		2900 kilowatts	$1.165.600
COND-1	Água de refrigeração		1890 kilowatts	$20.100
COND-2	Água de refrigeração		9300 kilowatts	$98.000
COND-3	Água de refrigeração		7000 kilowatts	$74.000
TR-1	Vapor de baixa pressão		256 kilowatts	$101.910
TR-2	Água de refrigeração		1780 kilowatts	$18.900
TR-3	Água de refrigeração		849 kilowatts	$9.000
TR-4	Água de refrigeração		536 kilowatts	$5.700
TR-7	Vapor de baixa pressão		4710 kilowatts	$1.872.000
BOM-1	Energia elétrica	0,7	24,7 kilowatts	$ 9.300
BOM-2	Energia elétrica	0,7	21,8 kilowatts	$ 8.180
BOM-3	Energia elétrica	0,7	117 kilowatts	$ 43.800
BOM-4	Energia elétrica	0,7	0,629 kilowatts	$ 236
BOM-5	Energia elétrica	0,7	0,886 kilowatts	$ 332
REATOR-A	Água de refrigeração		83 kilowatts	$ 1.570
C_{UT}				$ 9.200.000

5.2.3. Reagentes e Produtos

A Tabela 5.18 agrupa os preços dos reagentes e produtos em dólar por quilograma, a obtenção desses valores finais é detalhada no Apêndice C, com as respectivas referências bibliográficas. Além disso, também são apresentadas as vazões mássicas das correntes de reagentes e de produtos, com o respectivo custo ou lucro anual.

Tabela 5.18: Vazões mássicas e custo/lucro das correntes de reagentes e de produtos

	Classificação	Preço ($/kg)	Vazão Mássica (kg/h)	Custo/Lucro Anual
MeOH	Reagente	0,498	3068,0	$ 12.765.948
MIBK	Reagente	2,619	78,4	$ 1.708.753
CH_3I	Reagente	73,7	2502,6	$ 1.534.923.162
CH_3OK	Reagente	3,58	2217,2	$ 66.056.507
CO_2	Reagente	0,003	3713,7	$ 92.716
C_{RM}				$1.615.547.086
DMC	Produto	1,2	6493,7	$ 64.848.686
Solução de KI	Produto	40,316	4498,81	$ 1.509.394.627
Receita de Vendas				$ 1.574.243.313

5.2.4. Avaliação do CAPEX e OPEX

De forma a permitir uma melhor avaliação do CAPEX, foi traçado um gráfico com a contribuição de cada equipamento no CAPEX final da planta (Figura 5.1), em porcentagem. É possível perceber que os vasos, o extrator e o separador correspondem a uma pequena parcela do CAPEX da planta, correspondendo juntos a apenas 1,86% do CAPEX total. O reator é o equipamento que mais contribui para o CAPEX da planta, sendo que os compressores e as colunas de destilação também apresentam grande influência no CAPEX final.

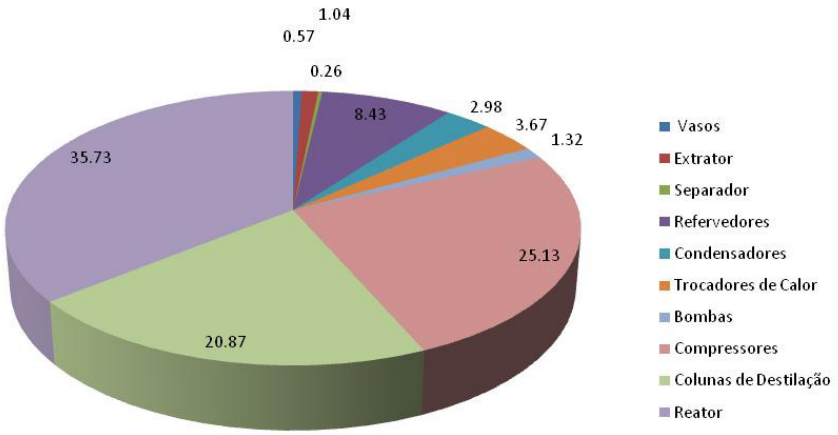


Figura 5.1: Contribuição de cada equipamento no CAPEX da planta

Também foi traçado um gráfico com a contribuição de cada equipamento no custo com utilidades da planta (Figura 5.2), em porcentagem. Os refervedores são os equipamentos que proporcionam os maiores custos com utilidades, e o separador é o segundo equipamento mais custoso em termos de utilidades (trocador de calor TR-7).

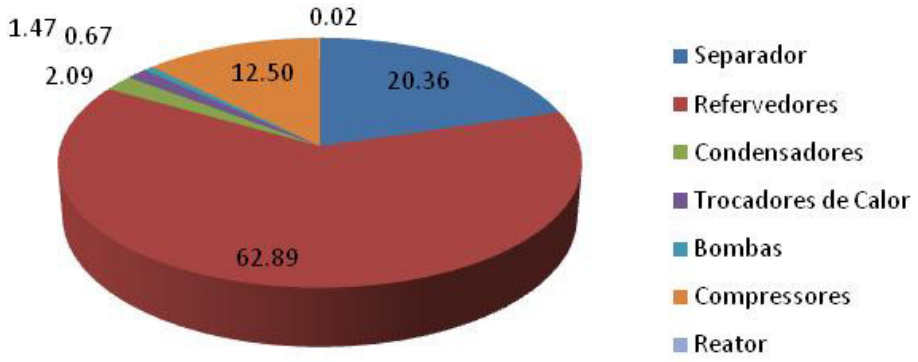


Figura 5.2: Contribuição de cada equipamento no custo com utilidades da planta

A Tabela 5.19 reúne os principais resultados obtidos ao longo da análise de CAPEX e OPEX da planta, neste capítulo.

Tabela 5.19: Principais resultados da análise econômica

Receita de Vendas	$ 1.574.243.313
C_{RM}	$ 1.615.496.022
C_{UT}	$ 9.190.000
C_{OL}	$ 176.100
OPEX	$ 2.003.835.844
CAPEX	$ 27.700.000

O fluxo de caixa foi calculado para se obter o valor presente líquido (VPL) e a taxa interna de retorno (TIR) da planta, apresentado na Figura 5.3. O VPL corresponde ao fluxo de caixa descontado, ou seja, fluxo de caixa do qual se desconta uma taxa associada ao risco do investimento. A TIR é a taxa de desconto que torna o VPL nulo. No caso da planta simulada, para valor de venda da solução de KI igual a 40,316 $/kg, o processo é deficitário.

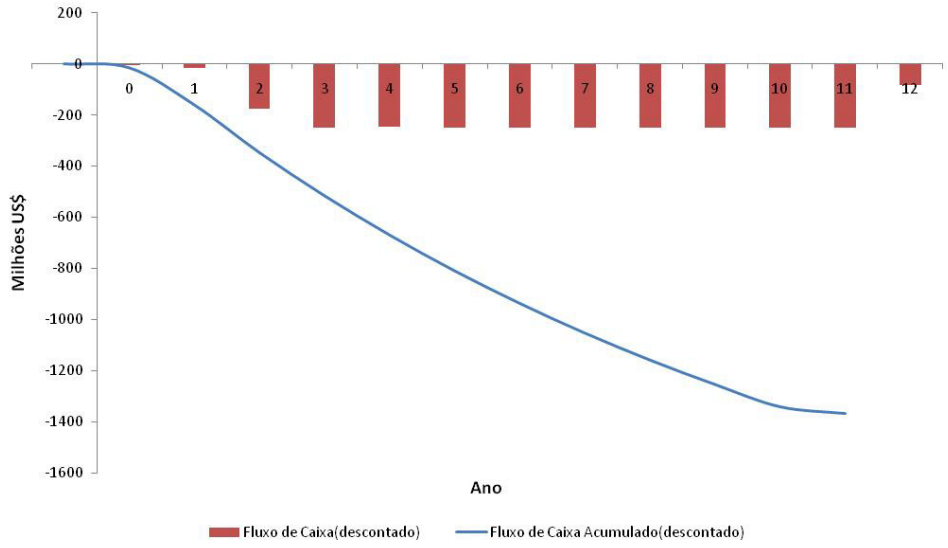


Figura 5.3: Fluxo de caixa para a planta simulada

O preço de venda da solução de KI é o fator que mais influencia os valores de VPL e TIR da planta, por isso foi realizada uma breve análise de sensibilidade de desempenho econômico da planta para diferentes valores de venda da solução (Figura 5.4). Pode-se perceber que para valor de venda da solução de KI igual a 50 $/kg, o processo ainda é deficitário. Porém, para valor de venda da solução de KI igual a 60 $/kg, o processo apresenta lucro, e o VPL é cerca de $803 milhões ao final de dez anos de operação e o TIR igual a três anos.

