UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

MARIANA MELLO PEREIRA DA SILVA

PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS UTILIZANDO O CO_2 OBTIDO DA CAMADA PRÉ-SAL

RIO DE JANEIRO

2016

Mariana Mello Pereira da Silva

PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS UTILIZANDO O CO_2 OBTIDO DA CAMADA PRÉ-SAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc.

Rio de Janeiro

2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Silva, Mariana Mello Pereira da

Produção de petroquímicos utilizando o CO_2 obtido da camada pré-sal./ Mariana Mello Pereira da Silva - 2016

83f. : 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, 2016.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

1. CO_2 2. Pré-sal 3. Superestrutura 4. Otimização. I. Pessoa, Fernando Luiz Pellegrini II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. IV. Titulo. Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS UTILIZANDO O CO_2 OBTIDO DA CAMADA PRÉ - SAL

Mariana Mello Pereira da Silva

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:

_____

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D.Sc. – Orientador

_____

Bernadete Elizardo P. da C. Delgado, D.Sc.

_____

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, Ph.D.

_____

Reinaldo Coelho Mirre, D.Sc.

Rio de Janeiro - RJ
2016

Dedico esta dissertação à Deus por me capacitar,
renovar minhas forças e pelo seu amor sem fim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por renovar minhas forças, não me deixando desistir nos momentos mais difíceis, por renovar minha fé, me capacitar e me sustentar diariamente.

Ao Professor Fernando Pellegrini por todo o conhecimento transmitido na graduação e pós-graduação, por toda paciência e confiança.

Aos meus pais Elisabete e José Mauro por acreditarem em mim acima de tudo e me sustentarem com seu amor e orações.

Ao meu marido Julio pelo apoio, compreensão e pelo seu amor que me nutre.

As minhas amadas irmãs Carolina e Natália pela amizade, incentivo, conselhos e amor sem fim.

Aos meus cunhados Marlon e Carlos pelo incentivo, apoio e confiança.

Aos meus sogros Jucelem e Antonio pelo carinho, incentivo, confiança e pela torcida de sempre.

À minha amiga Thais Márcia pelo carinho, pelo ombro amigo, pelos puxões de orelha, pelo incentivo e por me encorajar a seguir em frente sempre. Obrigada por diversas vezes deixar os seus problemas de lado para viver os meus.

Ao meu amigo Rodrigo Bernardo pela ajuda que foi essencial, pela positividade, pela dedicação em me ajudar e pelo incentivo.

À minha amiga Aline Rezende pelo incentivo diário, pelas mensagens de apoio e por não me deixar desistir.

À Priscilla Badega que mesmo sem me conhecer se mostrou muito solicita e gentil.

As minhas amigas Renata Candido e Isabelle pela amizade, incentivo, conselhos, orações e companheirismo.

Ao André Young pela disponibilidade e por ser tão solicito sempre.

Ao Ewerton Calixto por elucidar diversas dúvidas de forma tão gentil.

À Daniela Faria por disponibilizar sua produção acadêmica da graduação e pós, assim como diversos artigos relevantes para este trabalho.

Ao amigo Rodrigo Barros por dividir comigo as preocupações e por me incentivar sempre.

Ao amigo Leonard por todo o apoio e incentivo que foram essenciais.

Aos amigos que fiz no Ladebio: Luiz, Carolina, Danielle e Mariana Faber.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro e concessão da bolsa.

Agradeço a todos da Escola de Química, em especial aos funcionários do TPQB.

"Confie no Senhor de todo o seu coração e não se apoie na sua própria inteligência. Lembre-se de Deus em tudo o que fizer, e ele lhe mostrará o caminho certo. Não fique pensando que você é sábio; tema o Senhor e aparta-te do mal.... Feliz é a pessoa que acha a sabedoria e que consegue compreender as coisas, pois isso é melhor do que a prata e tem mais valor do que o ouro."

Provérbios, 3, 5-7;13-14.
Conselho aos jovens.
Nova Tradução da Linguagem de Hoje

"Para o homem é impossível, mas para Deus todas as coisas são possíveis".

Mateus 19:26

RESUMO

SILVA, Mariana Mello Pereira da. **PRODUÇÃO DE PETROQUÍMICOS UTILIZANDO O CO_2 OBTIDO DA CAMADA PRÉ-SAL.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Palavras chaves: CO_2, pré-sal, superestrutura, otimização

Nos últimos anos, a busca de fins para o dióxido de carbono gerado por ações antropogênicas vem crescendo de forma expressiva. A descoberta de vultuosas quantidades de petróleo na camada pré-sal brasileira trouxe consigo a preocupação ambiental ocasionada pela grande quantidade de CO_2 presente nos reservatórios, que é bastante superior a presente nos poços convencionais. O dióxido de carbono pode ser aplicado para diversas finalidades, tais como para a produção de compostos químicos, como fluido supercrítico, na produção de uréia para uso em fertilizantes nitrogenados, dentre diversos outros fins. O emprego do CO_2 na síntese de produtos químicos é capaz de gerar produtos de valor agregado e contribuir para uma menor liberação deste gás ácido para a atmosfera. Este trabalho tem como objetivo a síntese de uma superestrutura com diferentes processos que empregam o CO_2 como matéria prima na síntese de produtos potenciais, a otimização da superestrutura em questão e a simulação do produto ótimo empregando o simulador PRO/II. Dentre os diversos produtos investigados, a superestrutura foi criada envolvendo rotas tecnológicas de produção de seis produtos considerados potenciais: metanol, di-metiléter, di-metilcarbonato, ácido acético, estireno e hidrogênio. Por meio da otimização da superestrutura, concluiu-se que o processo produtivo do ácido acético era o processo ótimo e o de produção do estireno era a segunda solução ótima do problema em questão. A otimização do processo de síntese realizada por meio da função *optimizer* do software mostrou que as condições ótimas de temperatura e pressão da reação são de 81,93 e 26,9 bar, respectivamente. A análise econômica realizada mostrou que o lucro por kilograma de ácido acético produzido a partir do CO_2 é de US$ 0,65 e que o sequestro de 1 tonelada de CO_2 gera uma receita de US$ 893. Com base nos resultados, o processo de síntese de produtos petroquímicos a partir do dióxido de carbono mostrou-se promissor em termos econômicos, além de ambientalmente amigável.

ABSTRACT

SILVA, Mariana Mello Pereira da. **PETROCHEMICALS PRODUCTION BY USING THE CO2 FROM PRE-SALT LAYER.** Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Keywords: CO_2, pre-salt, superstructure, optimization

Over the recent years, quest for a purpose to the carbon dioxide generated by anthropogenic actions has considerably increased. The discovery of a large amount of oil in the Brazilian pre-salt layer raised with it an environmental concern about the abundant amount of CO_2 detected in the reservoirs, which is higher than the content noticed in the conventional ones. Carbon dioxide can be used for different applications such as chemical compounds production, supercritical fluids, urea production in nitrogen fertilizers, among many other purposes. CO_2 for chemical synthesis is capable of generating value-added products and contribute to a reduced release of this sour gas into the atmosphere. This work aims to develop a superstructure comprising several chemical processes that use CO_2 as raw material in the synthesis of potential products, the superstructure's optimization and best-product simulation using PRO/II software. Between the goods studied, the superstructure was designed involving the technological production route of six potential products: methanol, dimethyl ether, dimethyl carbonate, acetic acid, styrene and hydrogen. From superstructure optimization, it is possible to conclude that the acetic acid production was the optimum process and synthesis of styrene was the second best route for the problem proposed. The synthesis process optimization completed by the optimizer function of the software used showed the best conditions of temperature and pressure to reaction happen are 81.93ºC and 26.9 bar, respectively. The economic analysis demonstrated that the profit per kilogram of acetic acid produced from CO_2 is US$ 0,65 and that the capture of a ton of carbon dioxide generates a revenue of US$ 864. Based on results, the synthesis of petrochemicals from carbon dioxide showed to be promising in economic terms and additionally are environmental friendly as widely spread.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da camada pré-sal. Fonte: (PETROBRAS, 2015) 4
Figura 2: Perfuração direcional 6
Figura 3: Processos de remoção de CO_2. Fonte: (SANTOS, 2014) 9
Figura 4: Molécula de metanol 12
Figura 5: Fotoreator de Quartzo 15
Figura 6: Molécula de etileno 17
Figura 7: Mecanismo de formação de etileno pela redução eletroquímica do CO_2. Fonte: (OGURA, 2013). 18
Figura 8: Molécula do ácido fórmico 19
Figura 9: Reação de síntese do ácido fórmico 20
Figura 10: Molécula de ácido acético 20
Figura 11: monometilamina (1), dimetilamina (2), trimetilamina (3) 22
Figura 12: Molécula de estireno 23
Figura 13: Reações de síntese do estireno 24
Figura 14: Molécula de propileno 25
Figura 15: Molécula de DMC 26
Figura 16: Rota principal de síntese do DMC. Fonte: (FERREIRA et al., 2013) 26
Figura 17: Reações de síntese do DMC empregando o dióxido de carbono. Fonte: (SOUZA, 2013) 27
Figura 18: Síntese do DMC pela carbonilação do metanol. Fonte: (FERREIRA et al., 2013) 27
Figura 19: Aplicações do gás de síntese. Fonte: (UNIFEI, 2015). 28
Figura 20: Rotas de produção do gás de síntese a partir do metano. Fonte: (AQUINO, 2008) 28
Figura 21: Representação gráfica da síntese de processos 29
Figura 22: Representação da superestrutura em etapas e intervalos de processos. Fonte: (QUAGLIA, 2013) 32
Figura 23: Tarefa de processos elementares. Fonte: (QUAGLIA, 2013) 33
Figura 24: Estrutura do modelo genérico para intervalo de processo 34
Figura 25: Algoritmo proposto por Quaglia et al (2012) 35
Figura 26: Matéria prima e potenciais produtos 36
Figura 27: Reações dos seis produtos estudados 37
Figura 28: Superestrutura da Produção de Petroquímicos a partir do CO_2 do pré-sal 38
Figura 29: Superestrutura da produção de metanol e DME 39
Figura 30: Superestrutura da produção de estireno 41
Figura 31: Superestrutura da produção de DMC 42
Figura 32: Superestrutura de produção de H_2 e ácido acético 42
Figura 33: Balanço de massa na dosagem de utilidades. Fonte: FARIA (2014) 51
Figura 34: Primeira solução ótima da superestrutura 55
Figura 35: Segunda solução ótima da superestrutura 56
Figura 36: Fluxograma da síntese de ácido acético 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do dióxido de carbono 8
Tabela 2: Capacidade instalada (t/ano) de metanol. Fonte: (ABIQUIM, 2014) 12
Tabela 3: Capacidade instalada do etileno no Brasil em t/ano. Fonte: (ABIQUIM, 2014) 18
Tabela 4: Dados de importação e exportação do ácido fórmico. Fonte: (ALICEWEB, 2015) 19
Tabela 5: Capacidade instalada do ácido acético no Brasil. Fonte: (ABIQUIM, 2014) 21
Tabela 6: Dados de importação e exportação do ácido acético. Fonte: (ALICEWEB, 2015) . 21
Tabela 7: Empresas produtoras de estireno e capacidade instalada no Brasil. Fonte: (ABIQUIM, 2014) 23
Tabela 8: Dados de importação e exportação do estireno. Fonte: (ALICEWEB, 2015) 23
Tabela 9: Empresas produtoras de propileno e capacidade instalada no Brasil. Fonte: (ABIQUIM, 2014) 25
Tabela 10: Etapas e intervalos de processos 43
Tabela 11: Dados reacionais 52
Tabela 12: Pontos de decisão da superestrutura 53
Tabela 13: Dados da primeira e segunda soluções ótimas produção de ácido acético e estireno 57
Tabela 14: Equipamentos de processo 60
Tabela 15: Caracterização das correntes de utilidade e processo 60
Tabela 16: Condição inicial e limites de busca das variáveis de decisão 61
Tabela 17: Condições ótimas 62
Tabela 18 - Dimensionamento dos compressores 62
Tabela 19 - Dimensionamento dos trocadores de calor 62
Tabela 20- Dimensionamento do reator e vaso de flash 63
Tabela 21: Dados relacionados ao dióxido de carbono 63
Tabela 22 - Dados relacionados ao consumo e custo de água de refrigeração 63
Tabela 23 - Dados relacionados ao custo e consumo de eletricidade 64
Tabela 24: Comparação entre os resultados na síntese de ácido acético a partir de CO_2 64
Tabela 25: Custo dos reagentes e produtos 74
Tabela 26: Cotações dos preços do DME 74
Tabela 27: Cotações dos preços do ácido acético 75
Tabela 28: Cotações do preço do etilbenzeno 75
Tabela 29: Cotações do preço do óxido de etileno 76
Tabela 30: Peso Molecular dos reagentes e produtos 77
Tabela 31: Demanda mundial dos produtos 78
Tabela 32: Vazão mássica limite para o produto selecionado 78

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Reações que utilizam o CO_2 como matéria prima. Fonte: (ROCHEDO et al., 2009) 11
Quadro 2: Exemplos de formulação de restrições lógicas. Fonte: Adaptado de Quaglia, 2013. 48
Quadro 3: Parâmetros especificados para a solução. Fonte: Adaptado de Faria (2014) 51
Quadro 4: Coeficientes de troca térmica, U, para diversos trocadores. Fonte: (CAMPBELL,2001) 80

LISTA DE SÍMBOLOS

i	espécie química
k	intervalo de processo (de origem da corrente)
kk	intervalo de processo (de destino da corrente)
rr	reação química
PM	peso molecular
F^i	fluxo mássico do componente *i* na corrente de saída de uma tarefa de processo elementar
f	corrente a montante da tarefa de processo elementar
$F_0{}^i$	fluxo mássico do componente *i* na corrente de entrada de uma tarefa de processo elementar
$\alpha^{i,kk}$	fração de utilidades misturada com a corrente de processo
$F_U{}^{\mathrm{ut}}$	fluxo mássico da corrente de utilidades químicas
$\mu^{ut,i}$	consumo específico de utilidades químicas e energéticas *ut* com respeito ao fluxo alimentado do componente *i*.
$Reag$	reagente principal
$\gamma^{i,rr}$	estequiometria molar da reação *rr*
$\theta^{reag,rr}$	conversão em relação ao reagente principal *reag*
δ^i	fração do componente *i* que é separada na corrente de rejeito
$F_W{}^i$	fluxo mássico da corrente de rejeito
ω	fração de divisão de correntes
$F^{i,k,kk}$	fluxo mássico do componente *i* entre os intervalos *k* e *kk*
$F^{i,k}$	fluxo mássico do componente *i* no intervalo *k*
$FlowSplit(k)$	intervalos que são pontos de decisão na superestrutura.
et	etapas de processo da superestrutura
$\varphi^{k,kk}$	conexões existentes na superestrutura (parâmetro binário)
$\vartheta^{k,et}$	alocação de etapas de processo (parâmetro binário)
y^k	seleção de intervalos de processo ao longo da superestrutura (variável binária)
$PROD(kk)$	intervalos de processo *kk* que representam os produtos da bioindústria
$RAW(kk)$	intervalos de processo *kk* correspondentes à matéria-prima

F_{lim}^{kk}	limite superior para os fluxos mássicos dos produtos
$PR(kk)$	intervalos de matéria-prima ou processamento
$\phi^{k,kk}$	conexões primárias existentes na superestrutura (parâmetro binário)
y_{old}^{k}	seleção de intervalos de processo obtida pela última solução (parâmetro binário)
$CUSTO_{UTIL}$	custo com utilidades
$CUSTO_{MP}$	custo com matérias-primas
P_1^{kk}	preço da matéria-prima ($/kg)
P_2^{i}	preço de utilidades ($/kg para utilidades químicas e $/kWh para utilidades energéticas)
P_3^{i}	preço de venda dos produtos ($/kg)
$rejeito^{i,kk}$	fluxo mássico de rejeito *i* produzido no intervalo *kk*
UTIL(i)	todos os componentes *i* que são utilidades
CAPEX	*Capital Expenditure*
CEPCI	*Chemical Engineering Plant Cost Index*
NASDAQ	*National Association of Securities Dealers Automated Quotations*
IPCC	*Intergovernmental Panel on Climate Change*

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO 1
1.1 – Contextualização 1
CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
2.1- O Pré-sal 4
2.1.1- Os desafios do pré-sal 5
2.2- Dióxido de carbono (CO_2) 8
2.3- Rotas Tecnológicas 11
2.3.1- Metanol 11
2.3.2 – Etanol 15
2.3.3 – Di-metil- éter 16
2.3.4 -Etileno 17
2.3.5- Acido fórmico 19
2.3.6 – Ácido acético 20
2.3.7 – Metilaminas 22
2.3.8 – Estireno 23
2.3.9 - Propileno 25
2.3.10 Di-metil carbonato 26
2.3.11 – Gás de síntese 27
2.4 – Síntese de Processos 29
2.5 - Síntese da Superestrutura: Conceitos chave 31
2.5.1 - Superestrutura, etapas de processos e intervalos de processos 31
2.5.2 – Tarefas elementares de processos 32
2.5.3 – Modelo Genérico do Intervalo de Processo 34
2.6 - Otimização da superestrutura 34
CAPÍTULO 3: SINTESE DA SUPERESTRUTURA 36
CAPÍTULO 4: OTIMIZAÇÃO DA SUPERESTRUTURA 45
4.1 – Formulação do Modelo Matemático 45
4.1.1 – Restrições de Processo 46

4.1.2 – Restrições de Ativação 47
4.1.3 – Restrições Lógicas 47
4.1.3.2 – Restrições genéricas 48
4.1.4 – Função Objetivo 50
4.1.5 – Parâmetros e considerações adotadas 50
4.1.5 – Estratégia de divisão de corrente 52
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO 54
5.1 – Otimização da superestrutura 54
5.2 – Simulação da Produção do ácido acético 58
5.2.1 – Otimização do processo 61
5.2.2 – Dimensionamento dos equipamentos após otimização 62
5.2.3 – Análise econômica do processo 63
CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO E SUGESTÕES 66
CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 68
Anexo A 74
Anexo B 77
Anexo C 78
Anexo D 79
Anexo E 82

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1 – Contextualização

A descoberta no ano de 2006 de acúmulos de petróleo na chamada camada pré-sal, especialmente nas bacias do Espírito Santo, Campos e Santos, apontou para a existência de uma significativa província petrolífera brasileira com estimativa de altos volumes recuperáveis. As bacias sedimentares citadas englobam os campos de Tupi, Guará, Bem-te-vi, Carioca, Júpiter e Iara, sendo o de Tupi o principal destes (COPPE, 2014). Segundo dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP), a produção de petróleo da camada pré-sal no ano de 2013 foi de 3,7 milhões de m^3, 78,5 % maior que o ano anterior (ESTADÃO, 2014). Segundo dados da Petrobras, a produção dos poços instalados na camada pré-sal tem apresentado produtividade acima da média mundial. A produtividade média por poço na bacia de Santos é de 25 mil barris de petróleo por dia (bpd), superior à média do Mar do Norte (15 mil bpd) e do Golfo do México (10 mil bpd) (PETROBRAS, 2014).

A nova província petrolífera do pré-sal brasileiro, cuja área é de aproximadamente 150.000 quilômetros quadrados, é considerada a maior descoberta no hemisfério sul dos últimos trinta anos. Outrossim, esta descoberta fez com que o país migrasse da décima quinta para a quarta posição no seleto *ranking* das maiores jazidas do mundo, colocando o Brasil no radar dos grandes investidores da área. No entanto, esta grande descoberta vem associada a diversos desafios tecnológicos, ambientais, riscos comerciais e impactos socioeconômicos (LIMA, 2008).

No que tange aos desafios ambientais relacionados ao pré-sal, vale destacar a grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) nos reservatórios (entre 8 e 12% do gás associado no campo de Lula) e que tem forte impacto negativo no efeito estufa e, consequentemente, no aquecimento global (LIMA, 2008). Segundo Mendes *et al.*, (2012), o gerenciamento e a mitigação dos gases causadores do efeito estufa oriundos da expansão da produção de petróleo e gás natural no Brasil, especialmente das reservas do pré-sal, podem ser considerados uma das questões mais desafiadoras para a discussão sobre desenvolvimento sustentável brasileiro entre governo, setor privado, sociedade civil e institutos de ciência.

As emissões de CO_2 relacionadas ao pré-sal provêm da grande quantidade do gás presente nos reservatórios, além das emissões provenientes do transporte e processamento do gás e do óleo bruto e das emissões na plataforma oriundas do gás natural não aproveitado comercialmente. Segundo Szklo, professor do Programa de Planejamento Energético (PPE) da Coppe (UFRJ), considerando apenas o dióxido de carbono presente nos reservatórios, a emissão do gás de efeito estufa poderia superar 3 milhões de toneladas (COPPE, 2014).

A grande concentração de CO_2 presente nos reservatórios da camada pré-sal, maior do que a média de 5% dos campos do pós-sal, defronta com a crescente preocupação mundial com a sustentabilidade, fomentando assim a busca por alternativas de destinação do gás de forma a mitigar as agressões ao meio ambiente (COPPE, 2014)

O aumento das emissões de dióxido de carbono na atmosfera possui grande impacto no equilíbrio do planeta. Estima-se que, caso a concentração de CO_2 na atmosfera ultrapasse a concentração de 450 ppm, a temperatura global aumente uma média de 2°C, o que acarretaria em consequências catastróficas globalmente como o aumento do nível do mar, mudança nos padrões de precipitação, expansão de áreas afetadas pela seca, número crescente de ondas de calor severas, eventos de precipitação intensos, entre outros. Segundo dados da *National Oceanic Atmospheric and Administration* (NOAA), em março de 2015 a concentração de CO_2 na atmosfera atingiu o limite histórico de 400 ppm (SILVA, 2014; NOAA, 2015).

O emprego do dióxido de carbono na produção de produtos químicos é considerado uma alternativa aos problemas ambientais contemporâneos, uma vez que se trata de uma fonte alternativa de carbono. Logo, alternativas que agreguem valor ao CO_2 devem ser exploradas fazendo com que este migre do patamar de resíduo poluidor para o patamar de matéria prima em potencial (SAKAKURA *et al*., 2007).

O dióxido de carbono pode ser empregado como reagente em diversos processos químicos, catalíticos homogêneos ou heterogêneos, de redução fotocatalítica, processos bioquímicos e de conversões eletrolíticas. O dióxido de carbono possui também aplicação como fluido supercrítico (AQUINO, 2008). Como exemplo de produtos que podem ser produzidos a partir do CO_2 tem-se o metanol, di-metiléter, di-metilcarbonato, ácidos acético e fórmico, estireno, propeno e eteno, dentre diversos outros.

O emprego do dióxido de carbono oriundo das plataformas de petróleo deve ser precedido de um processo de captura e tratamento do gás de forma a separá-lo dos componentes advindos do processo emissor (AQUINO, 2008). Após o processo de captura, o dióxido de carbono deve ser transportado para uma planta de destinação, seja para a sua reinjeção nos poços ou para o seu reuso por via química ou bioquímica. Usualmente, quando não ocorre a reinjeção do gás nos poços, o mesmo é queimado em *flare* químico (tocha) ou então é eliminado para a atmosfera através de um *vent* na plataforma (NASCIMENTO, 2012).

Neste contexto, esta dissertação tem como objetivo a identificação de uma configuração ótima de produção de petroquímicos utilizando o CO_2 oriundo da camada pré-sal como matéria-prima.

Este trabalho está estruturado em sete capítulos.

No presente capítulo, realizou-se uma breve contextualização acerca do tema proposto onde abordou-se o potencial exploratório do petróleo da camada pré-sal, os desafios de exploração, a problemática da alta concentração de dióxido de carbono, entre outras coisas.

O capítulo 2 apresenta uma detalhada revisão bibliográfica acerca de temas relevantes para o entendimento do trabalho, tais como: características da camada pré-sal, o dióxido de carbono, rotas tecnológicas de produtos que empregam o CO_2 como matéria prima, o algoritmo proposto por Quaglia *et al.*, (2012), entre outros.

