UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Manoel Vitor Almeida Avancini

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO VIA PETROQUÍMICA E ALCOOLQUÍMICA

RIO DE JANEIRO
2016

Manoel Vitor Almeida Avancini

ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO VIA PETROQUÍMICA E ALCOOLQUÍMICA

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

Orientadores: Estevão Freire, D.Sc.
Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

Avancini, Manoel Vitor Almeida

Análise comparativa entre tecnologias de produção de ácido acético via petroquímica e alcoolquímica. Manoel Vitor Almeida Avancini – Rio de Janeiro, 2016.

112 fl.: il.

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

Orientadores: Estevão Freire e Maria Letícia Murta Valle.

1. Produção de ácido acético. 2. Simulação de Processos. 3. Metanol. 4. Etanol. 5. Carbonilação. 6. Oxidação. 7. Mapeamento tecnológico. 8. Avaliação econômica. – Teses. I. Freire, Estevão. (Orient.). II. Valle, Maria Leticia Murta. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

Manoel Vitor Almeida Avancini

Análise comparativa entre tecnologias de produção de ácido acético via petroquímica e alcoolquímica.

Dissertação apresentada ao corpo docente do curso de Pós-Graduação em tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada por:

Prof. Estevão Freire, D.Sc. – Orientador

Prof.ª Maria Letícia Murta Valle, D.Sc. - Orientadora

Carlos René Klotz Rabello, D.Sc.

Prof. Alexandre Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Prof. Luiz Fernando Leite, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

Aos meus pais: Djanemary e Helio.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais: Djanemary e Helio, por serem minha base forte. Agradeço pelo incentivo, apoio, confiança, pelos valores ensinados e por todo amor transmitido. Vocês são meus exemplos de vida.

A meu irmão: João Otávio, pelo apoio e companheirismo. A minha avó Geny, pelo incentivo e preocupação. E a toda minha família pela torcida.

Aos meus professores e orientadores: Estevão Freire e Maria Letícia Murta Valle. Agradeço pela valiosa orientação, pela disponibilidade, por todo apoio, amizade e conhecidos adquiridos durante esses anos.

Ao meu amigo: Douglas Soares dos Santos. Obrigado pela amizade de sempre e pelo auxílio no trabalho. Tenho certeza que se eu não a tivesse, este caminho teria sido muito mais difícil.

Aos meus amigos: Alex Fieni Pedroni e Vinicius Gama Lidoino, pela amizade e pelos inúmeros momentos divididos. Foram muito importantes para mim nesta jornada.

Aos professores do Mestrado Profissional: agradeço por todo conhecimento transmitido.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis - ANP, via PRH-41: agradeço pelos conhecimentos fornecidos no programa e pelo auxílio financeiro.

A todos amigos que fiz na UFRJ, obrigado pelos momentos divididos.

A todos meus amigos, agradeço pelo apoio e incentivo de sempre.

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes.”

(Isaac Newton)

Resumo

AVANCINI, Manoel Vitor Almeida. **Análise comparativa entre tecnologias de produção de ácido acético via petroquímica e alcoolquímica.** 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.

Com a tendência de maior consciência ambiental, muitas empresas vêm investindo em processos mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente, como é o caso da produção de ácido acético. A pesquisa nas bases de patentes Derwent, USPTO, INPI e Google patentes, nos últimos 30 anos, mostrou que grandes empresas como BP Chemicals e Celanese dominam os registros de patentes referentes à produção de ácido acético. Enquanto as matérias primas, metanol e etanol, por meio de, respectivamente, carbonilação e oxidação direta tem destaque, a primeira pelo papel pioneiro na indústria, e a segunda por ser uma alternativa “verde” à primeira. Portanto, buscou-se comparar processos destas tecnologias. Para a carbonilação de metanol, escolheu-se como base, o processo Monsanto, descrito em patentes como US 3579552, e para a oxidação de etanol, a referência foi o processo da patente BRPI1106803-5A2 da Petrobras. Utilizando-se o Simulador Aspen Hysys foi possível elaborar os fluxogramas dos dois processos, incluir conversões e rendimentos e realizar o dimensionamento dos equipamentos. A partir dos dados da simulação foram estimados os custos de instalação (CAPEX), custo de operação (OPEX), custo com matérias primas, receita anual e fluxo de caixa. Apesar de possuir maiores custos de instalação e operação, a carbonilação se provou rentável por conta do lucro obtido no balanço entre o custo com matéria prima e receita da venda dos produtos. Dessa forma, a carbonilação justifica a sua posição de domínio na indústria do ácido acético. No caso da planta de oxidação de etanol, o resultado não se provou viável, pois o balanço entre o custo com matéria prima e a receita obtida com os produtos, comprometem todo o investimento. Este resultado se deve à eficiência reduzida da planta e ao custo do etanol, comprovando a ideia de que esforços são necessários na busca por melhorias nos processos.

Palavras Chaves: Ácido acético; produção; metanol; carbonilação; etanol; oxidação direta; monitoramento tecnológico; avaliação econômica.

Abstract

AVANCINI, Manoel Vitor Almeida. **Comparative analysis between acetic acid production technologies via petrochemistry and alcoholchemistry.** 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.

By the trend towards greater environmental consciousness, many companies are investing in processes that are more efficient and less aggressive to the environment, such as acetic acid industry. A research in the databases of Derwent, USPTO, INPI and Google patents for the past 30 years showed that large companies such as BP Chemicals and Celanese dominate the patent's records for the production of acetic acid. As raw materials, methanol and ethanol, by respectively, carbonylation and direct oxidation, are highlighted. The first one because of the pioneering role in the industry, and the second by the fact of being a "green" alternative to the first. Therefore, to compare processes of these technologies for the carbonylation of methanol was chosen as a base, the Monsanto process, described in patents such as US 3579552, and for the oxidation of ethanol, the reference was the process of the patent BRPI1106803-5A2 Petrobras. Using the simulator Aspen Hysys was possible to assemble the flowcharts of the two processes, calculate the conversions and yields and make the equipment design. Using the simulation results, installation costs (CAPEX), operational costs (OPEX) cost of raw materials, annual revenue and cash flow were estimated. Despite having higher costs of installation and operation, the carbonylation proved profitable considering profits obtained in the balance between the cost of raw materials and income from the sale of products. Thus, the carbonylation justifies its dominant position in the acetic acid industry. In the case of ethanol oxidation plant, the result has proved not feasible, due to the balance between the cost of raw material and the revenue from the products, compromising the investment. This result is due to the low efficiency technologies and the ethanol cost, confirming the idea that efforts are required to improve these processes.

Key Words: Acetic acid; production; methanol, carbonylation; ethanol; direct oxidation; technology survey; economic evaluation.

Lista de Figuras

Figura 1: Fluxograma de produção de ácido acético.....5
Figura 2: Árvore de geração de produtos a partir de etanol. 7
Figura 3: Ciclo catalítico do processo Monsanto.. 9
Figura 4: Ciclo catalítico do processo BASF.. 10
Figura 5: Ciclo catalítico do processo Cativa.....10
Figura 6: Capacidade total e demanda mundial de ácido acético: 2008 a 2012.. 13
Figura 7: Produção de ácido acético por região no mundo em 2014.. 14
Figura 8: Capacidade de produção de ácido acético por matéria prima: 1990 a 2015.. 15
Figura 9: Consumo de ácido acético por região no mundo em 2014. 15
Figura 10: Crescimento mundial do consumo de ácido acético: 2010 a 2015. 16
Figura 11: Comparação do uso de ácido acético para produção de derivados – 2008 e 2014.. 16
Figura 12: Preços do ácido acético - 2010 a 2015.. 18
Figura 13: Registros de patentes para produção de ácido acético x tempo.....32
Figura 14: Patentes para produção de ácido acético x matéria prima usada de 1955 a 2015. 33
Figura 15: Patentes para produção de ácido acético x empresa, de 1955 a 2015....34
Figura 16: Registros de patentes para produção de ácido acético por matéria x tempo. 35
Figura 17: Tendência de uso de matéria prima na produção de ácido acético de 1970 a 2015. 35
Figura 18: Registros de patentes para produção de ácido acético por empresas x tempo. 36
Figura 19: Indicador sobre os registros de patentes para produção de ácido acético quanto ao uso de matéria prima por empresa.....38
Figura 20: Classificação cronológica de registros de patentes: carbonilação de metanol. 41
Figura 21: Participação das empresas nos registros de patentes: carbonilação de metanol. 42

Figura 22: Atividades das empresas por intervalos de tempo, de 1991 a 2015: carbonilação de metanol. 43
Figura 23: Classificação cronológica de registros de patentes: oxidação de etanol..45
Figura 24: Diagrama de blocos: carbonilação de metanol. 48
Figura 25: Diagrama de blocos: oxidação do Etanol.. 48
Figura 26: Processo completo de carbonilação de metanol. 48
Figura 27: Entrada do processo - carbonilação do metanol. 50
Figura 28: Reator - carbonilação de metanol. 52
Figura 29: Flash - carbonilação de metanol. 53
Figura 30: Coluna T-100 - carbonilação de metanol. 55
Figura 31: Coluna T-101 - carbonilação de metanol. 57
Figura 32: Coluna T-102 - carbonilação de metanol. 59
Figura 33: Misturador, Mix-103 - carbonilação de metanol. 60
Figura 34: Processo de oxidação de etanol. 62
Figura 35: Entrada de ar - oxidação de etanol. 64
Figura 36: Entrada de etanol - oxidação de etanol. 64
Figura 37: Reator - oxidação de etanol. 65
Figura 38: Trocador de calor - oxidação de etanol. 66
Figura 39: *Flash* - oxidação de etanol. 66
Figura 40: Coluna de destilação, T-100 - oxidação de etanol. 68
Figura 41: Coluna de destilação, T-101 - oxidação de etanol. 70
Figura 42: Misturador MIX-100 - oxidação de etanol. 71
Figura 43: Diagrama de fluxo de caixa - carbonilação de metanol. 77
Figura 44: Diagrama de fluxo de caixa - oxidação de etanol. 78
Figura A1: Planilha CAPCOST - CAPEX - Carbonilação de metanol.....91
Figura A2: Planilha CAPCOST - CAPEX - Oxidação de etanol.....92
Figura A3: Planilha CAPCOST - OPEX - Carbonilação de metanol.....92
Figura A4: Planilha CAPCOST - OPEX - Oxidação de etanol.....93

Lista de Tabelas

Tabela 1: Fatores associados à instalação do projeto - Custos diretos envolvidos...19
Tabela 2: Fatores associados à instalação do projeto - Custos indiretos envolvidos. 19
Tabela 3: Fatores associados à instalação do projeto - Contingência e taxas. 19
Tabela 4: Fatores associados à instalação do projeto – Instalações.. 20
Tabela 5: Fatores associados à operação da planta projetada - Custos diretos de operação.. 20
Tabela 6: Fatores associados à operação da planta projetada - Custos fixos de operação.. 21
Tabela 7: Fatores associados à operação da planta projetada - Custos gerais.. 21
Tabela 8: Fatores de custo para o cálculo do OPEX.....21
Tabela 9: Estratégias de buscas referentes à tecnologia carbonilação do metanol para registros entre 1963 e 2015.....24
Tabela 10: Estratégias de buscas referentes à tecnologia oxidação do etanol para registros entre 1963 e 2015.....25
Tabela 11: Preços das matérias prima envolvidas nos processos selecionados. 31
Tabela 12: Resultados da estratégia de busca para a carbonilação de metanol. 40
Tabela 13: Relevância dos resultados pesquisados: carbonilação de metanol. 40
Tabela 14: Resultados da estratégia de busca para a oxidação de etanol. 44
Tabela 15: Relevância dos resultados pesquisados nas estratégias de busca de oxidação de etanol. 44
Tabela 16: Participação das empresas nos registros: oxidação de etanol. 46
Tabela 17: Classificação de registro de empresas por período: oxidação de etanol. 46
Tabela 18: Correntes e componentes – Carbonilação de metanol.....49
Tabela 19: Corrente de entrada, corrente 6, da Figura 27 - carbonilação de metanol. 50
Tabela 20: Corrente de entrada no reator, Entrada+Reciclo, da Figura 27 – carbonilação de metanol. 51
Tabela 21: Conjunto de reações do processo de carbonilação de metanol, suas respectivas conversões, calor de reação e reagentes limitantes. 52

Tabela 22: Configurações das correntes de saída do reator, da Figura 28 - carbonilação de metanol. 53
Tabela 23: Configurações das correntes de saída do flash, da Figura 29 - carbonilação de metanol.....54
Tabela 24: Rendimento de separação do *Flash*, Figura 29 - carbonilação de metanol. 54
Tabela 25: Configuração da coluna T-100 na Figura 30 - carbonilação de metanol. 55
Tabela 26: Configurações das correntes de saída da coluna T-100, Figura 30 - carbonilação de metanol. 56
Tabela 27: Rendimento de separação da coluna T-100, Figura 30 - carbonilação de metanol. 56
Tabela 28: Configuração da coluna T-101, da Figura 31 - carbonilação de metanol. 57
Tabela 29: Configurações das correntes de saída da coluna T-101, da Figura 31 - carbonilação de metanol. 58
Tabela 30: Rendimento de separação da coluna T-101, Figura 31 - carbonilação de metanol. 58
Tabela 31: Configuração da coluna T-102, na Figura 32 - carbonilação de metanol. 59
Tabela 32: Correntes de saída da coluna T-102, na Figura 32 - carbonilação de metanol. 59
Tabela 33: Eficiência de separação da coluna T-102, Figura 32 - carbonilação de metanol. 60
Tabela 34: Misturador, Mix-103, na Figura 33 - carbonilação de metanol.....61
Tabela 35: Conversão de metanol e rendimentos da produção de ácido acético na carbonilação de metanol. 61
Tabela 36: Ácido acético reciclado - carbonilação de metanol.....61
Tabela 37: Fluxos de calor de equipamentos da carbonilação de metanol.....62
Tabela 38: Correntes e componentes - Oxidação de etanol 63
Tabela 39: Configuração da corrente de entrada de ar, Figura 35 - oxidação de etanol. 64
Tabela 40: Configuração da corrente de entrada de etanol, Figura 36 - oxidação de etanol. 64

Tabela 41: Conjunto de reações do processo de oxidação de etanol, suas respectivas conversões, calores de reação e reagentes limitantes. 65
Tabela 42: Corrente de saída do reator, Figura 37 - oxidação de etanol. 66
Tabela 43: Correntes de entrada e saída do *flash*, Figura 39 - oxidação de etanol. . 67
Tabela 44: Rendimento de separação do *Flash*, Figura 39 - oxidação de etanol..... 67
Tabela 45: Configuração da coluna de destilação T-100, Figura 40 – oxidação de etanol. 68
Tabela 46: Correntes de saída da coluna de destilação T-100, Figura 40 - oxidação de etanol. 69
Tabela 47: Eficiência de separação da coluna de destilação T-100, Figura 40 - oxidação de etanol. 69
Tabela 48: Configuração da coluna de destilação T-101, Figura 41 – oxidação de etanol. 70
Tabela 49: Correntes de saída da coluna de destilação T-101, Figura 41 - oxidação de etanol. 70
Tabela 50: Eficiência de separação da coluna de destilação T-101, Figura 41 - oxidação de etanol. 71
Tabela 51: Correntes do misturador, MIX-100, Figura 42 - oxidação de etanol. 72
Tabela 52: Conversão e rendimento da produção de ácido acético na oxidação de etanol. 72
Tabela 53: Perda de ácido acético nos processos de separação - oxidação de etanol. 72
Tabela 54: Fluxos de calor dos equipamentos na oxidação de etanol. 73
Tabela 55: CAPEX - Custo de instalação das plantas químicas simuladas. 73
Tabela 56: Composição do custo de instalação da planta de carbonilação de metanol. 74
Tabela 57: Composição do custo de instalação da planta de oxidação de etanol. ... 74
Tabela 58: OPEX - Custos de operação das plantas simuladas. 75
Tabela 59: OPEX - Custo de operação anual da planta de carbonilação de metanol. 75
Tabela 60: OPEX - Custo de operação anual da planta de oxidação de etanol. 75
Tabela 61: Custo e receita com materiais – carbonilação de metanol. 76
Tabela 62: Custo e receita com materiais – oxidação de etanol. 76
Tabela 63: Informações de investimento - fluxo de caixa. 77

Tabela A1: Dimensionamento dos equipamentos para o processo simulado de carbonilação de metanol 89
Tabela A2: Dimensionamento dos equipamentos para o processo simulado de oxidação de etanol. 90

Lista de Abreviaturas e Símbolos

APIC - Asia Petrochemical Industry Conference

BNDES - Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social

CGEE - Centro de Gestão e Estudos Estratégicos

CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CAPEX – Custo de Investimento de uma Planta

CEPCI –Índice de custo de planta de engenharia química

C_{OL} - Custo de mão de obra na operação

C_{RM} - Custo de matérias primas durante a operação

C_{UT} - Custo de utilidades durante a operação

C_{WT} – Custo de tratamento de efluentes gerados na operação

DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano

Derwent - Banco mundial de patentes Derwent

Hysys – Aspen Hysys®

IMPCA – International Methanol Producers and Consumers Association

INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial

LLDPE – Polietileno linear de baixa densidade

LLE - Equilíbrio líquido-líquido

MCA – Ácido Monocloroacético

MDIC - Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior

MMSA – Methanol Market Services Asia

MVC – Monocloreto de vinila

NRTL – Modelo de dois líquidos não aleatórios

OPEX – Custos operacionais de uma planta

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PTA – Ácido tereftálico purificado

PVA – Poli(acetato de vinila)

PVC – Poli(cloreto de vinila)

RK - *Redlich-Kwong*

SRK - *Soave-Redlich-Kwong*

USPTO - Escritório americano de patentes e marcas

VAM – Acetato de vinila

VLE - Equilíbrio vapor-líquido

VLLE - Equilíbrio vapor-líquido-líquido

VPL - Valor presente líquido

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 1
1.1. OBJETIVOS 2
1.1.1. Objetivo Geral 2
1.1.2. Objetivos específicos 2
CAPÍTULO 2 – CONTEXTUALIZAÇÃO 4
2.1. ÁCIDO ACÉTICO 4
2.2. MATERIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO 6
2.3. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO 8
2.3.1. Carbonilação de metanol 8
2.3.2. Oxidação de etano 11
2.3.3. Oxidação de eteno 11
2.3.4. Oxidação de acetaldeído 12
2.3.5. Oxidação de etanol 12
2.4. MERCADO MUNDIAL DE ÁCIDO ACÉTICO 13
2.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 18
2.5.1. CAPEX (*Capital expenditure*) 18
2.5.2. OPEX (*Operational expenditure*) 20
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA 22
3.1. DEFINIÇÃO DAS TECNOLOGIAS A SEREM COMPARADAS 22
3.2. AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS SELECIONADAS 24
3.3. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS SELECIONADOS 25
3.3.1. Diagrama dos processos 26
3.3.2. Pacotes termodinâmicos 26
3.3.3. Premissas consideradas 28
3.3.4. Cálculo de indicadores dos processos 29
3.4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 30
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 32
4.1. ANÁLISE DE PATENTES DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO 32
4.2. ANÁLISE DAS PATENTES DAS TECNOLOGIAS SELECIONADAS 39
4.2.1. Carbonilação de metanol 39
4.2.2. Oxidação de etanol 43
4.3. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS 47

4.3.1. Carbonilação de metanol 48
4.3.2. Oxidação de etanol 62
4.4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA 73
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES 79
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 81
APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS 89
APÊNDICE B – PLANILHA CAPCOST 91

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Nos últimos anos, as indústrias em geral vêm buscando mudanças em seus procedimentos operacionais, administrativos e logísticos, visando reduzir seus custos, bem como, os impactos ambientais. Ações estas que visam atender à legislação ambiental vigente e, certamente, obter melhores resultados de produção, maximizando o lucro e minimizando os passivos envolvidos.

Nesse cenário, tem grande destaque a indústria química, cujas exigências de atendimento à legislação ambiental são cada vez maiores, visto que, essa classe industrial é responsável por um grande volume de emissão de poluentes. Para tal, é preciso buscar novas tecnologias para que seus processos atendam aos requisitos ambientais sem perder produtividade. Nessa busca, estão incluídos os conceitos da química verde, ecologia industrial e sustentabilidade, pois, embora o objetivo principal seja a redução de impactos ao meio ambiente, é fundamental que os processos sejam também economicamente viáveis (CGEE, 2005).

O setor industrial petroquímico vem buscando matérias primas alternativas para suas plantas industriais. Nesse aspecto, o Brasil possui uma posição muito favorável devido a fatores que vão desde a vantagem territorial e a diversidade climática. O país possui a maior biodiversidade do planeta, recebe alta incidência de raios solares e tem grandes reservas hídricas. Além disso, foi pioneiro na produção de biocombustíveis, caso do etanol, por meio da indústria sucroalcooleira (CGEE, 2005).

Nesse contexto, vale destacar o ácido acético, que é um produto químico encontrado, na forma de soluções diluídas, em diversas plantas e organismos animais. O vinagre, por exemplo, que é uma solução aquosa contendo cerca de 4 a 12% de ácido acético, é produzido a partir da fermentação do vinho e é conhecido há mais de 5000 anos. Em termos de produção em larga escala para uso industrial, a capacidade mundial de produção de ácido acético já é superior a 15 milhões toneladas por ano, em 2015. Os principais países produtores são China, os Estados Unidos, Japão e outros países asiáticos, responsáveis por, aproximadamente, 80% da produção mundial (TECNON ORBICHEM, 2015)

O ácido acético, pode ser produzido industrialmente por meio de diferentes tecnologias e matérias-primas. Em termo de matéria prima, de origem fóssil pode-se

citar o petróleo e carvão, e de fontes renováveis, a cana-de-açúcar. Tradicionalmente, os processos a partir de matérias primas fósseis são os mais utilizados para produção de ácido acético. A tecnologia de produção a partir de matéria prima fóssil que possui destaque é a carbonilação de metanol, sendo responsável pela maior parte do ácido acético produzido no mundo. Entretanto, o uso de matérias-primas para a produção de ácido acético vem alterando com o tempo mediante o desenvolvimento de novas tecnologias e a otimização de processos, com destaque para os que utilizam matérias primas renováveis, como o etanol via oxidação em única etapa (NEXANT, 2009).