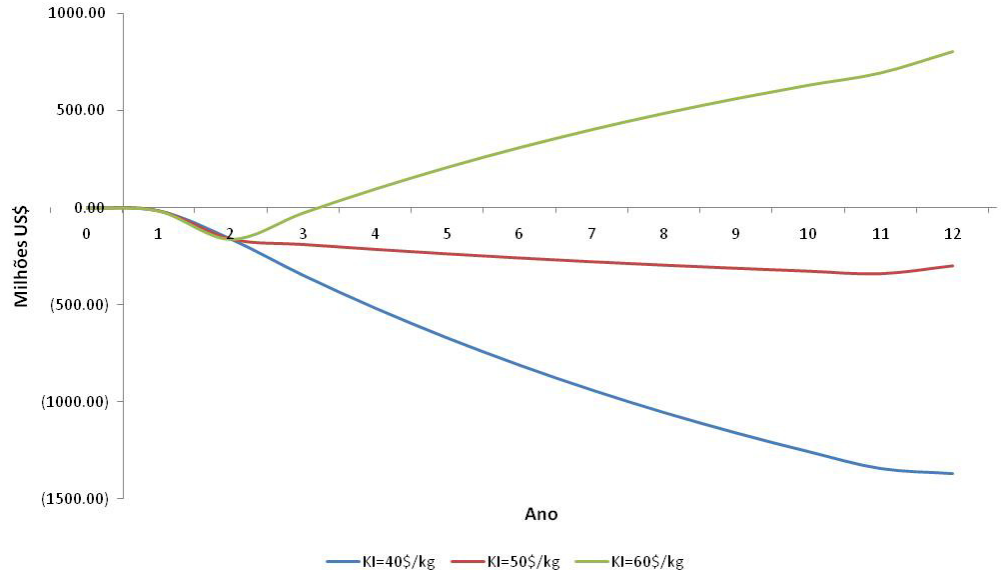


Figura 5.4: Análise de desempenho econômico para diferentes valores de venda da solução de KI

Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões

Apesar de não ter sido encontrada na literatura nenhuma equação para a taxa da reação de produção de DMC a partir de CO_2 pela rota direta, conseguiu-se desenvolver uma equação para a taxa. Além disso, foi possível encontrar na literatura um modelo termodinâmico capaz de reproduzir o ELV entre os reagentes, CO_2 e MeOH, e os produtos, DMC e H_2O. Embora a primeira tentativa de otimização dos dados experimentais no Matlab, para calcular as constantes cinéticas e as energias de ativação da reação, tenha sido mal sucedida, a segunda tentativa no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) gerou bons resultados. Para uma reação de primeira ordem em relação aos reagentes e aos produtos, as constantes da equação da taxa são k_{01}= 535.337,15 m^3/kmol.h, E_1= 49.851,73 KJ/kmol, k_{02}= 67.202.972,36 m^3/kmol.h e E_2= 55.795,08 KJ/kmol para temperaturas entre 20 e 120˚C e pressões entre 20 e 120 bar. A investigação da conversão da reação para essa ampla faixa de pressão e de temperatura mostrou que foi possível alcançar valores mais altos de conversão, bem acima dos reportados experimentalmente.

A decisão de operar o reator nas condições de temperatura e pressão que proporcionassem um menor custo com o reator, ao invés de operar na condição que proporcionasse maior conversão, se mostrou coerente. Para produzir a mesma quantidade de DMC, o volume do reator necessário poderia ser até 200 vezes maior dependendo da pressão e da temperatura, o que poderia impactar muito nos custos da planta simulada. Portanto, a simulação da reação de produção de DMC a partir de CO_2 por rota direta foi possível, e a conversão alcançada de metanol foi igual a 29,6% para a temperatura de 120°C e pressão de 120 bar.

A simulação da etapa de separação mostrou que o MIBK é capaz de separar os componentes obtidos na reação investigada; e que existe um modelo termodinâmico capaz de simular os ELV simulados. Foram necessárias três colunas de destilação, um extrator e um separador para efetuar a separação dos produtos desejados. A simulação no ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) mostrou que o processo é viável tecnicamente, em termos de tecnologias e equipamentos disponíveis para condução do processo.

O dimensionamento dos equipamentos simulados permitiu a realização da análise econômica de CAPEX e OPEX. O reator foi o equipamento que mais impactou o CAPEX da planta, sendo que os compressores e as colunas de destilação também apresentaram grande

influência no CAPEX final. Em termos de utilidades, os refervedores foram os equipamentos que proporcionam os maiores custos, sendo o separador o segundo equipamento mais custoso.

O preço de venda da solução de KI é o fator que mais influencia os valores de VPL e TIR da planta, por isso foi realizada uma breve análise de sensibilidade de desempenho econômico da planta para diferentes valores de venda da solução. Para valor de venda da solução de KI igual a 40,316 $/kg, o processo é deficitário. Porém, para valor de venda da solução de KI igual a 60 $/kg, o processo apresenta lucro, e o VPL é cerca de $803 milhões ao final de dez anos de operação e o TIR igual a três anos.

De modo geral, pode-se apresentar como sugestões futuras para aperfeiçoamento do trabalho, a investigação dos dados obtidos e simulados, além da realização de uma análise econômica mais precisa e rigorosa.

Primeiramente, seria apropriado obter parâmetros termodinâmicos capazes de simular o ELV entre todos os componentes participantes da reação, assim não seria necessário realizar cálculos fora do ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), através de hipóteses que não se sabe se são verídicas. Além da obtenção desses parâmetros, seria adequado realizar experimentos da reação de produção de DMC para as condições de temperatura e pressão investigadas, de forma a garantir que as conversões calculadas são condizentes com a realidade.

Além disso, outra substância poderia ser testada como agente extrativo na separação dos produtos, uma vez que a coluna de destilação utilizada para separar MIBK e DMC apresentou um alto custo. Os gastos com compressores também foram altos, também seria interessante realizar a simulação da planta para pressões mais baixas; assim, poder-se-ia concluir se o aumento com o custo do reator seria compensado pela redução do gasto com compressores.

Por último, deveria ser realizada uma avaliação econômica mais detalhada e criteriosa para averiguar lucratividade da planta. Seria interessante que esta avaliação incluísse um estudo de mercado com respeito à venda da solução de KI produzida, com confirmação do seu valor no mercado. A inclusão de uma etapa de recuperação dos catalisadores no processo seria interessante para comparação da lucratividade apresentada pela planta.

Referências Bibliográficas

AEATechnology. 2000. Thermodynamics and HYSYS. [Online, fevereiro 2013] http://www.beknowledge.com/wp-content/uploads/2010/12/16790THERMODYNAMICS%20AND%20HYSYS%20(engineeringmbaebook.blogspot.com).pdf.

Alibaba . [Online, janeiro 2014]
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/ch3i-methyl-iodide-iodomethane-74-88-4-899740228.html
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/supply-methyl-iodide-74-88-4-474840831.html
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/iodomethane-methyl-iodide-ch3i-74-88-4-900433965.html
http://www.alibaba.com/product-gs/754091698/Potassium_Methoxide.html
http://www.alibaba.com/product-gs/491582733/liquid_potassium_methoxide.html
http://www.alibaba.com/product-gs/898594743/potassium_methoxide_liquid_powder_factory_.html
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/potassium-iodide-1222202694.html
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/potassium-iodide-1560478233.html?s=p
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/potassium-iodide-99-pure-1426877569.html?s=p

Aresta, M. 2007. Carbon Dioxide Utilization: Chemical, Biological and Technological Applications. *Greenhouse gases: Mitigation and utilization.* s.l. : University of Bari, 2007.

Aresta, Michele, Dibenedetto, Angela and Angelini, Antonella. 2013. The changing paradigm in CO2 utilization. *Journal of CO2 Utilization.* 2013, pp. 65–73.

Asahi Kasei. [Online, março 2014]
http://www.asahi-kasei.co.jp/chemicals/en/index.html

Bamberger, A., Sieder, G. Maurer, G. and Maurer, G. 2000.*Journal of Supercritical Fluids.* 2000, pp. 97–110.

Cai, Qinghai, et al. 2005. Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide using potassium methoxide as catalyst under mild conditions. *Catalysis Letters.* 2005, Vol. 103, pp. 225-228.

Campbell, John M. 1992.*Gas Conditioning and Processing, Volume 2.* s.l. : Campbell Petroleum Series, 1992.

Camy, S, et al. 2003. Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO2. *The Journal of Supercritical Fluids.* 2003, pp. 19–32.