O capítulo 3 aborda a síntese da superestrutura dos processos para a produção de petroquímicos a partir do CO_2. O capítulo engloba as considerações adotadas para a construção da superestrutura e aborda em detalhes todos os processos considerados no presente trabalho.

O capítulo 4 refere-se à otimização da superestrutura. O modelo matemático e as restrições adotadas visando a otimização do processo são abordados detalhadamente.

O capítulo 5 fornece os resultados obtidos na otimização da superestrutura, com a apresentação das configurações ótimas encontradas. Além disto, este capítulo contempla a simulação do processo ótimo no *software* PRO/II, o dimensionamento dos equipamentos e uma análise econômica do processo.

O capítulo 6 apresenta a conclusão do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- O Pré-sal

O termo pré-sal refere-se a uma camada rochosa que ocorre abaixo de uma espessa camada de sal na plataforma continental brasileira, conforme ilustrado na Figura 1. Os novos depósitos, confirmados no final do ano de 2006, estão distribuídos ao longo de 800 km da costa e encontram-se, em sua maioria, a mais de 300 km do litoral do Espírito Santo, Rio de Janeiro, São Paulo, Paraná e Santa Catarina (PETROBRAS, 2014).

As reservas localizadas na camada pré-sal são consequência da formação de rochas sedimentares que datam de 150 milhões de anos atrás quando ocorreu a separação do continente Gondwana, mais especificamente, pela separação dos continentes africano e americano (PRIOUX; MIXUGATO, 2011). A separação dos continentes propiciou a formação de grandes depressões que originaram grandes lagos, acarretando no acúmulo de rochas geradoras e também de grande volume de matéria orgânica, uma vez que todos os rios dos continentes que se separavam migravam para as regiões mais baixas (PETROBRAS, 2015).

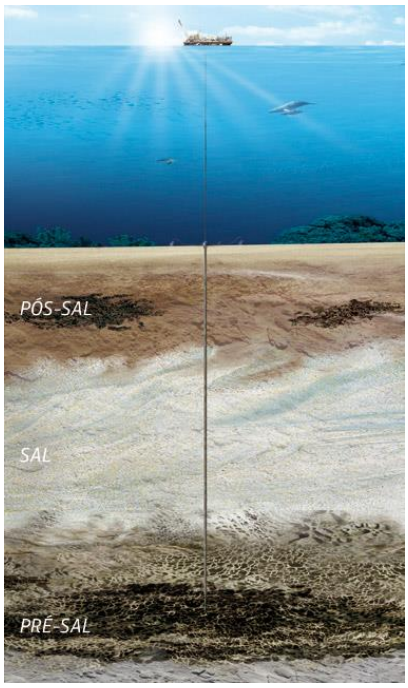

Figura 1: Representação da camada pré-sal. Fonte: (PETROBRAS, 2015)

O petróleo encontrado na camada pré-sal brasileira possui densidade média, em torno de 28,5° API, baixa acidez e baixo teor de enxofre, podendo ser considerado um petróleo de boa qualidade. A referência internacional para que o petróleo seja considerado de alta qualidade é de grau API maior que 40. No Brasil, o petróleo de melhor qualidade foi descoberto em 1987 em Urucu, na Amazônia, e possui 44° API (GOUVEIA, 2010).

Em relação à qualidade do gás encontrado na camada pré-sal, pode-se afirmar que consiste em um gás rico, com grande quantidade de componentes intermediários, como propano e butano, e que permite a extração de compostos com alto valor agregado. Em contrapartida, o ponto negativo do gás da camada pré-sal é que muitas vezes o mesmo encontra-se contaminado com dióxido de carbono (CO_2) presente em altas quantidades (em torno de 8 a 12% no campo de Tupi) (GOUVEIA, 2010).

Segundo dados da Petrobras, em junho de 2014 o Brasil atingiu a marca de produção de petróleo da camada pré-sal de 500 mil barris por dia e em abril de 2015 a produção alcançou 800 mil barris diários. Estima-se que, no ano de 2018, 52% de todo o petróleo produzido no Brasil virá do pré-sal. A descoberta de grandes volumes recuperáveis na camada pré-sal eleva o país a um novo patamar no cenário mundial energético (PETROBRAS, 2015).

2.1.1- Os desafios do pré-sal

Com suas características geológicas diferenciadas das demais camadas, os volumosos depósitos de petróleo e gás na camada pré-sal marcaram o início de um novo modelo exploratório, o que fez com que o Brasil se defrontasse com um grande desafio tecnológico, a exploração de poços situados a aproximadamente 300 km da costa, sob uma camada de até 3 mil metros de água e 4 mil metros de sal e sedimentos, de forma economicamente competitiva e ambientalmente sustentável.

No que tange à exploração vertical em águas ultra profundas, o desafio consiste na perfuração do poço até o reservatório, atravessando as diversas camadas (água, rocha e sal) cujas temperaturas variam de 80 a 150°C, sob altas pressões e gases corrosivos. A perfuração da camada de sal é dificultada pelo fato da mesma comportar-se como uma massa plástica e impermeável que volta a fechar o poço logo após sua abertura. Além disso, deve-se considerar também a dificuldade de elevação do petróleo e gás extraídos dos poços de forma que não ocorra entupimento da tubulação e que não haja vazamentos (COPPE, 2014).

As áreas de operação para exploração da camada pré-sal ocorrem a altas pressões e temperaturas devido a grande profundidade e por isso demandam materiais especiais que resistam a temperaturas em torno de 150 °C e pressões de até 400 bar. Além disso, faz-se necessário considerar o ambiente hostil com grandes quantidades de dióxido de carbono e ácido sulfídrico (H_2S) como um grande desafio (COPPE, 2014).

Em relação aos desafios da perfuração horizontal, vale ressaltar a necessidade da perfuração de poços direcionais, ou seja, poços que apresentam desvio lateral (Figura 2), de forma a compor uma malha de produção que transporte o óleo extraído para uma plataforma comum. No pré-sal, um poço direcional pode chegar a atingir 10 a 12 km e, geralmente, este percurso ocorre na camada de sal cujas características plásticas já foram supracitadas.

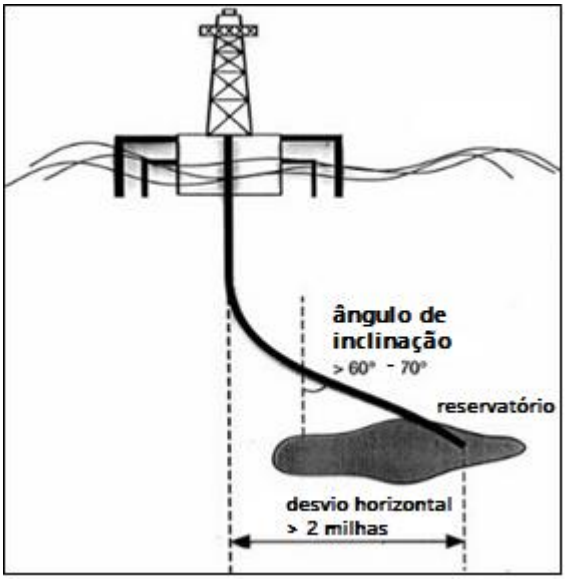

Figura 2: Perfuração direcional

Do ponto de vista da perfuração, alguns outros desafios tecnológicos encontrados são: (BEZERRA, 2005)

- Fraturamento hidráulico em poços horizontais;
- Viabilidade de mecanismos de recuperação secundária;
- Qualificação de risers para lâminas de água superiores a 2200 m, considerando a concentração de CO_2 e a pressão;
- Linhas de alta pressão para injeção de gás.

Em relação ao escoamento da produção, a exploração do pré-sal defronta com os seguintes desafios: (BEZERRA, 2005)

- Prevenção da formação de hidratos;
- Controle de deposição de parafinas;
- Controle de incrustações (*scaling*)
- Obtenção de temperatura adequada ao longo de toda a linha.

Do ponto de vista ambiental, o desafio da exploração do pré-sal é a emissão de gases de efeito estufa, basicamente o CO_2, que nesta camada apresenta elevada concentração, variando de 8 a 12%, enquanto a média nacional é de 4-5% em campos do pós-sal. Atualmente, diversos artigos na literatura reportam maneiras de minimizar os efeitos do CO_2 pelo seu reaproveitamento e até mesmo reinjeção em poços.

2.2- Dióxido de carbono (CO_2)

O dióxido de carbono é uma molécula linear, termodinamicamente estável, com baixa reatividade e para ativá-la faz-se necessário que haja a ruptura de uma barreira termodinâmica. As propriedades físicas e químicas do dióxido de carbono estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades físico-químicas do dióxido de carbono

Propriedades	Valores e Unidades
Calor de formação a 25ºC	-3935 kJ
Entropia de formação a 25ºC	213,6 J/kmol
Energia livre de Gibbs de formação a 25ºC	-394,3 kJ/mol
Ponto de sublimação a 1 atm	-78,5ºC
Ponto triplo a 5,1 atm	-56,5ºC
Temperatura Crítica	31,04ºC
Pressão Crítica	72,85 atm
Densidade Crítica	0,468 g/cm^3
Densidade do gás a 0ºC e 1 atm	1,976 g/L
Densidade do líquido a 0ºC e 1 atm	9218 g/L
Densidade do sólido	1560 g/L
Volume específico a 1 atm e 21ºC	0,546 m^3/kg
Calor Latente de vaporização No ponto triplo (-78,5 ºC) a 0ºC	 353,4 J/g 231,3 J/g
Viscosidade a 25º C e1 atm	0,015cp
Solubilidade em água a 0º C e 1 atm a 25º C e 1 atm	 0,3346 g CO_2/100 g H_2O 0,1449 g CO_2/100 g H_2O

A abundância do dióxido de carbono existente e a iminência do aumento da sua disponibilidade pela alta concentração de CO_2 nos poços de petróleo existentes na camada pré-sal corroboram para o aumento das pesquisas acerca da utilização deste composto como matéria prima em diversos processos. No entanto, o emprego do CO_2 como matéria prima esbarra em desafios relacionados ao custo dos processos de captura, separação e purificação da mistura gasosa, além do consumo energético requerido em alguns processos (SONG *et al*., 2002). Segundo Medeiros *et al* (2013), a remoção do dióxido de carbono é a etapa mais crítica no condicionamento do gás natural do pré-sal devido a alta fração CO_2/CH_4. A Figura 3

resume os processos mais importantes de remoção de CO_2, onde os em destaque representam os processos com aplicação *offshore*.

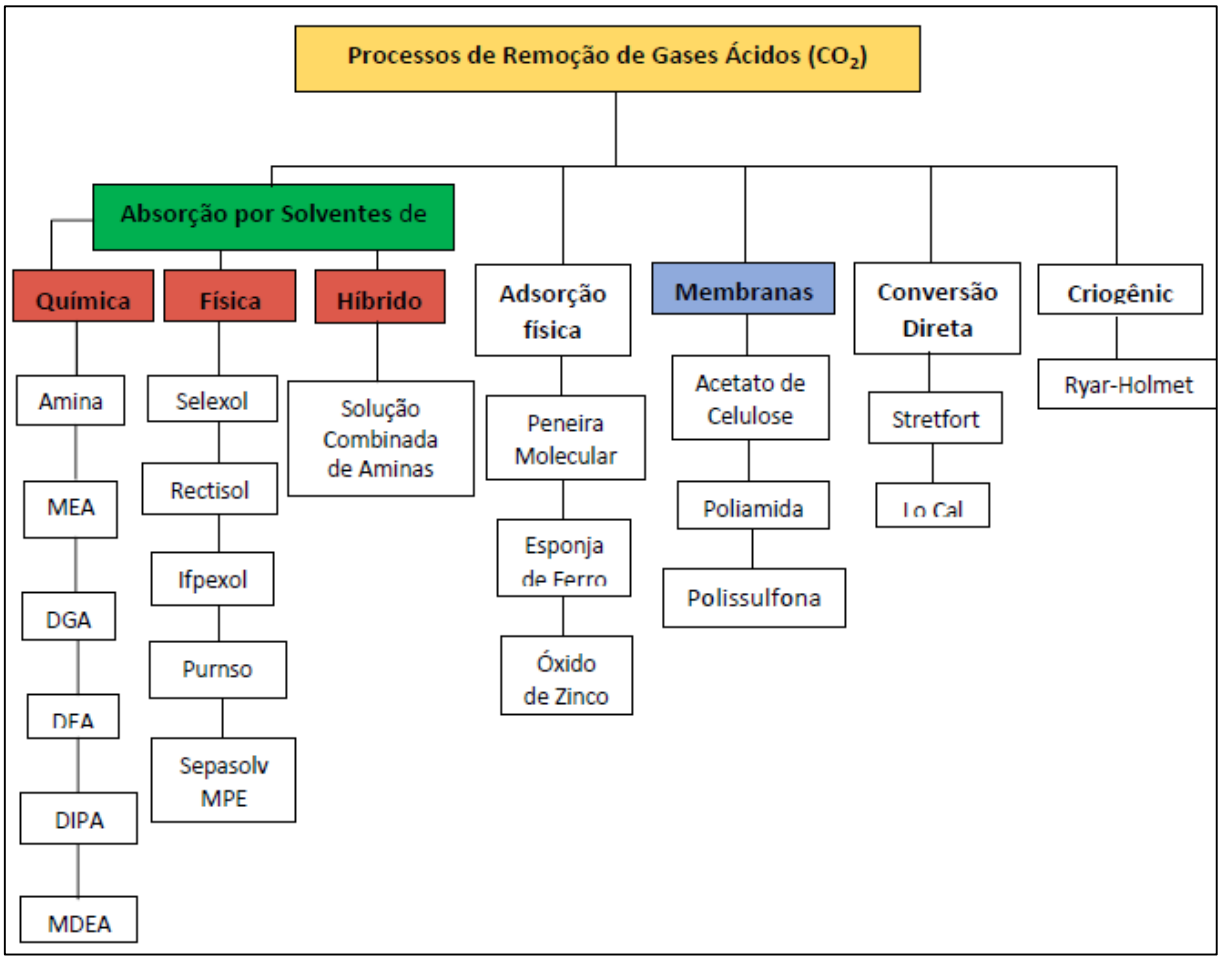

Figura 3: Processos de remoção de CO_2. Fonte: (SANTOS, 2014)

O Engineering Data Book (2004) aponta os seguintes fatores como relevantes na escolha do processo de remoção de CO_2 a ser empregado:

- Tipo e concentração de impurezas e presença de hidrocarbonetos no gás ácido;
- Pressão e temperatura a que o gás ácido está submetido;
- Especificação requerida para o gás tratado;
- Volume de gás para processamento;
- Seletividade requerida para a remoção do gás ácido;
- Custo de capital, de operação e dos royalties para o processo;
- Restrições ambientais, tais como regulação da poluição atmosférica e descarte dos produtos químicos.

O dióxido de carbono possui diversas aplicações, dentre as quais podemos citar a sua utilização como fluido supercrítico, produção de uréia para uso em fertilizantes nitrogenados, produção de ácido salicílico, que é um composto farmacêutico, e policarbonatos para uso em plásticos (AQUINO, 2008). Além disso, o CO_2 pode ser empregado na síntese de compostos como ácido fórmico, ácido acético, ésteres, formamidas, metanol, di-metilcarbonato, alquil-carbonatos, ésteres de ácido carbâmico, lactanonas, ácidos carboxílicos, isocianatos, policarbonato, policarbonatos alifáticos, etc (OMAE, 2006).

Em seu artigo, Xu *et al.*, (2005) identificaram quinze possíveis reações em que o CO_2 foi empregado como matéria prima na produção de químicos industrialmente. As reações apontadas por XU *et al*., ilustradas no Quadro 1, foram categorizadas em reações de hidrogenação para a produção de álcoois, reações de sínteses de hidrocarbonetos produzindo parafinas e olefinas, reações de sínteses para produção de aminas e ácidos orgânicos, reações de hidrólise para a produção de ácidos orgânicos e álcool e reações de hidrogenação para a produção de estireno e propileno. Os produtos apontados por Xu *et al*. foram utilizados como base na busca de rotas tecnológicas empregando o dióxido de carbono como reagente principal.

Quadro 1: Reações que utilizam o CO_2 como matéria prima. Fonte: (ROCHEDO *et al*., 2009)

Hidrogenação	
$CO_2 + 3H_2 \longleftrightarrow CH_3OH + H_2O$	Metanol
$2CO_2 + 6H_2 \longleftrightarrow C_2H_5OH + 3H_2O$	Etanol
$2CO_2 + 7H_2 \longleftrightarrow CH_3OCH_3 + 4H_2O$	Di-Metil-Éter
Síntese de Hidrocarbonetos	
$CO_2 + 4H_2 \longleftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	Metano
$2CO_2 + 6H_2 \longleftrightarrow C_2H_4 + 4H_2O$	Etileno
Síntese de Ácidos Carboxílicos	
$CO_2 + H_2 \longleftrightarrow HCOOH$	Ácido Fórmico
$CO_2 + CH_4 \longleftrightarrow CH_3COOH$	Ácido Acético
Síntese de Metilaminas	
$CO_2 + 3H_2 + NH_3 \longleftrightarrow CH_3NH_2 + 2H_2O$	Metilaminas
Reduções Fotocatalíticas	
$2CO_2 + 4H_2O \longleftrightarrow 2CH_3OH + 3O_2$	Metanol
$2CO_2 + 2H_2O \longleftrightarrow 2HCOOH + 3O_2$	Ácido Fórmico
$CO_2 + 2H_2O \longleftrightarrow CH_4 + 2O_2$	Metano
Desidrogenação	
$\Phi\text{-}C_2H_5 + CO_2 \longleftrightarrow \Phi\text{-}C_2H_3 + CO + H_2O$	Estireno
$C_2H_6 + CO_2 \longleftrightarrow C_2H_8 + CO + H_2O$	Propileno

2.3- Rotas Tecnológicas

2.3.1- Metanol

O metanol, ilustrado na Figura 4, é também denominado álcool metílico e constitui-se de um petroquímico líquido primário, incolor, inflamável e tóxico que possui vasta aplicação nas indústrias química e de energia. Na indústria química, possui aplicação como matéria prima na produção de formaldeído, ácido acético, eteno e propeno. No setor de energia, há indicações de uso de metanol puro misturado à gasolina, na produção do éter metil-terc-butílico (*Methyl Terc Buthyl Ether* – MTBE), na conversão de óleos vegetais ou gorduras animais em biodiesel (ésteres metílicos de ácidos graxos), na conversão em éter dimetílico ou di-metiléter (*Dimethyl Ether* – DME), entre outros usos. Além disso, o metanol é um combustível emergente para a geração de eletricidade. Em dias de grande demanda de energia, motores de turbina são frequentemente usados para reforçar a capacidade da rede elétrica e o metanol mostrou-se como substituinte viável do petróleo nestas turbinas. Em

termos de volume, o metanol encontra-se no *TOP* 5 das *commodities* químicas transportadas pelo mundo a cada ano (METHANOL INSTITUTE, 2015).

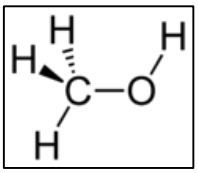

Figura 4: Molécula de metanol

Segundo dados de 2014 do IHS (*Information Handling Service*), o maior mercado de utilização do metanol deve-se ao formaldeído, importante insumo na produção de tintas e vernizes, sendo este responsável por 31% do mercado mundial.

Atualmente, o metanol é produzido por duas empresas no Brasil, a Copenor, localizada no estado da Bahia, e a Vale Fertilizantes localizada no Paraná. Até alguns anos atrás, a GPC Química, localizada no Rio de Janeiro, era também uma produtora de metanol no país. No entanto, sua unidade produtora foi desativada no ano de 2013. A Tabela 2 ilustra a capacidade instalada das empresas citadas com base no ano de 2014.

Tabela 2: Capacidade instalada (t/ano) de metanol. Fonte: (ABIQUIM, 2014)

Empresa	**Capacidade instalada em 2014 (t/ano)**
Copenor	82.500
Vale Fertilizantes	7.000
Total	89.500

Segundo Farias (2014), o Brasil é um importador de metanol e, desde 2009, a quantidade importada atendeu mais de 70% do mercado nacional. Além disso, Farias (2014) afirma que entre o período de 2008-2013 a taxa de importação líquida cresceu a uma média de 14,5% a.a.

Comercialmente, o metanol é produzido a partir de gás natural utilizando gás de síntese. Como é possível observar nas reações 1 e 2, a reforma a vapor do metano produz uma mistura do CO, CO_2 e do H_2. Assim, como ilustrado na reação 3, o gás de síntese é convertido a metanol em uma faixa de temperatura de 250-300ºC, pressão de 5-10 MPa e utilizando o catalisador $CuO/ZnO/Al_2O_3$ (AQUINO, 2008).

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ $\Delta H_{25°C} = 206$ KJ/mol *Reação 1*

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$ $\Delta H_{25°C} = 165$ KJ/mol *Reação 2*

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ $\Delta H_{25°C} = -49.5$ KJ/mol *Reação 3*

Visto que a abordagem deste trabalho objetiva a mitigação do aumento da concentração do dióxido de carbono na atmosfera, a rota que prevê a utilização do gás de síntese não será considerada pelo fato desta aumentar a concentração de CO_2 na atmosfera (AQUINO, 2008).

Atualmente, esforços têm sido dispensados para que a produção do metanol ocorra pela conversão catalítica direta do dióxido de carbono, ou seja, sem a utilização do gás de síntese. Este modo de produção apresenta competitividade técnica em relação à produção através do gás de síntese e contribui para o desenvolvimento sustentável (AQUINO, 2008).

A conversão do dióxido de carbono em metanol por hidrogenação pode ocorrer de duas maneiras, em uma etapa única ou duas etapas. No processo de duas etapas, primeiramente o CO_2 é parcialmente convertido por reação de Shift reversa (RWGS) em CO, conforme ilustrado na reação 4. Esta reação é endotérmica e é favorecida por elevadas temperaturas e, usualmente, emprega-se o catalisador ZnO/Al_2O_3 que promove a conversão seletiva do reagente (ANICIC *et al.*, 2014). Nesta primeira etapa as temperaturas de operação são altas (aproximadamente 800 ^{0}C) de forma a garantir conversões ótimas do CO_2.

A segunda etapa possui como mistura reacional CO_2, CO e H_2 e ocorre em um segundo reator. As reações 5, 6 e 7, apresentadas abaixo, ocorrem simultaneamente no reator e ocasionam na formação de subprodutos como metano, dimetiléter, etano, propano, etanol e propanol. Diferentemente da primeira etapa, a reação ocorre a aproximadamente 250^{0}C de forma a evitar a desativação do catalisador usualmente empregado ($Cu/ZnO/ZrO_2$). Este processo de duas etapas pode ser chamado de CAMERE (*Carbon Dioxide Hydrogenation Methanol via Reverse Water Gas Shift*) e apresenta conversões maiores do que o processo em etapa única (ANICIC *et al.*, 2014).

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ *Reação 4*

$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ *Reação 5*

$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ *Reação 6*

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \textit{Reação 7}$$

O processo de conversão direta do dióxido de carbono difere do processo anterior pela condução direta dos reagentes (CO_2 e H_2) no reator de síntese de metanol, ou seja, a reação ocorre nas mesmas condições de operação e o catalisador empregado na segunda etapa do processo anterior. Assim como no processo de duas etapas, metano e di-metil-éter são subprodutos na reação de síntese (ANICIC *et al.*, 2014).

Ao longo dos anos, diversos catalisadores para a conversão de dióxido de carbono em metanol por hidrogenação foram reportados na literatura. Segundo Lima *et al.*, (2008), cobre (Cu), zinco (Zn), cromo (Cr) e paládio (Pd) são comumente utilizados a fim de minimizar a formação de subprodutos, por exemplo hidrocarbonetos, e maximizar o rendimento e seletividade do metanol. Dentre diversos catalisadores, o Cu/ZnO é bastante conhecido pela sua alta atividade e seletividade na reação de síntese do metanol. Quando um suporte como Al_2O_3 é adicionado, aumenta-se a seletividade e a atividade e a adição de um promotor Zr ocasiona o aumento da seletividade e da dispersão do cobre. Segundo Saito e Murato (2004), catalisadores com multicomponentes como $Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3$ e $Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3/Ga_2O_3$ possuem alta atividade na síntese do metanol a partir do dióxido de carbono e hidrogênio.