Dessa forma é relevante uma avaliação comparativa em termos técnico-econômicos entre as tecnologias existentes, de forma que seja possível visualizar suas vantagens e desvantagens. Isto permitirá obter dados e informações sobre a produção de ácido acético que poderão subsidiar decisões sobre investimentos e desenvolvimento tecnológico.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a avaliação técnico-econômica entre tecnologias de produção de ácido acético. As tecnologias foram selecionadas mediante uma análise de patentes registradas. Desta busca, opta-se usar de uma tecnologia tradicional, baseada na carbonilação de metanol, que usa matéria prima fóssil, e outra alternativa, que utiliza matéria prima renovável, de origem “verde”, no caso oxidação de etanol em fase única.

1.1.2. Objetivos específicos

Como objetivos específicos, têm-se:

- Mapeamento e análise de registros de patentes referentes à produção de ácido acético e as tecnologias empregadas;
- Detalhamento e interpretação dos registros de patentes sobre as tecnologias escolhidas, de modo a se obter as tendências das mesmas;

- Definição e simulação via HYSYS® dos processos relativos às tecnologias selecionadas;
- Verificar os rendimentos dos processos de produção de ácido acético em ambiente de simulação;
- Analisar a eficiência dos processos de separação utilizados na simulação;
- Dimensionar os equipamentos presentes nos processos, de acordo com os resultados obtidos na simulação;
- Estimar os custos de instalação e de operação das plantas químicas simuladas;
- Avaliar economicamente os resultados dos processos.

CAPÍTULO 2 – CONTEXTUALIZAÇÃO

2.1. ÁCIDO ACÉTICO

O ácido acético, também chamado ácido etanoico, CH_3COOH, é um ácido carboxílico saturado e de cadeia aberta. É um ácido fraco, incolor e com odor característico de vinagre. É inflamável, altamente corrosivo e libera vapores prejudiciais à saúde, podendo causar irritação nos olhos, ardor no nariz e garganta, além de congestão pulmonar. (O'NEIL et al., 2006)

Existem diversas formas para obtenção de ácido acético, sendo a mais popularmente conhecida, a rota fermentativa. Todavia, quando se considera os volumes de produção, esta tecnologia não possui viabilidade. Dentre as formas de produção, a rota mais utilizada é a carbonilação do metanol. Entretanto, no Brasil, a rota utilizada, majoritariamente, parte do etanol como matéria prima (CALDAS, 2014).

As principais rotas de obtenção estão apresentadas, de forma esquemática, na Figura 1. Porém, é importante destacar duas delas em particular, a mais utilizada em nível mundial e, a outra, em nível nacional. São elas:

- Petroquímica: partindo do petróleo e podendo ter como intermediários o etano, o eteno, o metanol, o gás de síntese e o acetaldeído.
- Alcoolquímica: partindo da cana-de-açúcar, passando por etanol e por fim, chegando ao ácido acético.

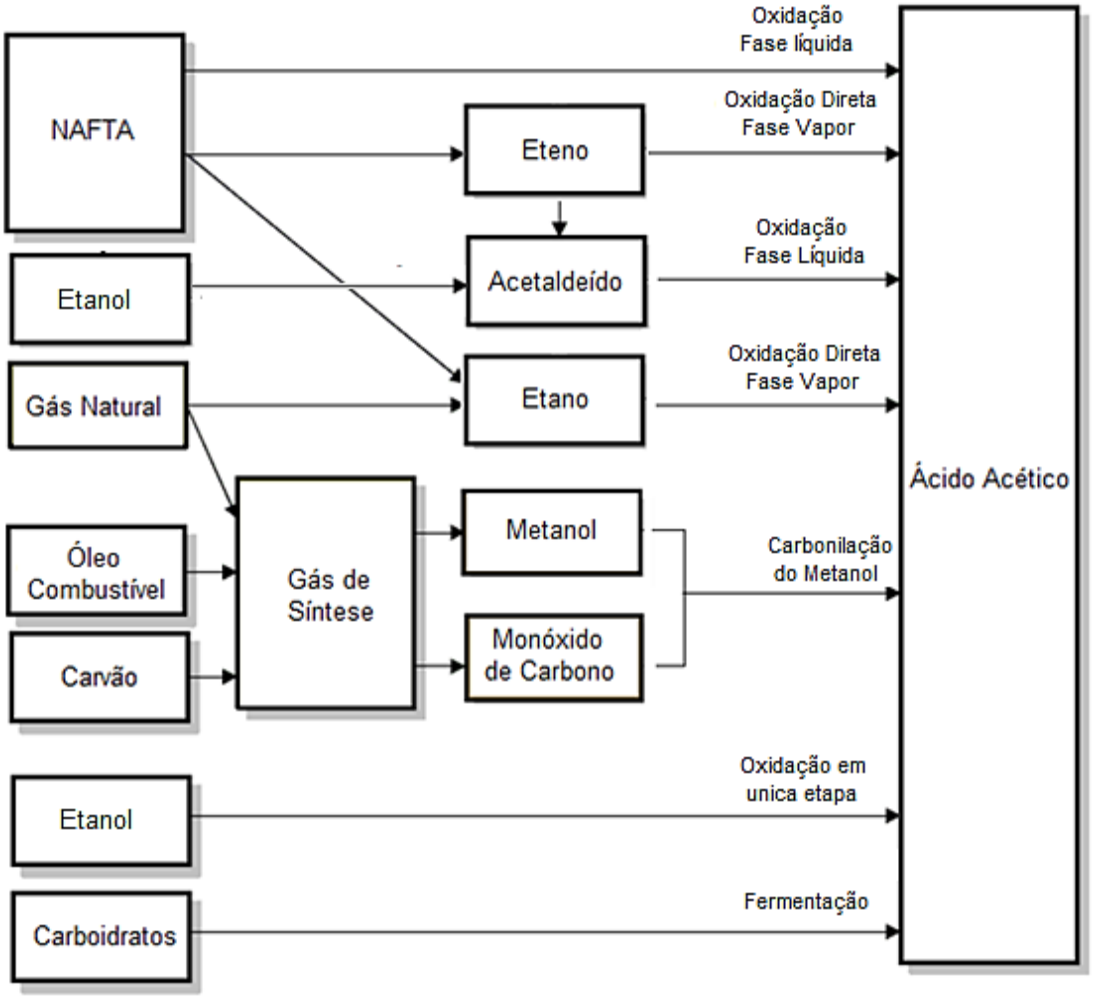

Figura 1: Fluxograma de produção de ácido acético. Fonte: NEXANT, 2009.

O ácido acético tem seu uso bastante diversificado, doméstico e industrial. No uso doméstico, é empregado para limpeza de drenos, sanitários, metais, além de removedor de ferrugem. No caso industrial, além da indústria química, é utilizado no refino e limpeza de metais, encanamento, processos de branqueamento, chapeamento, fotografia, desinfecção, munição, manufatura de fertilizantes, entre outros. Na indústria química é amplamente usado em síntese orgânica, mas também, é utilizado na produção de acetatos, acetato de celulose, acetato de rayon, plásticos e borrachas. É solvente para resinas, gomas e óleos voláteis e conservante de alimentos. Dentre seu uso na indústria química, o ácido acético é matéria prima de muitos produtos petroquímicos, como acetatos, anidrido acético e ácido monocloroacético (MCA) e também é empregado como solvente na produção de ácido tereftálico purificado (PTA) (NATIONAL LIBRARY OF MEDICINE, 2015).

2.2. MATERIAS PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Poucas substâncias com produção em larga escala, como o ácido acético, podem ser produzidas a partir de uma grande variedade de matérias primas, já que, praticamente, toda fonte de carbono pode ser empregada para este fim. Isto é desde derivados do gás natural, como metanol, derivados de carvão e óleo combustível, como o gás de síntese, que deriva-se à metanol e monóxido de carbono, nafta e seus derivados, etano, etileno e acetaldeído; até os carboidratos (NEXANT, 2009).

O etano está presente em muitas fontes de gás natural e gases de refinaria, dos quais ele pode ser recuperado para uso industrial. É obtido via craqueamento ou hidrocraqueamento de hidrocarbonetos e na liquefação de carvão. Sua principal utilização industrial do etano é a produção de etileno por craqueamento a vapor (GRIESBAUM, et al., 2000).

O eteno é um intermediário muito reativo e pode ser submetido a todas as reações típicas de uma olefina de cadeia curta. É produzido principalmente por craqueamento térmico de hidrocarbonetos na presença de vapor, e por recuperação de gases de refinaria. Ele não é aplicado diretamente, sendo usado quase exclusivamente como matéria prima para a indústria química, sendo um importante intermediário. Seus principais derivados são polietilenos de baixa densidade (PEBD), de baixa densidade linear (LLDPE) e de alta densidade (PEAD), além de ácido acético, acetaldeído, etilbenzeno e acetato de vinila (ZIMMERMANN; WALZI, 2000).

O metanol é obtido a partir do gás natural e pelo carvão, é empregado, em sua maioria, na indústria química, onde pode ser submetido a diversas reações, como por exemplo desidrogenação, carbonilação e esterificação. É matéria-prima para substâncias como formaldeído, éter metil-terc-butílico, ácido acético, além de ser direcionado ao setor energético (FIEDLER, et al., 2000).

O etanol pode ser obtido de várias maneiras, desde por meio de matérias primas verdes, como cana-de-açúcar e biomassa lignocelulósica, até a partir de matérias primas fósseis, por meio de eteno e acetaldeído. É um componente com ampla gama de uso, dependendo do teor presente em água é possível o preparo e uso final de diversos produtos, como tintas, fármacos, conservantes e solventes. Também é utilizado como um antisséptico, na fabricação de perfumes.

Outro uso de destaque é na composição de bebidas, que são produzidas por fermentação de carboidratos (KOSARIC, et al., 2000; BNDES, 2007; RAÍZEN, 2015).

Segundo Ribeiro Filho (1981 apud CGEE, 2005), o etanol é a base para diversos produtos além do ácido acético, podendo ser, inclusive, um intermediário para uma gama de produtos, como pode ser visto na Figura 2.

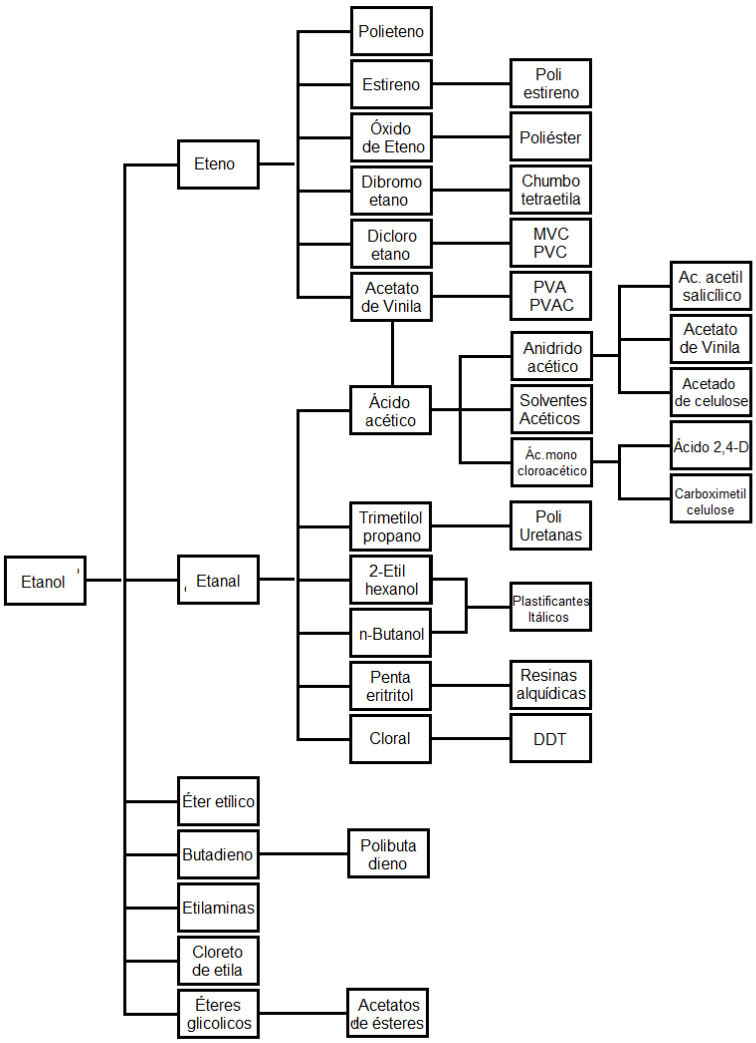

Figura 2: Árvore de geração de produtos a partir de etanol. Adaptado de Ribeiro Filho, 1981 APUD CGEE, 2005

O acetaldeído pode ser obtido a partir de eteno e etanol, por meio da oxidação ou desidrogenação. É um composto altamente reativo e devido à isso, é um importante intermediário na produção de vários produtos químicos, como ácido acético, anidrido acético, acetato de etila e butanol (ECKERT, et al, 2000).

2.3. TECNOLOGIAS DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

2.3.1. Carbonilação de metanol

Com base nas matérias primas empregadas, as principais tecnologias de produção de ácido acético utilizadas são carbonilação de metanol e oxidação de etano, etanol, eteno e acetaldeído.

A carbonilação de metanol foi inventada no início do século XX, e se dá por meio de uma série de reações que, de forma simplificada, são representadas pela reação:

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3COOH$$

Existem diversos processos consolidados que utilizam esta tecnologia, sendo os mais tradicionais, a base para diversos outros processos, Monsanto/BP, BASF e Cativa. Estes processos se assemelham muito, porém se diferenciam em alguns aspectos, como o catalisador utilizado e as condições operacionais exigidas. O processo Monsanto/BP opera com temperatura entre 150ºC e 200ºC e pressão na faixa de 30 bar. Utiliza um catalisador de Ródio (Rh), a base de muitos compostos que atuam como eficiente precursor de catalisadores para a carbonilação. O promotor normalmente é um iodeto, sendo o mais utilizado o iodeto de metila (CH_3I), porém outras formas de iodeto, como HI, também, podem ser empregadas. A velocidade da reação independe do precursor de ródio presente na reação desde que o promotor adequado e CO estejam disponíveis (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Por meio de estudos de espectros têm-se percebido que durante a carbonilação, o precursor de ródio é reduzido para $[Rh(CO)_2X_2]^-$. Sob estas condições, este complexo aniônico é a espécie predominante de ródio na solução reacional, sendo esta, a espécie de catalisador ativo. O ciclo catalítico mostrado na Figura 3 é baseado em estudos cinéticos e espectroscópicos. O complexo $[Rh(CO)_2I_2]^-$ reage na etapa determinante da velocidade com iodeto de metila (CH_3I) por adição oxidativa para formar o intermediário metil-ródio (III). A migração do radical metila fornece outro grupo intermediário. Este intermediário elimina o iodeto de acetila (CH_3COI) e regenera $[Rh(CO)_2I_2]^-$. O iodeto de acetila reage com a água para regenerar HI e produzir ácido acético. O iodeto de hidrogênio reage com metanol para formar iodeto de metila. Desta forma, tanto o complexo de ródio e o promotor original, iodeto de metila, são regenerados (WACKER CHEMIE, 2006).

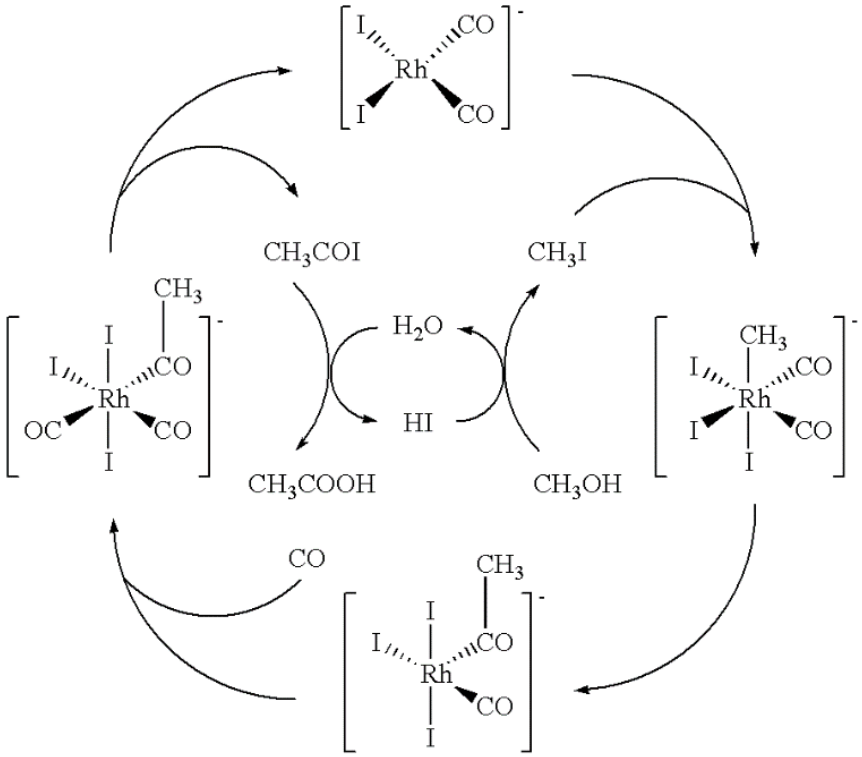

Figura 3: Ciclo catalítico do processo Monsanto. Fonte: *Wacker Chemie*, 2006.

O processo BASF é catalisado por cobalto e usa iodeto de cobalto (II) e iodeto de hidrogênio. Comparado a outros processos de carbonilação do metanol, este processo exige condições operacionais mais severas, por conta do fato de que as etapas individuais envolvidas do mecanismo ocorrem a taxas menores para o cobalto do que para ródio ou irídio. Isso explica a necessidade de altas temperaturas no processo BASF. Além disso, altas pressões parciais de monóxido de carbono são necessárias para estabilizar os complexos formados a altas temperaturas reacionais (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

O mecanismo de reação deste processo é demonstrado na Figura 4.

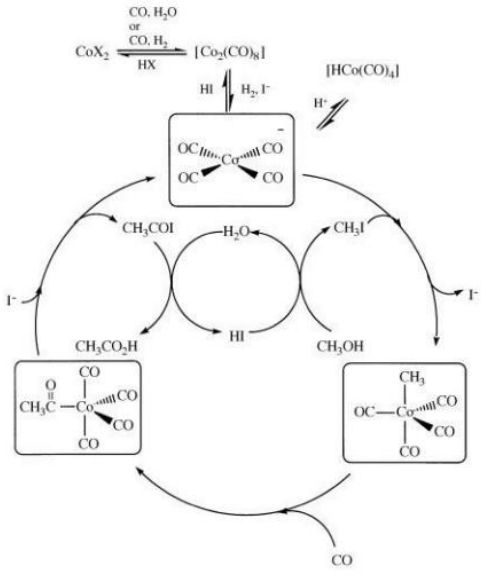

Figura 4: Ciclo catalítico do processo BASF. Fonte: CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002.

O processo BP/Cativa usa irídio como catalisador, combinado com um promotor metálico, como o rutênio. Apesar de ser necessária grande quantidade de catalisador para se obter um resultado semelhante ao processo Monsanto, este sistema opera com baixo nível de água, que por consequência gera uma quantidade menor de subprodutos e apresenta maior eficiência do monóxido de carbono. O uso do irídio se baseia pelo fato de seu preço ser aproximadamente metade do preço do ródio, o que justifica sua aplicação atualmente (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Seu mecanismo de reação é apresentado da Figura 5.

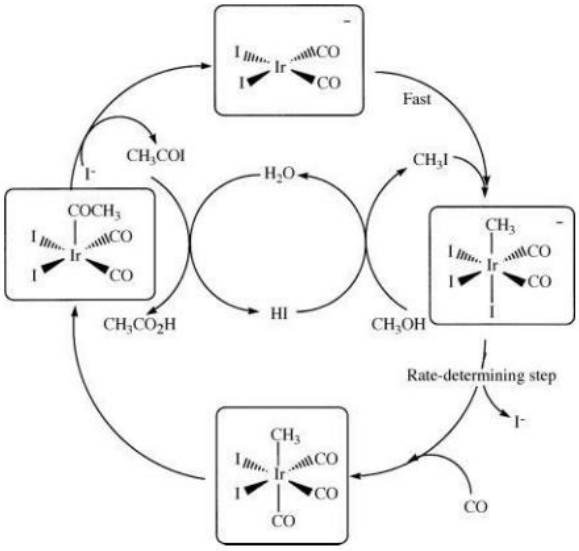

Figura 5: Ciclo catalítico do processo Cativa. Fonte: CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002.

Os principais subprodutos produzidos na carbonilação de metanol são o dióxido de carbono (CO_2), hidrogênio (H_2) e o ácido propiônico (CH_3CH_2COOH). Este último é produzido pela carbonilação do etanol, que pode existir no meio reacional por dois motivos: impureza da alimentação de metanol ou a partir do acetaldeído formado em processos catalisados por ródio (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

2.3.2. Oxidação de etano

A oxidação de etano é representada, de forma simplificada, pela reação:

$$C_2H_6 + 3/2\ O_2 \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

Um dos problemas desta tecnologia é a formação de eteno, ao invés de ácido acético, portanto os processos buscam catalisadores que tenham maior seletividade para o produto desejado do que para etileno. Os primeiros catalisadores a serem empregados foram molibdênio, vanádio e óxidos de nióbio, porém, obteve-se baixa conversão. (MANYIK, BROCWELL e KENDALL, 1986 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Existiu, também, processos que utilizavam óxido de vanádio ou pirofosfato de vanádio com suporte de dióxido de titânio, sendo que neste caso se operado sob temperaturas inferiores a 300ºC, o resultado era favorável (TESSIER et al., 1995 apud CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

Sabe-se que a adição de alguns compostos, como água, molibdênio e ácidos metálicos, aumenta a seletividade para ácido acético. Um catalisador contendo molibdênio e paládio apresenta bons resultados, como uma boa seletividade para ácido acético, operando a 250°C e 7bar (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

É uma tecnologia que tem limitações que implicam na sua consolidação no mercado. Apesar de ter baixo custo e alta seletividades, a concentração de oxigênio é limitada por questões de segurança, o que por consequência reduz a conversão no reator (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

2.3.3. Oxidação de eteno

A oxidação de eteno utiliza oxigênio do ar junto com um sal de paládio na presença de um óxido de vanádio, pode-se ocorrer nas fases líquida e vapor e o conjunto de reações do processo é simplificado conforme a reação na sequência.

$$C_2H_4 + O_2 \rightarrow CH_3COOH$$

As condições operacionais podem variar, porém normalmente ocorre com temperaturas na faixa de 150ºC e 7 bar. Entretanto, para o uso de paládio, a produção é otimizada se realizada a temperatura em torno de 230°C (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002)

2.3.4. Oxidação de acetaldeído

A oxidação de acetaldeído se dá pela oxidação com ar de uma solução de ácido acético, que contenha uma quantidade de até 15% de acetaldeído, na presença de acetato de manganês, sob condições de temperatura na faixa de 50 a 80°C, sob pressão em torno de 8 a 10 bar. A conversão do acetaldeído a ácido acético é superior a 90% e a seletividade apresenta valores em torno de 94% (CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002).