Chang, Chiehming J., et al. 1997. Densities and P-x-y diagrams for carbon dioxide dissolution in methanol, ethanol, and acetone mixtures. *Fluid Phase Equilibria.* 1997, pp. 243-258.

ChemicalBook . [Online, junho 2012] http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0501840.htm.

ChinaChemicalReport. [Online, junho 2012]. **2010.***China's Dimethyl Carbonate Industry Enters a Sustainable Development Track.* 2010.http://www.ccr.com.cn.

Comelli, Fabio and Francesconi, Romolo. 1997. Isothermal Vapor-Liquid Equilibria Measurements, Excess Molar Enthalpies, and Excess Molar Volumes of Dimethyl Carbonate + Methanol, + Ethanol, and + Propan-1-ol at 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 1997, pp. 705-709.

De la Torre, J, et al. 2006. Liquid–liquid equlibria of the system dimethyl carbonate + methanol + water at different temperatures. *Fluid Phase Equilibria.* 2006, pp. 40–46.

Delledonne, Daniele, Rivetti, Franco and Romano, Ugo. 2001. Developments in the production and application of dimethylcarbonate. *Applied Catalysis.* 2001, pp. 241–251.

Fang, Shunnong and Fujimoto, Kaoru. 1996. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base. *Applied Catalysis A: General.* 1996, pp. 1-3.

Fredenslund, Aa., Gmehling, J. and Rasmussen, P. 1977.*Vapor–Liquid Equilibria Using UNIFAC.* Amsterdam : Elsevier, 1977.

GalpEnergia. 2014. [Online, janeiro 2014]. http://www.galpenergia.com.

Gmehling, Jürgen, Onken, U and Arlt, W. 1977.*Vapor-liquid equilibrium data collection.* Frankfurt : Dechema, 1977.

Guimarães, Aline Rezende. 2013. Estimação de Parâmetros de Preditores de Loadings de equilíbrio de gases ácidos em soluções aquosas de etanolaminas: superfíceis de resposta e modelo fenomenológico. s.l. : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

Haloquímica. [Online, janeiro 2014]. http://www.haloquimica.com.br

Herington, E.F.G. 1951.*Journal of the Institute of Petroleum.* 1951, pp. 457–470.

Hussain, Dan. 2014. Dan Hussain. [Online, janeiro 2014]. http://www.insanemath.com/.

Im, Jihoon, et al. 2004. Vapor-Liquid Equilibria of Binary Carbon Dioxide + Alkyl Carbonate Mixture Systems. *J. Chem. Eng. Data.* 2004, pp. 243-245.

IndianChemicals. [Online, fevereiro 2013]. http://www.indian-chemicals.com/importprices/intermediates/index.htm

InternationalEnergyAgency. 2013.*REDRAWING THE ENERGY-CLIMATE MAP.* 2013.

IPCC. 2007.*Climate Change - Mitigation.* s.l. : Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.

Junior, Carlos André Vaz. 2003.*Introdução ao Matlab - 1a Parte.* 2003.

Keller, Nicolas, Rebmann, Guillaume and Keller, Valérie. 2010. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2010, pp. 1–18.

Marquardt, D.W. 1963.*Society for Industrial and Applied Mathematics.* 1963, pp. 431–441.

Matsuda, Hiroyuki, et al. 2011. Selection of entrainers for the separation of the binary azeotropic system methanol + dimethyl carbonate by extractive distillation. *Fluid Phase Equilibria.* 2011, pp. 166– 181.

McGlashan, M. L. and Williamson, A. G. 1976. Isothermal Liquid-Vapor Equilibria for System Methanol-Water. *Journal of Chemicaland Engineering Data .* 1976.

Naidoo, Paramespri, Ramjugernath, Deresh and Dav, Johan. 2008. A new high-pressure vapour–liquid equilibrium apparatus. *Fluid Phase Equilibria.* 2008, pp. 104–112.

Pacheco, Michael A and Marshall, Christopher L. 1997. Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy & Fuels.* 1997, pp. 2-29.

PECSAR, R E and MARTIN, J J. 1661. Solution Thermodynamics from Gas-Liquid Chromatography. 1661.

PolimeriEuropa. 2009. Dimethylcarbonate Proprietary process technology. [Online, junho 2012]. http://www.eni.com/en_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/ petrolchimica/licensing/Dimethylcarbonate-fl-lug09.pdf.

Rawat, B S and Krlshna, Shri. 1984. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria for the Partially Miscible System of Water-Methyl Isobutyl Ketone. *Indian Institute of Petroleum.* 1984, pp. 403-406.

Reighard, Tricia S., Lee, Stephen T. and Olesi, Susan V. 1996. Determination of methanol/CO2 and acetonitrile/CO2 vapor-liquid phase equilibria using a variable-volume view cell. *Fluid Phase Equilibria.* 1996, pp. 215-230.

Santos, B.A.V., Silva, V.M.T.M., Loureiro, J.M., Barbosa, D., Rodrigues, A.E.2012. Modeling of physical and chemical equilibrium for the direct synthesis of dimethyl carbonate at high pressure conditions. *Fluid Phase Equilibria.* 2012, pp. 41– 51.

Sakakura, Toshiyasu, Choi, Jun-Chul and Yasuda, Hiroyuki. 2007. Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews .* 2007, pp. 2365-2387.

Sigma-Aldrich. [Online, janeiro 2014]. http://www.sigmaaldrich.com

Sinnott, R K. 1999.*Chemical Engineering Design - Volume 6.* s.l. : Coulson & Richardson's Chemical Engineering, 1999.

Souza, Lorena Fernando. 2013.SÍNTESE E ANÁLISE DE TECNOLOGIA PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO2 VIA ROTA INDIRETA DE PRODUÇÃO DE DMC. Rio de Janeiro : Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

Souza, L F S, Ferreira, P R R , de Medeiros, J L M., Alves, R M B , Araújo, O Q F. 2014. Production of DMC from CO_2 via Indirect Route: Technical−Economical−Environmental Assessment and Analysis. ACS Sustainable Chem. Eng., 2014, 2 (1), pp 62–69.

Towler and Sinnott.*Chemical Engineering Design.*

Turton, Richard, Bailie, Richard and Whiting, Wallace B. 2009.*nalysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.* s.l. : Prentice Hall, 2009.

Valtz, Alain, et al. 2004. Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K. *Fluid Phase Equilibria.* 2004, pp. 333–344.

Van Ness, H.C., Byer, S.M. and Gibbs, R.E. 1973.*AIChE Journal.* 1973, pp. 238–244.

97–115

Wang, X. J., et al. 2007. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using supported copper (Ni, V, O) catalyst with photo-assistance. *Journal of Molecular Catalysis A.* 2007, pp. 92–96.

Wikipedia . [Online, junho 2012]

http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_iodide

http://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_bicarbonate

Xu, Aimin, et al. 2005. Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes. *Clean Techn Environ Policy.* 2005, pp.

Yang, Chufen, et al. 2007. Liquid–liquid equilibria for the quaternary system methyl isobutyl ketone–water–phenol–hydroquinone. *Fluid Phase Equilibria.* 2007, pp. 73–77.

Yu, Kai Man Kerry, Curcic, Igor and Gabriel, Joseph. 2008. Recent Advances in CO2 Capture and Utilization. *ChemSusChem.* 2008, pp. 893-899.

Yunhai, Shi, et al. 2005. Measurements of isothermal vapor–liquid equilibrium of binary methanol/dimethyl carbonate system under pressure. *Fluid Phase Equilibria.* 2005, pp. 1–10.

Apêndice A – Avaliação Econômica de Processos

A avaliação econômica de processos envolve três etapas:

a) Balanço de massa e energia para o fluxograma de processo;
b) Dimensionamento dos principais equipamentos de processo;
c) Estimativa dos custos de capital (CAPEX) e operacional (OPEX) e cálculo de indicadores de desempenho econômico.

Neste Apêndice, apresenta-se a metodologia empregada.

A.1. Dimensionamento de Equipamentos

A.1.1. Vasos

Campbell (1992) apresenta dois métodos diferentes para a estimação de diâmetros de vasos de separação, explicitados abaixo.

Primeiro Método

Esse método utiliza a vazão mássica da fase gasosa para cálculo do diâmetro do vaso. Primeiramente, a velocidade do gás (v_G) é estimada pela Equação A.1, em m/s:

$$v_G = K_S \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}} \qquad \text{A.1}$$

Onde ρ_L: densidade do líquido, em kg/m^3

ρ_G: densidade do gás, em kg/m^3

K_S: constante empírica, em m/s

A constante K_S depende de todos os fatores que afetam a separação, menos da densidade, por isso ela pode assumir uma ampla faixa de valores dependendo do sistema. Para um separador vertical, com altura igual ou maior a três metros, é aconselhável que se adote algum valor de K_S entre 0,055 e 0,107 m/s, será adotado K_S= 0,107 m/s.