A produção de metanol por redução fotocatalítica consiste no uso da luz acoplada sobre a superfície de um semicondutor. Segundo Nogueira e Jardim (1988), a técnica de fotocatálise heterogênea consiste de um semicondutor que é ativado por luz solar ou artificial. A absorção dos fótons gerados pela ativação da luz, com energia superior à energia necessária para a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, faz com que ocorra a geração de uma lacuna (h+) na banda de valência. Na redução por fotocatálise, a eficiência depende da competição entre o processo de retirada do elétron da superfície do semicondutor e o processo de recombinação do par elétron/lacuna que resulta na liberação de calor.

A fotocatálise é um método de redução bastante eficiente comparado a outros uma vez que utiliza luz solar, fonte de energia barata e não fóssil, na conversão de dióxido de carbono em produtos como metanol, metano e outros produtos químicos (FERREIRA, 2005). No processo de fotocatálise do dióxido de carbono emprega-se o fotoreator de quartzo, ilustrado na Figura 5.

Dentre os fotocatalisadores, o TiO_2 destaca-se por algumas propriedades como não toxicidade, baixo custo, insolubilidade em água, foto-estabilidade, estabilidade química em ampla faixa de pH, possibilidade de imobilização sobre sólidos e ativação pela luz solar (FERREIRA, 2005). No entanto, o TiO_2 possui a desvantagem de ativação apenas pela luz ultravioleta que representa apenas 2-5% da luz solar. Segundo Ola (2013), a deposição do íon metálico níquel ao fotocatalisador TiO_2 faz com que ocorra o aumento do espectro para luz visível, aumentando assim a eficiência de conversão.

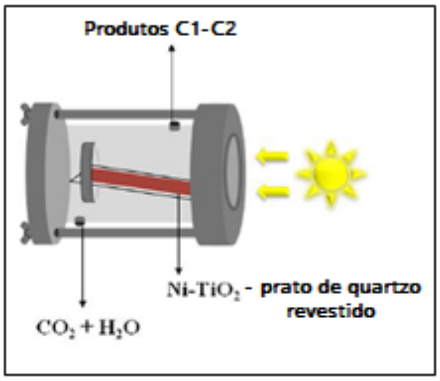

Figura 5: Fotoreator de Quartzo

2.3.2 – Etanol

O etanol é um composto que pode ser empregado para diversas aplicações. Em sua forma pura, o etanol é muito utilizado como matéria prima de tintas, solventes, aerossóis, etc. Além disso, o etanol é utilizado como combustível misturado à gasolina, em proporção obrigatória, ou ainda no diesel. O etanol hidratado apresenta um teor de água de aproximadamente 5% e pode ser utilizado na produção de bebidas, alimentos, cosméticos, aromatizantes, produtos de limpeza, remédios, vacinas e como combustível de veículos. Usualmente, o etanol originado do Brasil é produzido a partir da fermentação da cana-de-açúcar. Entretanto, pode-se utilizar outras matérias primas para a produção do etanol, tais como milho, beterraba, batata, trigo, mandioca, etc (NOVACANA, 2015). Além da produção por via fermentativa, o etanol pode ser produzido por processos petroquímicos através da hidratação do etileno por forma direta ou indireta.

Segundo dados da Agência das Nações Unidas para o Comércio e o Desenvolvimento (UNCTAD), o Brasil possui o menor custo de produção de etanol em larga escala do mundo

(US$ 0,18 por litro). Nos países desenvolvidos o custo de produção pode variar de US$ 0,18 a US$ 1,38 por litro. Com base nesta informação, conclui-se que os custos de produção de etanol a partir da hidrogenação do dióxido de carbono serão potencialmente maiores que os empregados na tecnologia atual. Além disso, deve-se levar em consideração os custos do sequestro e pré-tratamento do CO_2. Portanto, uma vez que a tecnologia praticada no Brasil gera baixos custos e possui potencial de aumento da capacidade produtiva, o etanol não será considerado um produto em potencial para ser produzido a partir do dióxido de carbono, sendo descartado das etapas subsequentes do trabalho.

2.3.3 – Di-metil- éter

Nas décadas passadas, a aplicação comercial do di-metil-éter limitava-se ao uso como propelente em aerossóis. Ao longo dos anos, estudos acerca do di-metil-éter o apontaram como um excelente substituto ao combustível pela sua alta quantidade de cetanos (55-60) e baixa temperatura de ignição (235ºC). As propriedades físicas do DME se assemelham a do gás liquefeito de petróleo (GLP) (BONURA *et al.*, 2015). Atualmente, os mercados chave do DME como combustível são (1) mistura com o GLP (2) combustível de transporte como substituto do diesel (3) combustível para geração de energia utilizando turbina a gás e (4) intermediário químico para a produção de olefinas e gasolina (FLEISCH *et al.*, 2012). A utilização do DME possui vantagens como alto teor de oxigênio, baixo ponto de ebulição, menor risco de danos à saúde durante o seu uso e maior eficiência na reforma na produção de hidrogênio (BONURA *et al.*, 2015).

A literatura aborda amplamente a produção de di-metil-éter a partir de gás de síntese. Em relação à síntese do di-metil-éter empregando o dióxido de carbono como matéria prima, poucas informações são encontradas na literatura. A síntese de DME a partir de dióxido de carbono pode ocorrer em uma ou duas etapas. No processo de duas etapas, primeiramente ocorre a hidrogenação do dióxido de carbono para produção do metanol (reação 8) e, sequencialmente, ocorre a desidrogenação do metanol em catalisador ácido, dando origem ao di-metil-éter (reação 9). No entanto, a síntese do DME também sofre influência da reação reversa água-gás de Shift, (do inglês *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) (reação 10) e pela decomposição do metanol a monóxido de carbono (reação 11).

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \ (\Delta H^o = -49.4 \text{ KJ/mol}) \qquad \textit{Reação 8}$$

$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ (ΔH^o = -23.4 KJ/mol) *Reação 9*

$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ (ΔH^o = +41.2 KJ/mol) *Reação 10*

$CH_3OH \leftrightarrow CO + 2H_2$ (ΔH^o = +90.6 KJ/mol) *Reação 11*

Do ponto de vista termodinâmico, a diminuição da temperatura de reação ou aumento da pressão do sistema favoreceriam a produção do metanol. No entanto, do ponto de vista cinético, o aumento da temperatura de reação acima de 240ºC favoreceria a taxa de ativação do CO_2 e a formação do metanol e do monóxido de carbono (BONURA *et al.*, 2015).

A produção do DME em uma única etapa (reação 12) possui atratividade por reduzir custos de investimentos e operacionais. O emprego de catalisadores multifuncionais/híbridos caracterizados pela alta especificidade de sítios ativos é fundamental para maximizar a produção do di-metiléter (BONURA *et al.*, 2015).

$2CO_2 + 6H_2 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + 3H_2O$ (ΔH^o = -122.2 KJ/ mol) *Reação 12*

2.3.4 -Etileno

O etileno consiste de uma olefina cuja principal aplicação é na formulação de polietileno, poliestireno, policloreto de vinila (PVC), monoetilenoglicol (MEG), entre outros (BRASKEM, 2015) Estes materiais possuem diversas aplicações, tais como: produção de polietilenos, álcoois lineares, propionaldeído, α-olefinas, etoxilatos, estireno, n-propanol, poliestireno, óxido de etileno, ácido acrílico, poliacrilatos, acetaldeído, acetato de polivinila, entre outros (PEREIRA *et al.*, 2007).

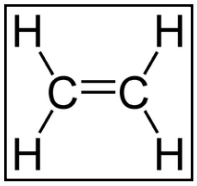

Figura 6: Molécula de etileno

Pela Tabela 3 é possível observar a capacidade instalada do etileno no Brasil em toneladas e observa-se a hegemonia da Braskem na produção da olefina. Esta posição da Braskem deve-se à aquisição da empresa Quattor em 2010, fazendo com que a mesma se tornasse a maior petroquímica da América Latina. Além disso, em 2010 a Braskem inaugurou

a fábrica de eteno verde, derivado de fontes renováveis, em Triunfo-RS, tornando-se a líder mundial em biopolímeros. A produção de etileno no Brasil ocorre nas unidades da Bahia, Rio Grande do Sul, ABC Paulista e Duque de Caxias.

Tabela 3: Capacidade instalada do etileno no Brasil em t/ano. Fonte: (ABIQUIM, 2014)

Empresa	**Capacidade instalada em 2014 (t/ano)**
Braskem	3.952.000
Total	3.952.000

A produção de etileno a partir do dióxido de carbono pode ocorrer de duas maneiras, pela redução eletroquímica do dióxido de carbono ou pela hidrogenação do mesmo. A redução eletroquímica consiste na conversão seletiva em fase aquosa do dióxido de carbono a etileno no catodo, enquanto ocorre a evolução do gás oxigênio no anodo. As equações que ocorrem no catodo e anodo estão representadas pelas reações 13 e 14, respectivamente, e a reação global apresenta-se na reação 15 (OGURA, 2013).

$$2CO_2 + 12H^+ + 12e^- \leftrightarrow C_2H_4 + 4H_2O \qquad \textit{Reação 13}$$

$$2H_2O \leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \textit{Reação 14}$$

$$2CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow C_2H_4 + 3O_2 \qquad \textit{Reação 15}$$

A rota principal de conversão do dióxido de carbono a etileno por redução eletroquímica envolve a formação do monóxido de carbono adsorvido como intermediário. O monóxido é protonado com o objetivo de formar uma superfície de carbeno (CH_2) no eletrodo. Uma nova protonação ocasiona o aumento da concentração de metano. O etileno e formado pela reação de duas moléculas de carbeno. A Figura 7 ilustra o mecanismo de formação do etileno por redução eletroquímica (OGURA, 2013).

$$CO_2 \xrightarrow{e^-} CO_2^{\cdot -}{}_{(ads)} \xrightarrow{e^-} CO_{(ads)} \xrightarrow{H_2^+,\, e^-} CH_{2(ads)} \xrightarrow{H_2^+,\, e^-} CH_4,\ C_2H_4$$

Figura 7: Mecanismo de formação de etileno pela redução eletroquímica do CO_2. Fonte: (OGURA, 2013).

A produção de etileno pode ocorrer também pela hidrogenação do dióxido de carbono, conforme ilustrado na reação 16. A escassez de dados na literatura acerca da produção do

etileno empregando o dióxido de carbono fez com que este fosse desconsiderado para as etapas posteriores deste trabalho.

$$2CO_2 + 6H_2 \leftrightarrow C_2H_4 + 4H_2O \qquad \textit{Reação 16}$$

2.3.5- Acido fórmico

O ácido fórmico (Figura 8), oficialmente ácido metanóico, constitui-se do ácido orgânico mais simples existente. Este possui aplicação como catalisador químico intermediário na produção de compostos químicos e farmacêuticos como cafeína, enzimas, antibióticos, adoçantes, plastificadores de PVC, antioxidantes para borracha e agentes protetores de plantas, no tingimento de fibras naturais sintéticas, no curtimento na indústria de couro, como conservante na armazenagem de alimentos e rações verdes, na limpeza e desinfecção, na coagulação da borracha natural e na dessulfurização de gás combustível (COPENOR, 2015).

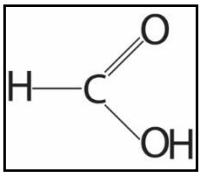

Figura 8: Molécula do ácido fórmico

A Tabela 4, que se refere a exportação do ácido fórmico, apresenta valores baixos e bastante variados. Em contrapartida, observa-se que os valores de importação deste ácido são praticamente constantes no período ilustrado, o que mostra a dependência da importação para o suprimento da demanda nacional.

Tabela 4: Dados de importação e exportação do ácido fórmico. Fonte: (ALICEWEB, 2015)

Ano	Exportação (kg)	Importação (kg)
2008	0	20.229.875
2009	5	12.350.063
2010	51.121	19.644.440
2011	0	16.381.756
2012	0	19.205.161
2013	7.200	20.731.296
2014	68	20.294.687
2015*	50	16.565.417

* Valores até novembro de 2015

Segundo XU *et al.*, (2005) a produção de ácido fórmico a partir do dióxido de carbono pode ocorrer de duas maneiras, pela hidrogenação do reagente para a formação do ácido carboxílico e pela redução fotocatalítica do mesmo. A síntese do ácido fórmico pela hidrogenação ocorre em meio homogêneo e alguns solventes são testados para que a reação ocorra. A Figura 9 ilustra a reação de síntese do ácido fórmico empregando o formato de sódio como solvente. A Figura 9 ilustra também que a reação não é possível de ocorrer quando a água é empregada como solvente.

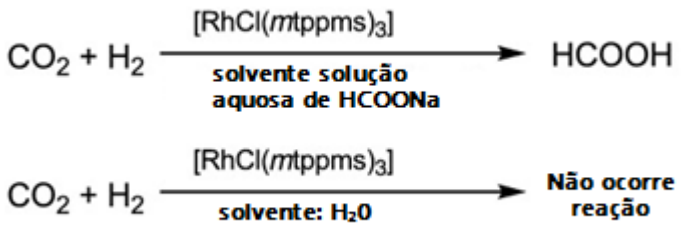

Figura 9: Reação de síntese do ácido fórmico

2.3.6 – Ácido acético

O ácido acético (Figura 10), também chamado de ácido etanóico, constitui-se como importante matéria prima utilizada no mercado de ácidos orgânicos e acetatos, processamento de alimentos, confecção de tinturas, materiais para impressão fotográfica, compostos adesivos e como ingrediente de lacas na indústria aeronáutica (AQUINO, 2008).

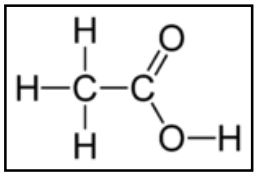

Figura 10: Molécula de ácido acético

Nos processos industriais, o ácido acético possui aplicação na produção de anidridos, acrilatos, ácido tereftálico e como solvente na síntese de produtos farmacêuticos (WILCOX, 2004).

Segundo dados da Abiquim (2014), há três empresas produtoras de ácido acético no Brasil, todas localizadas no estado de São Paulo, e a capacidade instalada das mesmas

encontra-se ilustrada na Tabela 5. Segundo Gusmão (2010), a capacidade instalada de ácido acético é pequena comparada a outros países devido ao processo utilizado que é antigo.

Tabela 5: Capacidade instalada do ácido acético no Brasil. Fonte: (ABIQUIM, 2014)

Empresa	**Capacidade instalada em 2014 (t/ano)**
Butilamil	9.000
Cloroetil	13.000
Rhodia Poliamida	40.000
Total	62.000

A Tabela 6 apresenta os dados de importação e exportação do ácido acético entre os anos de 2010 e 2015. Embora o país tenha uma produção interna de ácido acético, há a necessidade de importação desta *commodity* para atender a demanda nacional.

Tabela 6: Dados de importação e exportação do ácido acético. Fonte: (ALICEWEB, 2015)

Ano	Importação (kg)	Exportação (kg)
2010	121.011.731	963.810
2011	125.039.281	482.500
2012	126.022.233	341.729
2013	135.314.609	93.426
2014	137.374.292	1.745
2015	129.201.395	98

A produção convencional de ácido acético no mundo consiste, usualmente, em reação indireta onde ocorre a conversão do metano em gás de síntese, posteriormente em metanol e, por fim, em ácido acético. No Brasil, a síntese do ácido acético ocorre por meio da oxidação do acetaldeído (CHAUVEL; LEFEBVRE, 1989).

Segundo DING *et al.*, (2007), a síntese direta do ácido acético a partir do dióxido de carbono e metano representa uma rota ambientalmente amigável onde um sistema de catálise heterogênea a baixas temperaturas é empregado. A reação de obtenção direta do ácido acético encontra-se apresentada pela reação 17.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow CH_3COOH \quad \Delta H° = 36 \text{ KJ/mol}, \quad \Delta G° = 71 \text{ kJ/mol} \qquad \textit{Reação 17}$$

2.3.7 – Metilaminas

Do ponto de vista químico e estrutural, a metilamina é o elemento mais simples da família das aminas. As metilaminas podem ser do tipo monometilamina (MMA), dimetilamina (DMA) e trimetilamina (TMA) e estão apresentadas na Figura 11.

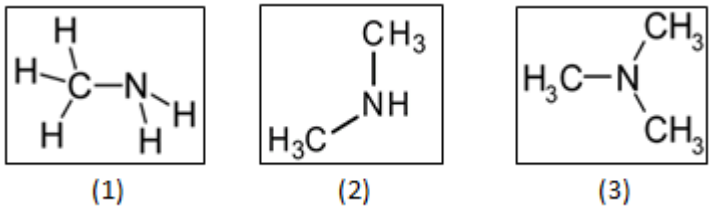

Figura 11: monometilamina (1), dimetilamina (2), trimetilamina (3)

A monoetilamina possui aplicação como intermediário químico na síntese de produtos farmacêuticos como as teoflinas, pesticidas, surfactantes, reveladores fotográficos, explosivos e solventes. A dimetilamina também possui aplicação como intermediária sintética e se aplica na produção de fungicidas, aceleradores de borracha, explosivos, produtos farmacêuticos, solventes, catalisadores, inseticidas, resinas de troca iônica etc. A trimetilamina se aplica na produção de gomas catiônicas, desinfetantes, agentes de flotação, agentes de remoção de enxofre em petroquímicas e também como resinas de troca iônica (CARVALHO, 2007).

Até o ano de 2011, a BASF era a única produtora nacional de metilamina. No entanto, em outubro do mesmo ano ocorreu a desativação da unidade (ABIQUIM, 2014).

Em escala industrial, a síntese da metilamina ocorre pela reação do metanol e da amônia, em elevadas temperaturas, com o uso de um catalisador que promove a desidrogenação. Nesta reação, os três tipos de metilaminas podem ser produzidas e o processo tende a um equilíbrio termodinâmico (MENDOZA, 2002). As reações de síntese da metilamina a partir do metanol e da amônia encontram-se apresentadas nas reações 18, 19 e 20 (GEYSEL, 1990).

$$CH_3OH + NH_3 \leftrightarrow MMA + H_2O \qquad \Delta G^o = -4.13 \text{ kcal/g mol} \qquad \textit{Reação 18}$$

$$MMA + CH_3OH \leftrightarrow DMA + H_2O \qquad \Delta G^o = -7.24 \text{ kcal/g mol} \qquad \textit{Reação 19}$$

$$DMA + CH_3OH \leftrightarrow TMA + H_2O \qquad \Delta G^o = -8.39 \text{ kcal/g mol} \qquad \textit{Reação 20}$$

A produção da metilamina a partir do dióxido de carbono ocorre a partir da reação deste com amônia e hidrogênio. Não foram encontrados dados na literatura acerca do mecanismo de reação de metilaminas a partir do dióxido de carbono.

2.3.8 – Estireno

O monômero de estireno, ilustrado na Figura 12, constitui-se de um líquido incolor cujo odor é bastante característico. A principal aplicação do estireno é como monômero na produção do poliestireno. Entretanto, também se aplica na síntese do copolímero estireno-butadieno (SBR), resinas poliéster, borracha sintética, plásticos de engenharia, embalagens, ABS (sistema polimérico acrilonitrila—butadieno-estireno), entre outras aplicações (DA SILVA, 2010).

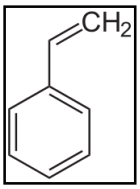

Figura 12: Molécula de estireno

Atualmente, apenas duas empresas produzem o estireno no Brasil. Estas localizam-se no Rio Grande do Sul, Bahia e São Paulo e suas capacidades instaladas estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7: Empresas produtoras de estireno e capacidade instalada no Brasil. Fonte: (ABIQUIM, 2014)

Empresa	Capacidade instalada em 2014 (t/ano)
INNOVA	260.000
UNIGEL	280.000
Total	540.000

Embora o Brasil tenha uma produção anual de estireno considerável, observa-se pela Tabela 8 que o país ainda importa uma expressiva quantidade de estireno anualmente, o que denota a necessidade de maior produção nacional.

Tabela 8: Dados de importação e exportação do estireno. Fonte: (ALICEWEB, 2015)

Ano	Importação (kg)	Exportação (kg)
2010	219.358.720	199.768
2011	209.501.974	15.215
2012	199.105.992	42.990
2013	213.222.735	674.881
2014	156.025.622	4.314.847
2015	176.096.140	20.188.940

Usualmente, o estireno é produzido a partir da desidrogenação do etilbenzeno. No entanto, este precisa de um agente oxidante capaz de provocar um aumento no rendimento ao promover a diminuição da pressão parcial do etilbenzeno e também fornecer energia ao sistema. Na produção comercial de estireno utiliza-se uma grande quantidade de vapor d'água na faixa de 600-700ºC, o que acarreta no aumento do custo energético da planta. Estudos apontam o CO_2 como substituinte do vapor no processo de desidrogenação do etilbenzeno. Estima-se que o emprego do vapor superaquecido e do dióxido de carbono promovam um gasto energético de $1{,}5 \times 10^9$ e $1{,}9 \times 10^8$ cal por tonelada de estireno produzido, respectivamente (MIMURA *et al.*, 1998).

Mimura e Saito (2000) apontam a produção do estireno empregando o dióxido de carbono como um processo de uma ou duas etapas, ilustradas na Figura 13. Quando a reação 1 é seguida da reação de Shift reversa, não há diferença termodinâmica entre o processo de uma e duas etapas. Portanto, Mimura e Saito consideraram em seu trabalho que a reação reversa de Shift reversa não ocorre na reação 1.

Síntese em uma etapa:

$$Ph\text{-}CH_2CH_3 + CO_2 \rightarrow Ph\text{-}CH{=}CH_2 + CO + H_2O$$

Síntese em duas etapas:

$$Ph\text{-}CH_2CH_3 \rightarrow Ph\text{-}CH{=}CH_2 + H_2$$

$$H_2 + CO_2 \rightarrow H_2O + CO$$

Figura 13: Reações de síntese do estireno

2.3.9 - Propileno

O propileno, cujo nome oficial é propeno, é um petroquímico básico que possui como principal aplicação a produção do polipropileno que pode ser empregado na fabricação de sacos plásticos para produtos alimentícios, higiene e limpeza, utensílios domésticos, caixas d'água, brinquedos, etc. Ademais, o propileno possui aplicação na produção de propilenoglicol, acetona e policloreto de vinila (PVC) (ROCHEDO *et al.*, 2009). A molécula da olefina em questão encontra-se ilustrada na Figura 14.

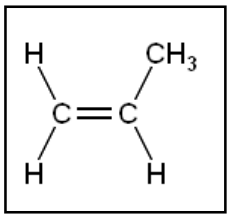

Figura 14: Molécula de propileno

Segundo dados da Abiquim de 2014, a produção de propileno no Brasil é realizada por duas empresas, a Petrobras e a Braskem, e as capacidades instaladas das mesmas estão apresentadas na

Tabela 9.

Tabela 9: Empresas produtoras de propileno e capacidade instalada no Brasil. Fonte: (ABIQUIM, 2014)

Empresa	**Localização**	**Capacidade instalada em 2014 (t/ano)**
BRASKEM	BA/RS/RJ/SP	1.585.000
PETROBRAS	BA/RJ/SP	455.000
Total		2.040.000

Em 2013, a produção nacional do propileno alcançou a marca de, aproximadamente, 2,2 milhões de toneladas e a demanda efetiva local foi de 2 milhões de toneladas. A demanda nacional deste petroquímico básico cresceu 3,1% de 2007 a 2013. Estima-se que 2/3 deste aumento esteja associado à produção de polipropileno (BNDES, 2015).

Comercialmente, o propeno, assim como o eteno, é produzido nas centrais petroquímicas pela pirólise da nafta. A produção do propileno empregando o dióxido de carbono envolve a desidrogenação do propano.