A reação base para a oxidação de acetaldeído é mostrada a seguir.

$$CH_3CHO + ½\ O_2 \rightarrow CH_3COOH.$$

Esta tecnologia já esteve em posição de destaque na produção do ácido acético no início do século XX, chegando a utilizar até 75% do acetaldeído produzido para a produção de ácido acético e do anidrido acético. Por motivos econômicos, esta rota perdeu essa participação, visto que novos processos apresentavam melhores resultados (AGREDA, 1993).

Os subprodutos gerados são o dióxido de carbono, ácido fórmico, acetato de metila, metanol, formiato de metila e formaldeído, que são separados por processos de destilação (WEISSERMEL e ARPE, 2003).

2.3.5. Oxidação de etanol

A oxidação de etanol a ácido acético é um processo que já foi muito aplicado, porém inicialmente era realizado em duas etapas. Inicialmente a oxidação de etanol era uma etapa preliminar à oxidação de acetaldeído, visto que o etanol é desidrogenado oxidativamente à acetaldeído e, então, o acetaldeído é oxidado à ácido acético. Porém, este processo demanda um alto custo por conta de utilizar 2 reatores, além da difícil recuperação do catalisador na segunda etapa, o que torna o processo não tão favorável. Destarte, atualmente o que tem-se buscado é uma oxidação de etanol à ácido acético em etapa única, evitando assim o problema do custo de instalação, porém tendo que utilizar um catalisador que melhore o processo (PETROBRAS, 2013).

De forma geral, a oxidação de etanol é descrita segundo as reações, embora ainda ocorram reações que formam acetato de etila, dióxido de carbono, hidrogênio e metano (LI e IGLESIA, 2007).

$$CH_3CH_2OH + ½\ O_2 \rightarrow C_2H_4O + H_2O$$

$$C_2H_4O + ½\ O_2 \rightarrow CH_3COOH$$

Para o caso de oxidação em duas etapas, o catalisador varia, sendo que para a primeira, utiliza-se cobre ou prata, e para a segunda, cobalto ou manganês. Para o processo de etapa única, alguns estudos realizados mostram que o catalisador usado pode ser a base de paládio, vanádio, titânio e molibdênio (PETROBRAS, 2013).

As condições operacionais podem variar, porém, para o caso de etapa única, o processo da Rhodia, descrito na patente US 5.840.971, conseguiu uma conversão de etanol em torno de 92%, e uma seletividade de 97% para ácido acético, sob temperatura na faixa de 200ºC e 1,7 bar (RHODIA, 1998).

2.4. MERCADO MUNDIAL DE ÁCIDO ACÉTICO

Segundo dados de 2012 da *MMSA – Methanol Market Services Asia*, o mercado de ácido acético e a produção mundial seguem a mesma tendência de crescimento, conforme mostra a Figura 6.

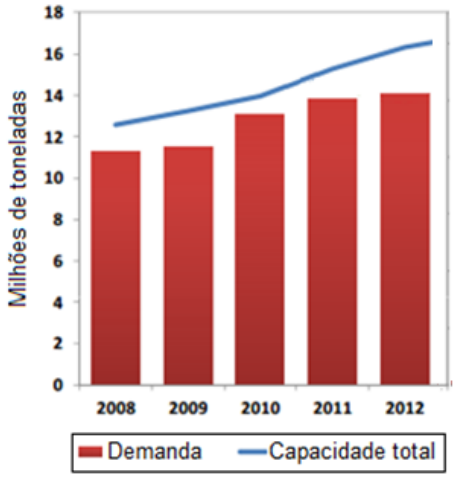

Figura 6: Dados da capacidade total e demanda mundial de ácido acético: 2008 a 2012.
Fonte: MMSA, 2013.

Conforme mostrado na Figura 7, a China é o grande produtor mundial, responsável por 43% do ácido acético mundial, seguida pela união dos demais países do continente asiático, com aproximadamente 23% do total, enquanto o terceiro maior produtor é o continente americano que, unificado, produz cerca de 22%. Os três maiores produtores correspondem a quase 90% de toda a produção mundial de ácido acético. Numa avaliação global, o continente asiático é o maior produtor dentre os demais, produzindo cerca de 66% do total produzido no mundo (TECNON ORBICHEM, 2015).

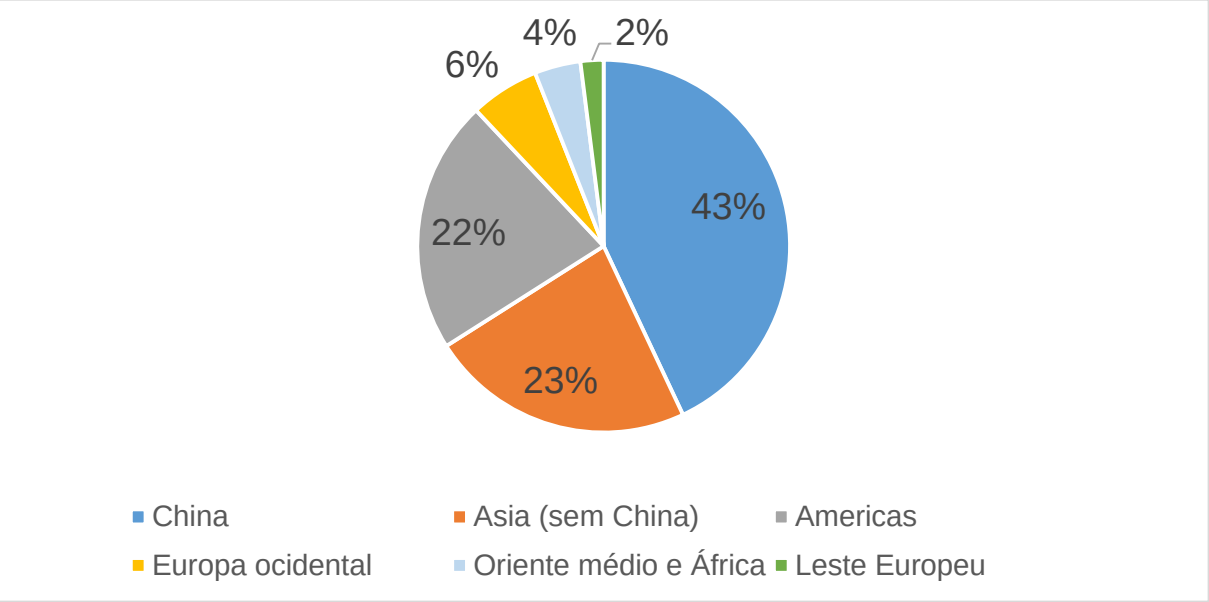

Figura 7: Produção de ácido acético por região no mundo em 2014. Fonte: Tecnon Orbichem, 2015.

A principal matéria prima empregada na produção de ácido acético tem sido o metanol, desde o início da década de 90, quando seu uso representava cerca de 50% de todo ácido acético produzido. Os registros mostram que esse percentual cresceu ao longo dos anos. A segunda maior fonte de ácido acético é sua obtenção como subproduto na produção de álcool polivinilico. Quanto às outras matérias primas, como etanol e acetaldeído, apresentam pequena porcentagem no total, sendo que o último chegou a ser empregado em quantidade significativa em 1990, quando representava cerca de 20%, mas que, desde então, vem sofrendo significativa redução de uso. Esses dados, podem ser observados na Figura 8 (TECNON ORBICHEM, 2015).

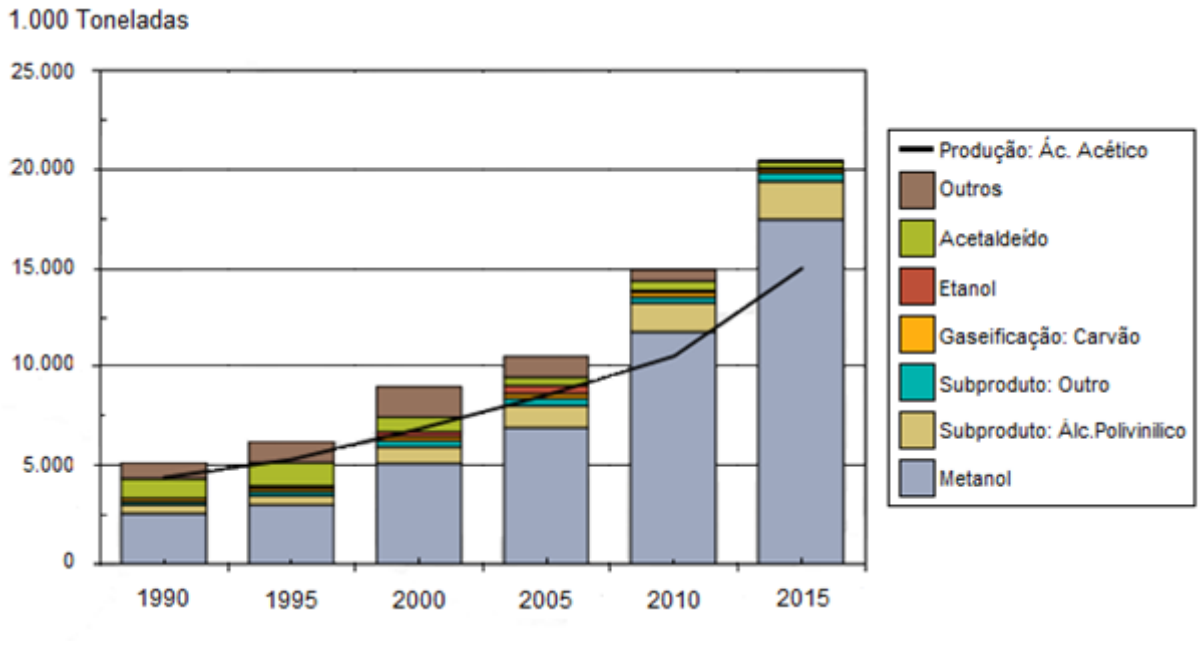

Figura 8: Capacidade de produção de ácido acético por matéria prima: 1990 a 2015. Fonte: Tecnon Orbichem, 2015.

De acordo com a Figura 9, o maior consumidor de ácido acético é a China, utilizando cerca de 42% do ácido acético produzido no mundo, seguido pelo restante do continente asiático, com 25% de toda a produção. Assim como na produção, o terceiro destaque é do continente americano, que emprega 19% de total.

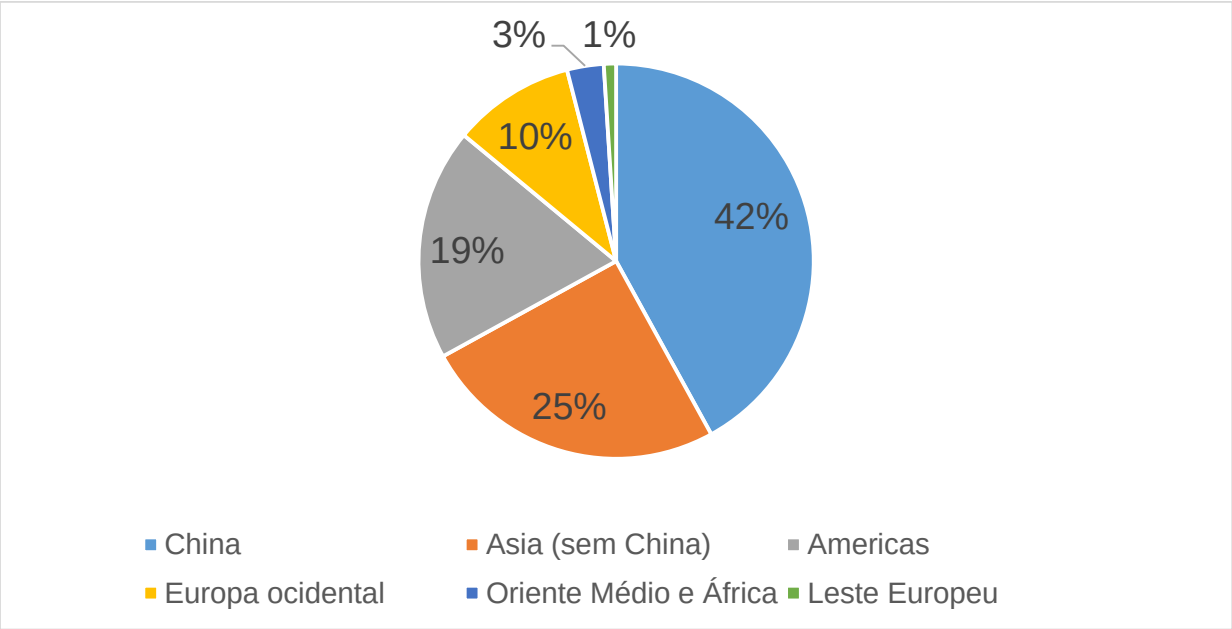

Figura 9: Consumo de ácido acético por região no mundo em 2014. Fonte: Tecnon Orbichem, 2015.

O emprego do ácido acético como intermediário para indústria química é a sua principal utilização. O consumo de ácido acético para a produção de derivados, assim como a capacidade de produção mundial, vem crescendo de uma forma que mantém seu perfil de consumo. O maior uso é na produção de ácido tereftálico e do acetato de vinila, conforme mostra a Figura 10.

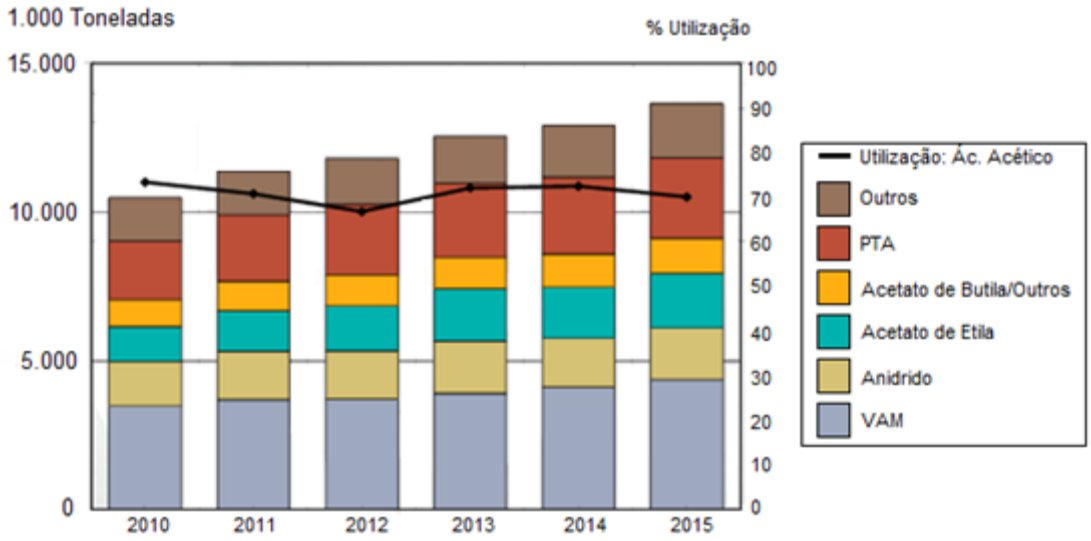

Figura 10: Crescimento mundial do consumo de ácido acético: 2010 a 2015. Fonte: Tecnon Orbichem, 2015.

Considerando-se apenas os principais produtos obtidos via ácido acético, é possível visualizar de forma mais clara, na Figura 11, as mudanças nos perfis de consumo de ácido acético de 2008 e 2014.

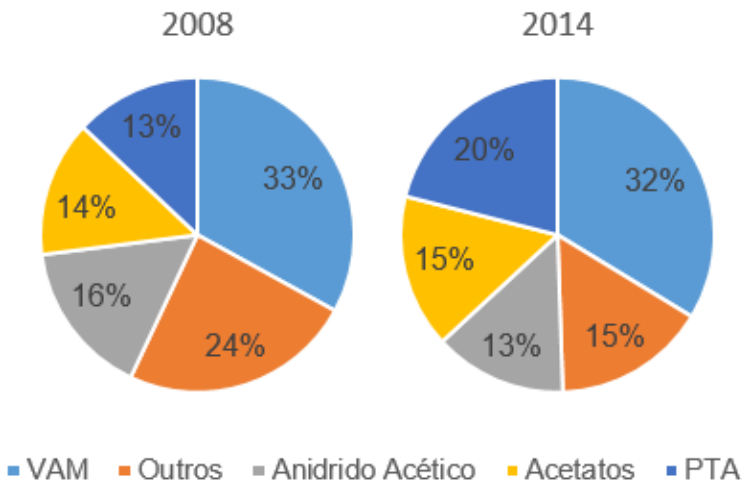

Figura 11: Comparação do uso de ácido acético para produção de derivados – 2008 e 2014. Fontes: MMSA, 2013 e Tecnon Orbichem, 2015.

O principal derivado do ácido acético é o acetato de vinila, que desde 2008, representa pouco mais de 30% de todos os derivados. O PTA ou ácido tereftálico, apresentou um aumento de 7% no perfil de formação de derivados e é o segundo composto químico mais produzido a partir de ácido acético. Os acetatos perderam volume de produção desde 2008, sendo que, em 2014, representaram 15% do total, tendo um aumento de 1% neste período. Outro derivado que merece destaque é o anidrido acético, que também perdeu espaço, representando, em 2014, a 13% de todos os produtos químicos obtido em processos que usam o ácido acético (MMSA, 2013; TECNON ORBICHEM, 2015).

Um ponto de grande destaque no mercado do ácido acético é o seu preço. Este valor é baseado na sua forma glacial que, conforme o padrão de venda exigido para sua comercialização, deve apresentar uma concentração de pelo menos 99,5% no produto comercializado. Todas as demais formas são obtidas por diluições do ácido acético, com exceção das utilizações de ácido acético destinadas à alimentação. Devido à ampla utilização e demanda deste produto, existem diversos produtores, fornecedores e consumidores de ácido acético pelo mundo. Por conta disso, tem-se uma grande variação do preço do ácido acético, já que depende de vários fatores, como tecnologia empregada na produção, matéria prima utilizada, custos locais de operação e estrutura logística (TECNON ORBICHEM, 2015).

Conforme mencionado, os principais produtores estão localizados na China, nos demais países do continente asiático e no continente americano. Dessa forma, são importantes os dados desses locais, mas também para efeito de comparação, também são considerados os preços dos fornecedores europeus. Conforme pode ser visto na Figura 12, os fornecedores dos principais países produtores de ácido acético apresentam os melhores valores de comercialização, casos da China, que possui, ao longo do tempo, o menor preço dentre os fornecedores selecionados. O mesmo ocorre com o fornecedor de Taiwan, que tem apresentado o segundo menor preço, com raros momentos sendo ultrapassado pelo fornecedor americano, que apresenta o terceiro menor valor de ácido acético. Observa-se, também, que o fornecedor europeu, durante o período avaliado, sempre apresentou preço elevado de venda, e, em determinados períodos, chegando a ser aproximadamente o dobro do valor comercializado na China (TECNON ORBICHEM, 2015).

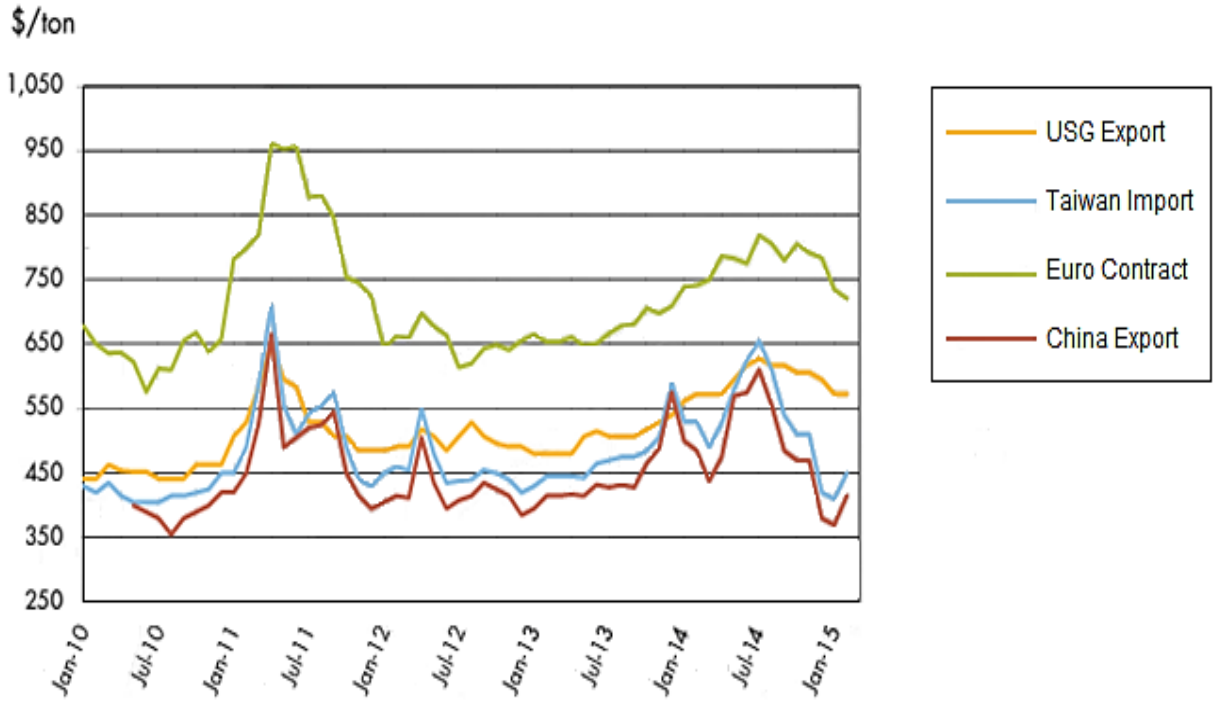

Figura 12: Preços do ácido acético - 2010 a 2015. Fonte: Tecnon Orbichem, 2015.