A partir do valor de velocidade encontrado, pode-se calcular o diâmetro do vaso (D), pela Equação A.2, em metros:

$$D = \sqrt{\frac{4\, q_G}{\pi\, v_G F_G}} \qquad \text{A.2}$$

Onde q_G: vazão volumétrica real de gás, em m^3/s

F_G: fração da área de seção transversal do separador disponível para o fluxo de gás, unidimensional

No caso de separador vertical, F_G=1. A vazão volumétrica (q_G), em m^3/s, pode ser calculada através da Equação A.3:

$$q_G = \frac{m_G}{3600\rho_G} \qquad \text{A.3}$$

Onde m_G: vazão mássica da fase gasosa, em kg/s

Segundo Método

Esse método é baseado no tempo de residência no vaso de separação. O volume de líquido requerido (V_L), em m^3, é calculado pela Equação A.4:

$$V_L = \frac{(q_L)(t)}{1440} \qquad \text{A.4}$$

Onde q_L: vazão volumétrica de líquido, em m^3/dia

t: tempo de residência, em minutos

O tempo de residência é uma forma indireta de calcular o volume necessário para que o vaso acomode toda a vazão de líquido. Nesse trabalho, será adotado tempo igual a cinco minutos, razoável para os equilíbrios líquido-vapor simulados no processo. A vazão volumétrica de líquido (q_L), em m^3/dia, pode ser calculada pela Equação A.5,

$$q_L = \frac{m_L * 24}{\rho_L} \qquad \text{A.5}$$

Onde m_L:vazão mássica de líquido, em kg/h

ρ_L: densidade da fase líquida, em kg/m^3

Como se considera que somente 50% do vaso seja preenchido com a fase líquida, V_L pode ser calculado pela Equação A.6, aproximando-se o volume total do vaso ($2V_L$) ao volume de um cilindro.

$$2V_L = \frac{\pi D^2}{4} H \qquad \text{A.6}$$

Onde D: diâmetro do vaso de separação, em m

H: altura do vaso de separação, em m

Valores de $\frac{H}{D}$ na literatura variam entre 2,5 e 5, nesse trabalho será adotado $\frac{H}{D} = 4$. Então, o diâmetro do vaso (D) pode ser calculado pela Equação A.7,

$$D = \sqrt[3]{\frac{2V_L}{\pi}} \qquad \text{A.7}$$

Deve ser adotado como diâmetro final do vaso de separação, o maior valor de diâmetro obtido nos dois métodos. Por último, a altura do vaso pode ser calculada multiplicando-se o seu diâmetro por quatro. Com o cálculo do diâmetro e da altura é possível calcular o custo final de cada vaso.

A.1.2. Trocadores de Calor

Para trocadores de calor, incluindo resfriadores e aquecedores, o ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) fornece o valor do produto entre o coeficiente global de troca térmica e a área (UA). Assim, basta que se forneça o valor do coeficiente global de troca térmica (U) para que a área (A) seja calculada. Valores para U podem ser encontrados na literatura de acordo com os fluidos e com os equipamentos utilizados. Foram reunidos na Tabela A.1 os valores de U referentes aos equipamentos simulados, retirados de Sinnott (1999). No dimensionamento dos trocadores de calor simulados, foi utilizada a média de U, calculado pela média entre o valor de U máximo e mínimo.

Tabela A.1: Valores para U de acordo com fluidos e equipamentos

	Fluido Quente	Fluido Frio	U (w/m^2°C)		U (kw/m^2°C)
			Mínimo	Máximo	Média
Trocadores	Solventes Orgânicos	Água	250	750	0,5
Trocadores	Gases	Água	20	300	0,16
Condensadores	Vapores Orgânicos	Água	700	1000	0,85
Refervedores	Vapor	Orgânicos leves	900	1200	1,05

Nos resfriadores e nos condensadores de colunas de destilação, o fluido de resfriamento adotado foi a água, entrando a 30°C e 4 bar, e saindo a 50°C.

Para os condensadores, o ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) não fornece o valor do produto UA automaticamente, então ele deve ser obtido pela Equação A.9. O valor de taxa de transferência de calor (Q) é fornecido pelo simulador, e o valor de diferença de temperatura média logarítmica (ΔT_m) pode ser calculado pela Equação A.10.

Como

$$Q = UA\Delta T_m \qquad \text{A.8}$$

Então,

$$UA = \frac{Q}{\Delta T_m} \qquad \text{A.9}$$

Onde U: coeficiente global de troca térmica, em W/m^2K

A: área do trocador de calor, em m^2

ΔT_m: diferença de temperatura média logarítmica, em K

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \qquad \text{A.10}$$

Onde ΔT_1: maior diferença de temperatura dentre as duas extremidades do trocador de calor, em K

ΔT_2: menor diferença de temperatura dentre as duas extremidades do trocador de calor, em K

No caso de aquecedores e refervedores de colunas de destilação, o fluido de aquecimento adotado foi água, entrando no trocador como vapor saturado e saindo como líquido saturado. A pressão de entrada desse vapor depende da temperatura do líquido entrando no trocador de calor. Para temperaturas nos trocadores menores do que 130°C, deve-se usar vapor de baixa pressão, a 6 bar. Para os refervedores, o ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*) também não fornece o valor do produto UA automaticamente, então ele deve ser obtido pela Equação A.9.

Com o cálculo da área é possível calcular o custo final de cada trocador de calor.

A.1.3. Compressores e Bombas

O tipo de compressor mais adequado para bombeamento de gases depende da taxa de escoamento e da pressão de operação. Em geral, compressores axiais são adequados para vazões elevadas e pressões diferenciais moderados, compressores centrífugos para vazões e diferenças de pressão altas. Compressores alternativos podem ser utilizados em um vasto intervalo de pressões e de vazões, mas geralmente só são especificados no lugar de compressores centrífugos quando pressões elevadas são necessárias para taxas de escoamento baixas. Compressores alternativos, centrífugos e axiais são os principais tipos utilizados nas indústrias químicas, e o intervalo de aplicação de cada tipo de compressor está representado na Figura A.1 (Towler, et al.), que foi adaptada de um diagrama semelhante desenvolvido por Dimoplon (1978). Quanto às bombas, todas as utilizadas foram centrífugas.

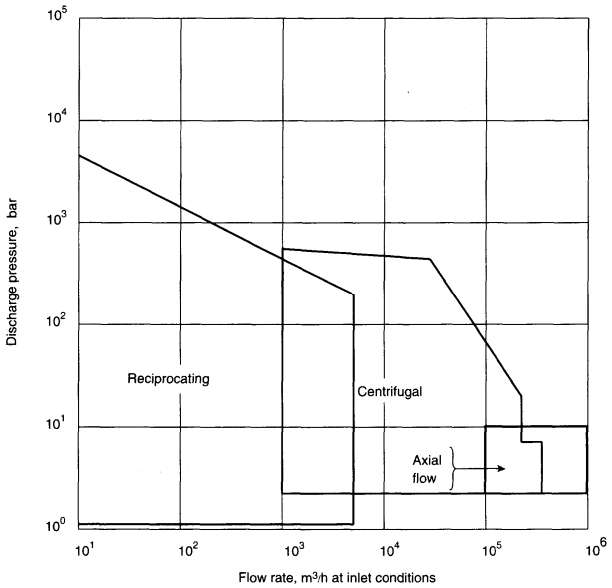


Figura A.1: Gráfico da pressão de descarga versus a taxa de escoamento para compressores (Towler, et al.)

Com a determinação do tipo de compressor ou de bomba e com o valor da potência necessária para o bombeamento fornecido pelo simulador, é possível calcular o custo final de cada equipamento.

A.1.4. Colunas de Destilação

Sinnott (1999) apresenta um método para estimar o diâmetro de colunas de destilação a partir da velocidade da fase vapor. A velocidade do vapor deve ser menor do

que aquela que causaria arrastamento excessivo de líquido ou uma alta queda de pressão. A equação de Lowenstein (1961), Equação A.11, baseada na conhecida equação de Souders & Brown, pode ser utilizada para estimar a máxima velocidade superficial de vapor permitida para o sistema ($\widehat{u_G}$), em m/s.

$$\widehat{u_G} = (-0{,}171 l_t^2 + 0{,}27 l_t - 0{,}047)\left[\frac{\rho_L - \rho_G}{\rho_G}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{A.11}$$

Onde l_t: espaçamento entre os pratos, em m

ρ_L: densidade do líquido, em kg/m^3

ρ_G: densidade do gás, em kg/m^3

Em geral, para colunas com diâmetro maior do que um metro, utiliza-se espaçamento entre pratos de 0,3 a 0,6 m (Sinnott, 1999). Portanto, será utilizado 0,5 m de espaçamento no dimensionamento. Após o cálculo da velocidade máxima, é possível calcular o diâmetro da coluna (D) pela Equação A.12.

$$D = \sqrt{\frac{4\widehat{m}_G}{\pi \rho_G \widehat{u_G}}} \qquad \text{A.12}$$

Onde $\widehat{m}_G$: vazão mássica máxima da fase gasosa, em kg/s

É importante que o diâmetro seja calculado para o topo e para o fundo da coluna, de forma que o maior valor encontrado seja adotado com diâmetro final.