2.3.10 Di-metil carbonato

Embora o di-metil carbonato não tenha sido considerado na proposta de Xu *et al.*, (2005), este foi adicionado ao trabalho por ser considerado um produto potencial a ser produzido a partir do dióxido de carbono e com crescente demanda industrial.

O di-metil carbonato (DMC), Figura 15, possui inúmeras aplicações em diversas áreas, tais como: agente de metilação, solvente e monômero para síntese de plásticos, onde destaca-se pela síntese de policarbonatos aromáticos e isocianatos por rotas isentas de fosfogênio (AQUINO, 2008). O DMC, que é um combustível oxigenado e renovável, pode também ser empregado como aditivo de combustível a fim de promover o aumento da octanagem em substituição ao MTBE, que é mais tóxico e mais susceptível a contaminação do lençol freático (CUI, 2003) Além do aumento do número de octanos, a adição do DMC ao diesel promove a redução da emissão de particulados e fuligem pelo resultado de uma queima mais eficiente do combustível (AQUINO, 2008).

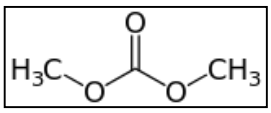

Figura 15: Molécula de DMC

A literatura aborda diversos processos para a produção de DMC, sendo a principal a síntese pela reação do metanol e fosgênio, ilustrada na Figura 16. A reação em questão possui diversas desvantagens, tais como a toxicidade do fosgênio e a formação do ácido clorídrico como subproduto (FERREIRA *et al.*, 2013).

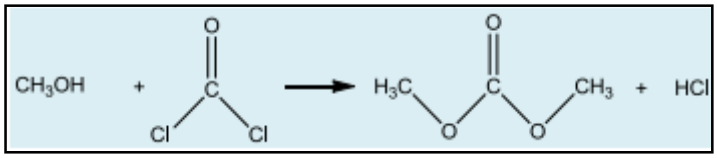

Figura 16: Rota principal de síntese do DMC. Fonte: (FERREIRA *et al*., 2013)

Uma alternativa ambientalmente favorável para a produção do DMC e que foi considerada para este trabalho é a reação do dióxido de carbono com óxido de etileno. Como

é possível observar na reação 1 da Figura 17, esta reação produz um intermediário, carbonato de etileno, que com posterior reação com o metanol (reação 2) produz o DMC como produto de interesse e o etilenoglicol como subproduto.

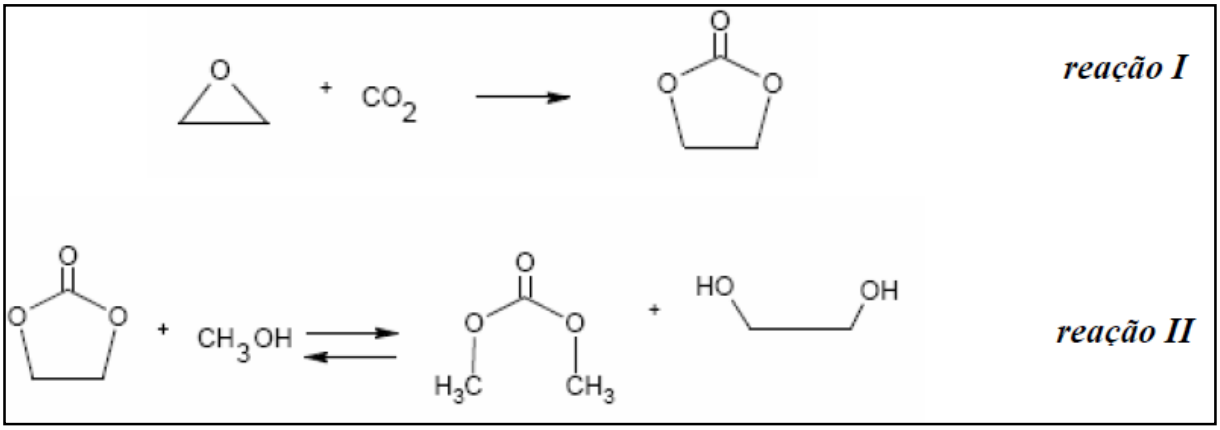

Figura 17: Reações de síntese do DMC empregando o dióxido de carbono. Fonte: (SOUZA, 2013)

Outra rota que envolve a síntese do DMC a partir do dióxido de carbono é a reação direta deste com metanol, ilustrada na Figura 18. Embora esta rota seja considerada ambientalmente favorável, possui severa limitação de equilíbrio químico. Além disto, possui limitação cinética pela formação de água, que ocasiona problemas na estabilidade e atividade do catalisador (SOUZA, 2013). Desta forma, esta rota foi desconsiderada neste trabalho.

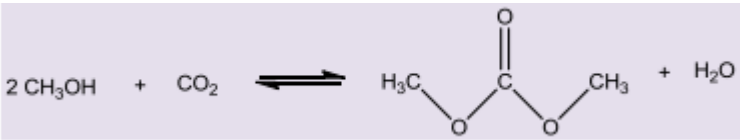

Figura 18: Síntese do DMC pela carbonilação do metanol. Fonte: (FERREIRA *et al*., 2013)

2.3.11 – Gás de síntese

Assim como o DMC, o gás de síntese não foi apontado por Xu *et al.*, (2005). No entanto, o interesse no produto em questão fez com que este fosse considerado também.

Gás de síntese é o nome dado a mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2) que pode ser produzida a partir do carvão, gás natural, petróleo, biomassa e resíduos orgânicos (UNIFEI, 2015). Este possui inúmeras aplicações, ilustradas na Figura 19.

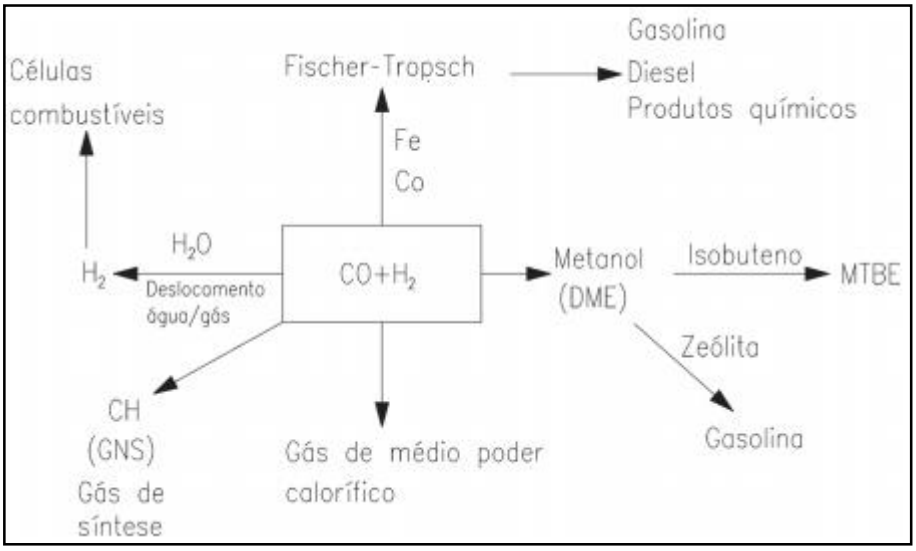

Figura 19: Aplicações do gás de síntese. Fonte: (UNIFEI, 2015).

O interesse principal no gás de síntese abordado neste trabalho é para a produção de hidrogênio. O hidrogênio possui enorme potencial para uso em células combustível e se antes era visto como combustível do futuro, hoje apresenta-se como realidade em carros e ônibus, como é o caso das linhas de ônibus da *Mercedes-Benz* que operam na Holanda.

Usualmente, o gás de síntese é produzido a partir do metano. A reforma do metano a gás de síntese ocorre por quatro rotas distintas apresentadas na Figura 20.

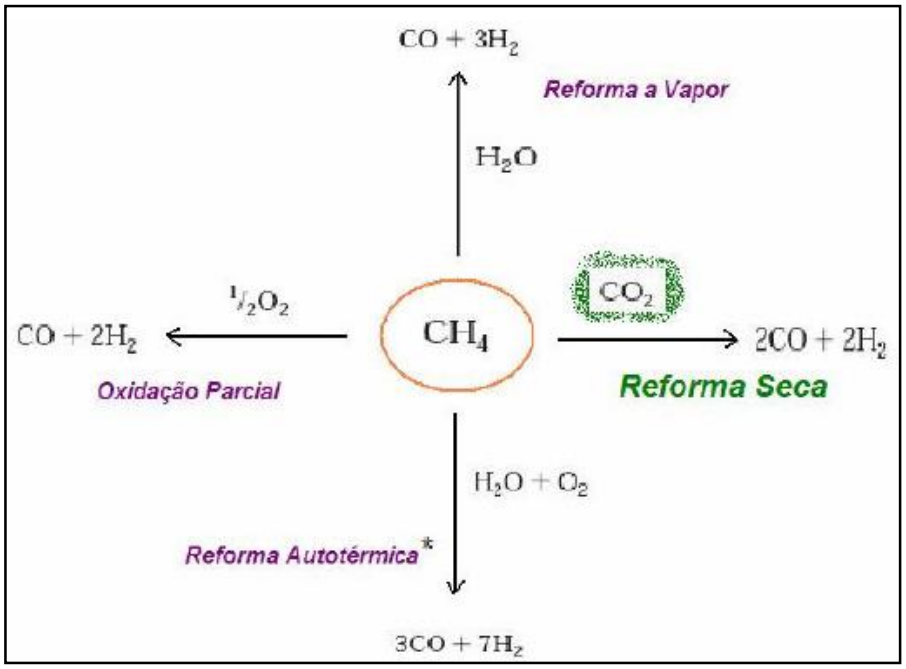

Figura 20: Rotas de produção do gás de síntese a partir do metano. Fonte: (AQUINO, 2008)

Nesta rota tradicional, a deposição do CO no catalisador de níquel tende a promover a sua desativação. Para minimizar este problema, adiciona-se vapor d'água em excesso para que ocorra a formação de Shift reversa. Como desvantagens deste processo, tem-se o custo ocasionado pela alta demanda energética e a geração de dióxido de carbono como subproduto.

Como fonte alternativa ao processo usualmente empregado, a reforma de metano com dióxido de carbono, conhecida como reforma seca, possui inestimável benefício ambiental de mitigação do efeito estufa (HOU *et al.*, 2006). Esta rota, além de contribuir para o consumo de CO_2 e CH_4, principais causadores do efeito estufa, contribui para a geração de um combustível de interesse mundial.

2.4 – Síntese de Processos

Desde a introdução do termo "síntese de processos" na década de 60, diversos avanços têm sido realizados na área. Como ilustrado na Figura 21, havendo um produto desejado e disponibilidade de matéria prima, os métodos de síntese de processos tentam determinar a melhor combinação de processos de modo que o produto seja obtido e algumas condições pré-determinadas sejam satisfeitas, tais como: custo mínimo, na maioria dos casos, mas também mínimo consumo de energia e máximo rendimento (CREMASCHI, 2015).

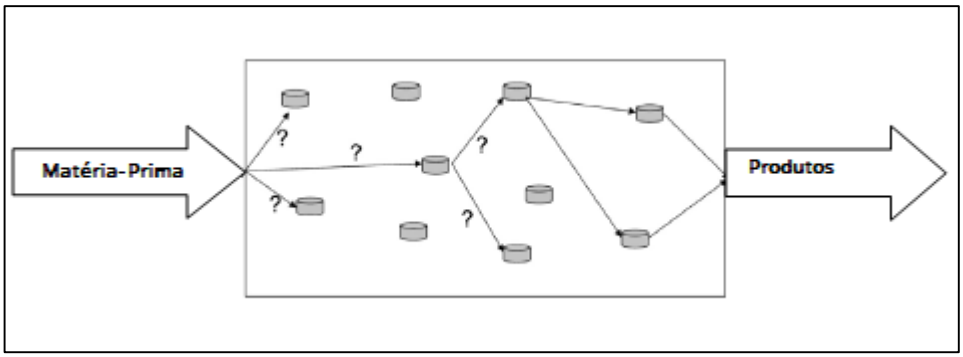

Figura 21: Representação gráfica da síntese de processos

Segundo Barnicki e Siirola (2004), a síntese de processos consiste na obtenção de processos detalhados para explorar compostos, em determinada escala, de forma segura, sustentável, eficiente, econômica e de maneira superior às alternativas já existentes. Além disso, a síntese de processos é capaz de identificar, dentre as diversas tecnologias, quais são verdadeiramente vantajosas.

Segundo Perlingeiro (2005), a síntese é considerada a etapa criativa do projeto e esta constitui-se, basicamente, de um problema combinatório caracterizado pela multiplicidade de soluções. A síntese pode ser considerada a etapa mais difícil do projeto uma vez que enfrenta o desafio da visualização de todas as soluções possíveis. Além disso, ainda segundo o autor, o problema de síntese pode ser considerado como um problema aberto pelo ponto de partida se tratar do desejo de se produzir um determinado produto.

Os fluxogramas gerados na etapa de síntese devem ser submetidos a uma análise para a identificação daquele com o melhor desempenho. A análise inicia-se com a identificação de elementos do sistema e da forma como os mesmos interagem entre si, e termina com uma previsão e avaliação de desempenho. Ao contrário da síntese, a análise dos processos constitui-se de natureza numérica.

A inteligência artificial na síntese de processos tem a função de colaborar na solução de problemas complexos e contribui para isso com a decomposição e representação de problemas e com alguns métodos intuitivos de resolução. A decomposição de problemas consiste na fragmentação no problema maior em subproblemas mais simples. Na engenharia de processos, diz-se que o problema complexo é o projeto que pode ser decomposto em subproblemas tecnológicos (rotas químicas), estrutural (síntese) e paramétrico (análise). O subproblema de síntese pode ser decomposto em quatro subproblemas, que são reação: separação, integração e controle (PERLINGEIRO, 2005).

A representação dos problemas pode ser feita de duas maneiras, por árvore de estados e por superestruturas, e tem a função de organizar os elementos do problema de forma a orientar a sua resolução.

Atualmente são utilizados dois métodos para a resolução de problemas de elevada complexidade de síntese de processos: o método heurístico e o método evolutivo. O método heurístico resume a experiência acumulada em projetos sob a forma de regras práticas. Estas regras, chamadas regras heurísticas, não possuem dedução matemática com base em princípios físicos, mas possuem comprovação por meio da experiência. O método heurístico resulta em apenas um fluxograma onde a solução obtida não é necessariamente a ótima. O método evolutivo consiste no aprimoramento progressivo de uma solução já existente ou gerada pelo método heurístico. A evolução progressiva se dá através de regras evolutivas e de uma estratégia evolutiva, sendo esta última utilizada para guiar a resolução para um caminho

mais promissor, evitando assim que as regras evolutivas sejam aplicadas desordenadamente. (PERLINGEIRO, 2005)

2.5 - Síntese da Superestrutura: Conceitos chave

2.5.1 - Superestrutura, etapas de processos e intervalos de processos

A superestrutura, como supracitado, consiste na representação dos problemas de engenharia de processos e propicia que todas as possibilidades do problema de síntese de processos sejam representadas respeitando a topologia da rede de processamento. Em uma superestrutura, as matérias primas são representadas como as entradas *(inputs)*, os produtos alternativos como as saídas *(outputs)*, os elementos de processos são os nós e as conexões existentes entre estes elementos são chamadas arcos (FLOUDAS, 1995). Pelo método de Quaglia *et al.*, (2012), o desenvolvimento da estrutura para a síntese e projeto de redes de processamento é baseado em uma representação da superestrutura chamada "*stage-wise*", ilustrada na Figura 22. Nesta representação, as matérias primas alternativas encontram-se dispostas na primeira coluna da superestrutura e os produtos estão representados na última coluna da estrutura. Desta forma, o processo global da superestrutura ocorre sempre da esquerda para a direita. O processo de conversão das matérias primas em produtos é representado por uma sequência de intervalos de processos que são as colunas da superestrutura. Como exemplo de etapa de processo pode-se citar a remoção de um contaminante de uma corrente de vapor. Cada etapa de processo pode conter um ou mais intervalos de processos, representados como caixas na Figura 25 (I-1, I-2, I-3). O intervalo de processo é definido como uma alternativa tecnológica para a execução da etapa de processo. Ainda com base no exemplo da remoção do contaminante, é possível citar como exemplo de intervalo de processo para a extração deste contaminante a separação via destilação, extração, conversão seletiva, etc. (QUAGLIA, 2013).

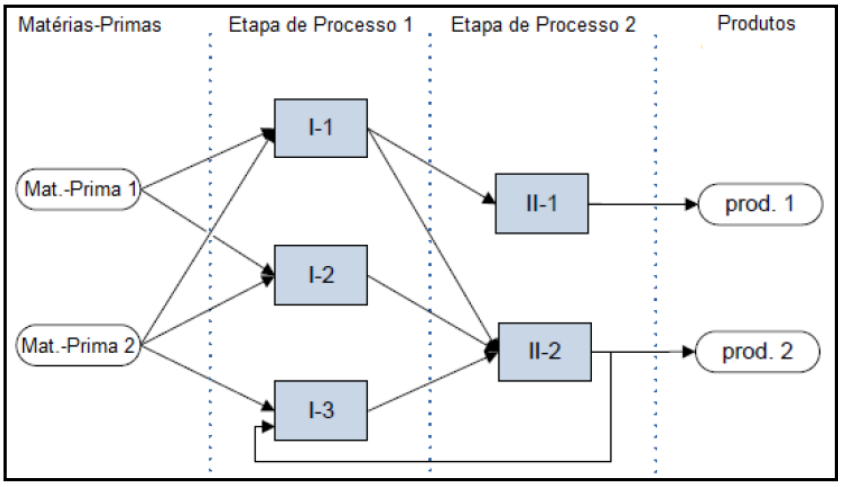

Figura 22: Representação da superestrutura em etapas e intervalos de processos. Fonte: (QUAGLIA, 2013)

Dependendo da etapa e da tecnologia de processo empregada, intervalos de processos podem ser caracterizados por fluxogramas de processos de diferentes estruturas. Ademais, um intervalo de processo pode conter várias operações unitárias e múltiplos *inputs* e *outputs*. (QUAGLIA, 2013).

2.5.2 – Tarefas elementares de processos

O método adotado por Quaglia *et al.*, (2012) lida com a complexidade relativa à variedade estrutural dos intervalos de processos através de uma representação que emprega tarefas de processos (do inglês *process tasks*) (FARIA, 2014). Segundo Zondervan *et al.*, (2011), as tarefas de processos são descrições funcionais através do qual ocorrem as transformações nas correntes em um processo genérico. Com o desenvolvimento da estrutura, o modelo de Quaglia *et al.*, (2012) emprega seis tarefas de processos para descrever a variedade de transformações que ocorrem em um processo químico. Estas tarefas de processo, ilustradas na Figura 23, serão abordadas em detalhes.

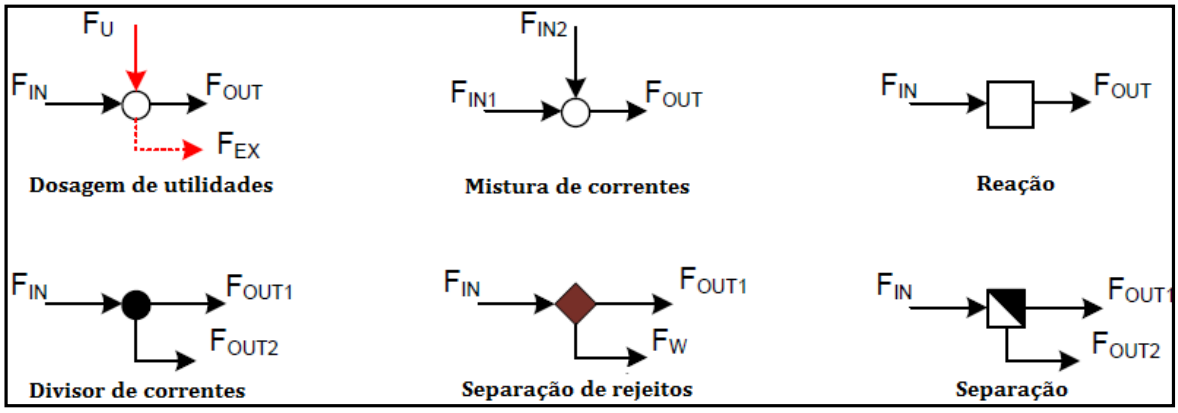

Figura 23: Tarefa de processos elementares. Fonte: (QUAGLIA, 2013)

1) Dosagem de utilidades: representa o consumo das utilidades ou químicos, tanto misturados com as correntes de processos, como os químicos, ou mantidos separados, como a eletricidade;

2) Mistura de correntes: representa a tarefa de misturar duas ou mais correntes de processos;

3) Reação: representa a ocorrência de reação química, mudando assim a composição da corrente de processo;

4) Divisor de correntes: representa a separação de uma corrente de processo em duas correntes de igual composição;

5) Separação de rejeitos: representa a separação da corrente de rejeitos da corrente de processos;

6) Separação: representa a separação de uma corrente de processo em duas correntes de diferentes composições;

Os seis processos citados, e representados na Figura 23, representam os blocos de construção que podem ser combinados de diferentes formas com o objetivo de obter a descrição do segmento de processo, representado no intervalo de processo, de forma genérica (QUAGLIA, 2013).

2.5.3 – Modelo Genérico do Intervalo de Processo

O modelo genérico do intervalo de processo constitui-se de uma representação simples e genérica de um intervalo de processo baseado nas seis tarefas elementares supracitadas. Analisando a Figura 24 do modelo do intervalo de processo, observa-se em 1 que todas as correntes de entrada são misturadas, juntamente com as utilidades, antes da tarefa 3 que ilustra a reação. Em 4 tem-se a separação da corrente de rejeito e em 5 temos a tarefa de separação onde a corrente de processo é separada em duas correntes diferentes. Por fim, observa-se em 6 e 7 a separação das correntes na tarefa elementar divisor de correntes. O modelo de processo genérico permite a representação de uma gama de processos por meio de uma estrutura comum, simplificando assim a tarefa de modelagem e manipulação de dados (QUAGLIA, 2013).

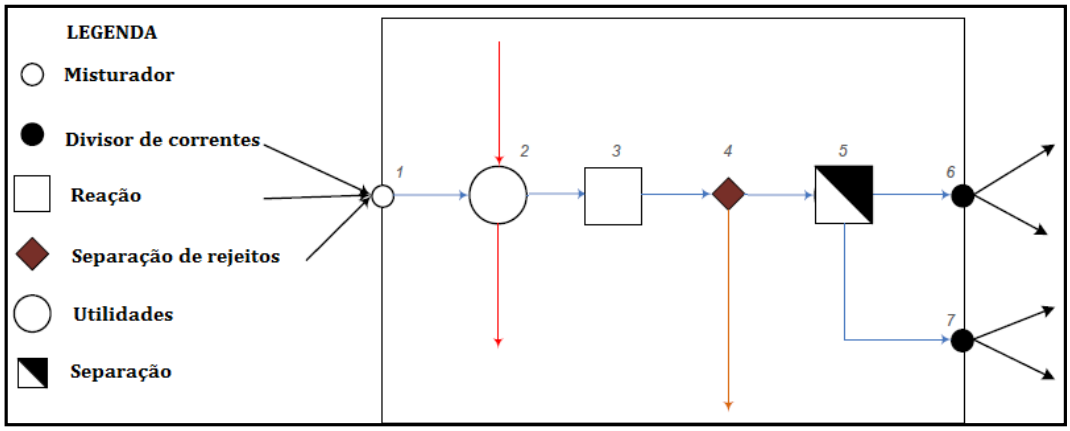

Figura 24: Estrutura do modelo genérico para intervalo de processo

2.6 - Otimização da superestrutura

A otimização de superestruturas consiste na tarefa de eliminação de alternativas supérfluas de forma a encontrar a melhor solução para o processo. O método empregado para a otimização da superestrutura foi proposto por Quaglia *et al.*, (2012). Neste método, as decisões são tomadas em níveis estratégicos, levando-se em consideração aspectos de engenharia e de negócios. A solução final proposta é capaz de identificar a matéria prima ótima, caso esta seja uma das variáveis, o portfólio de produtos e a tecnologia de processo para cada cenário do mercado (FARIA, 2014).