2.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

2.5.1. CAPEX (*Capital expenditure*)

Segundo Machado (2012), o CAPEX, *Capital Expenditure* ou custo de investimento, diz respeito aos valores envolvidos para a implantação de uma planta industrial ou para a modificação em uma planta já existente, e pode ser realizado tomando como base o fluxograma do processo. O valor total investido para os principais equipamentos e demais despesas envolvidas permite realizar uma estimativa do custo (TURTON *et al.*, 2009).

Alguns fatores afetam o CAPEX de um empreendimento, sendo divididos em categorias, como pode ser visto nas Tabelas 1,2,3 e 4.

Tabela 1: Fatores associados à instalação do projeto - Custos diretos envolvidos. Fonte: TURTON et al., 2009.

Custos diretos do projeto	
Fator associado à instalação do projeto	Descrição
Preço FOB do equipamento	Custo do equipamento comprado no fabricante
Materiais para instalação	Incluem tudo que é relacionado ao equipamento, como tubulações, isolamento térmico, suporte estrutural, instrumentação e pintura.
Instalação do equipamento	Mão de obra para a instalação dos equipamentos envolvidos

Tabela 2: Fatores associados à instalação do projeto - Custos indiretos envolvidos. Fonte: TURTON et al., 2009.

Custos indiretos do projeto	
Fator associado com a instalação do equipamento	Descrição
Fretes, seguros e impostos	Custos referentes ao transporte dos equipamentos e materiais para a planta e custo com seguros e impostos
Overhead de construção	Benefícios aos colaboradores, como férias, licença médica, aposentadoria, seguro desemprego, além de salários e outras despesas.
Custo com engenharia e projetos	Salários e despesas com engenharia e gestão de projetos

Tabela 3: Fatores associados à instalação do projeto - Contingência e taxas. Fonte: TURTON et al., 2009.

Contingência e taxas	
Fator associado com a instalação do equipamento	Descrição
Contingência e taxas	Fator para cobrir imprevistos, como greves, mudanças de projeto e aumento não previstos de preço
Taxa do contratante	Taxa referente ao tipo de planta e de outros fatores

Tabela 4: Fatores associados à instalação do projeto – Instalações. Fonte: TURTON et al., 2009.

Instalações auxiliares	
Fator associado com a instalação do equipamento	Descrição
Desenvolvimento local	Compra de terras, preparo do terreno, instalação de água, sistema de esgoto e sistema de fornecimento de energia elétrica.
Prédios auxiliares	Edifícios de serviços, escritórios de administração, salas de controles e armazéns
Utilidades e Off-sites	Estocagem de materiais, matéria-prima e produtos. Logística para carga e descarga de materiais e equipamentos necessários para o processo.

Segundo TURTON *et al.* (2009), a análise de custo de uma planta pode ser feita também, se tomando-se como base uma planta semelhante existente ou realizada a partir de um novo projeto. Partindo-se de um projeto existente ou uma unidade em operação, o custo da mesma deve ser atualizado em relação à capacidade da planta a ser estudada e, também, em relação à data de sua construção.

2.5.2. OPEX (*Operational expenditure*)

O OPEX, *Operational expenditure,* é a soma de todos os custos envolvidos para a produção de determinada planta. Diversos custos que são considerados, são estimados por TURTON *et al.* (2009) a partir da estimativa de CAPEX, de acordo com os fatores detalhados nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5: Fatores associados à operação da planta projetada - Custos diretos de operação. Fonte: TURTON et al., 2009.

Custos diretos de operação	
Fator associado ao custo operacional	Faixa típica de multiplicação dos fatores
Matérias-primas (C_{RM})	C_{RM}
Tratamento de efluentes, emissões, descarte de produtos perigosos (C_{WT})	C_{WT}
Utilidades (C_{UT})	C_{UT}
Mão de obra (C_{OL})	C_{OL}
Trabalhos de supervisão e escritório	(0,10 - 0,25) x CAPEX
Manutenção e reparo	(0,02 - 0,10) x CAPEX
Suprimentos operacionais	(0,002 - 0,020) x CAPEX
Patentes e *royalties*	(0 - 0,06) x CAPEX

Tabela 6: Fatores associados à operação da planta projetada - Custos fixos de operação. Fonte: TURTON et al., 2009.

Custos fixos de operação	
Fator associado ao custo operacional	Faixa típica de multiplicação dos fatores
Depreciação	(0,1) x CAPEX
Impostos totais e seguros	(0,014 - 0,050) x CAPEX
Despesas geral da planta	(0,50 - 0,70) x (C_{OL} + (0,10 - 0,25) x C_{OL} + (0,02 - 0,10) x CAPEX)

Tabela 7: Fatores associados à operação da planta projetada - Custos gerais. Fonte: TURTON et al., 2009.

Gastos gerais	
Fator associado ao custo operacional	Faixa típica de multiplicação dos fatores
Custo com administração	(0,15 x C_{OL}) + [(0,10 - 0,25) x C_{OL}] + [(0,02 - 0,10) x CAPEX]
Custo de distribuição e venda	(0,02 - 0,20) x OPEX
P&D - Pesquisa e desenvolvimento	(0,05) x OPEX

O cálculo do OPEX é feito seguindo a Equação 1, onde *F1, F2 e F3* são fatores de custo, que estão descritos na Tabela 8 (TURTON *et al.*, 2009).

$$OPEX = (F1 \times CAPEX) + (F2 \times C_{OL}) + [F3 \times (C_{RM} + C_{WT} + C_{UT})] \qquad \text{(Eq.1)}$$

Tabela 8: Fatores de custo para o cálculo do OPEX. Fonte: TURTON et al., 2009.

Fator de custo	Valor
F1	0,18
F2	2,76
F3	1,23

Segundo Turton (2009), o custo da mão de obra, (COL), é determinado pelo número de operadores necessários e é estimado conforme a Equação 2, onde:

- p = etapas do processo que ocorre a manipulação de sólidos particulados
- N_{eq} = equipamentos: compressores, trocadores de calor e torres.

$$NOP = 4{,}50 \times [6{,}29 + (31{,}70 \times p^2) + (0{,}23 \times N_{eq})]^{0{,}5} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1. DEFINIÇÃO DAS TECNOLOGIAS A SEREM COMPARADAS

Baseando-se no atual momento e nas futuras perspectivas da indústria química, buscou-se selecionar duas tecnologias, dentre as existentes, que possuam maior relevância para serem comparadas.

Para tal, foi realizado um levantamento de dados acerca do registro de patentes relativas à produção de ácido acético. A montagem desse primeiro banco de dados de patentes foi realizada, no período entre os meses de janeiro e junho de 2014, por meio de buscas em diversos bancos de patentes, como *Derwent World Patents Index*®, *USPTO* (*The United States Patent and Trademark Office*), INPI (Instituto Nacional da Propriedade Industrial) e *Google Patents*®.

O *Derwent World Patents Index*®, banco mundial de patentes, controlado pela *Thomson Reuters* é uma das fontes mais confiáveis de busca por informações sobre patentes e registros. É acessado via o portal CAPES, em: www.periodicos.capes.gov.br.

O *USPTO*, *United States Patent and Trademark Office* ou Escritório Americano de Patentes e Marcas, é uma agência federal que atua na concessão de patentes e registro de marcas nos Estados Unidos. O USPTO segue o que é definido na constituição norte-americana, que é a promoção do progresso da ciência e das artes úteis, garantindo aos autores o direito exclusivo às suas descobertas. Seu acesso é gratuito e em seu próprio website: www.uspto.gov e seus bancos de dados possuem duas bases:

- Documentos de patentes concedidas, nos formatos digitalizados, para registros desde 1790, e com texto completo, com registros desde 1976.
- Pedidos publicados, a partir de 2001.

O INPI, Instituto Nacional da Propriedade Industrial, foi criado em 1970 e é uma autarquia federal com vínculo no Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior (MDIC). É responsável pelo aperfeiçoamento, disseminação e gestão do sistema brasileiro de concessão e garantia de direitos de propriedade intelectual para a indústria.

Dentre os seus serviços, estão as concessões de patentes, registros de marcas, desenhos industriais, indicações geográficas, entre outros. O Instituto disponibiliza apenas o resumo do documento, sendo o documento completo disponibilizado mediante pagamento. Seu acesso é realizado em seu próprio site: www.inpi.gov.br.

O *Google Patents*® é uma ferramenta de busca do grupo *Google*, que pesquisa em diversos bancos de dados, e por isso apresenta um resultado a nível mundial. Os documentos podem ser encontrados em formato de texto, em versões completas ou em resumo, e também em formatos digitalizados. Seu acesso é feito pelo link: https://patents.google.com.

Inicialmente, utilizando-se esses bancos de dados, foi realizada uma pesquisa de modo a obter dados sobre a produção de ácido acético. Buscou-se reunir todos os documentos de patentes, registrados entre 1955 e 2015, pertinentes ao tema, para que então houvesse interpretação destes dados brutos.

Após a coleta dos documentos de patentes relevantes para o estudo, foram realizadas interpretações sobre os registros relativos à produção de ácido acético. Os seguintes dados foram utilizados: período de registro, matéria prima utilizada e empresa. De posse desses dados, foram estabelecidas as seguintes correlações:

- Registros x Período de tempo.
- Registros x Matérias primas.
- Registros x Empresa.
- Matérias primas x Período de tempo.
- Período de tempo x Empresa.
- Empresa x Matérias primas.

As matérias primas e as tecnologias a serem utilizadas na comparação foram escolhidas mediante os resultados obtidos nas avaliações feitas com os registros de patentes. Após a definição das matérias primas e tecnologias a serem comparadas, foi realizada a escolha de dois processos específicos, referentes às tecnologias referidas.

3.2. AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS SELECIONADAS

Tendo a definição acerca das tecnologias de produção a serem comparados, foi realizado um segundo levantamento de dados, no período de 1963 a 2015, específico na base de patentes Derwent World Patents Index®. Esse estudo foi realizado pelo mecanismo de busca utilizando as seguintes palavras chaves:

- *Acetic acid.*
- *Production.*
- *Carbonylation.*
- *Methanol.*
- *Oxidation.*
- *Ethanol*.

Inicialmente, buscou-se ter uma base de registros totais sobre produção de ácido acético. Dessa forma, realizou-se a primeira pesquisa usando como estratégia de busca as palavras chaves *Acetic Acid* e *Production* no campo título.

Partindo dessa base, foi efetuada a pesquisa sobre as tecnologias escolhidas, iniciando com a carbonilação do metanol. Os critérios de uso das palavras chaves na pesquisa para carbonilação de metanol estão presentes na Tabela 9.

Tabela 9: Estratégias de buscas referentes à tecnologia carbonilação do metanol para registros entre 1963 e 2015.

<table>
<tr><td>Campo</td><td colspan="4">Estratégias de Busca</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Titulo</td><td>Acetic Acid</td><td>Acetic Acid</td><td rowspan="2">Acetic Acid</td><td rowspan="4">-</td></tr>
<tr><td>Methanol</td><td>Methanol</td></tr>
<tr><td>Carbonylation</td><td>Carbonylation</td><td rowspan="2">Production</td></tr>
<tr><td>-</td><td>Production</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Tópico</td><td rowspan="4">-</td><td rowspan="4">-</td><td rowspan="2">Methanol</td><td>Acetic Acid</td></tr>
<tr><td>Production</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Carbonylation</td><td>Methanol</td></tr>
<tr><td>Carbonylation</td></tr>
</table>

Seguindo o padrão, buscou-se a segunda tecnologia selecionada, oxidação de etanol. Os critérios de uso das palavras chaves na busca estão na Tabela 10.

Tabela 10: Estratégias de buscas referentes à tecnologia oxidação do etanol para registros entre 1963 e 2015.

<table>
<tr><th>Campo</th><th colspan="4">Estratégias de Busca</th></tr>
<tr><td rowspan="4">Titulo</td><td>Acetic Acid</td><td>Acetic Acid</td><td rowspan="2">Acetic Acid</td><td rowspan="4">-</td></tr>
<tr><td>Ethanol</td><td>Ethanol</td></tr>
<tr><td>Oxidation</td><td>Oxidation</td><td rowspan="2">Production</td></tr>
<tr><td>-</td><td>Production</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Tópico</td><td rowspan="4">-</td><td rowspan="4">-</td><td rowspan="2">Ethanol</td><td>Acetic Acid</td></tr>
<tr><td>Production</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Oxidation</td><td>Ethanol</td></tr>
<tr><td>Oxidation</td></tr>
</table>

Após a reunião dos dados exibidos, de modo a obter resultados com maior coerência, realizou-se uma avaliação referente à relevância dos resultados propostos. Os dados coletados envolveram o período de registro e a empresa depositante. Isto permitiu a realização das seguintes comparações nos registros efetuados:

- Registros x Período de tempo.
- Registros x Empresa.
- Período de tempo x Empresa.

Estas análises tiveram como objetivo a visualização do panorama atual das tecnologias selecionadas. Informações, como, histórico de registro, principais empresas atuantes e a evolução tecnológica puderam ser avaliadas.

3.3. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS SELECIONADOS

A simulação dos processos foi realizada com o simulador *Aspen Hysys®*. Este programa é um software da *Aspen Tech* e é empregado na simulação e dimensionamento de plantas de processos químicos. O software apresenta a possibilidade de simulação em estado estacionário ou dinâmico, combinando uma operação modular com um algoritmo de solução não sequencial. O simulador oferece grande variedade de operações unitárias, pacotes termodinâmicos, componentes químicos e suas propriedades (HAMID, 2007).

3.3.1. Diagrama dos processos

Uma das vantagens da simulação baseada nos diagramas de bloco é a liberdade obtida no ambiente de simulação. Pois embora buscava-se seguir as informações referentes aos processos originais, ficou determinada que algumas alterações, que não comprometeriam as características principais dos processos selecionados, poderiam ser realizadas.

Para a simulação, foi utilizado como referência para os fluxogramas dos processos, informações encontradas nas patentes US 3.579.552, US 3.845.121, US 4.102.922, da Monsanto e da BR PI1106803-5 A2, da Petrobrás, além de informações adicionais contidas em livros de engenharia química, como o *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Estas informações possibilitaram a criação de diagramas de blocos, que, de forma simplificada, foram utilizados como base para a realização das simulações.

3.3.2. Pacotes termodinâmicos

É de suma importância a seleção adequada do pacote termodinâmico a ser utilizado na simulação do processo. Os pacotes termodinâmicos possuem todas as propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte das espécies envolvidas no processo (PETERS et al., 2003).

Segundo SEADER e HENLEY (2006), a seleção do pacote mais ajustado a um dado processo é dependente das seguintes condições de processo:

- Componentes.
- Condições operacionais.
- Mudanças de fase que ocorrem.

Para o caso em estudo, o pacote termodinâmico selecionado foi o NRTL – *Non-random two liquid model* ou modelo de dois líquidos não aleatórios. A equação do modelo NRTL é uma extensão da equação de Wilson.

Este modelo representa o comportamento de fase para os equilíbrio líquidos-vapor (VLE), equilíbrio líquido-líquido (LLE) e equilíbrio líquido-líquido-vapor (VLLE).

O método NRTL utiliza os seguintes métodos de cálculo, sendo para líquidos:

- Método NRTL para equilíbrio vapor-líquido (VLE).
- Método Cavett para entalpia e entropia.

E no caso de vapores:

- Gás Ideal, RK (*Redlich-Kwong*), Virial, *Peng Robinson*, e o método SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) para equilíbrio vapor-líquido (VLE).
- Gás Ideal, RK (*Redlich-Kwong*), Virial, *Peng Robinson*, e o método SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) para entalpia e entropia.

Tal como a equação de *Wilson*, o NRTL é termodinamicamente consistente e pode ser aplicada a sistemas ternários e até com mais componentes, e para isso, utiliza parâmetros obtidos de dados binários de equilíbrio. Ele tem uma precisão comparável à equação Wilson para sistemas VLE.

A equação NRTL para misturas binárias, é representada na Equação 3, e seus componentes definidos nas Equações 4 a 7 (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1998).

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \qquad \text{(Eq. 3)}$$

Onde:

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{12}) \qquad \text{(Eq. 6)}$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha_{12}\tau_{21}) \qquad \text{(Eq. 7)}$$

Segundo, PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO (1998), os coeficientes de atividades são definidos nas Equações 8 e 9.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \qquad \text{(Eq. 8)}$$

$$\ln\gamma_2 = x_1^2\left[\tau_{12}\left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}}\right)^2 + \frac{\tau_{21}G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2}\right] \qquad \text{(Eq. 9)}$$

Para misturas multicomponentes, a equação geral é representada na Equação 10, enquanto seus membros internos, nas Equações 11, 12 e 13 (PRAUSNITZ, LICHTENTHALER, AZEVEDO, 1998).

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^{n} x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^{n} \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^{n} x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^{n} x_k G_{kj}} \right) \qquad \text{(Eq. 10)}$$

Onde:

$$G_{ij} = \exp\left(-\alpha_{ij}\tau_{ij}\right) \qquad \text{(Eq. 11)}$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij0} + \alpha_{ij1} T \qquad \text{(Eq. 12)}$$

$$\tau_{i,j} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + \frac{C_{ij}}{T^2} + D_{ij}\ln(T) + E_{ij}T^{F_{ij}} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

O NRTL combina as vantagens das equações *Wilson* e *Van Laar*. Deve-se ressaltar, também, que por conta da estrutura matemática da equação NRTL, intervalos errôneos de miscibilidade podem ser produzidos.

3.3.3. Premissas consideradas

Para a execução da simulação foram consideradas algumas premissas levando-se em consideração os processos selecionados. São elas:

- Condições operacionais de temperatura e pressão foram baseadas nas referências de literatura dos processos utilizados.
- As características cinéticas de todas as reações envolvidas no processo são calculadas automaticamente pelo software *Aspen Hysys®*.
- Os reatores utilizados na simulação são do modelo Conversion presente no software *Aspen Hysys®,* operando de forma isotérmica.

- As conversões das reações envolvidas nos processos foram definidas de acordo com as referências utilizadas.
- As matérias primas do processo de carbonilação do metanol (metanol, monóxido de carbono e iodeto de hidrogênio) foram consideradas puras.
- O etanol envolvido no processo de oxidação do etanol é considerada como uma solução hidratada, composta por 96% de etanol e 4% de água.
- As etapas de separação do processo de oxidação de etanol e demais operações não descritas nas referências utilizadas, são elaboradas conforme informações da literatura.
- Impurezas e demais produtos das reações que fogem aos principais produtos gerados são ignorados de forma a simplificar a simulação.
- Não foram considerados processos de purificação de matérias primas e tratamentos de efluentes gerados.
- Eficiência dos compressores e bombas foi fixada em 75%.

3.3.4. Cálculo de indicadores dos processos

Com os dados obtidos na simulação pode-se calcular a conversão do álcool empregado, em ácido acético, e o rendimento da alimentação do reator.

A conversão de um reagente indica quanto do reagente foi convertido no produto desejado. A conversão normalmente é apresentada em termos percentuais, para o seu cálculo, utiliza-se a Equação 14 (PESSOA, QUEIROZ e COSTA, 2001).

$$\text{Conversão}(\%) = \frac{\text{mols que reagem}}{\text{mols que entram}} \times 100 \qquad \text{(Eq. 14)}$$

O rendimento é a relação do produto desejado é formado, pela quantidade de reagente limitante que entrou no reator. Para o cálculo do rendimento na alimentação do reator, utiliza-se a Equação 15 (PESSOA, QUEIROZ e COSTA, 2001).

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{mols formados de produto}}{\text{mols alimentados de reagente limitante}} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

Avaliou-se também os equipamentos envolvidos nos processos de separação. A análise foi feita levando em conta quais componentes o equipamento tem objetivo de separar, e assim, pela quantidade desses componentes presente nas correntes de saída do equipamento, obtém-se sua percentagem de separação.

3.4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A avaliação econômica foi realizada por meio da importação de dados do fluxograma simulado no software *Aspen Hysys®*, para a planilha eletrônica CAPCOST desenvolvida por Turton *et al.* (2009), para que foram realizadas as estimativas de CAPEX e OPEX. Na planilha é necessário que alguns dados sejam inseridos, como:

- Valor de CEPCI – *Chemical engineering plant cost Index* ou Índice de custo de planta de engenharia química;
- Quantidade de horas trabalhados anualmente, 8322 horas;
- Custo de eletricidade, águas de refrigeração, vapores e combustíveis;
- Custo para sistemas térmicos, para refrigeração e disposição de resíduos;
- Eficiências e custo de operação dos equipamentos utilizados no processo;
- Custo das matérias primas consumidas nos processos;
- Custo dos produtos obtidos nos processos.

Dentre as opções, muitas dessas variáveis têm valor sugerido. Entretanto, algumas são essenciais que estejam atualizadas para a coerência do resultado. Portanto, as seguintes variáveis foram inseridas:

- CEPCI: Obtido na revista *Chemical Engineering: Essential for the CPI professional* e o valor considerado é 547,5 de outubro/2015.
- O custo de matérias primas consumidas.

Para o processo de carbonilação de metanol, os componentes metanol e monóxido de carbono tiveram seus valores de venda levantados no site *alibaba*. De forma a definir um padrão, o valor levado em conta foi a média entre os preços dos 3 fornecedores principais. (ALIBABA, 2016a; ALIBABA, 2016b; ALIBABA, 2016d; ALIBABA, 2016g; ALIBABA, 2016h; ALIBABA, 2016i).

Para o processo de oxidação de etanol, levou-se em conta somente o álcool, já que os processos de purificação do ar não foram considerados. Para o etanol levantou-se o valor da matéria prima brasileira. Assim, o custo do etanol hidratado utilizado na oxidação do etanol, foi levantado pelo Indicador Semanal de Etanol Hidratado CEPEA/ESALQ – Estado de São Paulo, datado de 22/1/2016, elaborado pelo Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada - CEPEA/ESALQ/USP (CENTROS DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA, 2016).

Os valores dos produtos obtidos nos processos também foram estimados seguindo o padrão utilizado com as matérias primas da carbonilação de metanol (ALIBABA, 2016c; ALIBABA, 2016e; ALIBABA, 2016f).

Sendo assim, os valores coletados foram reunidos na Tabela 11.

Tabela 11: Preços das matérias prima envolvidas nos processos selecionados.