Além disso, para calcular o número de pratos reais, deve-se dividir o número de pratos teóricos, fornecido pelo ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*), pela eficiência de Murphree; será adotada uma eficiência igual a 80%.

Para cálculo da altura real da coluna, o número de pratos reais deve ser multiplicado pelo espaçamento entre cada prato, e este valor deve ser acrescido em 15% para garantir a acomodação do condensador e do refervedor.

Com o cálculo do número de pratos, do diâmetro e da altura, é possível calcular o custo final de cada coluna.

A.1.5. Outros

O reator, o extrator e o separador utilizados na simulação foram calculados de forma simplificada. Apenas multiplicou-se a vazão volumétrica de alimentação pelo tempo de residência no equipamento, de forma a se obter o seu volume.

Para cálculo do custo do reator considerou-se que ele se encontra somente 50% preenchido com líquido. Então, seu volume final foi calculado a partir do tempo de residência de seis horas.

Os custos do extrator e do separador foram calculados da mesma forma que dos vasos, para isso foi necessário se obter a altura (H) e diâmetro (D) dos equipamentos. Além disso, o volume deles foi aproximado ao de um cilindro, e o tempo de residência adotado foi igual a quatro minutos.

O separador adotado é vertical, com $\frac{H}{D} = 4$ e considerou-se que ele se encontra somente 50% preenchido com líquido. Seu diâmetro foi calculado pela Equação A.7, e sua altura foi encontrada multiplicando-se seu diâmetro por quatro.

O extrator adotado é horizontal, com $\frac{D}{H} = 4$ e considerou-se que ele se encontra somente 50% preenchido com líquido. Então, seu diâmetro foi calculado pela Equação A.13, e sua altura foi encontrada dividindo-se seu diâmetro por quatro.

$$D = \sqrt[3]{\frac{32V_L}{\pi}} \qquad \text{A.13}$$

Onde V_L: volume de líquido no equipamento, em m^3

Com o cálculo do diâmetro e da altura do extrator e do separador, foi possível calcular os custos dos respectivos equipamentos.

A.2. Cálculo do CAPEX

Primeiramente, é importante saber como atualizar o custo de compra de um equipamento ao longo do tempo. Essa conversão é essencial para levar em consideração mudanças econômicas, como inflação, na alteração dos custos do equipamento. A conversão do custo do equipamento num ano passado para o seu custo no ano atual pode ser realizada pela Equação A.14.

$$C_2 = C_1 \left(\frac{I_2}{I_1}\right) \qquad \text{A.14}$$

Onde C_1: custo de compra do equipamento num ano passado

C_2: custo de compra do equipamento no ano atual

I_1: índice de custo do equipamento num ano passado

I_2: índice de custo do equipamento no ano atual

O índice de custo adotado foi o CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*). Neste trabalho, adotou-se o CEPCI de junho de 2011, igual a 588.

Cabe acrescentar que o CAPEX (*Capital expenditure*), investimento em bens de capital, corresponde ao custo associado à construção de uma nova planta ou à modificação de uma planta existente. Empregou-se a planilha CAPCOST de Turton, et al. (2009) para a estimativa do CAPEX da planta para produção de DMC simulada em ASPEN HYSYS (*Aspentch Inc*).

Foi adotada a técnica de cálculo do custo de equipamentos por módulos, introduzida por Guthrie. Esta técnica relaciona os custos do equipamento com os valores de compra dele em sua condição básica. Desvios dessas condições básicas são calculados pela multiplicação de fatores que dependem do tipo de equipamento, pressão do sistema e material de construção. As condições para o equipamento base é que ele opere próximo a pressão atmosférica e que seja feito de aço carbono. O sobrescrito zero (0) é o indicativo que o parâmetro faz referência ao equipamento base.

O custo base de módulo do equipamento (C_{BM}^0) deve ser calculado para cada módulo do equipamento pela Equação A.15.

$$C_{BM}^0 = C_P^0 F_{BM}^0 \qquad \text{A.15}$$

Onde C_P^0: custo de compra do equipamento nas condições base (ou seja, equipamento construído de aço carbono e operando à pressão ambiente)

F_{BM}^0: fator de custo base do módulo

$$F_{BM}^0 = (1 + \alpha_L + \alpha_{FIT} + \alpha_L \alpha_0 + \alpha_E)(1 + \alpha_M) \qquad \text{A.16}$$

Onde αi: fatores que variam de acordo com os módulos dos equipamentos

Valores de C_P^0e F_{BM}^0 são tabelados em Turton et al. (2009). O custo base de módulo do equipamento pode ser calculado pela equação A.16.

De forma a estimar C_{BM}^0, valores de C_P^0e F_{BM}^0 são tabelados em Turton et al. (2009), juntamente de fatores adotados no caso de pressões e materiais diferentes do caso base para vários equipamentos comumente utilizados.

Porém, caso os valores dos fatores desejados não estejam disponíveis, o custo de módulo do equipamento (C_{BM}) deve ser cálculado pela Equação A.17.

$$C_{BM} = C_P\, F_{BM} \qquad \text{A.17}$$

e

$$C_{BM} = C_P^0(B_1 + B_2 F_P F_M) \qquad \text{A.18}$$

Onde B_1 e B_2: constantes que variam de acordo com o tipo de equipamento

F_P: fator de pressão

F_M: fator de material

B_1, B_2 e F_M encontram-se tabelados em Turton et al. (2009), e F_P pode ser calculado pelas equações a seguir.

Para vasos,

$F_P = 1$ para $t < t_{MIN}$ e $P > -0{,}5$ barg

$F_P = \frac{(P+1)D}{2\times944\times0{,}9-1{,}2(P+1)} + CA$ para $t > t_{MIN}$ e $P > -0{,}5$ barg

$F_P = 1{,}25$ para $P < -0{,}5$ barg

Onde D: diâmetro do vaso

P: pressão de operação do vaso, em barg

CA: corrosão permitida (assumida igual a 0,00315m)

t_{MIN}: espessura mínima permitida do vaso (assumida igual a 0,0063m)

Para os demais equipamentos, F_P é listado por Turton et al. (2009) no formato geral apresentado na Equação A.19.

$$\log_{10} F_P = C1 + C2 \cdot \log_{10} P + C3 \cdot (\log_{10} P)^2 \qquad \text{A.19}$$

Por último, o CAPEX pode ser calculado multiplicando-se a soma dos módulos $C_{BM,i}$ pelo fator 1,18 (sendo que 15% contabilizam contingências e 3% contabilizam outras

taxas) e acrescendo metade do valor do somatório de todos os módulos em seus valores base, através da Equação A.20.

$$CAPEX = 1{,}18 \sum_{i=1}^{n} C_{BM,i} + 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} C_{BM,i}^{0} \qquad \text{A.20}$$

Onde n: número total de peças do equipamento

A.3. Cálculo do OPEX

O OPEX (*operationalexpenditure*), custo com a operação da planta, é função dos custos diretos, custos fixos e custos gerais. Os custos diretos estão associados aos custos que variam com a taxa de produção da planta. A redução na produção pode afetar diretamente um custo direto, como para o caso do custo com matéria-prima, e pode afetar um custo direto apenas em pequena proporção, como para o caso de custos com manutenção. Os custos fixos fazem referência aos custos que não variam com a taxa de produção da planta. Como por exemplo, impostos sobre imóveis, seguros e depreciações, os quais são cobrados igualmente, mesmo que a planta não esteja operando. Os custos gerais correspondem a despesas relacionadas à execução de funções necessárias para funcionamento da planta, como funções financeiras, administrativas, de venda e de pesquisa. Em geral, não variam com a taxa de produção da planta, mas custos com pesquisa podem vir a ser reduzidos caso os níveis de produção diminuam (Turton, et al., 2009).