O algoritmo proposto por QUAGLIA *et al.*, (2012), ilustrado na Figura 25, integra aspectos de engenharia e negócios e tem como base cinco etapas, que são: definição do problema, coleta de dados e definição da superestrutura, seleção de modelos, desenvolvimento e validação, solução e modelagem detalhada e otimização da alternativa ótima.

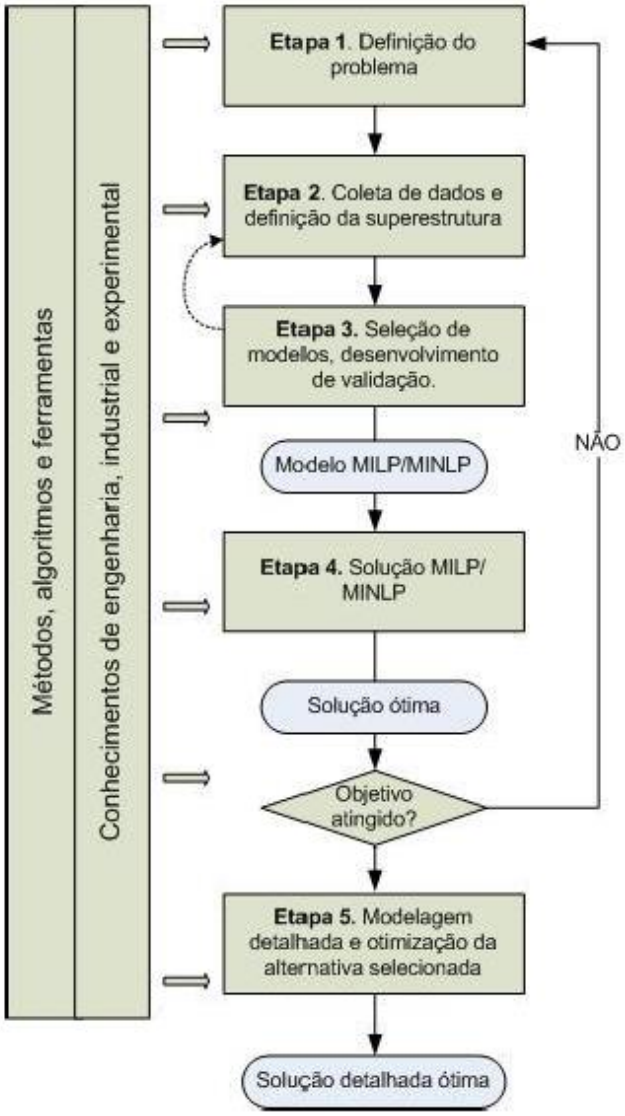

Figura 25: Algoritmo proposto por Quaglia *et al* (2012)

CAPÍTULO 3: SINTESE DA SUPERESTRUTURA

Posteriormente à definição do problema e à coleta de dados acerca das rotas tecnológicas dos produtos potenciais, tem-se a etapa de síntese da superestrutura, que corresponde a etapa 2 do algoritmo proposto por Quaglia *et al.*, (2012), cuja ilustração encontra-se na Figura 25. Vale ressaltar que apenas as rotas cujos dados (conversão, catalisador empregado, utilidades necessárias, condições operacionais, etc.) foram encontrados na literatura devem constar na superestrutura. Logo, dentre os dez produtos abordados na revisão bibliográfica, apenas seis constam na superestrutura elaborada. A Figura 26 representa os produtos que foram considerados para a elaboração da superestrutura para o problema em questão.

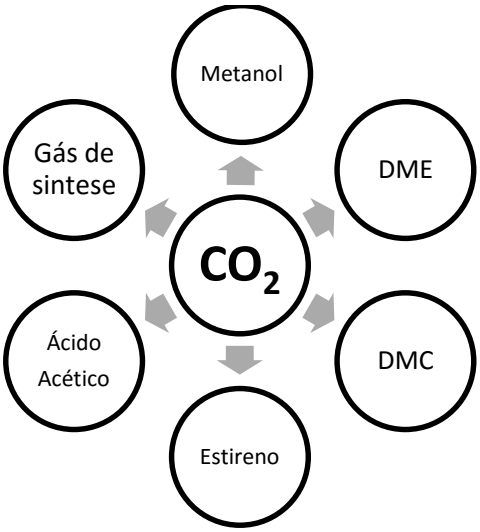

Figura 26: Matéria prima e potenciais produtos

Por meio das rotas tecnológicas estudadas, foi possível categorizar as reações dos produtos estudados, conforme ilustrado na Figura 27.

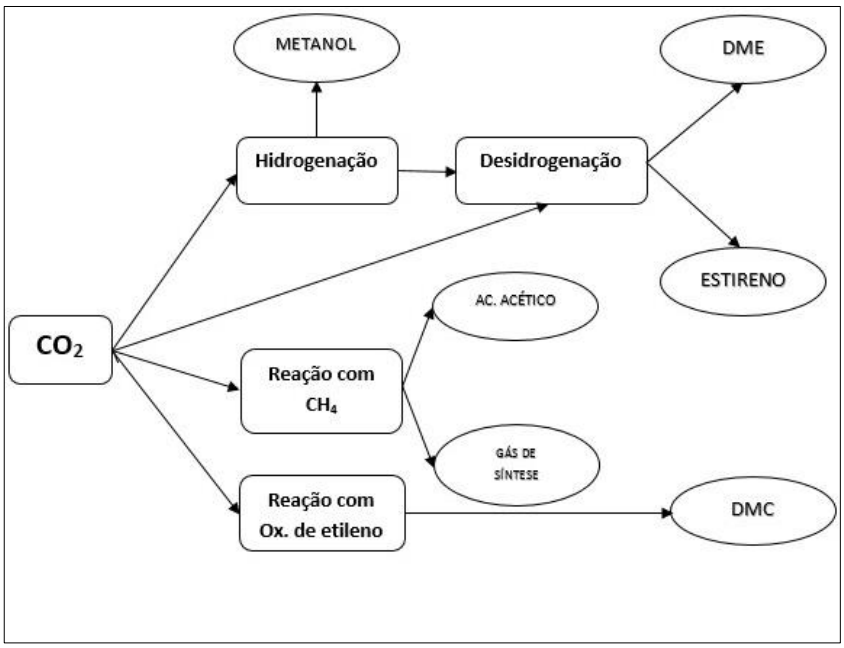

Figura 27: Reações dos seis produtos estudados

Finalmente, a partir das rotas tecnológicas e dos dados obtidos da literatura obteve-se a superestrutura apresentada na Figura 28. A etapa I do processo corresponde à matéria prima empregada, no caso o dióxido de carbono. Como supracitado, este trabalho não aborda as etapas de sequestro e tratamento do dióxido de carbono utilizado como matéria prima. Desta forma, considerou-se como parâmetro para a composição da corrente rica em CO_2 o relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) que afirma que a eficiência de recuperação de dióxido de carbono varia entre 85-95%, dependendo da tecnologia empregada, sendo 90% a eficiência de recuperação mais comum (IPCC, 2005). Além disso, admitiu-se as condições de projeto adotadas por SANTOS (2014), onde a corrente de gás ácido recuperada no topo da coluna regeneradora é comprimida para atingir a premissa de CO_2 fornecido a 4 bar e 35ºC.

A etapa de processo II corresponde ao isolamento do CO_2 com o objetivo de eliminar todas as impurezas presentes usualmente na corrente rica de gás CO_2 proveniente dos poços de petróleo.

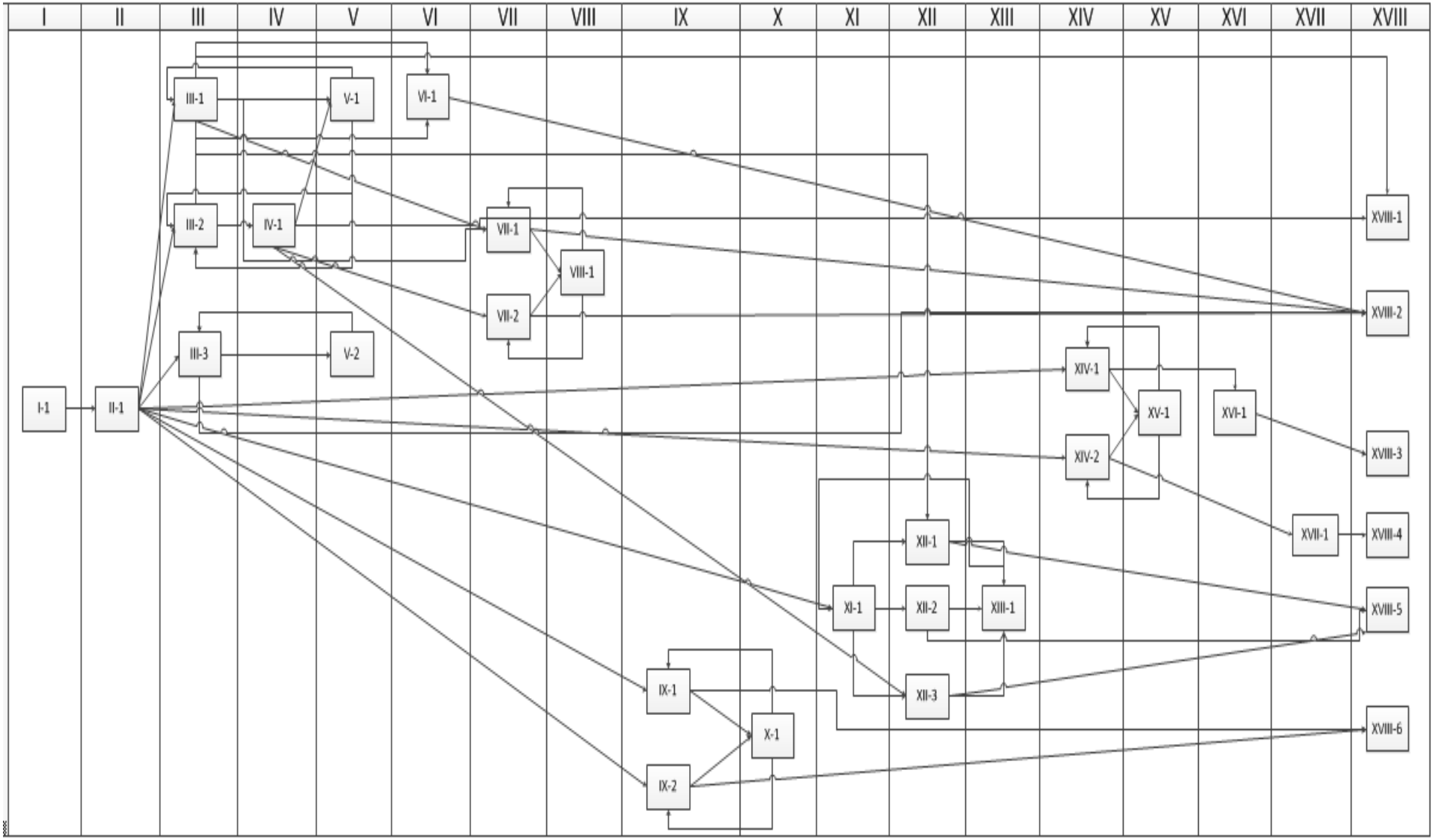

Figura 28: Superestrutura da Produção de Petroquímicos a partir do CO_2 do pré-sal

De forma geral, a corrente de dióxido de carbono pode seguir para oito intervalos de processos diferentes, sendo III-1, III-2, III-3 para a produção de metanol e DME, IX-1 e IX-2 para a produção do estireno, XI-1 para a produção de DMC e XIV-1 e XIV-2 para a produção de H_2 e ácido acético. Na Figura 29 têm-se as etapas de processos relacionadas à produção de metanol e DME.

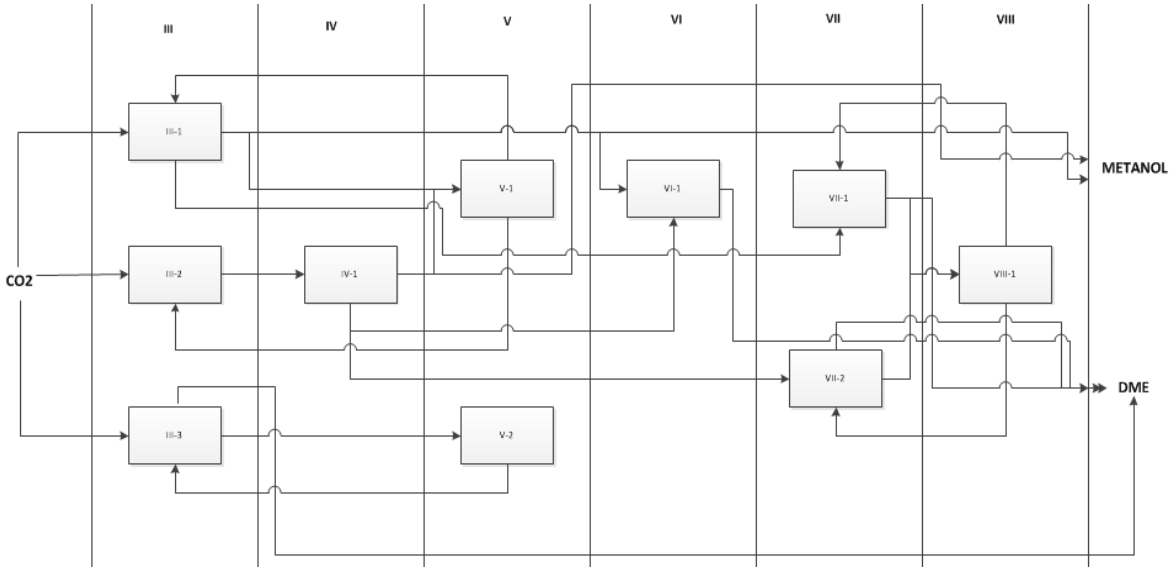

Figura 29: Superestrutura da produção de metanol e DME

Na etapa de processo III, que se refere à hidrogenação do dióxido de carbono, têm-se três intervalos de processos diferentes. Estes intervalos diferem entre si pelo catalisador empregado ao processo, temperatura de reação muito distintas e pela estequiometria. O intervalo III-1 trata da hidrogenação para a produção de metanol pela etapa única. Neste intervalo a água é separada da mistura reacional como corrente de rejeito. Considerou-se também a separação dos subprodutos DME e metano. No entanto, de forma a aproveitar o DME produzido como subproduto, adicionou-se à superestrutura, de forma alternativa, a etapa VI, onde este subproduto é isolado dos demais e é considerado produto final.

O intervalo de processo III-2 difere do intervalo anterior pelo catalisador empregado e pelas altas temperaturas aplicadas. Além disto, este intervalo refere-se apenas ao primeiro estágio do processo de produção de metanol em duas etapas. Neste intervalo tem-se a eliminação de água pela corrente de rejeito. A mistura reacional de III-2 segue para o intervalo IV-1 onde ocorre o 2° estágio da produção de metanol. Neste intervalo tem-se a produção do produto de interesse e a eliminação de água e subprodutos pela corrente de rejeito. Analogamente ao intervalo anterior, considerou-se a possibilidade do aproveitamento

do DME gerado como subproduto. Assim, neste intervalo foram consideradas correntes de saída para o intervalo V-1, que se refere ao reciclo da matéria prima não reagida, ao intervalo VI-1, onde isola-se o produto final DME, para o intervalo XVIII-1 que é o metanol e para a etapa de processo VII que será abordada *a posteriori*.

Ainda na etapa de processo III, tem-se o intervalo III-3 que se refere à hidrogenação do dióxido de carbono a fim de produzir o DME em etapa única. Neste intervalo há a eliminação de água na corrente de rejeito. Da mesma forma que nos intervalos anteriores, posteriormente à reação ocorre a separação da matéria prima não reagida com o objetivo de reciclo total da mesma. A corrente que sai do intervalo III-3 segue para o intervalo XVIII-2 que corresponde ao DME como produto final.

O metanol produzido nos intervalos de processo III-1 e III-2 pode ser considerado o produto final de interesse, mas pode também ser empregado como reagente para a produção do DME. A etapa de processo VII refere-se à desidrogenação do metanol, em catalisador ácido, a fim de se obter o DME. Portanto, as correntes de saída dos intervalos III-1 e III-2 podem destinar-se, além dos caminhos supracitados, aos intervalos de processo VII-1 e VII-2, respectivamente.

Na Figura 30 tem-se a representação da superestrutura na formação do estireno. A etapa de processo IX corresponde à desidrogenação do etilbenzeno na presença do dióxido de carbono como agente oxidante, em substituição ao vapor empregado usualmente. Para a formação do estireno considerou-se a reação em etapa única com dois diferentes catalisadores apontados na literatura, o Fe_2O_3/Al_2O_3 e o combinado de catalisadores V_2O_5–CeO_2/TiO_2–ZrO_2 nos intervalos IX-1 e IX-2, respectivamente. A água formada como subproduto nas reações foi eliminada na corrente de rejeito.

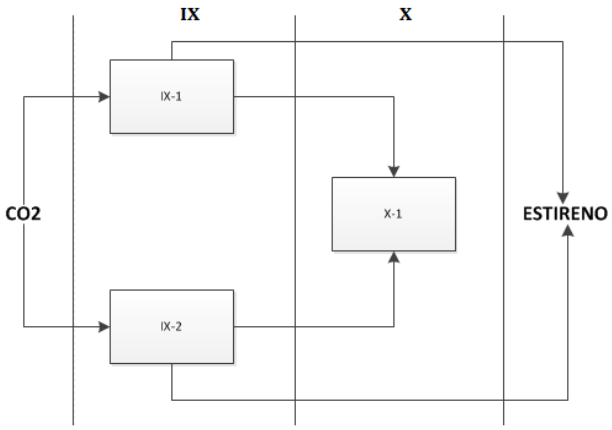

Figura 30: Superestrutura da produção de estireno

A Figura 31 ilustra a produção do DMC nas etapas de processo XI, XII e XIII. A produção do DMC ocorre em duas etapas, havendo a formação de um composto intermediário, o carbonato de etileno. O intervalo de processo XI-1 refere-se à reação de síntese entre o dióxido de carbono e o óxido de etileno para a formação do composto intermediário. A segunda etapa da produção do DMC envolve a síntese deste intermediário com metanol para a formação do produto final. Assim, a etapa de processo XII faz referência a esta reação e considera três possíveis cenários, representados pelos intervalos de processos XII-1, XII-2 e XII-3. Nesta etapa considerou-se duas possibilidades de uso do metanol: a compra deste de fornecedores e o aproveitamento do metanol produzido *in situ.* O intervalo XII-1 representa a reação do carbonato de etileno com o metanol gerado no intervalo III-1, XII-2 representa a reação do intermediário com o metanol adquirido de fornecedores e o intervalo XII-3 refere-se à produção do DMC com o metanol produzido em IV-1. Por meio da superestrutura é possível observar que estão sendo consideradas diversas possibilidades de emprego para o metanol, sendo estas a comercialização como produto final, o uso como reagente para a produção do DME e para a produção do DMC.

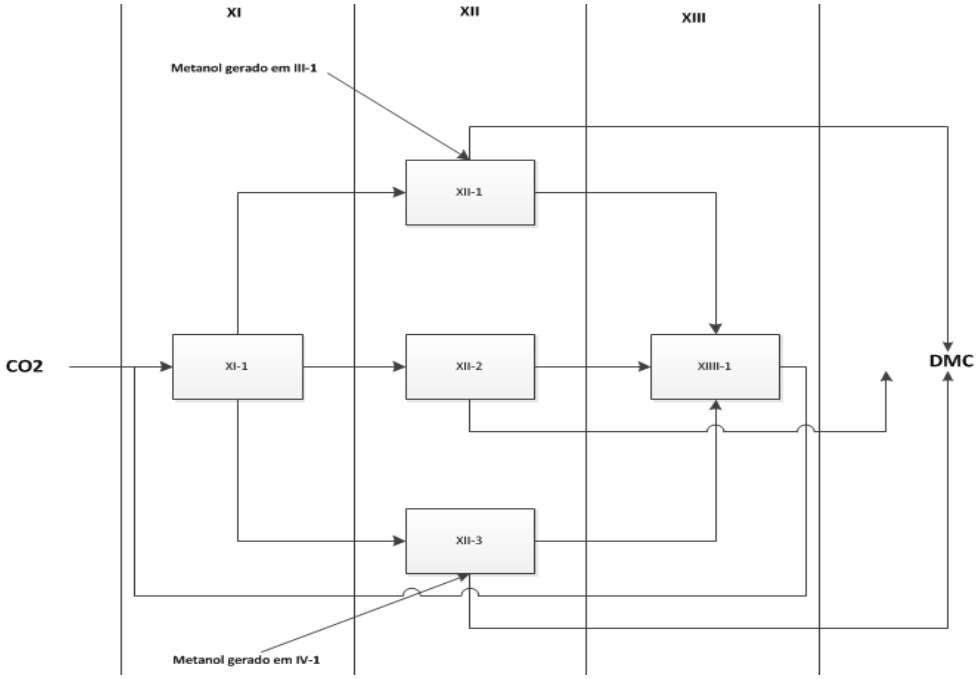

Figura 31: Superestrutura da produção de DMC

Por fim, a Figura 32 representa em detalhes as etapas de produção do H_2, presente no gás de síntese, e do ácido acético. A etapa de processo XIV refere-se à metanação do dióxido de carbono. Os intervalos de processo XIV-1 e XIV-2 representam a metanação com dois catalisadores diferentes, o que ocasiona na formação do H_2 e ácido acético, respectivamente. Como ambos os intervalos representam a mesma reação, apenas com catalisadores diferentes, apenas um intervalo pode ser selecionado, ocasionando na exclusão do outro. Após a etapa da separação da matéria prima não reagida (XV) para o reciclo da mesma, tem-se as etapas de separação do hidrogênio e do ácido acético nos intervalos XVI-1 e XVII-1, respectivamente.

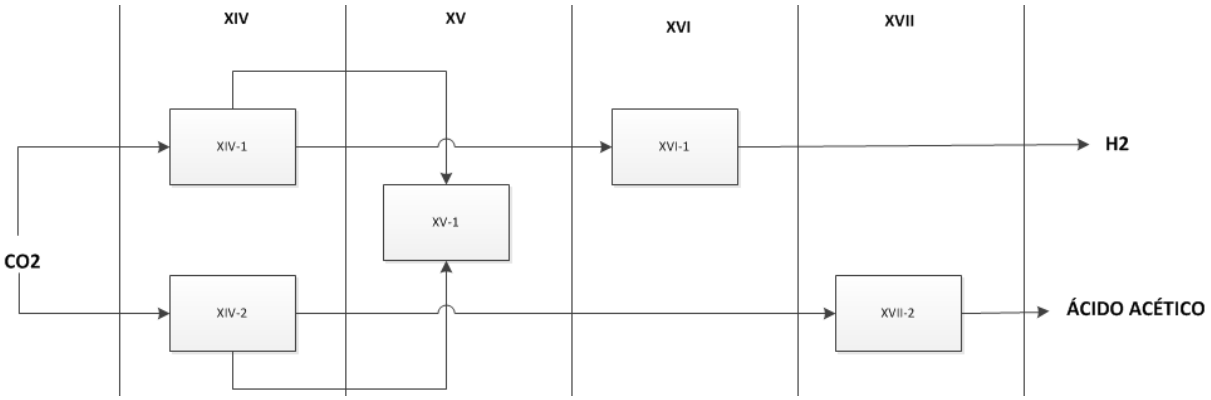

Figura 32: Superestrutura de produção de H_2 e ácido acético

A Tabela 10 resume, de forma simplificada, todos as etapas e intervalos presentes na superestrutura.