Matéria Prima	Preço (US$/ton)
Carbonilação de Metanol	
Metanol (CH_3OH)	385,00
Monóxido de Carbono (CO)	227,00
Oxidação de Etanol	
Etanol (CH_3CH_2OH)	557,00
Ar (O_2 + N_2)	-
Produto obtido	Preço (US$/ton)
Ácido Acético	615,00

Com os dados da simulação, juntamente com os dados de CAPEX e OPEX é possível fazer uma avaliação de custo total das matérias primas consumidas no processo e também estimar as receitas provenientes da venda dos produtos obtidos. É possível também uma análise fluxo de caixa, com dados fornecidos pela planilha CAPCOST.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. ANÁLISE DE PATENTES DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO ACÉTICO

Após a coleta de dados relativos à produção de ácido acético nos bancos de patentes citados, *Derwent, USPTO*, INPI e *Google Patents*®, foi possível uma melhor visualização quanto aos registros de patentes quanto aos critérios de avaliação selecionados. As correlações são apresentadas a seguir. A Figura 13 apresenta o número de registros de patentes ao longo do tempo.

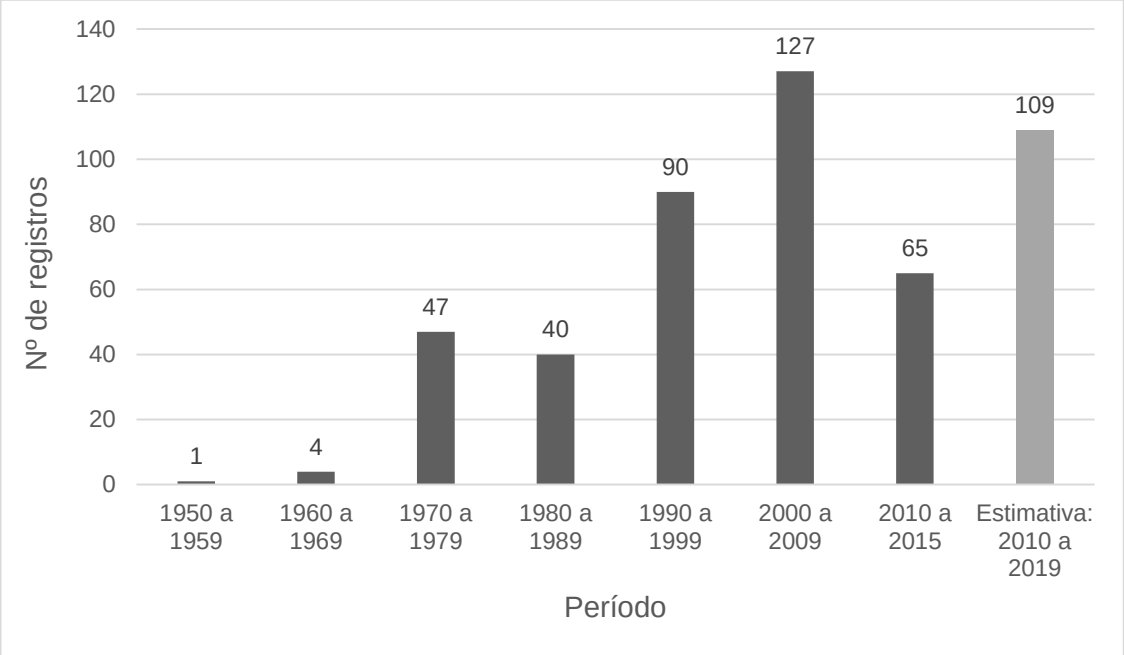

Figura 13: Registros de patentes para produção de ácido acético x tempo.

É possível visualizar no gráfico uma evolução no número de registros de patentes quanto à produção de ácido acético, observando-se um grande crescimento nas décadas de 70, 90 e nos anos 2000. Considerando-se os dados obtidos entre 2010 e 2015, e que a taxa de registro durante esse intervalo se mantenha na mesma intensidade para o restante do período admitido, é possível realizar uma estimativa para a quantidade final no período de 2010 a 2019. O valor obtido mostra uma retração no número de depósitos de patentes, em comparação com o período anterior, semelhante ao que aconteceu na década de 80.

Também foi realizada uma correlação entre os registros realizados e as matérias primas empregadas nas patentes, cujo resultado é apresentado na Figura 14.

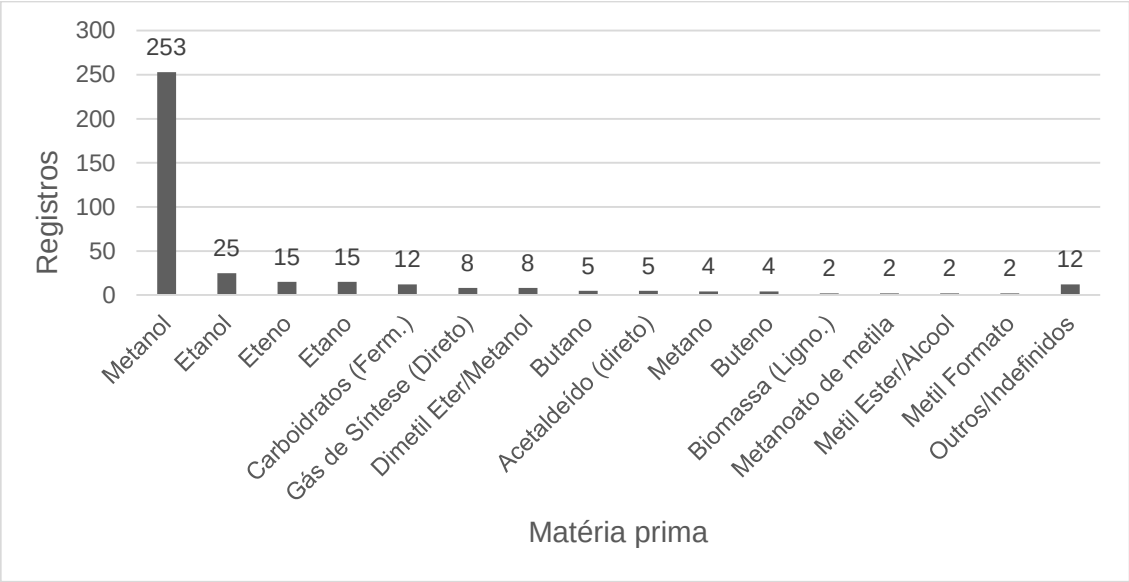

Figura 14: Patentes para produção de ácido acético x matéria prima usada de 1955 a 2015.

Quanto ao estudo que relaciona a matéria prima utilizadas nas patentes, conforme é mostrado na Figuras 14, pode-se observar que existe uma grande disparidade entre os processos. O grande destaque é o metanol, que possui 253 registros, cerca de 67% do total, resultado este que comprova que o uso de metanol está consolidado na indústria. Após o metanol, tem-se o etanol com 25 patentes, aproximadamente 7% do total de registros computados. Isto ressalta que o uso e estudo de processos utilizando etanol possui um peso significativo na produção de ácido acético. Tem-se também o uso de etano, eteno e carboidratos, sobre os quais existem 12 a 15 registros, ou seja, têm no máximo 4% de participação total. Dentre as demais matérias primas têm-se: o uso direto de gás de síntese, dimetila éter, butano, acetaldeído, metano, buteno, uso de biomassa lignocelulósica e outras que possuem baixo número de registros, mas indicam a grande variedade no uso de matéria para a produção de ácido acético.

Muitas empresas realizam estudos em busca de otimizar os processos que utilizam, para a produção de ácido acético não é diferente. Como pode ser visto na Figura 15, a seguir, têm-se grande diversidade de empresas interessadas no processo em questão.

As empresas que mais possuem registros relevantes à produção de ácido acético são a *BP Chemicals Limited* e a *Celanese International Corporation/Hoechst*, com 82 e 69 registros, respectivamente. Além dessas, outras empresas também possuem número significativo de registros, como a Monsanto, com 29 registros, *Haldor Topsoe AS*, com 14 registros, *Daicel Chemicals*, com 13, *Lyondell Chemicals*, com 12 e *Acetex* com 9 patentes registradas. Várias outras empresas registraram patentes sobre a produção de ácido acético, porém, como pode ser visto na Figura 15, sem quantidade significativa. Deve-se ressaltar que com o tempo, muitas empresas foram adquiridas por outros grupos empresariais, como é o caso da Hoechst, incorporada à Celanese.

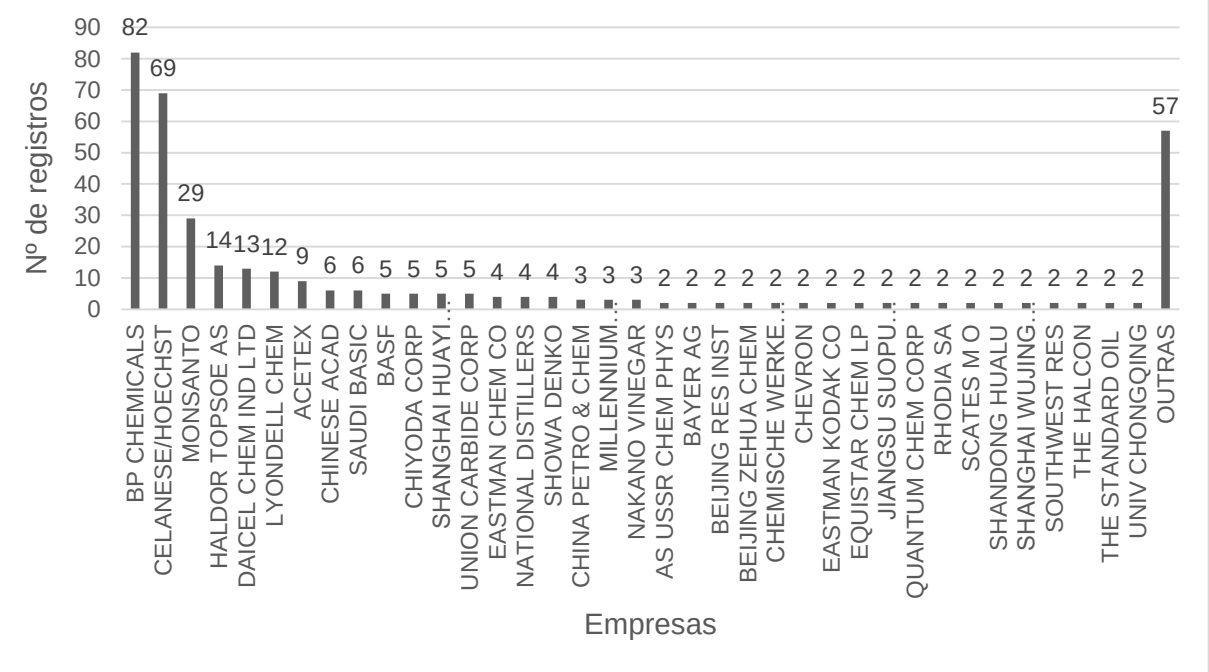

Figura 15: Patentes para produção de ácido acético x empresa, de 1955 a 2015.

Também foi realizada uma análise referente aos registros quanto à matéria prima utilizada em determinado período de tempo, que demonstra grande utilidade. A partir destes dados, é possível visualizar a tendência de uso e estudo de uma matéria prima específica, em determinado intervalo de tempo. Para essa correlação foram considerados os períodos com maior número de registros, a partir da década de 70, podendo ser observado na Figura 13, e as matérias primas com mais de 10 patentes registradas, que pode ser visto na Figura 14. O resultado é observado na Figura 16.

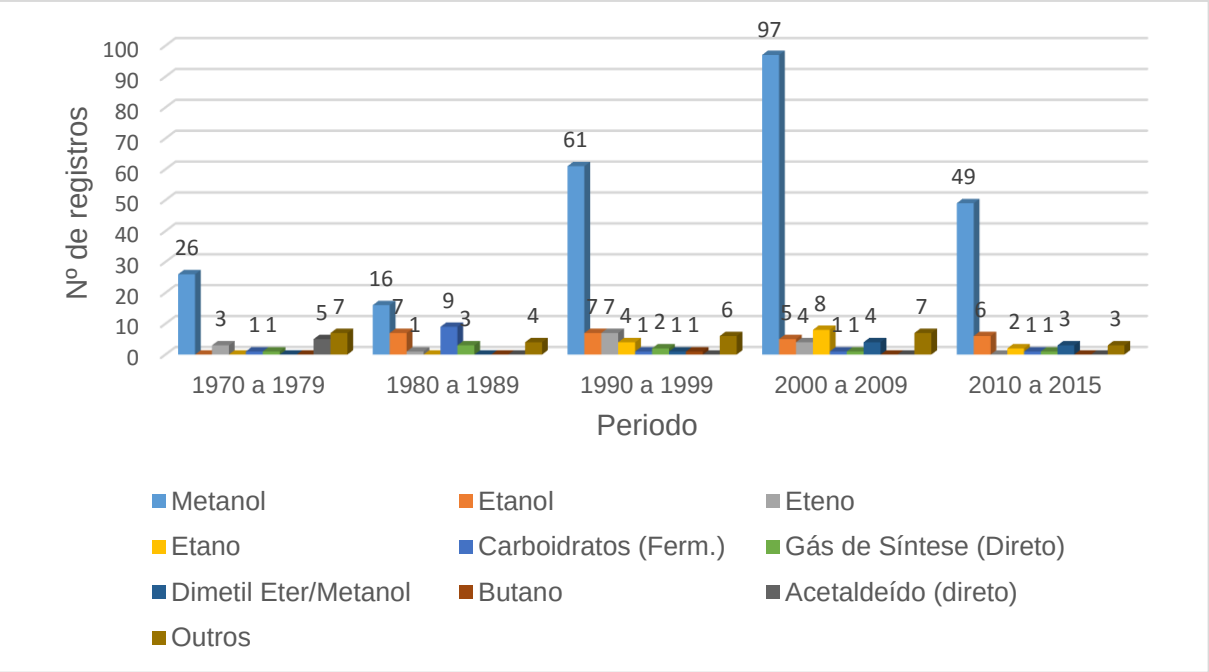

Figura 16: Registros de patentes para produção de ácido acético por matéria x tempo.

Como pode ser visto na Figura 16, o uso do metanol tem sido o principal desde a década de 70, porém dentre as demais matérias primas, ocorrem variações entre os períodos estudados. Estas variações demonstram as tendências de pesquisa para uma matéria prima alternativa ao metanol no período estudado, os resultados são exibidos na Figura 17.

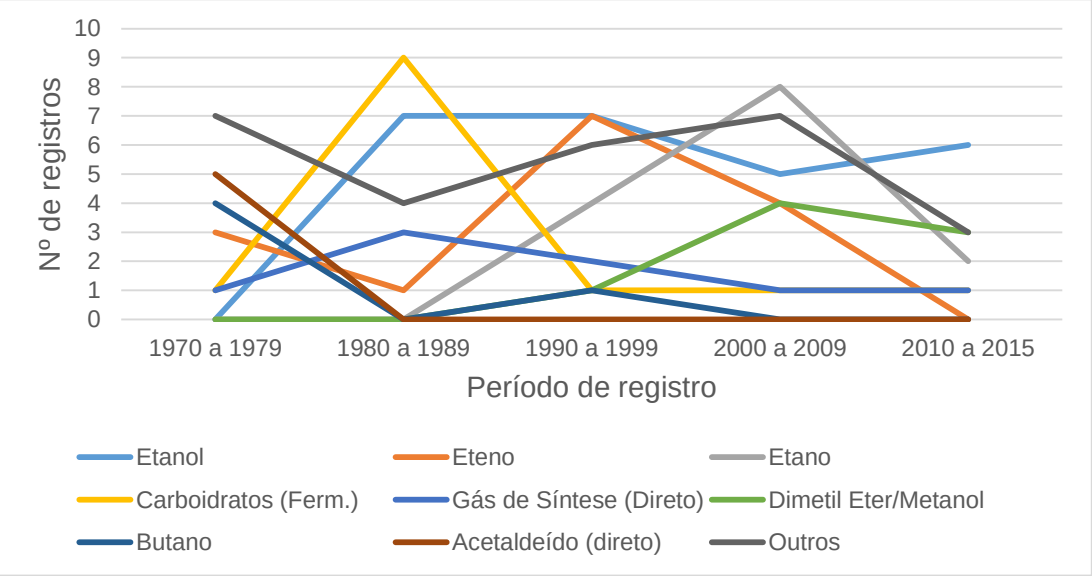

Figura 17: Tendência de uso de matéria prima na produção de ácido acético de 1970 a 2015.

Dessa forma, pode-se observar que as buscas por matérias primas alternativas ao metanol são constantes, principalmente após os choques de petróleo na década de 70, e que periodicamente ocorrem mudanças nos focos dessas pesquisas. Porém, o destaque é o etanol, pois é a matéria prima que tem um interesse constante das industrias, enquanto as demais, normalmente tem um pico de foco num determinado período, porém logo tem o número de registros reduzidos.

Realizou-se também uma correlação entre as empresas depositantes e o período de registros, para que fosse possível os períodos de maior atividade das empresas, indicando assim a tendência de atividades das empresas quanto à busca por otimizações em seus processos ou até por novos procedimentos. Para esta análise, foram consideradas apenas as empresas que obtiveram mais de 10 registros computados. Os resultados são expressos na Figura 18.

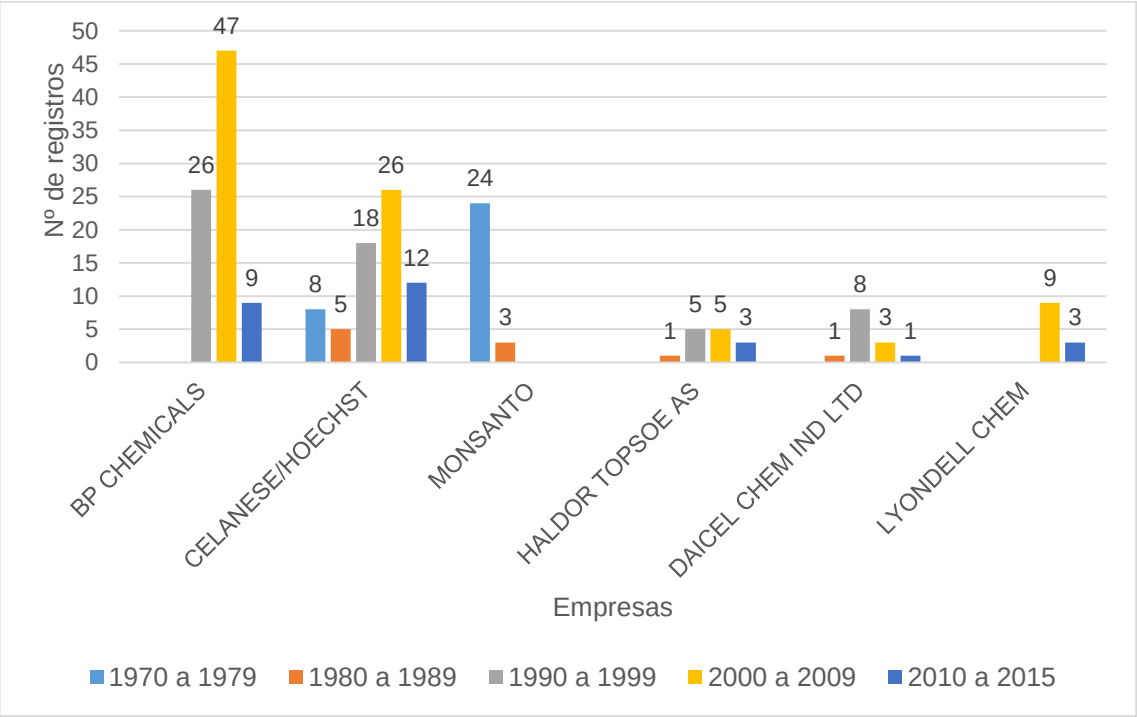

Figura 18: Registros de patentes para produção de ácido acético por empresas x tempo.

Como observa-se na Figura 18, cada empresa tem um perfil de atividade quanto ao registro de patentes sobre a produção de ácido acético. A *BP Chemicals*, empresa com maior número de registros, iniciou seus registros na década de 90, com 26 registros, atingindo o ápice, com 47 documentos, nos anos 2000, visto que a partir de 2010, observa-se uma redução no número de registros sofreu redução, simbolizando que a empresa está reduzindo esforços nesta área.

Por outro lado, a *Celanese/Hoechst,* a única empresa que possui registros em todas os períodos mencionados, apresenta um interesse crescente na produção de ácido acético a partir dos anos 90, e desde então vem aumentando seus esforços quanto às inovações para a produção de ácido acético sendo, atualmente, a empresa com maior interesse nesse sentido.

A *Haldor Topsoe* possui registros recentes, com estimativa de pequeno crescimento, demonstrando constante interesse desde os anos 90. A *Daicel Chemicals* apresenta baixa atividade recente, tendo seu ápice na década de 90, e desde então o número de registros reduziram. A *Lyondell Chemicals* depositou as primeiras patentes anos 2000, 9 documentos, e mantém as atividades, pois entre 2010 e 2015, um menor intervalo estudado, ela já possui a mesma quantidade que o período anterior.

A última correlação feita com esta primeira pesquisa de patentes foi entre as empresas depositantes e as matérias primas utilizas, que permitiu ver sobre quais matérias primas as empresas tem buscado inovações em suas atividades de pesquisa de processo. Para esta análise, considerou-se novamente, somente as empresas com mais de 10 patentes registradas.

É nítido a predominância do uso do metanol como matéria prima, tanto que das seis principais empresas que registraram patente acerca da produção de ácido acético, cinco apresentam mais de 50% de suas atividades voltadas ao metanol, com destaque para a *Monsanto* e a *Lyondell*, que concentram suas ações somente nesta matéria prima, bem próxima está a *Daicel*, que tem 92% de suas ações focadas no metanol. A *BP Chemicals* e *Celanese/Hoechst* apresentam grande percentagem de esforços ao metanol, porém também apresentam registros em diversas outras matérias primas. A empresa que possui o perfil mais equilibrado é a *Haldor Topsoe*, que se divide entre metanol, etanol e produção direta a partir do gás de síntese. O resultado é exibido na Figura 19.