O cálculo do OPEX pode ser realizado pela soma dos custos diretos, fixos e gerais, como apresentado na Equação A.21.

$$OPEX = DMC + FMC + GE \qquad \text{A.21}$$

Onde DMC: custos diretos de produção

FMC: custos fixos de produção

GE: custos gerais de produção

A Equação A.22 é usada para calcular os DMC:

$$DMC = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1{,}33C_{OL} + 0{,}069CAPEX + 0{,}03OPEX \qquad \text{A.22}$$

Onde C_{RM}: custos com matérias-primas

C_{WT}: custos com tratamento de rejeitos

C_{UT}: custos com utilidades

C_{OL}: custos com mão-de-obra

A Equação A.23 é usada para calcular os FMC e a Equação A.24 para calcular os GE:

$$FMC = 0{,}708C_{OL} + 0{,}068CAPEX \quad \text{A.23}$$

$$GE = 0{,}177C_{OL} + 0{,}009CAPEX + 0{,}16OPEX \quad \text{A.24}$$

Através da substituição das Equações A.22, A.23 e A.24 na Equação A.21, o OPEX pode ser calculado pela equação final a seguir:

$$OPEX = 0{,}180\ CAPEX + 2{,}76\ C_{OL} + 1{,}23\ (C_{UT}+C_{WT}+C_{RM}) \quad \text{A.25}$$

Apêndice B – Estudo Cinético

B.1. Modelos de ELV

A mesma estrutura foi usada na construção dos códigos escritos no Matlab (*The MathWorks Inc*) para os modelos de ELV entre CO_2 e MeOH, porém com algumas mudanças entre eles, como na matriz $\underline{\underline{X}}$, e na equação de $\underline{\hat{Y}}$ e de $\underline{\hat{C}}$. Para exemplificação do código, escolheu-se o desenvolvido para o Modelo 5, por ser o modelo final adotado.

Código do Modelo 5 no Matlab

```
ID='[Modelo 5 (np=8)]';
uns=ones(N,1);
y=1./log(c);
ta=t+273.15;
pst=p./ta;
x=[uns  1./p  1./(pst.*p)  1./(pst.^2).*p  1./(pst.^3).*p  1./(pst.^4).*p
log(pst)./p sqrt(pst)./p];
betahat=(x'*x)\(x'*y);
yhat=x*betahat;
logchat=1./yhat;
chat=exp(logchat);
SS2R=sqrt((sum((yhat-y).^2))/(N-length(betahat)));

ifig=ifig+1;
figure(ifig);
semilogy(ip,c,'or',ip,chat,'-b','linewidth',3);
grid on;
xlabel('Ponto','fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold;
ylabel('Concentração                                                    de
CO_2(mol/m^3)','fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
title([ID  '  :  Concentração  de  CO_2  em  Equilíbro  ['  int2str(N)
'Pontos][SS2R='num2str(SS2R,2) ']'],'fontsize',13,'fontangle','italic',
'fontweight','bold');
legend(strvcat('Experimental','Calculada'),'location','SouthEast');

pval=union(p,[]);
tval=union(t,[]);
[T,P]=meshgrid(tval,pval);
C=zeros(size(T));
[NLIN,NCOL]=size(T);

for i=1:NLIN
  for j=1:NCOL
TDAVEZ=T(i,j);
    PDAVEZ=P(i,j);
ipp=find(p==PDAVEZ);
    itt=find(t==TDAVEZ);
    ix=intersect(ipp,itt);
    CDAVEZ=c(ix);
    C(i,j)=CDAVEZ;
  end;
end;
```

```
TA=T+273.15;
PST=P./TA;
YHAT=betahat(1)     +     betahat(2)./P     +     betahat(3)./(PST.*P)     +
betahat(4)./(PST.^2).*P + betahat(5)./(PST.^3).*P + betahat(6)./(PST.^4).*P
+ betahat(7).*log(PST)./P + betahat(8)*sqrt(PST)./P;
CHAT=exp(1./YHAT);

ifig=ifig+1;
figure(ifig);
% surf(T,P,C);
surf(T,P,CHAT);
shading interp;
rotate3d on;
hold on; grid on;
HAL=plot3(T,P,C,'og','linewidth',4);
xlabel('T (°C)','fontsize',13,'fontangle','italic','fontweight','bold');
ylabel('P (bar)','fontsize',13,'fontangle','italic','fontweight',
'bold');
zlabel('Concentração de CO_2 (mol/m^3)','fontsize',13,'fontangle',
'italic','fontweight','bold');
title([ID  '  :  Concentração  de  CO_2  em  Equilíbro    ['  int2str(N)
'Pontos][SS2R=' num2str(SS2R,2) ']'],'fontsize',13,'fontangle','italic',
'fontweight','bold');
legend(HAL(1),strvcat('Experimental'),'location','SouthEast');
hold off;
```

B.2. Equação da Taxa de Reação

O código escrito no Matlab (*The MathWorks Inc*) para regressão dos parâmetros cinéticos a partir dos dados experimentais foi dividido em três arquivos diferentes: ChamaSimula, Otimizak1 e Reator.

ChamaSimula

```
MeOHexp = [22029.33111 21195.36358 20644.6303  20133.23511 19779.19229
19543.16374 19451.89937]';
texp = [0  1.146067416 2.06741573  3.011235955 3.887640449 5.213483146 6]';
TV = [60 65.03778338 70.07556675 75.11335013 80.02518892 90.10075567
100.0503778 110]' + 273.15;
MeOHf = [21298.73329 19782.46946 19565.17319 19431.08895 19452.12456
19722.62041 19974.37986 20217.67962]';

K01 = 8670; %m3/mol.h
P = 20;  %bar
T = 80 + 273.15;  %K
K02 = K01*1000; %m3/mol.h
EATR1 = 7152; %K
EATR2 = EATR1; %K
Param = [K01;EATR1;K02;EATR2];

options = optimset('Display','iter');
Paramotim = fminsearch('otimizaK1',Param,options,MeOHexp,texp,T,TV,MeOHf,
P,nfig)
```

Otimizak1

```
function fobj = otimizaK1(Param,MeOHexp,texp,T,TV,MeOHf,P,nfig)

figure
Param = abs(Param);
K01 = Param(1);
EATR1 = Param(2);
K02 = Param(3);
EATR2 = Param(4);

MeOH0=MeOHexp(1);
betahat = [ 0.050714059657011 -39.291155042052850  -0.290895771346610
0.000036113196511  -0.000002588941148   0.000000064356955 -
11.117570144356844 53.764650142205504]';
PST = P./T;
K1 = K01*exp(-EATR1/T);
K2 = K02*exp(-EATR2/T);
YHAT = betahat(1) + betahat(2)./P + betahat(3)./(PST.*P) +
betahat(4)./(PST.^2).*P + betahat(5)./(PST.^3).*P + betahat(6)./(PST.^4).*P
+ betahat(7).*log(PST)./P + betahat(8)*sqrt(PST)./P;
CHAT = exp(1./YHAT);
op=odeset('MaxStep',0.1);
[t,MeOH] = ode45('reator',texp,MeOH0,op,K1,K2,CHAT,MeOH0);

CONVexp = ((MeOH0 - MeOHexp)/MeOH0)*100;
CONV    = ((MeOH0 - MeOH)/MeOH0)*100;

subplot(2,1,1),plot(texp,CONVexp,'or',texp,CONV,'-b','linewidth',3)
xlabel('Tempo (h)','fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight','bold');
ylabel('Conversão (%)','fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight',
'bold');
legend(strvcat('Experimental','Calculada'),'location','SouthEast');
title('Conversão versus Tempo','fontsize',13,'fontangle','italic',
'fontweight','bold');
drawnow

erro = MeOHexp - MeOH;
fobj = erro'*erro;
Converte = [];
nf = 8; %número de pontos utilizados de TV, arquivo Cinetica

for n=1:nf
    %Cálculo da composição de CO2 em ELV
betahat = [0.050714059657011 -39.291155042052850  -0.290895771346610
0.000036113196511  -0.000002588941148   0.000000064356955 -
11.117570144356844 53.764650142205504]';
    T = TV(n);
    K1 = K01*exp(-EATR1/T);
    K2 = K02*exp(-EATR2/T);
    YHAT = betahat(1) + betahat(2)./P + betahat(3)./(PST.*P) +
betahat(4)./(PST.^2).*P + betahat(5)./(PST.^3).*P + betahat(6)./(PST.^4).*P
+ betahat(7).*log(PST)./P + betahat(8)*sqrt(PST)./P;
    CHAT = exp(1./YHAT);
    op=odeset('MaxStep',0.1);
    [t,MeOH] = ode45('reator',texp,MeOH0,op,K1,K2,CHAT,MeOH0);
    Converte(n) = ((MeOH0 - MeOH(end))/MeOH0)*100;
    ConverteExp(n)= ((MeOH0 - MeOHf(n))/MeOH0)*100;
    fobj = fobj + (MeOH(end) - MeOHf(n))^2;
```

```
end

subplot(2,1,2),plot((TV(1:nf)-273.15),ConverteExp,'or',(TV(1:nf)-
273.15),Converte,'-b','linewidth',3)
xlabel('Temperatura (°C)','fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight',
'bold');
ylabel('Conversão (%)','fontsize',12,'fontangle','italic','fontweight',
'bold');
legend(strvcat('Experimental','Calculada'),'location','SouthEast');
title('Conversão versus Temperatura','fontsize',13,'fontangle','italic',
'fontweight','bold');
Drawnow
```

Reator

```
function derivada = reator(t,MeOH,lixo,K1,K2,CHAT,MeOH0)

DMC = (MeOH0-MeOH)/2;
CO2 = CHAT;
H2O = DMC;
valida = MeOH > 0;
derivada = - valida*(K1*CO2*MeOH - K2*DMC*H2O);
```

Apêndice C – Simulação Do Processo

C.1. Correntes do Fluxograma

C.1.1. Etapa de Reação

A Tabela C.1 lista as propriedades mais relevantes das principais correntes simuladas na etapa de reação.