Tabela 10: Etapas e intervalos de processos

Etapa de processo	**Descrição**	**Intervalo de Processo**	**Descrição**
I	Matéria – Prima	I-1	CO_2
II	Isolamento da matéria prima	II-1	Isolamento do CO_2
III	Hidrogenação	III-1	Etapa única de hidrólise com Zr-Cu/ZnO e baixa T
		III-2	1º estágio da hidrogenação com ZnO/Al_2O_3 e altas T
		III-3	Etapa única de produção de DME
IV	Hidrogenação	IV-1	2º estágio da hidrogenação com e Zr-Cu/ZnO e baixa T
V	Separação de matéria prima	IV-1	Isolamento do CO_2
VI	Separação de subproduto	VI-1	Isolamento do DME formado
VII	Desidrogenação	VII-1	Desidrogenação do metanol formado em III-1
		VII-2	Desidrogenação do metanol formado em III-2
VIII	Separação de Matéria prima	VIII-1	Isolamento do metanol
IX	Desidrogenação	IX-1	Reação do etilbenzeno com CO_2 com Fe_2O_3/Al_2O_3
		IX-2	Reação do etilbenzeno com CO_2 com V_2O_5-CeO_2/TiO_2-ZrO_2
X	Separação de Matéria prima	X-1	Isolamento do CO_2

XI	Reação de síntese	X1-1	Carbonilação do óxido de etileno
XII	Reação de síntese	XII-1	Reação do carbonato de etileno com metanol gerado em III-1
		XII-2	Reação do carbonato de etileno com metanol *off site*
		XII-3	Reação do carbonato de etileno com metanol gerado em IV-1
XIII	Separação da matéria prima	XIII-1	Isolamento do CO_2
XIV	Reação de síntese	XIV-1	Metanação do dióxido de carbono com CW
		XIV-2	Metanação do dióxido de carbono comVO_2-$K_2S_2O_8$-CF_3COOH.
XV	Separação da matéria prima	XV-1	Isolamento do CO_2
XVI	Isolamento do H_2	XVI-1	Isolamento do H_2
XVII	Isolamento do ácido acético	XVII-1	Isolamento do ácido acético
XVIII	Produtos	XVIII-1	**Metanol**
		XVIII-2	**DME**
		XVIII-3	**H_2**
		XVIII-4	**Ácido acético**
		XVIII-5	**DMC**
		XVIII-6	**Estireno**

CAPÍTULO 4: OTIMIZAÇÃO DA SUPERESTRUTURA

Este capítulo contempla em detalhes as etapas 3 e 4 do algoritmo proposto ilustrado na Figura 25, onde tem-se a elucidação do modelo matemático aplicado para desenvolver os processos químicos apresentados na superestrutura definida e a sua otimização. As equações apresentadas neste capítulo foram, majoritariamente, propostas por Quaglia *et al.*, (2012).

A função objetivo, a superestrutura e todas as restrições de processos serão coletadas para resolver o seguinte problema apresentado nas equações de 1 a 5.

$$max f(x, y) \tag{1}$$

$$g(x, y) \geq 0 \tag{2}$$

$$h(x, y) = 0 \tag{3}$$

$$x \in X \tag{4}$$

$$y \in \{0; 1\}^n \tag{5}$$

Onde *f* é a função objetivo que representa o potencial econômico, *x* representa o vetor de variáveis contínuas, *y* representa o vetor de variáveis binárias, X é uma região viável de variáveis contínuas definidas por um limite inferior e superior, *g* representa vetores de desigualdade e *h* representa vetores de igualdade.

4.1 – Formulação do Modelo Matemático

A formulação do problema apresentado nas equações 1 a 5 e a derivação das classes de equações constituintes do modelo serão apresentadas a seguir. No entanto, faz-se necessária a elucidação da notação adotada por Quaglia *et al.*, (2012). As equações serão apresentadas na forma de matriz e os índices *i, k, kk e rr* representam, respectivamente, as espécies químicas, os intervalos de processos de origem da corrente, os intervalos de processo de destino das correntes e as reações químicas. A implementação das equações e restrições do problema em questão foi realizada no Excel e a resolução do problema foi possível pelo emprego da função *solver*.

4.1.1 – Restrições de Processo

As restrições de processo incluem todos os modelos de processos necessários para resolver o balanço de massa para cada intervalo incluído na superestrutura. As tarefas de processo elementares já foram abordadas previamente e incluem: mistura de correntes, dosagem de utilidades, reação, separação de rejeitos, separação de correntes de processo e divisão de correntes.

A tarefa elementar de mistura de correntes é calculada por:

$$F^i = \sum_f (F^i_{0,f}) \tag{6}$$

Em que F^i indica a corrente de saída (pós mistura), f representa as correntes de entrada que serão misturadas e $F^i_{0,f}$ representa o fluxo mássico do componente i na corrente f .

A tarefa elementar de dosagem de utilidades é calculada por:

$$F^i = \sum_f (F^i_{0,f}) + \alpha^{i,kk} \cdot F^{ut}_U \tag{7}$$

Em que $\alpha^{i,\,kk}$ representa a fração de utilidades misturada com a corrente de processos e F_U^{ut} representa o fluxo de utilidades e é calculado por:

$$F^{ut}_U = \mu^{ut,i} \cdot F^i_0 \tag{8}$$

Em que $\mu^{ut,\,i}$ representa o consumo de utilidades químicas e energéticas ut relacionadas ao fluxo de alimentação do componente *i*.

A tarefa elementar de reação é calculada por:

$$F^i = F^i_0 + \sum_{rr,reag} (\gamma^{i,rr} \cdot \theta^{reag,rr} \cdot F_0^{reag} \cdot \frac{PM^i}{PM^{reag}}) \tag{9}$$

Em que *reag* representa a espécie química principal na reação *rr*, $\gamma^{i,rr}$ representa a estequiometria molar da reação *rr* , $\theta^{reag,rr}$ representa a conversão em relação ao reagente principal na reação *rr* e PM representa o peso molecular.

4.1.2 – Restrições de Ativação

As restrições de ativação são empregadas com o objetivo de expressar relações entre as variáveis contínuas e binárias, fazendo com que o modelo seja capaz de prever as consequências das decisões das variáveis binárias (FLOUDAS, 1995). A seleção de um intervalo de processo ao longo da superestrutura é representada pela variável y^k. Na otimização, caso o intervalo *k* seja selecionado, sua respectiva variável binária assume o valor 1. Caso contrário, sua variável binária assume o valor 0.

Um exemplo de restrição de ativação é dado pela equação 20.

$$y^k \cdot x^k_{INF} \leq x^k \leq y^k \cdot x^k_{SUP} \tag{20}$$

Por meio desta restrição, a variável x^k é limitada pelos intervalos x^k_{inf} e x^k_{sup}, caso o intervalo correspondente seja selecionado ($y^k = 1$). Caso o intervalo não seja selecionado, x^k é igual a zero.

4.1.3 – Restrições Lógicas

As restrições lógicas são baseadas em variáveis binárias que representam a seleção do intervalo de processo e que são empregadas para eliminar soluções impossíveis e indesejadas no espaço de busca. Do ponto de vista de projeto, as restrições lógicas representam matematicamente todas as condições que a estrutura de uma configuração/fluxograma deve satisfazer para que seja uma solução possível do problema. O Quadro 2 apresenta alguns exemplos de restrições lógicas (YEOMANS; GROSSMAN, 1991).

Quadro 2: Exemplos de formulação de restrições lógicas. Fonte: Adaptado de Quaglia, 2013.

CONDIÇÃO	PROPOSIÇÃO [1]	RESTRIÇÃO LÓGICA
Seleção de pelo menos um intervalo entre a, b e c	$y^a \vee y^b \vee y^c$	$y^a + y^b + y^c \geq 1$
Seleção de a e de pelo menos um intervalo entre b e c	$y^a \wedge (y^b \vee y^c)$	$y^a = 1;\ y^b + y^c \geq 1$
Seleção de um intervalo entre a,b e c	$y^a \oplus y^b \oplus y^c$	$y^a + y^b + y^c = 1$
Se a é selecionado, b deve ser selecionado também	$y^a \Rightarrow y^b$	$y^a - y^b \leq 0$

4.1.3.2 – Restrições genéricas

As restrições genéricas existem com a finalidade de garantir a lógica da superestrutura, ou seja, estas dão coerência e impedem a seleção de uma sequência impossível de intervalos. As restrições genéricas são representadas pelas equações 20 a 27.

A equação 20 representa a restrição responsável por limitar a escolha de um intervalo de processo, no máximo, por etapa de processo.

$$\sum_{kk \notin PROD(kk)} (y^{kk} \cdot \vartheta^{kk,et}) \leq 1 \quad \forall et \tag{20}$$

Em que PROD(kk) representa o intervalo de processo kk que faz referência ao produto desejado. Por meio desta restrição, temos que a soma das variáveis binárias responsáveis pela seleção do intervalo de processo só pode ser igual a 1 no caso de o intervalo ser selecionado ou igual a zero no caso do *bypass* da etapa de processo.

A equação 21 faz referência à restrição da seleção de um intervalo de processo apenas quando o intervalo que o precede tenha sido selecionado na superestrutura.

$$y^{kk} - \sum_{k \prec kk} (y^{k} \cdot \varphi^{k,kk}) \leq 0 \quad \forall kk \notin RAW(kk) \tag{21}$$

Em que RAW(kk) se refere ao intervalo de processo kk correspondente à matéria prima empregada. Por meio desta equação, y^{kk} só pode ser igual a 1 caso haja um intervalo anterior com conexão prevista na superestrutura selecionado.

A equação 22 representa uma importante restrição para o cálculo dos fluxos mássicos e da capacidade produtiva do processo. A restrição tem por objetivo limitar os fluxos mássicos por meio do parâmetro F^{kk}_{lim}, estimado pelas demandas mundiais de mercado dos

potenciais produtos. Neste trabalho, considerou-se o valor do parâmetro $F^{kk}{}_{lim}$ como sendo 50% da demanda de mercado do produto em questão, assim como proposto por Faria (2014).

$$\sum_{i}(F^{i,kk}) \leq F_{lim}^{kk} \quad \forall kk \notin PR(kk) \tag{22}$$

Em que PR(kk) refere-se ao intervalo de matéria prima ou processamento.

A restrição apresentada na equação 23 ilustra a divisão das correntes que saem de um intervalo de processo. Esta restrição não se aplica a intervalos que representam os produtos, assim como não se aplica aos intervalos que representam pontos de decisão da superestrutura.

$$\sum_{kk}^{\kappa\kappa}(y^{kk} \cdot \phi^{k,kk}) \leq 1 \quad \forall k \notin PROD(k), FlowSplit(k) \tag{23}$$

Em que $\phi^{k,kk}$ trata-se de um parâmetro binário similar a $\varphi^{k,kk}$ e define as conexões primárias existentes na superestrutura.

A equação 24 representa uma restrição que pode ser ativada a fim de se obter a próxima solução ótima do problema, ou seja, esta restrição é capaz de excluir os últimos resultados obtidos no espaço de interesse e assim encontrar uma próxima solução ótima.

$$\sum_{k\in[PR(k)\in(y_{old}^{k}=1)]} y^{k} \leq \left(\sum_{k\in PR(k)} y_{old}^{k}\right) - 1 \quad \forall k \notin PROD(k) \tag{24}$$

Em que $y^{k}{}_{old}$ representa as variáveis binárias responsáveis pela seleção de intervalos de processo obtidas na última solução. Pela equação 24 observa-se que não é possível selecionar todos os mesmos intervalos do resultado anterior, ou seja, y^{k} não pode ser igual a $y^{k}{}_{old}$ para todos os intervalos. Ao menos um intervalo k selecionado anteriormente deve ser excluído de forma que a restrição proposta na equação 24 seja estabelecida.

4.1.4 – Função Objetivo

A função objetivo utilizada na otimização da superestrutura visa a maximização do lucro Z. As equações responsáveis pelo cálculo da receita, custos com utilidades e matéria prima e cálculo do lucro estão apresentadas nas equações 25, 26, 27 e 28, respectivamente.

$$RECEITA = \sum_{i,k} (P_3{}^{k} \cdot F^{i,k}) \tag{25}$$

$$CUSTO_{UTIL} = \sum_{i} P_2{}^{i} \cdot \left[\sum_{k \notin RAW(kk)} \left(R^{i,k} - rejeito^{i,k}\right) \right] \tag{26}$$

$$CUSTO_{MP} = \sum_{i,k} (P_1{}^{k} \cdot F^{i,k}) \tag{27}$$

$$Z = RECEITA - \left(CUSTO_{MP} + CUSTO_{UTIL} + CUSTO_{REJ}\right) \tag{28}$$

Em que Receita, $Custo_{útil}$, $Custo_{MP}$ e $Custo_{REJ}$ representam a receita, o custo de utilidades, matéria prima e rejeitos, respectivamente. P_1^k representa o custo com a matéria prima em US$/Kg, P_2^i representa o custo das utilidades químicas e energéticas em US$/Kg e US$/KWh, respectivamente, e P_3^i representa o preço de venda dos produtos em US$/Kg. $F^{i,k}$ representa o fluxo da espécie i no intervalo k, $R^{i,k}$ o fluxo da utilidade i empregada no intervalo k.

Modelos econômicos com maior complexidade não foram aplicados como função objetivo neste trabalho devido à escassez de dados. Assim, por não serem considerados índices como CAPEX, OPEX e NPV (*Net Present Value*), os resultados obtidos podem ser considerados apenas preliminares.

4.1.5 – Parâmetros e considerações adotadas

Para fins de simplificação, admitiu-se neste trabalho que toda utilidade não reagida é reciclada ao processo, assim como todo o reagente principal não consumido. No entanto, esta afirmação faria com que o valor de $\mu^{ut,i}$ deixasse de ser constante, o que acarretaria em maior complexidade ao processo. Assim, como proposto por Faria (2014), o reciclo total da utilidade é representado de forma hipotética. A corrente de rejeito da utilidade i ($rejeito^{i,k}$) é reciclada para a tarefa de dosagem de utilidades e a quantidade real adicionada da utilidade i

passa a ser $R^{i,k}$ – $rejeito^{i,k}$, como mostrado na Figura 33. A equação 26 explicita a consideração adotada de reciclo total da utilidade.

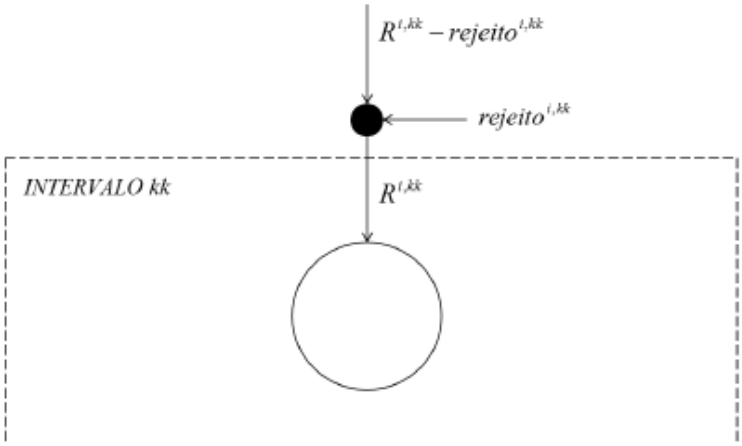

Figura 33: Balanço de massa na dosagem de utilidades. Fonte: FARIA (2014)

Assim como Faria (2014), considerou-se que todos os processos possuem separação ideal. Esta consideração foi adotada devido à escassez de dados de separação de alguns processos. Assim, optou-se por considerar a idealidade na separação em todos os processos considerados neste trabalho.

Para a solução do problema, fez-se necessária a especificação de alguns parâmetros, apresentados no Quadro 3, adaptado de Faria (2014).

Quadro 3: Parâmetros especificados para a solução. Fonte: Adaptado de Faria (2014)

Parâmetro	Elemento	Limite Inferior	Limite Superior	Default	Notas
$\lambda^{i,k}$	Fluxo de matéria-prima	0	+∞	0	
$\alpha^{i,k}$	Utilidades	0	1	0	Binário
$\mu^{ut,i}$	Utilidades	0	+∞	0	
PM^{i}	Reação	0	+∞	0	
$\gamma^{i,rr}$	Reação	-∞	+∞	0	
$\theta^{reag,rr}$	Reação	0	+∞	0	
$\varphi^{k,kk}$	Superestrutura	0	1	0	Binário
$\phi^{k,kk}$	Superestrutura	0	1	0	Binário
$\vartheta^{k,et}$	Superestrutura	0	1	0	Binário
P_1^{k}	Função objetivo	0	+∞	0	
P_2^{i}	Função objetivo	0	+∞	0	
P_3^{k}	Função objetivo	0	+∞	0	

Os dados das reações existentes nas rotas tecnológicas selecionadas encontram-se apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Dados reacionais

Intervalo de Processo	Dados					Fonte
	X_Z	Y(%)	T (K)	P	Catalisador	
III-1	X_{CO2}= 21%		523	16 bar	Zr-Cu/ZnO	ANICIC *et al.*, (2014)
III-2	X_{CO2}= 60%		1073	16 bar	ZnO/Al_2O_3	ANICIC *et al.*, (2014)
III-3	X_{CO2}= =25%	11,6	513	3 MPa	CuZnZr	FRUSTERI *et al.*, (2015)
IV-1	X_{CO2}= =27%		523	16 bar	Zr-Cu/ZnO	ANICIC *et al.*, (2014)
VII-1 e VII-2	X_{MeOH} = 5º%		473	0,1 MPa	H-MFI (zeólita)	FRUSTERI *et al.*, (2015)
IX-1	X_{Eb}= 70%		853	1 atm	Fe_2O_3/Al_2O_3	MIMURA; SAITO (2000)
IX-2	X_{Eb}= 60%		873	1 atm	V_2O_5–CeO_2/TiO_2–ZrO_2	REDDY *et al.*, (2009)
XI-1	X_{Oxet}= 100%		373	39,5 bar	KI/K_2CO_3 (e presença de H_2O)	WANGET *et al.*, 2011
XII-1, XII-2 e XII-3	75%		313	1 bar	Metilato de sódio (0,2 a 0,3% pp)	FANG *et al.*, (2004)
XIV-1	X_{CO2} = 99,7%		1123	1 atm	Carbeto de tungstênio	SHAMSI (2002)
XIV-2	X_{CH4} = 97%		353	25 bar	$VO(acac)_2$, $K_2S_2O_8$ e CF_3COOH	TANIGUCHI *et al.*, (1998)

Em que: X_Z = conversão em relação ao reagente Z em %; Y = rendimento do produto em %; T = temperatura em Kelvin; P = Pressão, Oxet = Óxido de etileno, Eb = etilbenzeno, CH_4 = Metano, MeOH = Metanol

Os dados de preço dos produtos e reagentes, peso molecular dos compostos e demanda mundial dos produtos estão apresentados nos Anexos A,B e C, respectivamente.

4.1.5 – Estratégia de divisão de corrente

Este trabalho considerou a possibilidade de divisão de corrente ao final do intervalo de processo da superestrutura, fazendo necessária assim a introdução do termo ω ao modelo matemático que se refere à fração de divisão de correntes. A equação para o cálculo do ω foi proposta por Faria (2014) e está apresentada na equação 29.

$$\omega^{k,kk} = \frac{\sum_f \left(F^{i,k,kk}\right)}{\sum_i \left(F^{i,k}\right)} \qquad \forall k \in FlowSplit(k) \tag{29}$$

Em que $Fi^{,k,kk}$ representa o fluxo do componente i entre os intervalos k e kk, $F^{i,k}$ é o fluxo mássico do componente i no intervalo k, e $FlowSplit(k)$ corresponde aos intervalos que são pontos de decisão na superestrutura.

Quando não especificado no processo, o termo ω se torna uma variável de projeto, aumentando assim a complexidade do problema. No entanto, pela premissa adotada de separação ideal e analisando a superestrutura, constatou-se que as correntes a jusante de cada ponto de decisão da superestrutura tratam-se de correntes com um único elemento, impossibilitando assim a mudança de composição das correntes quando estas se subdividem ao final do intervalo de processo. Vale ressaltar que os pontos de decisão da superestrutura são aqueles cujas correntes possuem mais de uma possibilidade de caminho a seguir. Os pontos de decisão da superestrutura encontram-se apresentados na Tabela 12.

Tabela 12: Pontos de decisão da superestrutura

Intervalo	**Composição da corrente**
II-1	CO_2
III-1	Metanol
IV-1	Metanol

O cálculo do termo ω, que deixa de ser considerado uma variável de projeto, acontece após a otimização do problema e depende do fluxo mássico do produto encontrado e do fluxo mássico limite para aquele produto, que foi definido para este trabalho como sendo 50% da demanda mundial do produto em questão, conforme proposto por Faria (2014).

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Otimização da superestrutura

A partir do algoritmo matemático explicitado no Capítulo 4 e pela implementação e resolução das equações e restrições no Excel, foi possível identificar a rota de produção de ácido acético (I-1, II-1, XIV-2, XV-1, XVI-1, XVII-1, XVIII-4), em destaque na Figura 34, como sendo a rota ótima a ser adotada a partir do dióxido de carbono por apresentar maior lucratividade quando comparada às rotas dos demais produtos estudados neste trabalho. A segunda solução ótima obtida (I-1, II-1, IX-2, X-1, XVIII-6) em destaque na Figura 35, aponta o estireno como sendo o produto mais lucrativo da superestrutura em questão. Os fatores que podem ter contribuído para que o ácido acético fosse encontrado como o produto ótimo são custo de utilidades e energia menor que os outros processos e maior conversão dos reagentes.

Para este trabalho, considerou-se a produção diária de petróleo da camada pré-sal de 800 mil barris, reportada pela PETROBRAS. Admitindo as considerações que o petróleo do pré-sal possui densidade média de 28º API, concentração volumétrica média de CO_2 de 10% e que em algumas condições do reservatório as densidades do óleo e do dióxido de carbono são próximas, estimou-se a oferta de CO_2 em $4{,}4.10^5$ kg/h. (PETROBRAS, 2015; MEDINA, 2012)

Como é possível observar na primeira solução ilustrada na Figura 34, a rota ótima não contemplou o fracionamento da corrente de alimentação de dióxido de carbono para a produção de mais de um produto. Isto ocorreu pela premissa adotada por Faria (2014), e utilizada neste trabalho, onde se admite a vazão mássica limite (F_{lim}) do produto como sendo 50% da demanda mundial do mesmo. Assim, quando se emprega a vazão de CO_2 supracitada, a quantidade de ácido acético produzida foi exatamente igual a 50% da demanda mundial do produto, não sendo necessário então o fracionamento para a produção de estireno, produto cujo lucro mostrou-se consideravelmente inferior ao do ácido acético. Vale ressaltar que o cálculo da fração de correntes (ω) ocorre pós otimização. A Tabela 13 ilustra a produção do ácido acético com base na oferta de CO_2 estimada, a produtividade e lucro do processo.