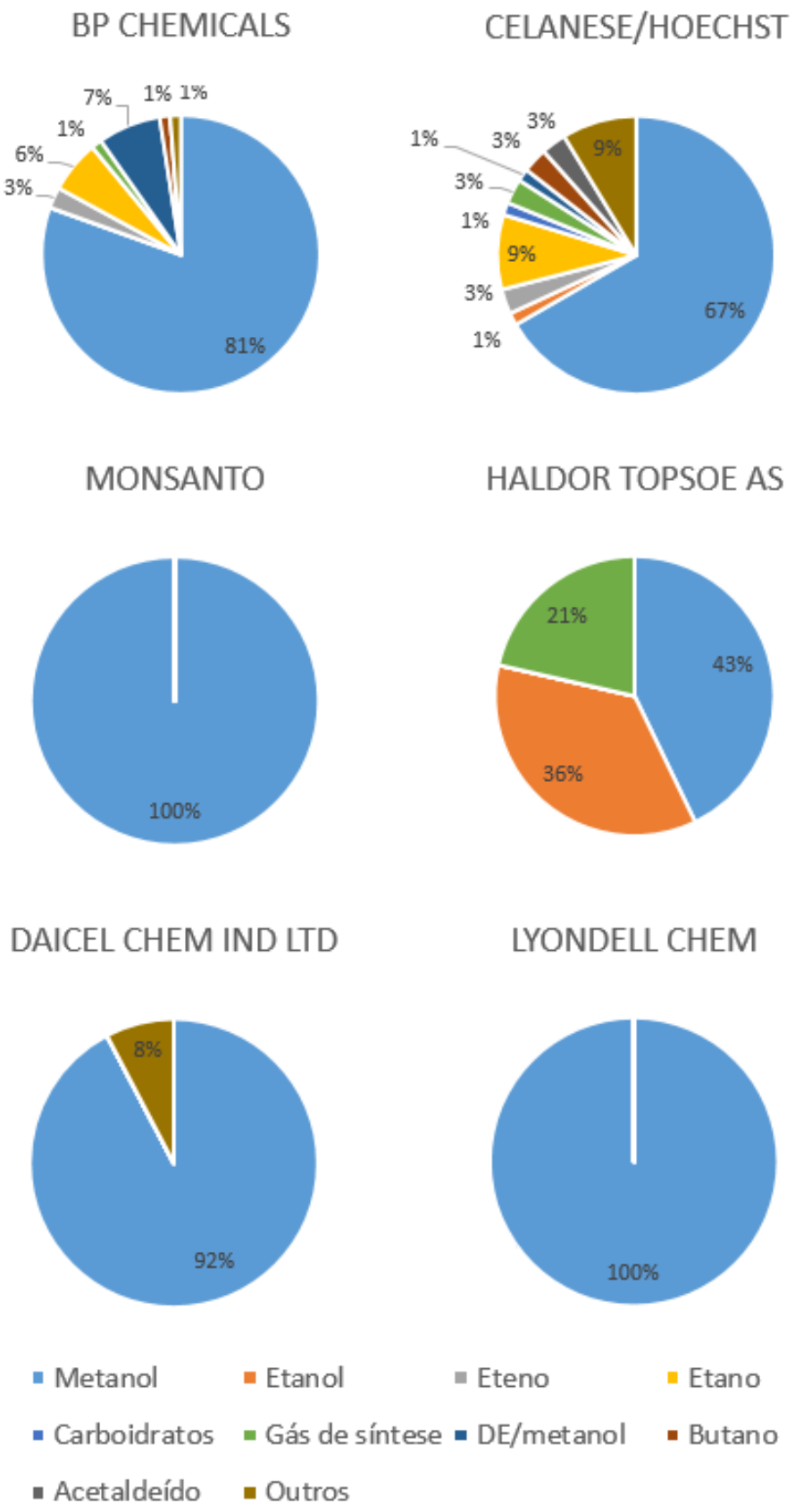

Figura 19: Indicador sobre os registros de patentes para produção de ácido acético quanto ao uso de matéria prima por empresa.

Portanto, após as análises realizadas, ficou claro que o uso de metanol para a produção de ácido acético já está bem consolidado na indústria e ainda está sendo aperfeiçoado, conforme o número de registros de patentes recentes. Sabe-se também que a tecnologia em que o metanol é empregado para a produção de ácido acético é a carbonilação, portanto, não há dúvida quanto ao protagonismo da carbonilação metanol na produção de ácido acético.

Dentre as matérias primas alternativas, a que tem maior destaque é o etanol. Seu uso tem variado com o tempo, com as necessidades de cada época, inicialmente era utilizado como matéria prima para uma etapa preliminar de formação de acetaldeído para que este, então, fosse convertido em ácido acético, atualmente é empregado em processos de oxidação em etapa única, convertendo, num único reator, etanol a ácido acético. Portanto, além de vir se consolidando com o tempo, o etanol tem a grande vantagem de poder ter sua origem “verde”, que é o que tem buscado atualmente a indústria química.

4.2. ANÁLISE DAS PATENTES DAS TECNOLOGIAS SELECIONADAS

Após a definição das matérias primas e das tecnologias mais relevantes para a produção de ácido acético, no item 4.1, foi possível realizar um levantamento específico relativo às mesmas. Os resultados obtidos na pesquisa realizada, exclusivamente, no *Derwent World Patents Index®,* no período de 1970 a 2015, possibilitaram visualizar como está o registro de patentes e o comportamento das empresas quanto às matérias primas metanol e etanol e suas tecnologias, carbonilação e oxidação, respectivamente.

4.2.1. Carbonilação de metanol

Conforme as estratégias de pesquisas descritas na metodologia, os resultados obtidos estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados da estratégia de busca para a carbonilação de metanol.

Palavras Chaves		**Resultados**
Campo		
Título	**Tópico**	
Acetic Acid	-	128
Methanol		
Carbonylation		
Acetic Acid	-	29
Production		
Methanol		
Carbonylation		
Acetic Acid	*Methanol*	76
Production	*Carbonylation*	
-	*Acetic Acid*	205
	Production	
	Methanol	
	Carbonylation	

Dos dados obtidos, foram considerados apenas os três primeiros, devido ao grande número de resultados da quarta condição. Os dados selecionados possibilitaram gerar os seguintes conteúdos para análise, mencionadas a seguir.

- Relevância

A primeira análise feita foi realizada avaliando se as patentes que resultaram na busca são relativas à produção de ácido acético. Essa avaliação foi realizada, para que as demais análises fossem realizadas com melhor qualidade de informação. Os resultados são exibidos na Tabela 13.

Tabela 13: Relevância dos resultados pesquisados: carbonilação de metanol.

Descrição		Relevância		
Título	Tópico	Total	Relevante	Aproveitamento
Acetic Acid + Methanol + Carbonylation	-	128	114	89 %
Acetic Acid + Methanol + Carbonylation + production	-	29	29	100 %
Acetic Acid + Production	*Methanol + Carbonylation*	76	71	93 %

O resultado desta análise é positivo pois comprova que existe grande relação entre metanol, carbonilação e ácido acético.

- Análise cronológica de registros de patentes

Com esta análise, demonstrada na Figura 20, percebe-se o crescimento no número de registros de patentes com o tempo.

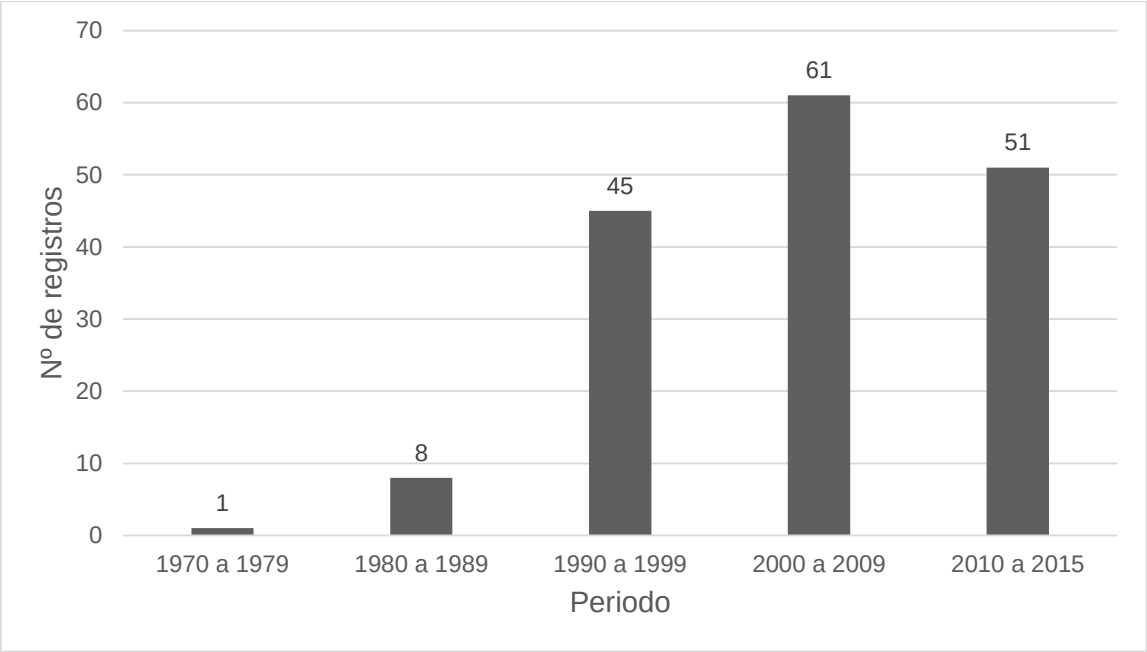

Figura 20: Classificação cronológica de registros de patentes: carbonilação de metanol.

As atividades em busca de desenvolvimento do processo de carbonilação de metanol ganharam força na década de 90, quando o número de patentes registradas foi 5 vezes maior que o período anterior. O aumento continuou nos anos 2000, apresentando um crescimento de aproximadamente 25% sobre o período anterior. No intervalo mais recente, 2010 a 2015, tem-se registrados 51 documentos, e por meio de uma rápida análise, pode-se estimar que ao fim do período de 10 anos, 2000 a 2009, o número total de registros tenha aumentado em relação ao intervalo anterior.

- Empresas depositantes

Esse estudo permitiu conhecer as empresas que mais registram patentes sobre o processo de carbonilação de metanol. Elas podem ser vistas na Figura 21.

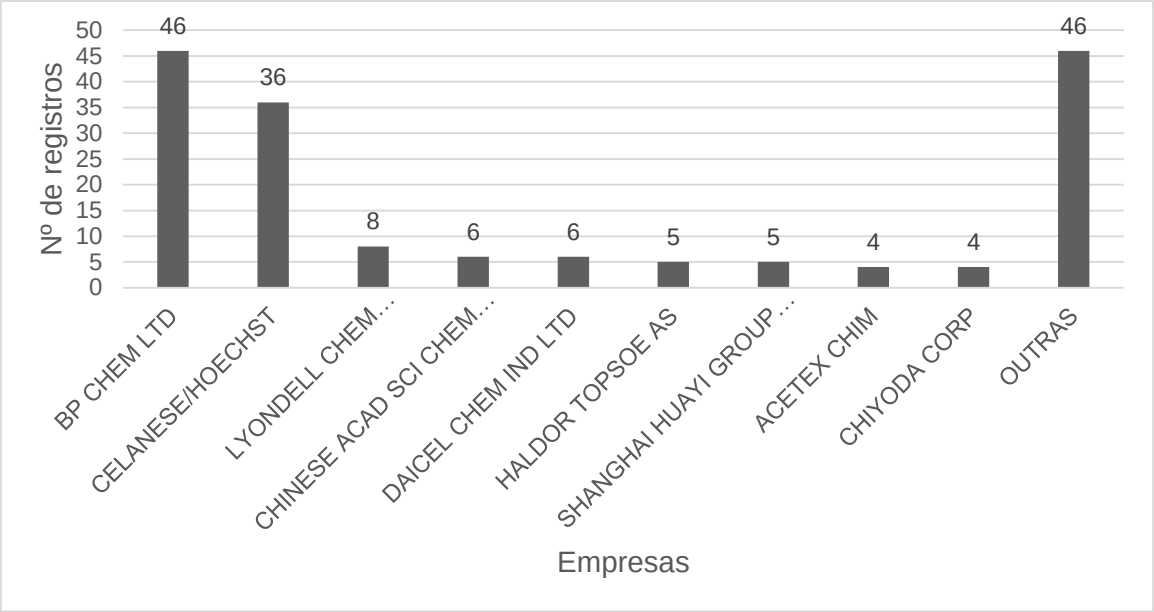

Figura 21: Participação das empresas nos registros de patentes: carbonilação de metanol.

Assim como na primeira análise, de patentes quanto à produção de ácido acético em geral, as principais empresas são *BP Chemicals* e *Celanese/Hoechst*, com um total de 82 registros somados. Empresas como *Lyondell*, *Daicel* e *Acetex* também seguem a tendência da primeira análise de patentes realizadas, tendo um número considerável de patentes registradas.

- Atividades de patenteamento das empresas x tempo

Esta avaliação, exibida na Figura 22, mostra a quantidade de documentos registrados pelas principais empresas estudada em períodos de tempo específicos, de 5 anos, sendo estes considerados de 1991 até 2015. E dessa forma, pode-se ver como está o comportamento da empresa quanto à atividade de registro de patentes.

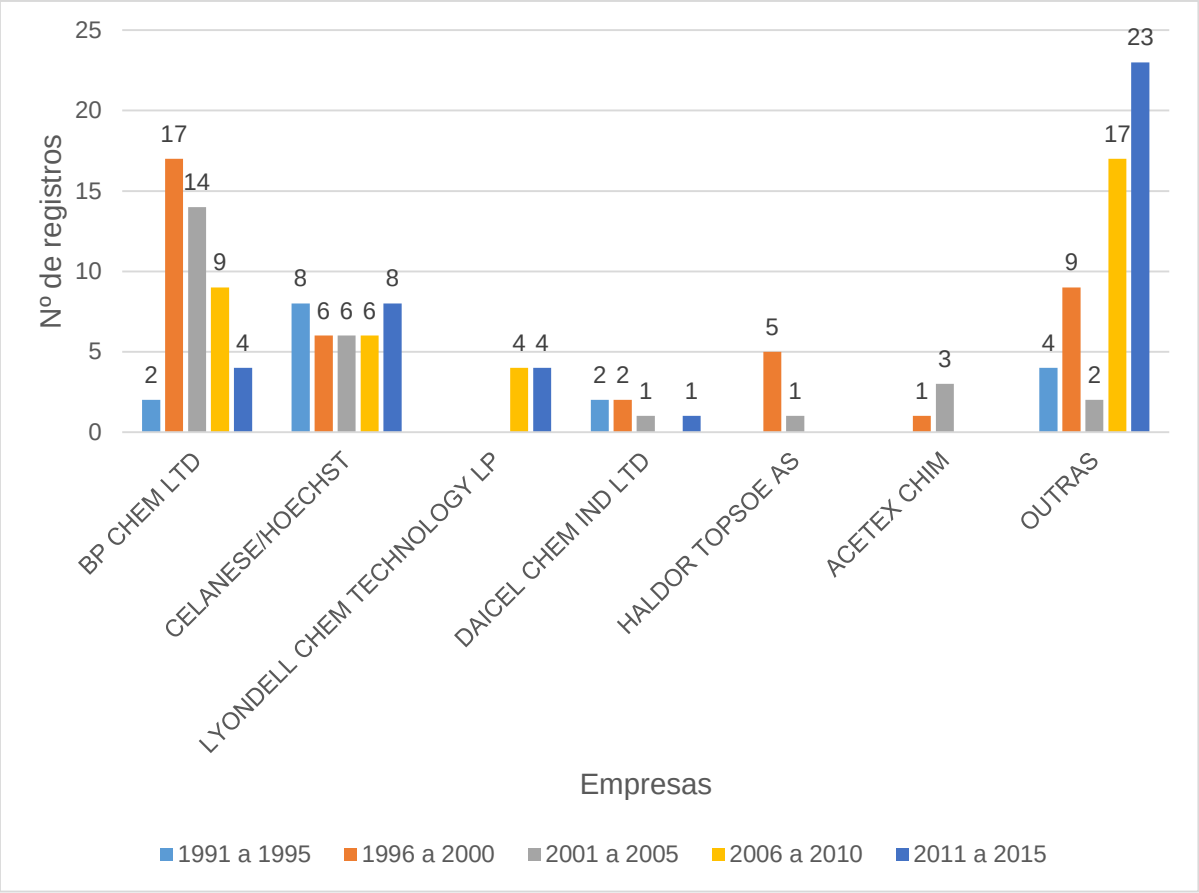

Figura 22: Atividades das empresas por intervalos de tempo, de 1991 a 2015: carbonilação de metanol.

Com os resultados, percebe-se que a *BP Chemicals* vem reduzindo seu interesse na pesquisa de carbonilação de metanol, a Celanese/Hoechst ainda mantém um número constante de registros, assim como a Lyondell. A Haldor Topsoe e Acetex tiveram picos no passado, mas atualmente, não tem patentes registradas. O parâmetro outros simboliza que muitas empresas menores, vem tendo crescente interesse na pesquisa de carbonilação de metanol.

4.2.2. Oxidação de etanol

Conforme as estratégias de pesquisas descritas na metodologia, os resultados obtidos, para o período de 1970 a 2015, estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados da estratégia de busca para a oxidação de etanol.

Palavras Chaves		**Resultados**
Campo		
Título	**Tópico**	
Acetic Acid	-	36
Ethanol		
Oxidation		
Acetic Acid	-	2
Ethanol		
Oxidation		
Production		
Acetic Acid	*Ethanol*	7
Production	*Oxidation*	
-	*Acetic Acid*	222
	Production	
	Ethanol	
	Oxidation	

Dos dados obtidos, foram considerados apenas os três primeiros, e estes dados possibilitaram gerar os seguintes conteúdos para análise, mencionada a seguir.

- Relevância:

Inicialmente, como já foi realizado para o primeiro processo, uma análise quanto à relevância dos resultados obtidos é realizada, de modo que as análises posteriores sejam mais confiáveis. Os resultados são observados na Tabela 15.

Tabela 15: Relevância dos resultados pesquisados nas estratégias de busca de oxidação de etanol.

Descrição		Relevância		
Título	Tópico	Total	Relevante	Aproveitamento
Acetic Acid + *Ethanol* + *Oxidation*	-	36	9	25 %
Acetic Acid + *Ethanol* + *Oxidation* + *production*	-	2	1	50 %
Acetic Acid + *Production*	*Ethanol* + *Oxidation*	7	2	29 %

Com o baixo aproveitamento quanto à relevância das patentes para a produção de ácido acético via oxidação de etanol, pode-se considerar que não existe uma relação consolidada entre etanol, oxidação e ácido acético, embora seja de conhecimento que é uma tecnologia que vem sendo buscada por empresas.

- Análise cronológica

Esta avaliação, exibida na Figura 23, permite observar o número de registros de patentes por períodos de tempos pré-estabelecidos.

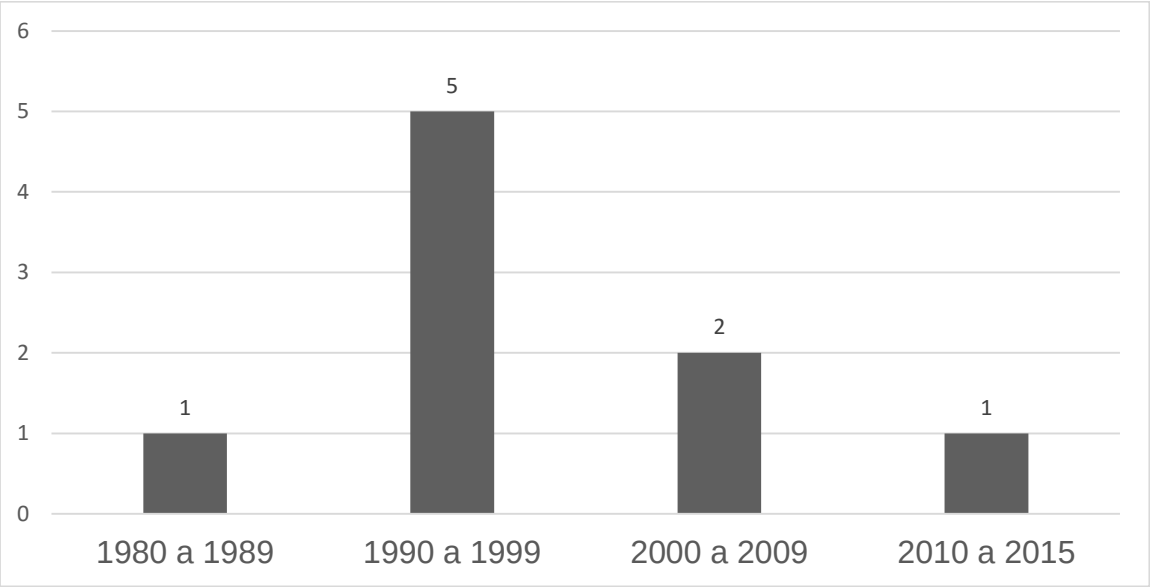

Figura 23: Classificação cronológica de registros de patentes: oxidação de etanol.

Ocorre um ápice na década de 90, e depois há uma redução na quantidade de documentos registros, para o período mais recente, ocorre apenas um registro, porém este valor deve crescer devido ao fato do intervalo de tempo em questão ser reduzido em comparação aos demais. Portanto, percebe-se que dentro das possibilidades de uso do etanol para a produção de ácido acético, a oxidação de etanol ainda é pouco empregada.

- Empresas

Essa avaliação mostra as empresas que estão investindo na tecnologia e vem registrando patentes quanto ao uso de etanol no processo de oxidação a ácido acético. O resultado obtido, com os dados da pesquisa, está mostrado na Tabela 16.

Tabela 16: Participação das empresas nos registros: oxidação de etanol.

Empresa	Patentes
Rhodia SA	2
BASF	1
Wacker Chemie AG	1
Celanese International Corp.	1
Moscow State University of Fine Chemical Technologies	1
Instituto Nacional de Tecnologia - INT	1
AS Azerb Chemical Technology	1
Union Carbide Corp.	1

Embora esta tecnologia tenha atraído a atenção de grandes empresas, como a Celanese, ela ainda tem pequeno interesse industrial, sendo muito inferior ao interesse pela carbonilação de metanol.

- Atividades das empresas x Tempo

Esta avaliação mostra a distribuição dos documentos registrados pelas principais empresas em períodos de tempo específicos. Os resultados estão na Tabela 17.

Tabela 17: Classificação de registro de empresas por período: oxidação de etanol.