Tabela C.1: Propriedades das principais correntes da etapa de reação

Corrente	Fração Vaporizada	Temperatura (˚C)	Pressão (bar)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)
CO2+MeOHt	0,42	126,72	120,00	978,27	39514,16
MeOHa	0,00	30,00	1,00	95,75	3068,01
CO2+MeOH	0,31	119,74	120,00	1074,02	42582,17
ProdutoV	1,00	120,00	120,00	66,00	2893,51
Intermediario	0,00	120,00	120,00	936,27	39688,67
CH3OKa	0,00	30,00	1,00	31,62	2217,23
CH3Ia	0,00	30,00	1,00	17,63	2502,57
Intermediario1	0,00	119,86	119,50	985,52	44408,47
Produto	0,00	91,49	119,50	971,29	44408,56
Produto1-	0,00	40,00	119,50	971,29	44408,56
Produto2-	0,41	3,39	1,00	971,29	44408,56
CO2+MeOH1	1,00	3,39	1,00	393,47	17515,40
ProdutoL	0,00	3,39	1,00	577,82	26893,16
CO2+MeOH2	1,00	3,45	1,00	394,77	17560,13
CO2a	1,00	30,00	5,00	84,38	3713,74
CO2r	1,00	105,88	1,00	13,00	911,42
CO2+MeOH3	1,00	11,84	1,00	492,16	22185,29
CO2+MeOH4	1,00	11,84	1,00	491,75	22162,58
CO2+MeOHL-	0,00	11,84	1,00	0,41	22,72
CO2+MeOH5-	1,00	204,00	7,58	491,75	22162,58
CO2+MeOH6-	1,00	60,00	7,58	491,12	22099,46
CO2+MeOH7-	1,00	204,00	30,68	491,12	22099,46
CO2+MeOH8-	1,00	120,00	30,68	491,12	22099,46
CO2+MeOH9	1,00	280,09	120,00	491,12	22099,46
MeOH+CH3Ir	0,00	39,31	1,00	63,04	3052,30
MeOHr	0,00	64,22	1,00	358,75	11481,96
CO2+MeOH+CH3I	0,00	58,66	1,00	422,20	14556,97
CO2+MeOH+CH3Ir	0,00	61,35	120,00	422,20	14556,97

A Tabela C.2 lista as frações molares das principais correntes simuladas na etapa de reação.

Tabela C.2: Frações molares das principais correntes da etapa de reação

	Frações Molares								
Corrente	CO_2	MeOH	H_2O	DMC	CH_3I	CH_3OK	$KHCO_3$	KI	MIBK
CO2+MeOHt	0,5333	0,4349	0,0081	0,0055	0,0126	0,0000	0,0000	0,0000	0,0055
MeOHa	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO2+MeOH	0,4857	0,4853	0,0074	0,0050	0,0115	0,0000	0,0000	0,0000	0,0050
ProdutoV	0,8463	0,1005	0,0226	0,0258	0,0039	0,0000	0,0000	0,0000	0,0009
Intermediario	0,4209	0,3964	0,0835	0,0805	0,0129	0,0000	0,0000	0,0000	0,0057
CH3OKa	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CH3Ia	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Intermediario1	0,3999	0,3766	0,0794	0,0765	0,0302	0,0321	0,0000	0,0000	0,0054
Produto	0,3911	0,4325	0,0480	0,0776	0,0127	0,0000	0,0146	0,0179	0,0055
Produto1-	0,3911	0,4325	0,0480	0,0776	0,0127	0,0000	0,0146	0,0179	0,0055
Produto2-	0,3911	0,4325	0,0480	0,0776	0,0127	0,0000	0,0146	0,0179	0,0055
CO2+MeOH1	0,9517	0,0365	0,0000	0,0033	0,0074	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012
ProdutoL	0,0094	0,7022	0,0807	0,1282	0,0163	0,0000	0,0246	0,0301	0,0084
CO2+MeOH2	0,9518	0,0367	0,0000	0,0034	0,0070	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012
CO2a	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO2r	0,4153	0,2523	0,0150	0,0206	0,2846	0,0000	0,0000	0,0000	0,0122
CO2+MeOH3	0,9459	0,0361	0,0004	0,0032	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
CO2+MeOH4	0,9466	0,0361	0,0000	0,0028	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
CO2+MeOHL-	0,0004	0,0016	0,4758	0,5222	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO2+MeOH5-	0,9466	0,0361	0,0000	0,0028	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0013
CO2+MeOH6-	0,9479	0,0361	0,0000	0,0028	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO2+MeOH7-	0,9479	0,0361	0,0000	0,0028	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO2+MeOH8-	0,9479	0,0361	0,0000	0,0028	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO2+MeOH9	0,9479	0,0361	0,0000	0,0028	0,0132	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MeOH+CH3Ir	0,0004	0,7196	0,0745	0,0328	0,0898	0,0000	0,0000	0,0000	0,0828
MeOHr	0,0000	0,9953	0,0044	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004
CO2+MeOH+CH3I	0,0001	0,9532	0,0153	0,0054	0,0134	0,0000	0,0000	0,0000	0,0127
CO2+MeOH+CH3Ir	0,0001	0,9532	0,0153	0,0054	0,0134	0,0000	0,0000	0,0000	0,0127

C.1.2. Etapa de Separação

A Tabela C.3 lista as propriedades mais relevantes das principais correntes simuladas na etapa de separação.

Tabela C.3: Propriedades das principais correntes da etapa de separação

Corrente	Fração Vaporizada	Temperatura (˚C)	Pressão (bar)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)
MIBKa	0,00	30,00	1,00	0,78	78,40
MIBKa1	0,00	39,48	120,00	0,78	78,40
MIBKr1	0,00	113,95	1,00	38,15	3815,07
ProdutoL+MIBK	0,01	13,80	1,00	616,75	30786,63
CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC	0,03		1,00	186,22	14269,90
MeOH+H2O+KHCO3+KI	0,00		1,00	430,53	16516,73
CO2	1,00	39,31	1,00	13,00	911,39
MeOH+CH3I	0,00	39,31	1,00	63,04	3052,50
MIBK+DMC	0,00	100,58	1,00	329,96	32287,87
DMC	0,00	40,00	1,00	72,05	6493,74
MIBK	0,00	113,96	1,00	257,91	25794,13
MIBK1	0,00	113,96	1,00	38,12	3812,65
MIBK2	0,00	113,96	1,00	219,79	21981,48
Fspl1	0,00	16,85	1,50	430,53	16516,73
Fspl2	0,00	50,53	1,00	430,53	16516,73
Fspl3	0,93	110,00	1,00	430,53	16516,73
MeOH+H2O	1,00	110,05	1,00	388,49	12017,92
H2O+KHCO3+KI	0,25	110,05	1,00	42,04	4498,81
MeOH	0,00	64,22	1,00	358,75	11481,96
H2O	0,00	99,53	1,00	29,74	535,95
H2O2	0,00	20,00	1,00	29,74	535,95
H2O+KHCO3+KI3	0,00	20,00	1,00	42,04	4498,81

A Tabela C.4 lista as frações molares das principais correntes simuladas na etapa de separação.