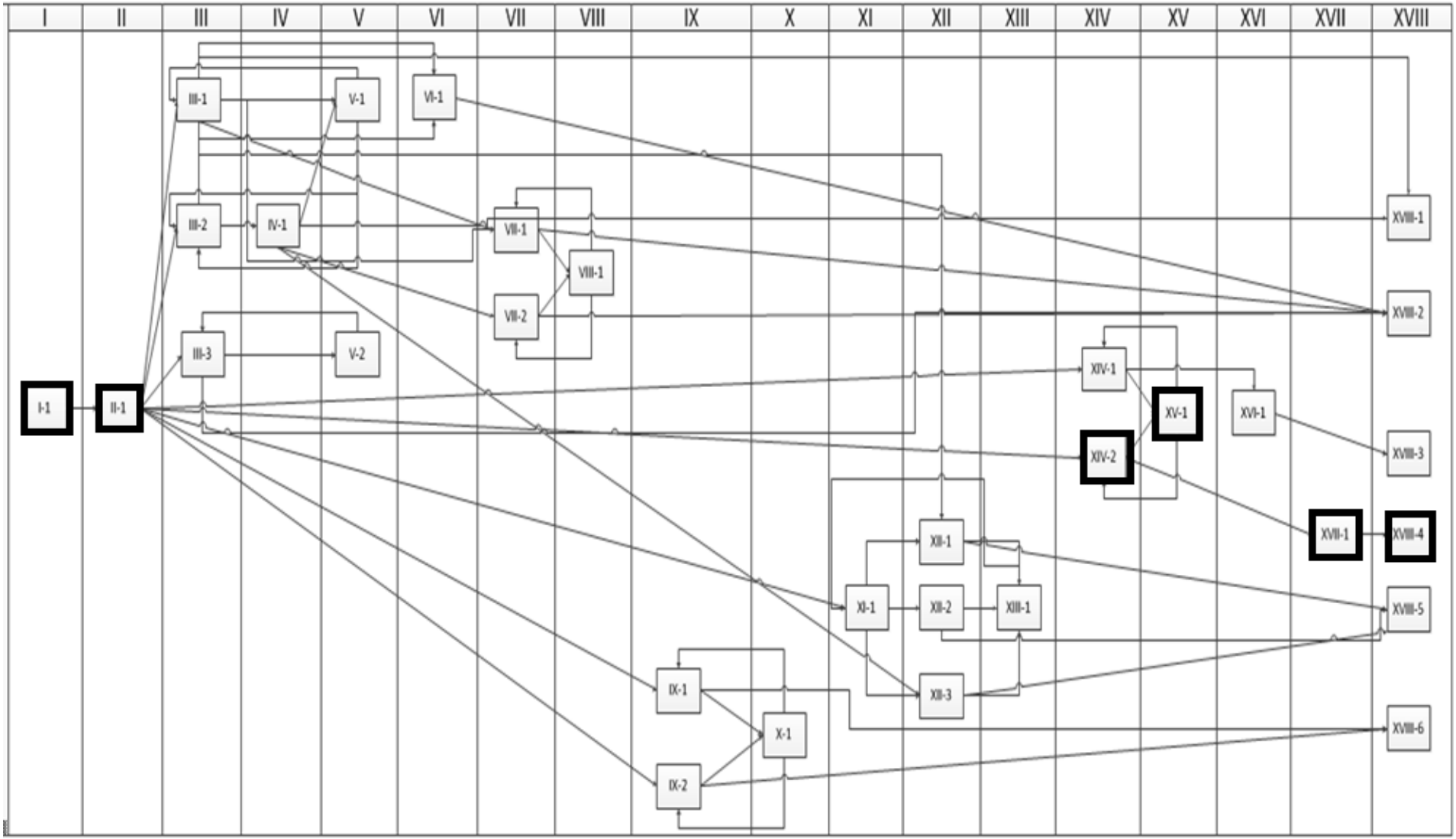

Figura 34: Primeira solução ótima da superestrutura

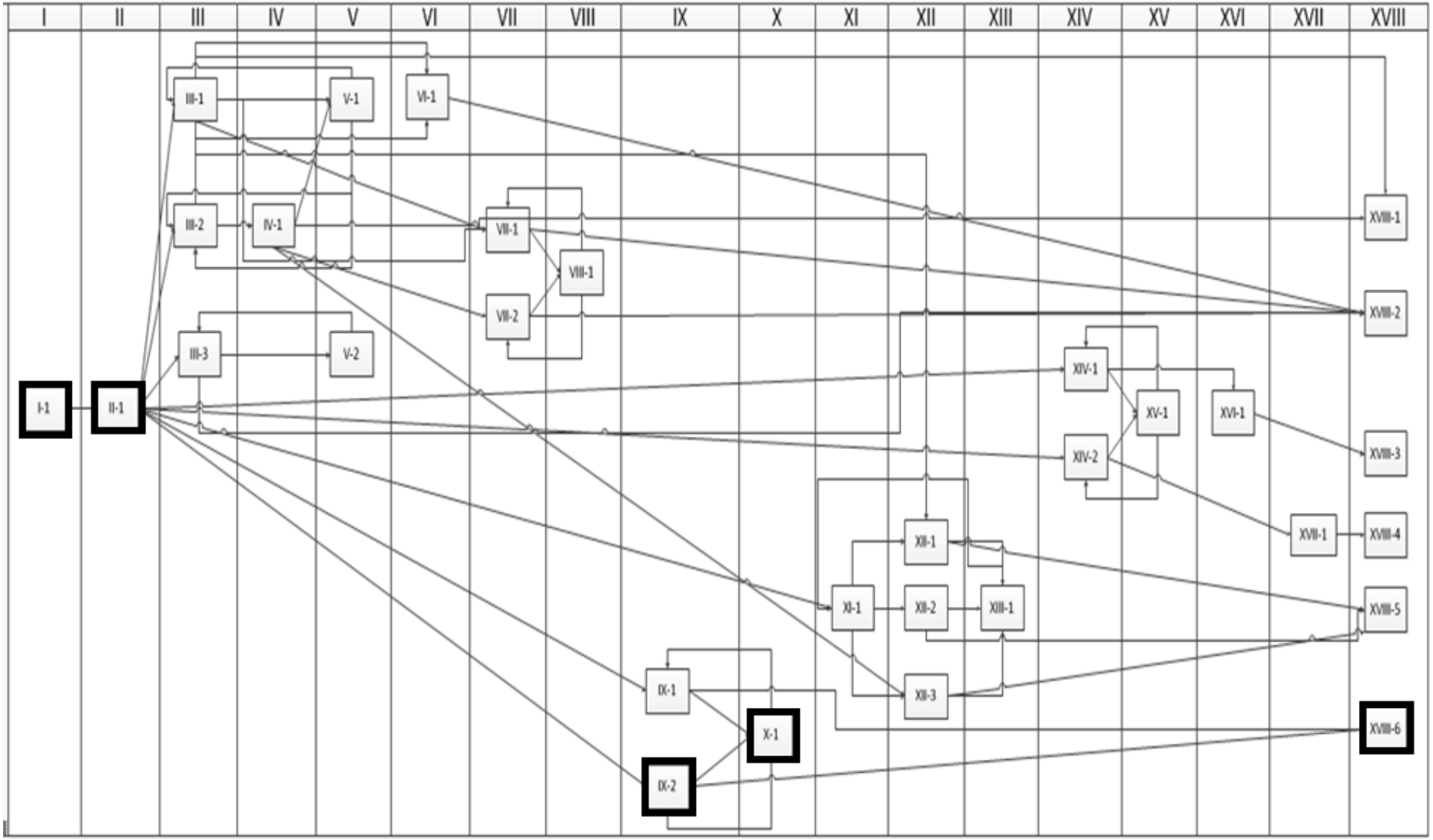

Figura 35: Segunda solução ótima da superestrutura

Tabela 13: Dados da primeira e segunda soluções ótimas produção de ácido acético e estireno

Produto	**Vazão mássica (kg/h)**	**Lucratividade (US$/ton de CO_2)**	$t_{produto}/t_{CO2}$
Ácido acético	$60{,}01.10^4$	906,36	1,36
Estireno	$10{,}41.10^4$	429,09	0,46

Analisando as rotas ótimas obtidas, tem-se pela primeira solução que é preferível empregar o metano na produção de ácido acético a empregá-lo na produção de gás de síntese. Pela segunda solução ótima, tem-se que a produção de estireno no processo que utiliza o catalisador V_2O_5–CeO_2/TiO_2–ZrO_2 é mais lucrativa que a produção do estireno com o catalisador Fe_2O_3/Al_2O_3. Embora o custo com o catalisador não tenha sido levado em consideração, a diferença no lucro dos processos deve-se à quantidade de utilidade empregada, que foi menor no intervalo de processo IX-2, e à conversão dos processos. Vale ressaltar que o fato deste trabalho não considerar o custo com catalisador, assim como o custo com a disposição de rejeitos, aumenta a incerteza do resultado, fazendo com que este seja considerado uma análise preliminar. Além disto, nesta etapa de otimização da superestrutura os custos operacionais e de investimento das plantas não foram considerados. A consideração destes custos aumentaria a acurácia do resultado obtido, mas aumentaria significativamente a complexidade do trabalho, uma vez que estes diversos dados não são reportados na literatura.

Não foram encontrados dados na literatura relacionados à lucratividade de todos os processos estudados. Aquino (2008) estudou a produção de metanol, gás de síntese e ácido acético a partir do dióxido de carbono. Analisando os resultados obtidos por Aquino (2008) observa-se que o lucro do processo de produção de ácido acético é superior aos demais, o que foi observado neste trabalho, ainda que de forma preliminar.

5.2 – Simulação da Produção do ácido acético

A simulação do processo mais lucrativo encontrado na otimização da superestrutura foi realizada no PRO/II e está ilustrada na Figura 36. Na simulação empregou-se reator de conversão, onde os coeficientes estequiométricos e a conversão foram os dados inseridos. Como citado no Capítulo 3, adotou-se a premissa de Santos (2014) que a corrente rica de CO_2 é fornecida a 4 bar e 35ºC e admitiu-se que a corrente de metano está a 25 bar e 25ت C. Os dados de temperatura, pressão e conversão da reação foram obtidos do trabalho experimental de Taniguchi *et al.*, (1998) e são, respectivamente, 80ºC, 25,3 bar e 97% em relação ao metano. O pacote termodinâmico empregado esta simulação foi o NRTL do PRO/II.

Estimou-se uma produção de 40000 toneladas de ácido acético por ano com base em uma planta existente da Rhodia para a produção de ácido acético, e, para isto, empregou-se uma vazão mássica de alimentação de 70 kmol/h de dióxido de carbono. Vale ressaltar que a quantidade a ser produzida por ano é menor que a quantidade importada do produto em questão no ano de 2015, conforme ilustrado na Tabela 6, o que denota que a produção possuirá mercado nacional.

Para que a corrente de alimentação atingisse a alta pressão requerida na reação, fez-se necessário que a compressão fosse realizada em dois estágios devido a alta taxa de razão de compressão, com a adição de um *intercooler* entre os compressores. Assim, empregou-se uma razão de compressão de 2,6, obtendo então P_{CO2-1}, P_{CO2-2} e P_{CO4-}, iguais a 4, 10,4 e 26, 9, respectivamente.

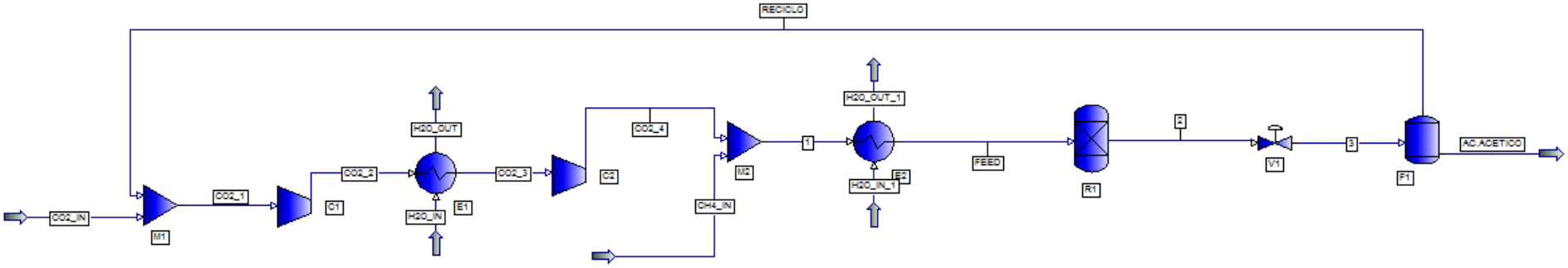

Figura 36: Fluxograma da síntese de ácido acético

As Tabelas 14 e 15 contemplam, respectivamente, os detalhes dos equipamentos de processo e das correntes presentes no fluxograma da Figura 36. O ácido acético produzido no processo em questão possui pureza em massa de 97, 6%.

Tabela 14: Equipamentos de processo

TAG	Equipamento	Entrada	Saída	Especificação
C1	Compressor	CO2_1	CO2_2	P_{CO2_1} = 4 bar
C2	Compressor	CO2_3	CO2_4	P_{CO2_4} = 26,9 bar
E1	Trocador	CO2_2, H2O_IN	CO2_3, H2O_OUT	ΔT(CO2_2 H2O_OUT) = 10ºC
E2	Trocador	1, H2O_IN_1	FEED, H2O_OUT_1	ΔT(1 – H2O_OUT_1) = 10ºC T_{FEED} = 81,9ºC
R1	Reator	FEED	2	V = 5,8m^3, H/D = 4, P = 25,3 bar
F1	Vaso de Flash	3	AC.ACETICO, RECICLO	V = 5,8m^3, H/D = 4
V1	Válvula	2	3	ΔP(3 – 2) = 5 bar, P3 = 20,3 bar

Tabela 15: Caracterização das correntes de utilidade e processo

Parâmetro	CO2_IN	CO2_1	CO2_2	CO2_3	CO2_4	1
Fração de Vapor	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Temperatura (ºC)	35,00	35,31	103,16	99,27	183,34	117,37
Pressão (bar)	4,00	4,00	10,40	10,40	26,90	26,90
Vazão Molar (kgmol/h)	76,00	76,63	76,63	76,63	76,63	152,63
Vazão Mássica (kg/h)	3344,75	3359,09	3359,09	3359,09	3359,09	4578,34
Vazão Volumétrica (m^3/h)	486,80	491,3	239,75	237,27	108,12	184,23
Parâmetro	**FEED**	**2**	**3**	**AC.ACETICO**	**RECICLO**	**CH4_IN**
Fração de Vapor	1,00	0,00	8,00E-3	0,00	1,00	1,00
Temperatura (ºC)	81,93	81,93	81,93	81,93	81,93	25,00
Pressão (bar)	26,90	26,90	21,90	21,90	21,90	26,90
Vazão Molar (kgmol/h)	152,63	78,44	78,44	77,82	0,63	76,00

Vazão Mássica (kg/h)	4578,34	4578,34	4578,34	4563,99	14,34	1219,25
Vazão Volumétrica (m^3/h)	167,51	4,93	4,87	4,87	0,91	70,04
Parâmetro	**H20_IN**	**H2O_OUT**	**H2O_IN_1**	**H2O_OUT_1**		
Fração de Vapor	0,00	0,00	0,00	0,00		
Temperatura (ºC)	25,00	93,16	25,00	99,65		
Pressão (bar)	10,00	10,00	10,00	10,00		
Vazão Molar (kgmol/h)	4,54	4,54	45,36	45,36		
Vazão Mássica (kg/h)	81,72	81,72	817,16	817,16		
Vazão Volumétrica (m^3/h)	8,21E-3	8,49E-3	0,82	0,85		

5.2.1 – Otimização do processo

A otimização do processo foi realizada por meio da função *optimizer* do simulador de processos PRO/II e teve como função objetivo a maximização da conversão de CH_4, cujo valor inicial reportado por Taniguchi *et al.*, (1998) foi de 0,97. As variáveis de decisão empregadas foram a pressão e a temperatura na reação de síntese do ácido acético, cujos valores iniciais, assim como os limites de busca empregados na otimização, estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16: Condição inicial e limites de busca das variáveis de decisão

Variável	Limite inferior	Condição inicial	Limite superior
Pressão (bar)	10	25,3	40
Temperatura (^{0}C)	60	80	120

Na Tabela 17 têm-se as condições ótimas das variáveis de decisão, assim como o valor da função objetivo encontrado.

Tabela 17: Condições ótimas

Variável	Condição ótima
Pressão (bar)	26,9
Temperatura (^{0}C)	81,93
Conversão	0,99

Vale ressaltar que as composições e os dados operacionais reportados na Tabela 15 já representam os valores ótimos obtidos nesta seção. Assim, os resultados encontrados no dimensionamento dos equipamentos, que serão mostrados *a posteriori*, foram calculados com base nos valores ótimos de pressão e temperatura na reação de síntese do ácido acético**.**

É importante citar que uma avaliação mais crítica das condições ótimas deve contemplar uma análise dos novos custos energéticos da seção de compressão e na troca de calor em relação ao novo montante do produto final.

5.2.2 – Dimensionamento dos equipamentos após otimização

Para a realização da análise econômica da síntese de ácido acético, fez-se necessário o dimensionamento dos equipamentos ilustrados na Figura 36. As Tabelas 18, 19 e 20 apresentam os resultados encontrados no dimensionamento dos compressores, trocadores de calor e reator e vaso de flash, respectivamente. A metodologia empregada nesta seção está descrita no Anexo D deste trabalho.

Tabela 18 - Dimensionamento dos compressores

Tag	Potência (HP)	Tipo
C1	151,36	Centrífugo
C2	187,53	Centrífugo

Tabela 19 - Dimensionamento dos trocadores de calor

Tag	Utilidade	LMTD (^{0}C)	Área (m^2)
E1	Água	32,052	0, 83
E2	Água	33,599	12,40

Tabela 20- Dimensionamento do reator e vaso de flash

Tag	Volume (m^3)	Altura (L) (m)	Diâmetro (D) (m)	Pressão (bar)	Temperatura (^0C)
R-1	5,78	4,9	1,23	25,3	81,93
V-1	5,78	4,9	1,23	21,9	81,93

5.2.3 – Análise econômica do processo

Com base no dimensionamento dos equipamentos, cujos resultados foram explicitados na seção anterior, e com a metodologia de análise econômica apresentada no Anexo E, viabilizou-se o cálculo do lucro do processo apresentado no fluxograma da Figura 36. Vale ressaltar que, como descrito no Anexo A, desconsiderou-se o preço de custo do dióxido de carbono advindo da exploração do petróleo uma vez que este é gerado usualmente, seja para sua reinjeção, queima ou liberação para a atmosfera. Os valores de carbono sequestrado, consumo de água e eletricidade estão apresentados nas Tabelas 21, 22 e 23, respectivamente.

Assim como Oliveira Filho (2006), considerou-se que a planta de ácido acético opera 300 dias por ano, o que corresponde a 7200h, sendo os outros 65 dias restantes destinados a manutenção programada, paradas para reparo de equipamento, etc.

Tabela 21: Dados relacionados ao dióxido de carbono

Valor do crédito de carbono	6,65
$Crédito_{carbono}$(US$/kg)	$6,65.10^{-3}$
SequestroCO_2 (Kg/ano)	29308909,24

O valor de dióxido de carbono sequestrado no período de um ano foi estimado pela vazão molar de alimentação da planta de 70 kmol/h de CO_2, definida anteriormente com base na produção anual de 40000 toneladas do produto.

Tabela 22 - Dados relacionados ao consumo e custo de água de refrigeração

Custo água (US$/Kg)	$2,42.10^{-5}$
Consumo de água (kg/ano)	6350400

Tabela 23 - Dados relacionados ao custo e consumo de eletricidade

Custo eletricidade (US$/kW)	0,451
Consumo de eletricidade (kW/ano)	2021676,8

A receita obtida pela venda do produto é calculada com base no preço de mercado do mesmo, presente no Anexo A, e em sua vazão mássica que é de 40000 t/ano. Analogamente, calcula-se a despesa com a compra do metano com base na vazão mássica empregada de 10658 t/ano.

Na Tabela 24 estão apresentados os resultados encontrados neste trabalho e os resultados obtidos por Aquino (2008).

Tabela 24: Comparação entre os resultados na síntese de ácido acético a partir de CO_2

Parâmetros	**AQUINO (2008)**	**PRESENTE TRABALHO**
t produto/ t CO_2 consumido	1,36	1,36
Custo dos equipamentos (US$/t produto)	33,89	35,38
Lucro (US$/ t de produto)	939,5	654,32
Lucro (US$/ t de CO_2)	1285,95	893,66

Como é possível observar, o impacto do custo dos equipamentos neste trabalho foi maior que o encontrado por Aquino (2008). Isto pode ser observado pela diferença na metodologia do cálculo estimativo do custo dos equipamentos. Aquino (2008) adotou o índice *Marshall & Swift* com base no quarto trimestre de 2005. Este trabalho adotou como índice de correção do custo dos equipamentos o CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index)* com base no ano de 2005.

Observando a Tabela 24 é possível notar também a diferença entre os resultados de lucro em US$/t do produto e US$/t de dióxido. Em seu trabalho, Aquino (2008) considerou o valor do crédito de carbono com base no trabalho de Oliveira Filho (2006), que foi de US$ 19,02 por tonelada de dióxido de carbono sequestrada. Em contrapartida, este trabalho

considerou o valor do crédito de carbono obtido em janeiro de 2016 que foi de US$ 6,65 por tonelada de CO_2, diminuindo assim a receita da planta.

Embora o lucro por tonelada do produto sintetizado seja menor que o do autor em comparação, a síntese do ácido acético a partir do CO_2 apresentada sinalizou para o elevado potencial de mitigação da liberação para a atmosfera deste gás.

Vale ressaltar também que a quantidade de ácido acético a ser produzida na planta dimensionada neste trabalho (40000 t/a) reduziria em até 31% a importação do ácido acético com base em dados do ano de 2015, ilustrada na Tabela 6.

Em relação à estimativa de oferta de CO_2 pela produção anual de barris de petróleo da camada do pré-sal, pode-se afirmar que esta seria capaz de atender toda a demanda nacional e 50% da demanda mundial do ácido acético.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Este trabalho inseriu-se com o objetivo de empregar o montante de dióxido de carbono gerado na exploração da camada pré-sal na produção de petroquímicos com diferenciado interesse mundial, seja pela sua aplicabilidade ou pelo alto valor agregado. Assim, estudou-se a possibilidade de produção de seis produtos a partir do dióxido de carbono, a saber: metanol, di-metiléter, di-metilcarbono, hidrogênio, ácido acético e estireno.

A modelagem matemática realizada da superestrutura envolveu processos produtivos obtidos da literatura e que foram considerados potenciais. Dentre os diversos processos contemplados na superestrutura, a otimização indicou que o ácido acético foi o produto que gerou o maior lucro, sendo então apontado como a melhor rota a ser seguida, de forma a consumir o dióxido de carbono gerado. Ao se realizar uma segunda otimização, observou-se que a rota que produz estireno representa o segundo melhor caminho para consumir o dióxido de carbono. No entanto, esta rota gerou um lucro aproximadamente 50% inferior ao gerado no processo de síntese de ácido acético, para o mesmo período de tempo. A otimização da superestrutura, considerada preliminar por negligenciar dados como custo de investimento e operação, apontou que uma tonelada de dióxido de carbono é capaz de produzir 1,36 toneladas de ácido acético e que o lucro obtido considerando a venda do ácido acético produzido a partir do dióxido de carbono seria de 0,906 U$/Kg.

A simulação do processo de síntese de ácido acético forneceu dados mais precisos acerca da sua lucratividade por considerar custos de investimentos e operacionais. Além disto, as condições empregadas na simulação realizada no *software* PRO/II foram condições ótimas de processo encontradas. Assim, com a consideração de custos anteriormente negligenciados, vimos que o lucro obtido pela comercialização de 1 tonelada de ácido acético seria de 0,652 US$/Kg e que o sequestro de 1 tonelada de dióxido de carbono geraria uma receita de US$ 893,66 a planta.

A oferta de CO_2 resultante da produção de 800 mil barris diários na camada do pré-sal no ano de 2015, segundo dados da PETROBRAS, foi o suficiente para suprir 50% da demanda mundial de ácido acético e por suprir toda a demanda nacional estimada pela quantidade importada do produto.

Por fim, o resultado obtido neste trabalho foi considerado promissor por sinalizar a lucratividade do processo de síntese a partir do dióxido de carbono e por viabilizar a mitigação de um perigoso gás de efeito estufa.

Como sugestões para a continuidade e melhoria deste estudo, algumas observações podem ser levantadas, dentre as quais:

- Consideração de uma gama maior de produtos na superestrutura;
- Consideração de dados econômicos na superestrutura;
- Exploração do CO formado em alguns processos com o objetivo de aumentar a receita da planta.

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira.** São Paulo : s.n., 2014.