Empresas	1980 a 1989	1990 a 1999	2000 a 2009	2010 a 2019
BASF SE	0	0	0	1
WACKER CHEM AG	0	0	1	0
CELANESE INT CO	0	0	1	0
MOSC ACAD FINE	0	1	0	0
RHODIA AS	0	2	0	0
INST NAC DE TECN	0	1	0	0
AS AZERB CHEM	0	1	0	0
UNION CARBIDE	1	0	0	0

Com o baixo número de resultados, essa análise não tem grandes conclusões, ainda ocorrem registros ao longo do tempo, mas em menor quantidade.

Diante deste cenário, no qual o metanol e a tecnologia de carbonilação, já estão consolidados como principal forma de obtenção de ácido acético, e continuam sendo amplamente pesquisados pelas indústrias e o etanol, por meio da oxidação em fase única, que aparece como solução para as indústrias que buscam reduzir os impactos ambientais causados no processo, por meio de uso de matérias primas “verdes” são

os atuais destaques da indústria do ácido acético. Destarte, definiu-se os processos a serem comparados, com cada tecnologia tendo seus critérios definidos conforme sua situação atual na indústria.

Para a carbonilação de metanol, tecnologia estabelecida e amplamente aplicada industrialmente, o processo eleito foi o processo Monsanto, presente em inúmeras patentes registradas, como US 3.579.552, US 3.845.121 e US 4.102.922 e diversas fontes de literatura. É um processo símbolo da tecnologia, que foi abundantemente estudado e aplicado. Foi a base para diversos novos estudos e processos, mantendo os conceitos originais, que se aliam às inovações úteis que já são acessíveis para a aplicação industrial. Portanto, para a tecnologia mais tradicional, carbonilação do metanol, o processo Monsanto foi selecionado.

A oxidação do etanol em única etapa é uma tecnologia mais recente, ainda em desenvolvimento em diversos centros de pesquisas. E embora já existam conceitos da tecnologia de oxidação em duas etapas, o processo de etapa única ainda vem se desenvolvendo e é visto com grande potencial. Aliando isso, ao fato do uso de etanol, matéria prima em abundância no Brasil, é considerado um processo com grande potencial de aplicação em solo brasileiro, tanto que empresas brasileiras, como a Petrobras, vêm realizando pesquisas sobre esta tecnologia. E por isso, o processo selecionado está presente na patente BR PI1106803-5 A2.

4.3. SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS

Com base nas referências utilizadas para os processos, foram criados diagramas de blocos, que, de forma simplificada, foram utilizados como base para a realização das simulações. Os diagramas de blocos são exibidos nas Figuras 24, para a carbonilação de metanol, e na Figura 25, para a oxidação de etanol.

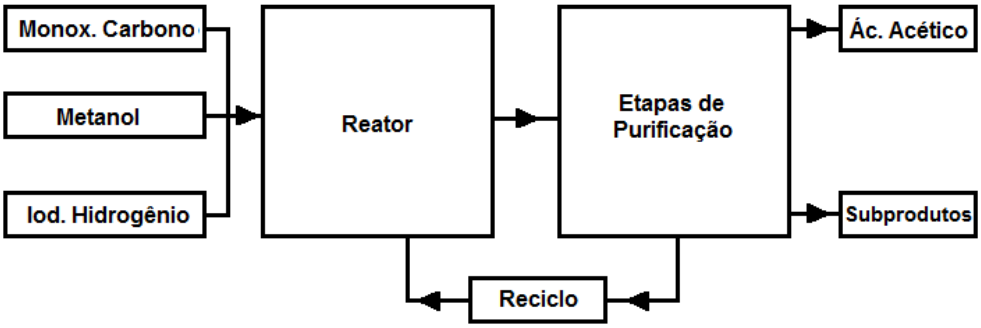

Figura 24: Diagrama de blocos: carbonilação de metanol. Fonte: CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2002.

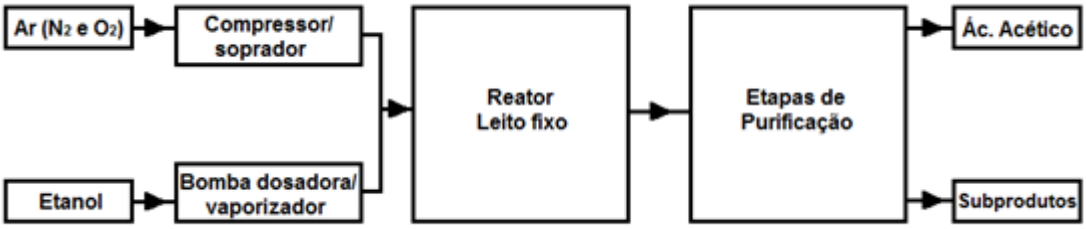

Figura 25: Diagrama de blocos: oxidação do Etanol. Fonte: Baseada em Petrobras, 2013.

As simulações foram realizadas como o objetivo de obter o resultado de uma planta química de produção de 300 mil toneladas/ano de ácido acético glacial via carbonilação de metanol e oxidação de etanol. Os resultados obtidos serão demonstrados na sequência.

4.3.1. Carbonilação de metanol

No ambiente de simulação, o fluxograma do processo de carbonilação de metanol foi obtido se baseando no diagrama de blocos obtidos por meio das referências utilizadas. Utilizando o software *Aspen Hysys*®, o fluxograma completo obtido é mostrado na Figura 26, e as correntes e seus componentes, na Tabela 18.

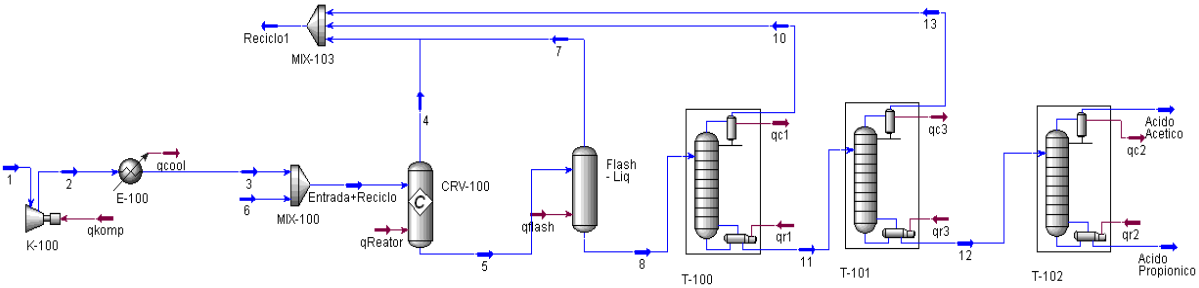

Figura 26: Processo completo de carbonilação de metanol.

Tabela 18: Correntes e componentes – Carbonilação de metanol

Correntes e componentes												
6	E + R	4	5	7	8	10	11	12	13	Ác. Acét	Ác. Propio	3/ Reciclo
CO	CO	CO	$C_2H_4O_2$	HI	$C_2H_4O_2$	HI	$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_2$	H_2O	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$**	CO
CH_3OH	CH_3OH	HI	HI	CO_2	HI	CH_3OH	H_2O	$C_3H_6O_2$**	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$**	$C_2H_4O_2$	CH_3OH
-	HI	CO_2	CH_3OH	CO	CH_3OH	CH_3I	$C_3H_6O_2$**	H_2O	CH_3I	H_2O	-	HI
-	CH_3I	CH_3I	CH_3I	CH_3I	CH_3I	$C_3H_6O_2$*	-	-	CH_3OH	-	-	CH_3I
-	H_2O	CH_3OH	H_2O	CH_3OH	H_2O	H_2O	-	-	-	-	-	H_2O
-	CO_2	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$*	$C_2H_4O_2$	$C_3H_6O_2$*	CO_2	-	-	-	-	-	CO_2
-	$C_2H_4O_2$	H_2O	CO_2	H_2O	$C_3H_6O_2$**	-	-	-	-	-	-	$C_2H_4O_2$
-	$C_3H_6O_2$*	$C_3H_6O_2$*	$C_3H_6O_2$**	$C_3H_6O_2$*	CO_2	-	-	-	-	-	-	$C_3H_6O_2$*
-	-	-	CO	-		-	-	-	-	-	-	-

$C_3H_6O_2$*: Acetato de metila; $C_3H_6O_2$**: Ácido propiônico

A entrada do processo é realizada com uma corrente contínua de metanol e CO e uma corrente de entrada única de HI, além da corrente de reciclo resultante das etapas de separação e purificação das correntes desejadas. As condições de temperatura e pressão da corrente de entrada contínua, representada pela corrente 6 na Figura 27, estão dentro da faixa de condições operacionais descritas por CHEUNG, TANKE e TORRENCE, 2000. O reator utilizado na simulação foi o reator *Converter*, porque as reações foram consideradas de conversão.

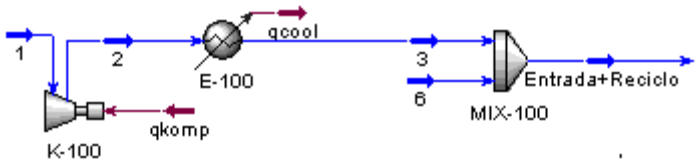

Figura 27: Entrada do processo - carbonilação do metanol.

A configuração da corrente de entrada contínua, corrente 6, está na Tabela 19.

Tabela 19: Corrente de entrada, corrente 6, da Figura 27 - carbonilação de metanol.

Corrente de entrada: Corrente 6	
Temperatura (ºC)	70
Pressão (bar)	30
Vazão molar (kgmol/h)	932,79
Vazão mássica (ton/h)	27,66
Composição molar (%)	
CH_3OH	42,2
CO	57,8

A entrada do componente HI ocorre de forma única e, somente, no início do processo, devido ao fato dele ser totalmente recuperado durante o processo. Esta entrada de HI apresenta fluxo molar de 524 kgmol/h e fluxo mássico de 67 ton/h. Sua representação na simulação é dissolvida nas correntes de entrada e seu valor total é observado na corrente Entrada+Reciclo, na Figura 27.

Juntamente com a corrente de entrada contínua, a corrente de reciclo, representada pela corrente 1, da Figura 27, é resultado dos processos de separação e também entra no sistema. Esta corrente passa por um compressor, k-100, e um trocador de calor, E-100, de modo, a adequar as condições de temperatura e pressão, representadas pelas correntes 2 e 3 na Figura 27.

Logo após, é misturada, num *mixer*, M-100, com a corrente 6, de entrada contínua de matérias primas para, então, ser adicionada, sob forma da corrente Entrada+Reciclo, ao reator. A configuração da corrente Entrada+Reciclo é vista na Tabela 20.

Tabela 20: Corrente de entrada no reator, Entrada+Reciclo, da Figura 27 – carbonilação de metanol.

Corrente Entrada+Reciclo	
Vazão molar (kgmol/h)	2162
Vazão mássica (ton/h)	117,6
Composição molar (%)	
CH_3OH	28,41
CO	38,90
CH_3I	5,92
H_2O	5,63
HI	18,32
CH_3COOH	0,70
CO_2	1,46
CH_3COOCH_3	0,66

Após a entrada da corrente Entrada+Reciclo, ocorre a carbonilação do metanol, seguindo as características operacionais e reacionais determinadas.

O reator, CRV-100, apresentado na Figura 28, segue a premissa determinada, sendo um modelo Converter, segundo o software Hysys®. O reator recebe a corrente Entrada+Reciclo, e tem como saídas, as correntes 4, com componentes leves e sob forma de gás, e a corrente 5, com os componentes de interesse para o processo. As condições operacionais do reator também seguem uma premissa, operando de forma isotérmica. O conjunto de reações definidos para o processo foram baseadas nas referências dos do processo de carbonilação de metanol. Dentre elas, algumas são de interesse, enquanto outras são indesejadas, e por essa razão, as conversões das

reações foram definidas pelo autor, de forma que os produtos do reator apresentassem coerência.

As reações, suas respectivas conversões, calor de formação e reagentes limitantes, estão presentes na Tabela 21.

Tabela 21: Conjunto de reações do processo de carbonilação de metanol, suas respectivas conversões, calor de reação e reagentes limitantes.

Reação	Conversão (%)	ΔH (kJ/kgmol)	Reagente limitante
$CH_3OH + HI \rightarrow CH_3I + H_2O$	100	$-5,3 \times 10^4$	CH_3OH
$CH_3I + CO \rightarrow C_2H_3OI$	100	$-2,1 \times 10^5$	CH_3I
$C_2H_3OI + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HI$	45	$1,4 \times 10^5$	C_2H_3OI
$C_2H_3OI + CH_3OH \rightarrow CH_3COOH + CH_3I$	100	$9,1 \times 10^5$	C_2H_3OI
$CH_3OH + 3\ CO + H_2O \rightarrow C_2H_4O + 2\ CO_2 + H_2$	5	$-1,8 \times 10^5$	CH_3OH
$C_2H_4O + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$	100	$-7,1 \times 10^4$	C_2H_4O
$CH_3CH_2OH + CO \rightarrow CH_3CH_2COOH$	100	$1,1 \times 10^5$	CH_3CH_2OH
$CH_3COOH + CH_3I \rightarrow CH_3COOCH_3 + HI$	1	$3,8 \times 10^4$	CH_3COOH
$C_2H_3OI + CH_3OH \rightarrow CH_3COOCH_3 + HI$	10	$1,3 \times 10^5$	C_2H_3OI

Do reator saem as correntes 4 e 5, conforme a Figura 28. A corrente de saída do topo do reator, corrente 4, contém compostos mais leves, como CO) HI e CO_2, que serão direcionados ao reciclo, por meio do Mix-103.

A corrente de fundo, corrente 5, contém os componentes de interesse ao processo e por isso, é direcionada para a etapa de purificação, iniciando no vaso flash, *Flash* – Liq. As correntes de saída do reator estão presentes na Tabela 22.

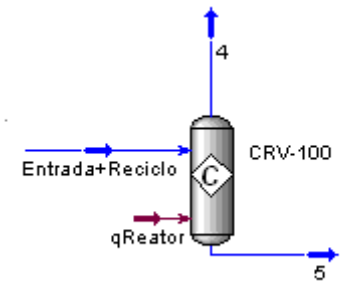

Figura 28: Reator - carbonilação de metanol.

Tabela 22: Configurações das correntes de saída do reator, da Figura 28 - carbonilação de metanol.

Corrente	4	5
Vazão molar (kgmol/h)	328,8	1505,0
Vazão mássica (ton/h)	12,12	114,20
Composição molar (%)		
CH_3OH	0,12	15,54
CO	85,66	0,44
CH_3I	0,22	8,45
H_2O	0,02	8,08
HI	7,58	24,65
CH_3COOH	0,05	40,70
CO_2	6,34	0,71
CH_3COOCH_3	0,02	0,95
CH_3CH_2COOH	0,00	0,48

Conforme visto na Figura 29, o primeiro procedimento para a separação dos componentes, da corrente 5, é um vaso *flash*, por redução de pressão os componentes HI e CO_2 são separados dos demais componentes da corrente.

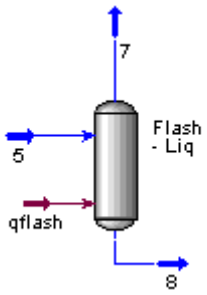

Figura 29: Flash - carbonilação de metanol.

O vaso *flash*, *Flash* – Liq apresenta uma configuração que proporciona uma redução de 27,99 bar na entrada e uma redução na saída de vapor de 1 bar, realizando uma troca de calor de 2,0 x 10^5 kJ/h. Dessa forma, os componentes restantes, como ácido acético, água e iodeto de metila, seguem na corrente 8, e os indesejados são direcionados ao reciclo por meio da corrente 7. Estas correntes estão apresentadas na Tabela 23.

Tabela 23: Configurações das correntes de saída do flash, da Figura 29 - carbonilação de metanol.

Corrente	7	8
Vazão molar (kgmol/h)	81,2	1424
Vazão mássica (ton/h)	8,84	105,4
Composição molar (%)		
CH_3OH	1,14	16,36
CO	8,12	0,00
CH_3I	2,34	8,80
H_2O	0,18	8,54
HI	76,19	21,71
CH_3COOH	0,40	43,00
CO_2	11,48	0,09
CH_3COOCH_3	0,15	0,99
CH_3CH_2COOH	0,00	0,51

O *flash, Flash* – Liq, da Figura 29, tem o rendimento exibido na Tabela 24.

Tabela 24: Rendimento de separação do *Flash*, Figura 29 - carbonilação de metanol.

Componente	%		
	7	8	Total
Total	5,4	94,6	100,00
CH_3OH	0,40	99,60	100,00
CO	100,00	0,00	100,00
CH_3I	1,49	98,51	100,00
H_2O	0,12	99,88	100,00
HI	16,67	83,33	100,00
CH_3COOH	0,05	99,95	100,00
CO_2	87,91	12,09	100,00
CH_3COOCH_3	0,86	99,14	100,00
CH_3CH_2COOH	0,00	100,00	100,00

Por meio das Tabela 23 e 24 e da Figura 29, percebe-se que a corrente 8, não apresenta CO e teve a quantidade reduzida de HI, segue para a próxima etapa de purificação. A corrente de topo, corrente 7, da Figura 29, é direcionada ao misturador, MIX-103, da Figura 32, para a formação da corrente de reciclo.

Após o *flash*, inicia-se a sequência de colunas de destilação, sendo um total de três. A primeira coluna, T-100, na Figura 30, tem como objetivo a separação de componentes leves, como iodeto de metila (CH_3I), metanol (CH_3OH), acetato de metila (CH_3COOCH_3) e o restante de HI presente na corrente. Esta coluna apresenta a configuração mostrada na Tabela 25.

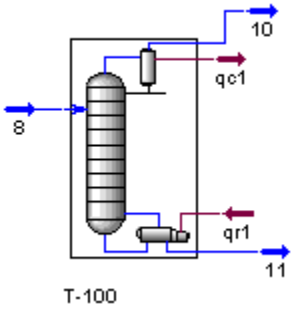

Figura 30: Coluna T-100 - carbonilação de metanol.

Tabela 25: Configuração da coluna T-100 na Figura 30 - carbonilação de metanol.

Condensador	Refluxo total
Nº de pratos	20
Entrada da corrente (Prato)	15º
Pressão - Condensador (kPa)	250
Pressão - Reboiler (kPa)	500
Razão de refluxo	5,00
Taxa de refluxo (kgmol/h)	1,318
Corrente de fundo (kgmol/h)	730,00
Corrente de topo (kgmol/h)	10,00
Troca de calor - Condensador (kJ/h)	$1,181 \times 10^8$
Troca de calor - Reboiler (kJ/h)	$1,491 \times 10^8$

A corrente com os componentes a serem separados é retirada no topo e direcionada ao reciclo pela corrente 10, da Figura 30.

Enquanto os componentes restantes, ácido acético (CH_3COOH), água (H_2O) e ácido propiônico (CH_3CH_2COOH) são retirados no fundo da coluna e direcionados para a próxima etapa de purificação via corrente 11, conforme mostrado na Figura 30. As informações das correntes são mostradas na Tabela 26.

Tabela 26: Configurações das correntes de saída da coluna T-100, Figura 30 - carbonilação de metanol.

Corrente	10	11
Vazão molar (kgmol/h)	694	730
Vazão mássica (ton/h)	66,1	39,3
Composição molar (%)		
CH_3OH	33,56	0,00
CH_3I	18,04	0,00
H_2O	1,62	15,11
HI	44,55	0,00
CH_3COOH	0,00	83,88
CO_2	0,19	0,00
CH_3COOCH_3	2,03	0,00
CH_3CH_2COOH	0,00	1,00

O rendimento da coluna T-100, da Figura 30, é demonstrado na Tabela 27.

Tabela 27: Rendimento de separação da coluna T-100, Figura 30 - carbonilação de metanol.

Componente	%		
	10	11	Total
Total	48,75	51,25	100,00
CH_3OH	100,00	0,00	100,00
CH_3I	100,00	0,00	100,00
H_2O	9,25	90,75	100,00
HI	100,00	0,00	100,00
CH_3COOH	0,00	100,00	100,00
CO_2	100,00	0,00	100,00
CH_3COOCH_3	100,00	0,00	100,00
CH_3CH_2COOH	0,00	100,00	100,00
CH_3CH_2COOH	0,00	100,00	100,00

A próxima etapa de purificação é a coluna de destilação, T-101 da Figura 31, que tem como objetivo a separação de H_2O dos demais componentes da corrente. Esta coluna tem sua configuração exibida na Tabela 28.

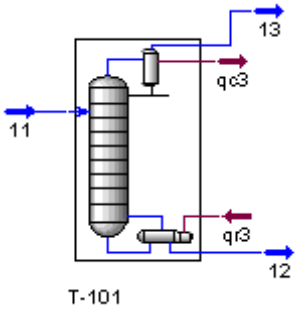

Figura 31: Coluna T-101 - carbonilação de metanol.

A saída de topo da coluna T-101, corrente 13, da Figura 31 é composta por, praticamente, toda a água (H_2O) existente na corrente 11 e uma pequena quantidade de ácido acético (CH_3COOH). A corrente de fundo, corrente 12, é composta por, basicamente, ácido acético (CH_3COOH) e ácido propiônico (CH_3CH_2COOH). Na Tabela 29 estão contidas as informações quanto às correntes de entrada e saída da coluna T-101, da Figura 31

Tabela 28: Configuração da coluna T-101, da Figura 31 - carbonilação de metanol.

Condensador	Refluxo total
Nº de pratos	20
Entrada da corrente (Prato)	16º
Pressão - Condensador (kPa)	250
Pressão - Reboiler (kPa)	250
Razão de refluxo	5,0
Taxa de refluxo (kgmol/h)	625
Corrente de fundo (kgmol/h)	605
Corrente de topo (kgmol/h)	125
Troca de calor - Condensador (kJ/h)	$2,327 \times 10^7$
Troca de calor - Reboiler (kJ/h)	$2,634 \times 10^7$

Tabela 29: Configurações das correntes de saída da coluna T-101, da Figura 31 - carbonilação de metanol.

Corrente	12	13
Vazão molar (kgmol/h)	604,9	125
Vazão mássica (ton/h)	36,43	2,876
Composição molar (%)		
CH_3OH	0	0,03
CH_3I	0	0,04
H_2O	0,01	88,18
CH_3COOH	98,79	11,76
CH_3CH_2COOH	1,20	0,00

O rendimento da coluna T-101, da Figura 31, é exibido na Tabela 30.

Tabela 30: Rendimento de separação da coluna T-101, Figura 31 - carbonilação de metanol.