Tabela C.4: Frações molares das principais correntes da etapa de separação

	Fração Molar								
Corrente	CO_2	MeOH	H_2O	DMC	MIBK	CH_3I	CH_3OK	$KHCO_3$	KI
MIBKa	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MIBKa1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MIBKr1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0147	0,9853	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
ProdutoL+MIBK	0,0088	0,6579	0,0756	0,1211	0,0701	0,0153	0,0000	0,0231	0,0282
CO2+MeOH+CH3I+MIBK+DMC	0,0291	0,2615	0,0263	0,4009	0,2315	0,0506	0,0000	0,0000	0,0000
MeOH+H2O+KHCO3+KI	0,0000	0,8294	0,0969	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0330	0,0404
CO2	0,4154	0,2522	0,0149	0,0206	0,0122	0,2846	0,0000	0,0000	0,0000
MeOH+CH3I	0,0004	0,7196	0,0745	0,0328	0,0829	0,0898	0,0000	0,0000	0,0000
MIBK+DMC	0,0000	0,0001	0,0000	0,2288	0,7708	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
DMC	0,0000	0,0006	0,0000	0,9955	0,0029	0,0010	0,0000	0,0000	0,0000
MIBK	0,0000	0,0000	0,0000	0,0146	0,9854	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MIBK1	0,0000	0,0000	0,0000	0,0146	0,9854	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
MIBK2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0146	0,9854	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fspl1	0,0000	0,8294	0,0969	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0330	0,0404
Fspl2	0,0000	0,8294	0,0969	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0330	0,0404
Fspl3	0,0000	0,8294	0,0969	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0330	0,0404
MeOH+H2O	0,0000	0,9191	0,0805	0,0000	0,0003	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H2O+KHCO3+KI	0,0000	0,0000	0,2480	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3384	0,4136
MeOH	0,0000	0,9953	0,0044	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H2O	0,0000	0,0006	0,9994	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H2O2	0,0000	0,0006	0,9994	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
H2O+KHCO3+KI3	0,0000	0,0000	0,2480	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3384	0,4136

C.2. Custos dos Reagentes e Produtos

C.2.1. MeOH

Em 2012, foram obtidas cotações para o metanol em diferentes fontes no site ICISpricing, encontradas em amostras sem custo disponíveis no site. Para cada fonte, foi calculado o valor médio de MeOH; depois, calculou-se a média total, referente à média das diferentes fontes (Tabela C.5). O valor adotado para conversão de euro em dólar foi igual a 1$=0,73€, cotado pelo Banco Central em janeiro de 2014.

Tabela C.5: Preços de MeOH para diferentes fontes e seu preço médio

	€/ton		
Fonte i	Máximo	Mínimo	Média i
FOB Rotterdam	340	340	340
CFR KOREA	375	365	370
CFR TAIWAN	375	370	372,5
CFR S,E,ASIA	370	365	367,5
CFR W,C, INDIA	365	355	360
FOB CHINA	380	370	375
CFR China	365	360	362,5
Média Total (€/ton)			363,9
Média Total ($/kg)			0,498

C.2.2. MIBK

Para o MIBK também foram obtidas cotações em diferentes fontes, no site ICISpricing em 2012. Foram realizados os mesmos cálculos e foi adotado o mesmo valor de conversão entre o euro e o dólar (Tabela C.6).

Tabela C.6: Preços de MIBK para diferentes fontes e seu preço médio

	€/ton		
Fonte i	Máximo	Mínimo	Média i
FD NEW	1700	1660	1680
	$/ton		
DEL E ROCKIES MAY	2976	2844	2910
EX-TANK	2668	2623	2645,5
Média Total ($/kg)			2,619

C.2.3. CH_3I

Os preços dos demais reagentes e produtos não estavam disponíveis gratuitamente no site do ICISpricing, então fontes alternativas foram utilizadas para encontrar esses preços. No caso do iodeto de metila, foram obtidas diferentes cotações em diferentes fontes no site Alibaba. Foi calculado o valor médio para cada fonte, em seguida, calculou-se a média total referente às diferentes fontes (Tabela C.7).

Tabela C.7: Preços de CH_3I para diferentes fontes e seu preço médio

	$/kg		
Fonte i	Máximo	Mínimo	Média i
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/ch3i-methyl-iodide-iodomethane-74-88-4-899740228.html	80	70	75
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/supply-methyl-iodide-74-88-4-474840831.html	91,8	50,4	71,1
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/iodomethane-methyl-iodide-ch3i-74-88-4-900433965.html	80	70	75
Média Total ($/kg)			73,7

C.2.4. CO_2

No caso do dióxido de carbono, foi utilizado o preço médio encontrado na dissertação de mestrado de Indala (2004), igual a 0,003 $/kg.

C.2.5. CH_3OK

Foram obtidas diferentes cotações para o metóxido de potássio em diferentes fontes no site Alibaba. Foi calculado o valor médio para cada fonte, em seguida, calculou-se a média total referente às diferentes fontes (Tabela C.8).

Tabela C.8: Preços de CH_3OK para diferentes fontes e seu preço médio

	$/kg		
Fonte i	Máximo	Mínimo	Média i
http://www.alibaba.com/product-gs/754091698/Potassium_Methoxide.html	4,5	4,2	4,35
http://www.alibaba.com/product-gs/491582733/liquid_potassium_methoxide.html	2,2	1,9	2,05
http://www.alibaba.com/product-gs/898594743/potassium_methoxide_liquid_powder_factory_.html	4,4	4,3	4,35
Média Total ($/kg)			3,58

C.2.6. DMC

No caso do dimetil carbonato, foi utilizado o valor médio encontrado no site Indian Chemicals (Tabela C.9).

Tabela C.9: Preço médio de DMC

	$/kg
Fonte	Média
http://www.indian-chemicals.com/importprices/intermediates/index.htm	1,2

C.2.7. Solução de KI

A composição da corrente de solução aquosa de sais (H2O+KHCO3+KI3) obtida na simulação do processo é apresentada na Tabela C.10. Como o sal KI é encontrado em maior quantidade que o sal $KHCO_3$, além de conseguir se vendido a um preço maior do que ele, o valor de venda da solução foi calculado apenas com base na quantidade presente de KI.

Tabela C.10: Composição mássica da corrente H2O+KHCO3+KI3

Componente i	Vazão Mássica de i (kg/h)
H_2O	187,86
$KHCO_3$	1424,36
KI	2886,59
Vazão Total	4498,81

Foram obtidos preços de venda de iodeto de potássio em diferentes fontes no site Alibaba. Então, foi calculado o valor médio para cada fonte, e também calculou-se a média total referente às diferentes fontes (Tabela C.11).

Tabela C.11: Preços de KI para diferentes fontes e seu preço médio

	$/kg		
Fonte	Máximo	Mínimo	Média
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/potassium-iodide-1222202694.html	80	60	70,0
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/potassium-iodide-1560478233.html?s=p	80	50	65,0
http://portuguese.alibaba.com/product-gs/potassium-iodide-99-pure-1426877569.html?s=p	60	47	53,5
Média Total ($/kg)			62,83

Porém, não foi possível encontrar no site valores para soluções de KI, apenas valores para KI no seu estado sólido puro. Então, o valor de venda da solução de KI obtida na corrente H2O+KHCO3+KI3 foi calculada como 40,316 $/kg através do cálculo abaixo, com dados da Tabela C.11.

$$62{,}83\,\frac{\$}{kgKI} \times \frac{2886{,}59\ kgKI}{4498{,}81\ \text{kg solução}} = 40{,}316\,\frac{\$}{kg\text{solução}}$$

De forma a comprovar que o preço estabelecido para a solução seria atraente para empresas químicas interessadas em revender soluções de KI, preços de venda encontrados na internet foram comparados com os respectivos preços de compra para manufaturar tais soluções. As empresas Sigma-Aldrich e Haloquímica vendem soluções de KI a diferentes concentrações, dentre elas foram selecionadas duas soluções para demonstração (Tabela C.12).

Tabela C.12: Dados de preço de compra e de venda de soluções de KI

Fonte	Quantidade	Concentração	Peso de KI	Preço de Compra	Preço de Venda
http://www.sigmaaldrich.com	1L	1 M	0,166 kg	$ 10	$ 85,80
http://www.haloquimica.com.br	1L	0,01 M	0,00166 kg	$ 0,10	$ 31,7

A empresa Sigma-Aldrich vende 1L de uma solução 1M de KI por $ 85,80. Um litro desta solução possui 0,166 kg de KI, o preço pago por esta quantidade de KI é de $ 10 pela compra da solução de KI simulada. A empresa Haloquímica vende uma solução 0,01M de KI por $ 31,7, o preço pago por esta quantidade de KI é de $ 0,10 pela solução simulada. Como os preços de compra da solução de KI são muito mais baixos que os preços de venda, acredita-se que existiria mercado para venda da solução de KI obtida como produto na simulação.