ALICEWEB. **Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior**. Disponível em:www.aliceweb.com.br. Acesso em out 15

ALIBABA[a]. **Industrial acetic acid price.** Disponível em <http://portuguese.alibaba.com/product-gs/industrial-acetic-acid-price-1920460116.html>. Acesso em 20 jan 16

ALIBABA[b]. **Industrial acetic acid price**. Disponível em <http://portuguese.alibaba.com/product-gs/acetic-acid-98-min-2014-hotsale-1807739132.html>. Acesso em 20 jan 16

ALIBABA[c]. **Industrial acetic acid price.** Disponível em <http://portuguese.alibaba.com/product-gs/industrial-grade-bulk-msds-acetic-acid-price-1900247683.html>. Acesso em 20 jan 16

ALIBABA[d]. **Ethylbenze price.** Disponível em < http://www.alibaba.com/product-detail/99-5-Ethylbenzene-CAS-100-41_60414302393.html?spm=a2700.7724838.30.269.HlEGrL >. Acesso em 22 jan 16

ALIBABA[e]. **Ethylbenze price**. Disponível em < http://www.alibaba.com/product-detail/Ethylenzene_1784044786.html?spm=a2700.7724838.30.331.rTxl8b >. Acesso em 22 jan 16

ALIBABA[f]. **Di-Methyl ether price**. Disponível em < http://www.alibaba.com/product-detail/Di-Methyl-Ether_242024728.html?spm=a2700.7724838.30.265.6B5nWP >. Acesso em 19 jan 16

ANICIC, B; TROP, P; GORICANEC D. Comparison between two methods of methanol production from carbon dioxide. **Energy**, v. 77, p 279-289, 2014

AQUINO, A. S. **Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO_2: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético**. Projeto final de graduação em engenharia química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2008.

ATLANTICMETHANOL. **Información sobre methanol.** Disponível em < http://www.atlanticmethanol.com/informacion_metanol.html> Acesso em 08 fev 16

BAIÃO, R. R. **Ácido Acético: Tecnologias e Análise de Mercado**. Projeto de Final de graduação em engenharia química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.

BARNICKI, S. D., & SIIROLA, J. J.. Process Synthesis Prospective. **Computers and Chemical Engineering,** p. 441-446, 2004.

BEZERRA, M. C. **Análise de riser rígido em catenária em FPSO com sistema de ancoragem híbrido.** Dissertação de Mestrado. Programa de Engenharia Naval e Oceânica, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2005

BNDES. **Relatório 6: Matéria química petroquímica.** Disponível em: http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Petroquimica.pdf. Acesso em 01 out 15

CAVANI, F; CENTI, F; PERATHONER, S; TRIFIRO, F**. Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples**- Editora Wiley, 2009

CARVALHO, V.M.T.C; **Avaliação de desempenho da técnica de controle global no processo industrial de obtenção de metilaminas**. Tese de doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Paraná, Brasil, 2007.

CHAUVEL, A e LEFEBVRE, G. **Petrochemical Process**. Paris : Technip, 1989.

COPENOR. **Ácido fórmico.** Disponível em < http://www.copenor.com.br/compos.php?m=site.pagina&pag=179&idioma=br> . Acesso em 12 set 15.

COPPE. **Corrida para o mar**. Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal. Disponível em <http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf>. Acesso em 20 mar 2014

CREMASCHI, S. A perspective on process synthesis: Challenges and prospects. **Computers and Chemical Engineering**, 2015

DING, Y-H., HUANG, W.; WANG, Y-G.; Direct Synthesis of Acetic Acid from CH4 and CO2 by a Step-Wise Route over Pd/SiO2 and Rh/SiO2 Catalysts. **Fuel processing Technology**, 88, p. 319-324, 2007.

ESTADÃO. **Pré-sal tem reservas provadas de 3,4 bilhões de barris**. Disponível em < http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,pre-sal-tem-reservas-provadas-de-3-4-bilhoes-de-barris-diz-anp,164921e >. Acesso em 10 jan 15

FANG, Y.J.; XIAO, W.D. Experimental and modeling studies on a homogeneous reactive distillation system for dimethyl carbonate synthesis by transesterification. **Separation and Purification Technology**, v 34, p. 255–263, 2004.

FARIA, D. R. G. **Projeto preliminar de uma bioindústria de mamona**. Projeto final de graduação em engenharia química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

FARIA, D. R. G. **Uso de Programação Matemática na Síntese de uma Bioindústria de Mamona.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

FARIAS, L.T. **Avaliação da produção integrada de hidrogênio e metanol para redução de emissões de carbono no refino de petróleo.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014

FATECSM. **Cotação de produtos**. Disponível em< http://fatecsm.org.br/doc.registros/edital_2905141841.pdf, Acesso em 24 jan 16

FERREIRA, H. B. P.; VALE, D. L.; ANDRADE, L. S.; MOTA, C. J. A.; MIRANDA, J. L. Dimetilcarbonato: Uma Rota para a Conversão de CO2. **Revista Virtual de Química**, 2013

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário.** Tese de doutorado. Programa de Pós graduação em engenharia hidráulica e saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, Brasil, 2005.

FLOUDAS, C. A. **Nonlinear and Mixed-Integer Optimization: Fundamentals and Applications**, v. 2011. Oxford University Press, New York. id: 1, 1995

FRUSTERI, F; BONURA, G; CANILLA, C; DRAGO FERRANTE, G; ALOISE, A; CATIZZONE, E.; MIGLIORI, M; GIORDANO, G. Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO2 hydrogenation. **Applied Catalysis B: Environmental,** p. 522-531,2015

GALLARDO, R. M. L**. Desarrollo de catalizadores de Wolframio altamente activos y selectivos para la síntesis de dimetiléter. Efecto de la estructura y de la interacción con el soporte**. Tesis Doctoral. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica Consejo Superior de Investigaciones Científicas , Universidad Autonoma de Madrid, Madrid, Spaña, 2013.

GOUVEIA, F. Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal. **Conhecimento e Inovação, v. 6, n. 1, 2010.**

GUSMAO, A. S. **Metodologia de Avaliação do Potencial Exportador Brasileiro de Produtos Químicos Importados.** Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.

ICISPRICING. **Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence**. Indicative Chemical Prices A-Z. Disponível em: <http://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/ > Acessado em: dez 15.

MCGROUP. **Global styrene demand**. Disponível em: <http://mcgroup.co.uk/news/20130830/global-styrene-production-exceeded-264-million-tonnes.html> Acesso em 20 jan 16

MEDEIROS, J. L.; BARBOSA, L. C.; ARAÚJO, O. Q. F. Equilibrium Approach for CO2 and H2S Absorption with Aqueous Solutions of Alkanolamines: Theory and Parameter Estimation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52,p. 9203-9226, 2013

MENDES, T. A.; RODRIGUES FILHO, S. Antes do pré-sal: emissões de gases de efeito estufa do setor de petróleo e gás no Brasil. *Estud. av.*, vol.26, no.74, p.201-218, 2012

METHANOL INSTITUTE. **The metanol industry.** Disponível em <http://www.methanol.org/Methanol-Basics/The-Methanol-Industry.aspx.> Acesso em 08 jul 2015

MIMURA, N; SAITO, M. Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe2O3/Al2O3 catalysts in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, v. 55, p. 173-178, 2000.

MIMURA, N; TAKAHARA, I; SAITO, M; HATTORI, T; OKHUMA, K; ANDO, M. **Studies in Surface Science and Catalysis,** v. 11, p. 415, 1998

NASCIMENTO, J. T. **Avaliação Técnico-Econômica de Ultracentrífugas a Gás para Remoção de CO2 em plataformas do pré-sal**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

NOAA. **Trends in atmospheric carbon dioxide**. Disponível em http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/. Acesso em out 2015

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 671-673, 1998.

NOVACANA. **Processos de fabricação do etanol**. Disponível em https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/. Acesso 10 set 15

OLIVEIRA FILHO, A. R.; **Química Verde na Mitigação do Efeito Estufa: Produção de DMC**. Projeto de Final de graduação em engenharia química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

OMAE, I.; Aspects of Carbon Dioxide Utilization. **Catalysis Today,** 115, p. 33-52, 2006

PEREIRA, A.R.; ALVES, B.T.; FURTADO, R.L. **Tendências tecnológicas e mercadológicas para os principais produtos petroquímicos básicos: eteno e propeno.** Projeto de Final de graduação em engenharia química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.

PERLINGEIRO, C. A. G**., Engenharia de Processos: análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos** – Editora Edgard Blücher, 2005

PETROBRAS. **Exploração e produção de petróleo e gás: Pré-sal.** Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 17 mar 2014

PETROBRAS. **Novos poços aumentarão produção do pré-sal em 2014**. Disponível em <http://fatosedados.blogspetrobras.com.br/tag/pre-sal/>. Acesso em 20 mar 2014

PETROBRAS. **Pré-sal.** Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/. Acesso em 12 set 2015.

PRIOUX, B.L; MUXAGATO, B. A descoberta das jazidas do pré-sal: um desafio para o futuro da energia no Brasil. **Revista Intellector**., v. 8, n. 15, 2011.

QUAGLIA, A. **An Integrated Business and Engineering Framework for Synthesis and Design of Processing Networks.** Tese de Doutorado. Copenhagen, Dinamarca: Computer Aided Process Engineering Center; Department of Chemical and Biochemical Engineering; Technical University of Denmark, Denmark, 2013

QUAGLIA, A., SARUP, B., Sin, G., & GANI, R. Integrated business and engineering framework for synthesis and design of enterprise-wide processing networks. **Computers and Chemical Engineering**, p. 213-223, 2012

RADARCOMERCIAL. **Análise de Mercados e Produtos**. Disponível em <http://radarcomercial.mdic.gov.br/>. Acesso em out 15

REDDY, B.M; LEE, S.C; HAN, D.S; PARK,S.E. Utilization of carbon dioxide as soft oxidant for oxydehydrogenation of ethylbenzene to styrene over V2O5–CeO2/TiO2–ZrO2 catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 230-238, 2009

ROCHEDO, P.R.R; BARCELLOS, J.F; NAKASATO, R. T. **Utilização de CO_2 na Produção de Petroquímicos**. Projeto final de graduação em engenharia química, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

SAKAKURA, T.; CHOI, J. ;YASUDA, H. Transformation of carbon dioxide. **Chem Rev**, v. 107, p 2365-2387, 2007.

SANTOS, D. S. **Análise comparativa de tecnologias de separação de CO2 no processamento de gás natural.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

SHAMSI, A.; Methane Dry Reforming over Carbide, Nickel-Based and Noble Metal Catalysts., ACS Symposium Series, 809, **CO_2 Conversion and Utilization**, 182-196, 2002.

SILVA, P. P. R. D. **Análise Exergética de Processos de Separação para Captura de CO2 de Gás Exausto**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

SONG, C., GAFFNEY, A. F.; FUJIMOTO, K. F., CO_2 Conversion and Utilization, ACS Symposium Series 809, Chapter 1, American Chemical Society, Oxford University Press, Washington, D.C, 2002

SOUZA, L. F. S**. Síntese e análise de tecnologia para sequestro químico de CO2 via rota indireta de produção de DMC**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.

TANIGUCHI, Y., HAYASHIDA, T., KITAMURA, T., FUJIWARA, Y.; Vanadium Catalyzed Acetic Acid Synthesis from Methane and Carbon Dioxide. **Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide, Studies in Surface Science and Catalysis**, 114, p. 439-442, 1998

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B. e SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, synthesis and design of chemical processes**. 3ª ed. Boston, Estados Unidos. Prentice Hall, 2009.

UNIFEI. **Capítulo 6: Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis.** Disponível em http://www.nest.unifei.edu.br/english/pags/downloads/files/Biocombustiveis-Cap06.pdf. Acesso em 14 out 15

WILCOX, E. M.; **Direct Synthesis of Acetic Acid from Carbon Dioxide and Methane**. Tese de Doutorado. North Carolina State University, 2004.

XU, A. *et al*.; Development and Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Mult-Plant Chemical Production Complexes. **Clean Technology and Environmental Policy**, v.7, p. 97-115, 2005

YEOMANS, H.; GROSSMANN, I. E. A Systematic Modeling Framework of Superstructure Optimization in Process Synthesis. **Computers and Chemical Engineering**, p. 709-731, 1991

Anexo A

A Tabela 25 apresenta os custos de todos os reagentes e produtos empregados em todos os processos estudados na superestrutura.

Tabela 25: Custo dos reagentes e produtos

Reagentes e Produtos	**Preços (US$/kg)**
Metanol[1]	0,57-0,73
DME[2]	0,90
Estireno[3]	1,91
DMC[4]	1,2
Ácido acético[5]	0,71
Hidrogênio[6]	0,796
Etilbenzeno[7]	1,76
Óxido de etileno[8]	1,34
Metano[9]	0,172
N_2[10]	12,98
CO_2[11]	-----

1. Preço de compra e venda de 2013, respectivamente - Fonte: RADARCOMERCIAL, 2016

2. O preço do DME não pode ser obtido gratuitamente no site ICISPRICING e não foi encontrado no site do Radar comercial do Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). Assim, o valor considerado para este produto foi extraído do site Alibaba.

Tabela 26: Cotações dos preços do DME

Fonte	**US$/kg**		
	Mínimo	**Máximo**	**Média**
ALIBABA[f]	0,9	-----	0,9
Média Total (US$/kg)			0,9

3. Preço de venda de 2013 – Fonte: RADARCOMERCIAL, 2016

4 – FERREIRA, 2014

5 - O valor encontrado para o ácido acético foi obtido por meio dos sites Alibaba e ICISPRICING. Para cada fonte, calculou-se o valor médio do produto em questão e, posteriormente, calculou-se a média total.

Tabela 27: Cotações dos preços do ácido acético

Fonte	**US$/kg**		
	Mínimo	**Máximo**	**Média**
ALIBABA[a]	0,68	0,78	0,73
ALIBABA[b]	0,50	0,85	0,675
ALIBABA[c]	0,70	0,72	0,71
Média Total (US$/kg)			0,71

6 - INDALA, 2004

7- Foram obtidas cotações para o óxido de etileno em uma fonte disponível gratuitamente no site ICISPRICING e em duas fontes obtidas do site Alibaba. Para cada fonte, calculou-se o valor médio do produto em questão e, posteriormente, calculou-se a média total. O valor adotado para a conversão de euro em dólar foi igual a 1$ = 0,92€, cotado pelo Banco Central em janeiro de 2016.

Tabela 28: Cotações do preço do etilbenzeno

Fonte	**US$/kg**		
	Mínimo	**Máximo**	**Média**
ALIBABA[d]	1,0	----	1,0
ALIBABA[e]	2,5	3,0	2,75
FOB NWE*	1,493	1,568	1,53
Média Total (US$/kg)			1,76

* Fonte: ICISPRICING (2016)

8- Foram obtidas cotações para o óxido de etileno em duas diferentes fontes disponíveis gratuitamente no site ICISPRICING. De forma similar ao etilbenzeno e utilizando o mesmo câmbio, calculou-se a média total para a obtenção do preço do óxido de etileno.

Tabela 29: Cotações do preço do óxido de etileno

Fonte	**€/ton**		
	Mínimo	**Máximo**	**Média**
FD NWE DEC	1348	1515	1431,5
FD MED DEC	1403	1560	1481,5
Média Total (€/ton)			1456,6
Média Total (US$/kg)			1,34

9 - INDALA, 2004

10 – FATECSM, 2016 . O valor adotado para conversão foi de 1$ = R$ 4,01, obtida no Banco Central em janeiro de 2016.

11 – Neste trabalho, considerou-se o custo da matéria prima como zero uma vez que a corrente rica em dióxido de carbono é gerada usualmente, seja para reinjeção do mesmo em poços, para sua queima ou liberação para atmosfera.

Anexo B

A Tabela 30 apresenta o peso molecular de todos os reagentes e produtos empregados em todos os processos estudados na superestrutura.

Tabela 30: Peso Molecular dos reagentes e produtos

Reagentes e Produtos	**Peso molecular (g/mol)**
Metanol	32,04
DME	46,07
Estireno	104,15
DMC	90,60
Ácido acético	60,05
Hidrogênio	2
Etilbenzeno	106,167
Óxido de etileno	44,05
Metano	16,04
CO_2	44,01
N_2	28,01

Anexo C

As Tabelas 31 e 32 apresentam a demanda mundial dos produtos estudados e a vazão mássica limite considerada na otimização da superestrutura.

Tabela 31: Demanda mundial dos produtos

Produtos	**Demanda Mundial**	**Fonte**
Metanol	68, 5. 10^5 kg/h	ATHLANTICMETHANOL (2016)
DME	34,2. 10^4 kg/h	GALLARDO (2013)
Estireno	34,2. 10^5 kg/h	MCGROUP (2016)
DMC	19,4.10^3 kg/h	CAVANI *et al.* (2009)
Ácido acético	11,9. 10^5 kg/h	BAIÃO (2015)

Tabela 32: Vazão mássica limite para o produto selecionado

Produtos	**F_{lim} (kg/h)**
Metanol	34,25. 10^5 kg/h
DME	17,1. 10^4 kg/h
Estireno*	17,1. 10^5 kg/h
DMC	9,7.10^3 kg/h
Ácido acético	5,95. 10^5 kg/h

Anexo D

A simulação do processo proposto no presente trabalho foi realizada pelo software PRO/II e obteve-se o balanço de massa e energia necessários para o dimensionamento dos equipamentos e posterior análise econômica.

D.1 – Compressores

Admitiu-se que todos os compressores são centrífugos e construídos em aço carbono, e que todos os motores são do tipo *totally enclosed*. A potência requerida por cada máquina foi obtida através de simulação em PRO/II;

Regras para projetar e simular esses compressores:

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

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

Razão = (Pn/P1)1/n, com n estágios (Walas, 1990).

D.2 – Trocadores de Calor

Considerou-se o emprego de trocadores do tipo casco e tubo feitos de aço carbono. A área de troca térmica foi calculada pela equação 30 juntamente com o coeficiente de troca térmica adequado encontrado no Quadro 4.

$$A = \frac{Q}{U \cdot \Delta T_{\ln}} \tag{30}$$

Em que Q é a carga térmica do trocador, U é o coeficiente global de troca térmica e $\Delta T_{\ln}$ é a média logarítmica das temperaturas no trocador de calor fornecida pela equação 31.

$$\Delta T_{\ln} = \frac{\Delta T_e - \Delta T_s}{\ln\left(\frac{\Delta T_e}{\Delta T_s}\right)} \quad (31)$$

Em que ΔT_e é a diferença de temperatura das correntes na entrada do trocador e ΔT_s é a diferença de temperatura das correntes na saída do trocador. Uma regra heurística para trocadores de calor é a adoção de um "ΔT de approach" igual ou superior a 10ºC: o máximo (ou mínimo) de temperatura que uma corrente que se está querendo aquecer (ou resfriar) pode atingir é 10ºC abaixo (ou acima) da temperatura da utilidade do processo.

Quadro 4: Coeficientes de troca térmica, U, para diversos trocadores. Fonte: (CAMPBELL,2001)

Tipo de trocador de calor	U (W/m²K)		
	Mínimo	Máximo	Médio
Resfriadores a água			
Gás (até 3,5 MPa)	200	285	242.5
Gás (3,5 a 7 MPa)	285	455	370
Gás (acima de 7 MPa)	455	570	512.5
Gás natural	395	510	452.5
MEA	740	850	795
Ar	85	140	112.5
Água	965	1135	1050
Condensadores a água			
Regenerador de aminas	570	625	597.5
Corrente de topo de fracionadoras	395	455	425
Hidrocarbonetos leves	480	765	622.5
Refervedores			
Vapor	795	910	852.5
Óleo quente	510	680	595
Glicerol	55	115	85
Amina	570	680	625
Outros			
Óleo - óleo	455	570	512.5
Propano - propano	570	740	655
MEA - MEA	680	740	710
Gás - gás (até 3,5 MPa)	285	395	340
Gás - gás (até 7 MPa)	310	425	367.5
Gás - refrigeração a propano	340	510	425
Fornalhas	250	300	275

D.3 – Vasos

O dimensionamento do vaso se baseia na velocidade superficial do vapor ou no tempo de retenção de líquido. Os cálculos foram realizados por meio da equação 32, que originou-se da equação de de Souders-Brown, e que calcula a máxima velocidade superficial de vapor no vaso.

$$\hat{u}_V = k_S \cdot \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}} \qquad (32)$$

Em que $\hat{u}_v$ é a máxima velocidade superficial do gás em m/s, ρ_L é a densidade do líquido em kg/m^3, ρ_v é a densidade do vapor em kg/m^3 e K_s é uma constante empírica que depende do tipo de eliminador de névoa e tem a dimensão de m/s. A pressões moderadas, o k_S tem valor de 0,107m/s. Segundo o GPSA Engineering Data Book, a partir da pressão de operação de 7 bar, deve-se subtrair 0,003m/s do k_s a cada 7 bar adicional.

A equação 33 permite calcular o diâmetro do vaso com base nas vazões mássicas obtidas através da simulação. O valor de H/D empregado neste trabalho foi 4.

$$D = \sqrt{\frac{4 \cdot Q_V}{\pi \cdot \rho_V \cdot \hat{u}_V}} \qquad (33)$$

D. 4 – Reator

Admitiu-se neste trabalho que o volume do reator empregado é o mesmo do vaso cuja metodologia foi citada acima.

Anexo E

A análise econômica deste trabalho empregou-se a planilha CapCOST de Turton *et al*. (2009). De acordo com Turton *et al.* (2009), o custo capital de uma planta pode ser feita com base no fluxograma de processo (*Process Flow Diagram*, PFD), esta inclui o dimensionamento dos principais equipamentos do processo (bombas, compressores e turbinas, colunas e vasos, fornos e trocadores de calor). Este método é baseado na técnica de Guthrie. O lucro do processo e os custos com água, vapor e eletricidade foram calculados com base nas equações 34, 35 e 36 obtidas de Aquino (2008).

O valor do índice econômico CEPCI utilizado para o cálculo do custo dos compressores, trocadores de calor e vaso de *flash* e reator foi de 499,6. O período de referência do CEPCI é do ano de 2005.

O valor do crédito de carbono foi obtido por meio de consulta a bolsa de valores eletrônica NASDAQ e o valor de referência utilizado é do dia 25 de janeiro de 2016. O valor do custo de combustível que se aplica nas equações 35 e 36 foi estimado pela planilha CAPCOST de Turton *et al.*, (2009).

$$\boldsymbol{LA}\left(\frac{\mathrm{US\$}}{\mathrm{ano}}\right) = \boldsymbol{Crédito_{carbono}}\left(\frac{US\$}{Kg}\right) * \boldsymbol{Sequestro_{CO2}}\left(\frac{Kg}{ano}\right) + \boldsymbol{Preço_{produto}}\left(\frac{US\$}{Kg}\right) * \boldsymbol{Produção_{(produto)}}\left(\frac{Kg}{ano}\right) - \boldsymbol{Preço_{mat-prima}}\left(\frac{US\$}{Kg}\right) * \boldsymbol{Consumo_{mat-prima}}\left(\frac{Kg}{ano}\right) - \boldsymbol{Custo_{equipamentos}}(US\$) - \boldsymbol{Custo_{água}}\left(\frac{US\$}{Kg}\right) * \boldsymbol{Consumo_{água}}\left(\frac{Kg}{ano}\right) - \boldsymbol{Custo_{vapor}}\left(\frac{US\$}{Kg}\right) * \boldsymbol{Consumo_{vapor}}\left(\frac{Kg}{ano}\right) - \boldsymbol{Custo_{eletricidade}}\left(\frac{US\$}{KW}\right) * \boldsymbol{Consumo_{eletricidade}}\left(\frac{KW}{ano}\right) \quad (34)$$

$$\text{Custo Vapor (US\$/kg)} = \frac{3,72}{453,6} \cdot \left[\left(\frac{\text{Custo Combustível}}{US\$4,0/10^6\,BTU} \right) \cdot 0,85 + 0,15 \right] \quad (35)$$

$$\text{Custo Água (US\$/kg)} = \frac{0,03}{3777} \cdot \left[\left(\frac{\text{Custo Combustível}}{US\$4,0/10^6\,BTU} \right) \cdot 0,75 + 0,25 \right] \quad (36)$$