Componente	%		
	12	13	Total
Total	82,88	17,12	100,00
CH_3OH	0,00	100,00	100,00
CH_3I	0,00	100,00	100,00
H_2O	0,05	99,95	100,00
CH_3COOH	97,59	2,41	100,00
CH_3CH_2COOH	100,00	0,00	100,00

Após a desidratação, o ácido acético (CH_3COOH) já apresenta alta concentração na corrente 12, Figura 31, chegando a 98,79% do percentual molar da corrente. A presença de ácido acético (CH_3COOH) na corrente 13, Figura 31, não representa perda de produto, pois esta corrente é reciclada ao reator. Por fim, a corrente 12 passa pela terceira e última coluna de destilação, que é voltada para a purificação final do produto desejado, no caso, ácido acético (CH_3COOH). O ácido propiônico (CH_3CH_2COOH) está presente na saída de fundo, e na saída de topo, ácido acético (CH_3COOH). A configuração desta coluna está descrita na Tabela 31 e sua estrutura na Figura 32.

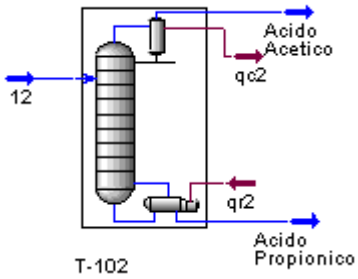

Figura 32: Coluna T-102 - carbonilação de metanol.

Na coluna T-102, da Figura 32, ocorre a finalização do processo. Suas correntes são vistas na Tabela 32, e o rendimento da coluna na separação está na Tabela 33.

Tabela 31: Configuração da coluna T-102, na Figura 32 - carbonilação de metanol.

Condensador	Refluxo total
Nº de pratos	10
Entrada da corrente (Prato)	1º
Pressão - Condensador (kPa)	101
Pressão - Reboiler (kPa)	101
Razão de refluxo	5,0
Taxa de refluxo (kgmol/h)	6×10^3
Corrente de fundo (kgmol/h)	4,98
Corrente de topo (kgmol/h)	600,00
Troca de calor - Condensador (kJ/h)	$1,407 \times 10^8$
Troca de calor - Reboiler (kJ/h)	$1,526 \times 10^8$

Tabela 32: Correntes de saída da coluna T-102, na Figura 32 - carbonilação de metanol.

Corrente	ÁcAcético	ÁcPropionico
Vazão molar (kgmol/h)	600	4,944
Vazão mássica (ton/h)	36,06	0,363
Composição molar (%)		
H_2O	0,01	0,00
CH_3COOH	99,57	4,20
CH_3CH_2COOH	0,42	95,80

Tabela 33: Eficiência de separação da coluna T-102, Figura 32 - carbonilação de metanol.

Componente	%		
	ÁcAcético	ÁcPropionic	Total
Total	99,18	0,82	100,00
H_2O	100,00	0,00	100,00
CH_3COOH	99,97	0,03	100,00
CH_3CH_2COOH	34,73	65,27	100,00

Por fim, obtém-se o ácido acético com percentual molar superior a 99,5, obedecendo ao critério de produção de ácido acético glacial. A corrente de fundo (Figura 32) contém ácido propiônico e ácido acético. Esta corrente, diferentemente das demais, não é direcionada ao reciclo. Essa corrente é o único subproduto que sai do processo simulado de carbonilação de metanol.

O reciclo do processo é formado pela reunião das correntes de topo das etapas de purificação do ácido acético, com exceção da coluna final. Sendo formada pelas correntes 4, 7, 10 e 13, presentes nas Figuras 28, 29, 30 e 31, respectivamente, e por meio de um misturador, MIX-103, se tornam a corrente chamada de Reciclo. Esta corrente é direcionada à entrada do processo, e é condicionada para ser inserida novamente no reator. Sua configuração é demonstrada na Figura 34.

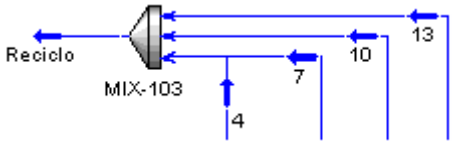

Figura 33: Misturador, Mix-103 - carbonilação de metanol.

Os dados de composição da corrente Reciclo, exibido na Figura 33, é exibido na Tabela 33.

Tabela 34: Misturador, Mix-103, na Figura 33 - carbonilação de metanol.

Corrente Reciclo	
Vazão molar (kgmol/h)	1229
Vazão mássica (ton/h)	89,94
Composição molar (%)	
CH_3OH	28,41
CO	38,90
CH_3I	5,92
H_2O	5,63
HI	18,32
CH_3COOH	0,70
CO_2	1,46
CH_3COOCH_3	0,66

Com os dados de entrada de matérias primas, metanol (CH_3OH) e CO, e saída do produto desejado no processo, ácido acético (CH_3COOH) foram calculadas a conversão de metanol e o rendimento na produção de ácido acético em relação ao metanol, conforme descrito no item 3.3.4 da metodologia. Os resultados são vistos na Tabela 35.

Tabela 35: Conversão de metanol e rendimentos da produção de ácido acético na carbonilação de metanol.

	Fluxo molar (kgmol/h)	
	Metanol	Ácido acético
Entrada	614,38	-
Saída	233,90	612,66
Rendimento molar - Ácido acético/metanol		0,997
Conversão de metanol por passe (%)		61,92 %

Calculou-se também quanto de ácido acético é direcionado ao reciclo nos processos de separação, sendo demonstrada em fluxo molar e mássico na Tabela 36.

Tabela 36: Ácido acético reciclado - carbonilação de metanol.

Análise Molar	
Total produzido (kgmol/h)	612,66
Total retirado (kgmol/h)	597,45
Total direcionado ao reciclo (kgmol/h)	15,21
Percentual reciclado (%)	2,48 %

A quantidade de ácido acético que é direcionada ao reciclo pelas etapas de purificação foi, de aproximadamente, 2,5% do total de ácido acético produzido no reator. Embora seja um indicador da eficiência dos processos de separação, neste caso não ocorre perda real de produto, pois é reciclado.

Com os fluxos de calor dos equipamentos, realizou-se o balanço de energia resultante do processo. De forma crescente, o resultado está na tabela 37.

Tabela 37: Fluxos de calor de equipamentos da carbonilação de metanol.

Equipamento	Fluxo de calor (GJ/h)
Reator - CRV-100	-55,00
Flash - Flash Liq	0,20
Condensador - T-101	23,27
Compressor - K-100	25,17
Reboiler - T-101	26,34
Trocador de calor - E-100	57,22
Condensador - T-100	118,10
Condensador - T-102	140,70
Reboiler - T-100	149,20
Reboiler - T-102	152,60
TOTAL	637,80

O dimensionamento dos equipamentos presentes na planta simulada de carbonilação de metanol está exibida na Tabela A1, no Apêndice A.

4.3.2. Oxidação de etanol

O processo de oxidação de etanol é ilustrado na forma completa na Figura 34 e as correntes e seus componentes estão ilustrados na Tabela 38.

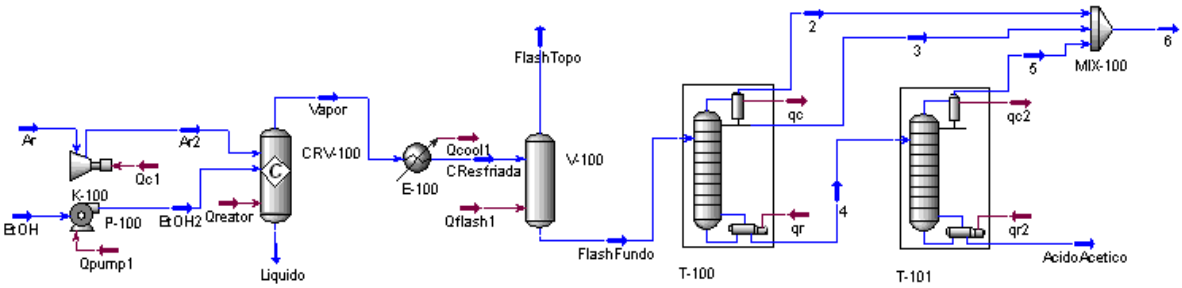

Figura 34: Processo de oxidação de etanol.

Tabela 38: Correntes e componentes - Oxidação de etanol

Correntes e componentes											
Etanol	Ar	Vapor	C.Resfriada	Fundo	Topo	2	3	4	Ác. Acético	5	6
CH_3CH_2OH	N_2	N_2	N_2	H_2O	N_2	H_2O	H_2O	H_2O	$C_2H_4O_2$	H_2O	H_2O
H_2O	O_2	H_2O	H_2O	$C_2H_4O_2$	H_2O	$C_4H_8O_2$	$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_2$	H_2O	$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_2$
		$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_2$	$C_4H_8O_2$	CO_2	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$				$C_4H_8O_2$
		$C_4H_8O_2$	$C_4H_8O_2$	C_2H_4O	CH_4	$C_2H_4O_2$	C_2H_4O				C_2H_4O
		C_2H_4O	C_2H_4O	N_2	O_2	N_2					
		CO_2	CO_2	CO_2	C_2H_4O	CO_2					
		CH_4	CH_4		$C_2H_4O_2$						
		O_2	O_2		$C_4H_8O_2$						

Uma corrente de ar, corrente Ar, é pressurizada num compressor para que seja inserida no reator sob as condições desejadas, no caso 2 bar, se tornando a corrente Ar2, conforme a Figura 35 apresenta.

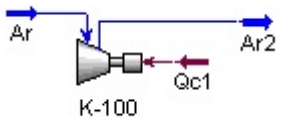

Figura 35: Entrada de ar - oxidação de etanol.

A corrente de entrada de ar, corrente Ar2, possui a configuração da Tabela 39.

Tabela 39: Configuração da corrente de entrada de ar, Figura 35 - oxidação de etanol.

Temperatura (ºC)	111,1
Pressão (bar)	2,0
Fluxo molar (kgmol/h)	4040,0
Fluxo mássico (ton/h)	116,6
Composição molar (%)	
O_2	21,21
N_2	78,79

De forma semelhante, a corrente de entrada de etanol, corrente EtOH, passa por uma bomba, P-100, para que seja pressurizado a 2 bar, sendo então chamada de EtOH2, conforme é observado na Figura 36.

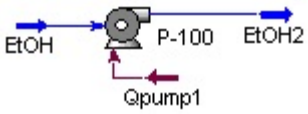

Figura 36: Entrada de etanol - oxidação de etanol.

A corrente de entrada de etanol, EtOH2, possui a configuração da Tabela 40.

Tabela 40: Configuração da corrente de entrada de etanol, Figura 36 - oxidação de etanol.

Temperatura (ºC)	25,05
Pressão (bar)	2,0
Fluxo molar (kgmol/h)	942,9
Fluxo mássico (ton/h)	41,85
Composição molar (%)	
CH_3CH_2OH	96
H_2O	4

O reator, CRV-100, é alimentado com as correntes citadas, correntes Ar2 e corrente EtOH2. Sua operação ocorre a 185,2ºC, 2 bar, e opera de forma isotérmica, no qual ocorre uma troca de calor de -3,0 x 10^8 kJ/h. O reator é ilustrado na Figura 37.

Embora tenha saídas de topo e de fundo, neste processo, todo material resultante do processo reacional é eliminado do reator pelo topo, via corrente Vapor.

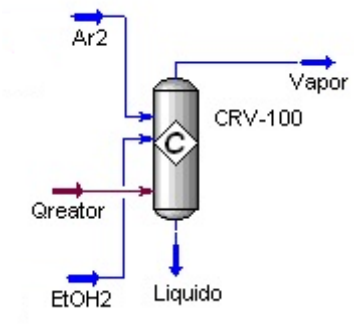

Figura 37: Reator - oxidação de etanol.

No leito reacional acontece a série de reações do processo como mostrado na Tabela 41. As conversões foram selecionadas pelo autor de forma que os resultados apresentassem coerência ao que é citado na patente BR PI1106803-5 A2, da Petrobrás. Na tabela 39, também são mostrados os calores de reação e os reagentes limitantes

Tabela 41: Conjunto de reações do processo de oxidação de etanol, suas respectivas conversões, calores de reação e reagentes limitantes.

Reação	Conversão (%)	ΔH (kJ/kmol)	Reagente limitante
$CH_3CH_2OH + ½ O_2 \rightarrow C_2H_4O + H_2O$	95	-1,7 x 10^5	CH_3CH_2OH
$C_2H_4O + ½ O_2 \rightarrow CH_3COOH$	95	-2,7 x 10^5	C_2H_4O
$CH_3CH_2OH + CH_3COOH \rightarrow C_4H_8O_2$	100	-1,5 x 10^5	CH_3CH_2OH
$CH_3COOH + 2 H_2O \rightarrow 2 CO_2 + H_2$	5	1,3 x 10^5	CH_3COOH
$CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	50	-1,6 x 10^5	CO_2

Como resultado, tem-se uma corrente de topo, com diversos componentes, porém com destaque para nitrogênio (N_2), água (H_2O) e ácido acético (CH_3COOH). Esta corrente no estado gasoso, segue para a etapa de purificação, porém, antes de entrar no primeiro processo de separação do setor de purificação, a corrente Vapor passa por um trocador de calor, E-100, conforme Figura 38, de forma a condicioná-la para obter-se melhor desempenho na purificação. O resultado da oxidação do etanol em etapa única, estão contidos na Tabela 42.

Tabela 42: Corrente de saída do reator, Figura 37 - oxidação de etanol.

Corrente	Vapor
Vazão molar (kgmol/h)	5042
Vazão mássica (ton/h)	158,4
Composição molar (%)	
O_2	0,71
N_2	63,14
CH_3COOH	14,24
H_2O	18,7
$C_4H_8O_2$	0,88
C_2H_4O	0,83
CO_2	0,75
CH_4	0,75

O trocador de calor, E-100 da Figura 38, tem como objetivo resfriar a corrente de vapor, e opera com uma variação de pressão de -1 bar, uma variação de temperatura de -150ºC e para tanto, realiza uma troca de calor de 8,77 x 10^7 kJ/h.

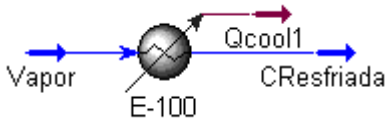

Figura 38: Trocador de calor - oxidação de etanol.

Após ser resfriada, a corrente CResfriada, Figura 38, entra na primeira etapa do setor de purificação, ou seja, um vaso *flash*, V-100. Este que opera com ΔP de entrada nulo e ΔP de saída de vapor de 2 bar, realizando uma troca de calor de 2,048 x 10^3 kJ/h. O *flash* possui duas saídas, FlashTopo e FlashFundo, como visto na Figura 39.

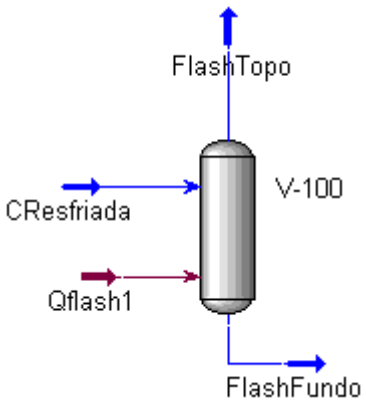

Figura 39: *Flash* - oxidação de etanol.

O flash, assim como no processo de carbonilação, tem o objetivo de separar os componentes mais leves da corrente, nesse processo, o principal alvo deste procedimento é o N_2. O resultado desta etapa é visto na Tabela 43.

Tabela 43: Correntes de entrada e saída do *flash*, Figura 39 - oxidação de etanol.

Corrente	Fundo	Topo
Vazão molar (kgmol/h)	1644	3398
Vazão mássica (ton/h)	61,63	96,81
Composição molar (%)		
O_2	0	1,06
N_2	0,01	93,67
CH_3COOH	42,45	0,59
H_2O	54,73	1,27
$C_4H_8O_2$	2,06	0,31
C_2H_4O	0,74	0,88
CO_2	0,01	1,11
CH_4	0	1,11

As correntes da Figura 39, corrente FlashTopo é composta por dióxido de carbono, CO_2, metano, CH_4 e, majoritariamente, N_2. O rendimento do Flash, da Figura 39, está disposto na Tabela 44.

Tabela 44: Rendimento de separação do *Flash*, Figura 39 - oxidação de etanol.

Componente	%	
	Fundo	Topo
Total	32,61	67,39
O_2	0,00	100,00
N_2	0,01	99,99
CH_3COOH	97,21	2,79
H_2O	95,42	4,58
$C_4H_8O_2$	76,28	23,72
C_2H_4O	28,92	71,08
CO_2	0,43	99,57
CH_4	0,00	100,00

A corrente FlashFundo é direcionada para o processo de separação. Esta corrente entra na primeira coluna de destilação, T-100, ilustrada na Figura 40, que tem como objetivo separar acetaldeído (C_2H_4O) acetato de etila ($C_4H_8O_2$) e H_2O. A retirada desses componentes ocorre nas saídas de topo da coluna, via correntes 2 e 3. A composição da corrente 4 é ácido acético e água. A configuração da coluna é exposta na Figura 40, sua configuração de operação é exibida na Tabela 45.

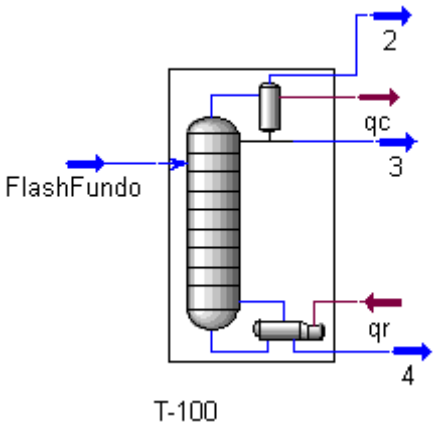

Figura 40: Coluna de destilação, T-100 - oxidação de etanol.

Tabela 45: Configuração da coluna de destilação T-100, Figura 40 – oxidação de etanol.

Condensador	Condensador Parcial
Nº de pratos	30
Entrada da corrente (Prato)	22
Pressão - Condensador (bar)	3,0
Pressão - Reboiler (bar)	3,0
Razão de refluxo	7,4
Taxa de refluxo (kgmol/h)	$1,43 \times 10^3$
Corrente de fundo (kgmol/h)	$1,45 \times 10^3$
Fluxo de destilado (kgmol/h)	93,50
Corrente de topo (kgmol/h)	100,00
Troca de calor - Condensador (kJ/h)	$5,942 \times 10^7$
Troca de calor - Reboiler (kJ/h)	$7,732 \times 10^7$

Os resultados desta separação de componentes estão ilustrados na Tabela 46.

Tabela 46: Correntes de saída da coluna de destilação T-100, Figura 40 - oxidação de etanol.

Corrente	2	3	4
Vazão molar (kgmol/h)	99,97	93,48	1450
Vazão mássica (ton/h)	4,44	2,12	55,06
Composição molar (%)			
N_2	0,14	0	0
CH_3COOH	3,17	6,69	47,47
H_2O	53,55	90,14	52,53
$C_4H_8O_2$	31,49	2,47	0
C_2H_4O	11,54	0,7	0
CO_2	0,1	0	0

A eficiência de separação da Coluna T-100, da Figura 40, é vista na Tabela 47.

Tabela 47: Eficiência de separação da coluna de destilação T-100, Figura 40 - oxidação de etanol.

Componente	%		
	2	3	4
Total	6,08	5,69	88,23
N_2	100,00	0,00	0,00
CH_3COOH	0,45	0,90	98,65
H_2O	5,95	9,37	84,68
$C_4H_8O_2$	93,17	6,83	0,00
C_2H_4O	94,63	5,37	0,00
CO_2	100,00	0,00	0,00

Ao fim desta etapa as correntes de topo, correntes 2 e 3 são direcionadas a um misturador, MIX-100, Figura 42, para serem direcionadas à um tratamento de efluente a ser realizado posteriormente. A corrente 4 tem em sua composição apenas ácido acético (CH_3COOH) e H_2O e é encaminhado para a segunda e última coluna do processo com o objetivo de se alcançar uma corrente especificada de ácido acético.

A última etapa da purificação do ácido acético, CH_3COOH, também, é uma coluna de destilação, T-101, representada na Figura 41.

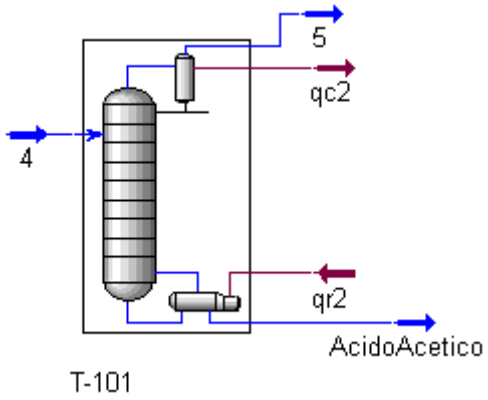

Figura 41: Coluna de destilação, T-101 - oxidação de etanol.

A coluna T-101, Figura 41, tem as características descritas na tabela 48.

Tabela 48: Configuração da coluna de destilação T-101, Figura 41 – oxidação de etanol.

Condensador	Refluxo total
Nº de pratos	20
Entrada da corrente (Prato)	15
Pressão - Condensador (bar)	3,0
Pressão - Reboiler (bar)	3,0
Razão de refluxo	3,0
Taxa de refluxo (kgmol/h)	$2,52 \times 10^3$
Corrente de fundo (kgmol/h)	610,0
Corrente de topo (kgmol/h)	840,0
Troca de calor - Condensador (kJ/h)	$9,424 \times 10^8$
Troca de calor - Reboiler (kJ/h)	$9,748 \times 10^8$

O objetivo deste equipamento é que a corrente de topo, corrente 5, na Figura 41, contenha toda a água presente na corrente de alimentação da coluna. E a corrente de fundo, corrente Ácido Acético (Figura 41), contenha ácido acético glacial. As informações das correntes de saída desta coluna T-101, são exibidas na Tabela 49.

Tabela 49: Correntes de saída da coluna de destilação T-101, Figura 41 - oxidação de etanol.

Corrente	Ác. Acético	5
Vazão molar (kgmol/h)	610,3	839,8
Vazão mássica (ton/h)	36,54	18,52
Composição molar (%)		
CH_3COOH	99,56	9,61
H_2O	0,44	90,39

Por fim, obtém-se uma corrente com altíssima percentagem molar de ácido acético, em corrente homônima que sai no fundo da coluna, Figura 41. A corrente de topo é composta majoritariamente por H_2O e ácido acético (CH_3COOH), que também é direcionada para o misturador MIX-100, para posterior tratamento

A eficiência de separação da Coluna T-101, da Figura 41, é vista na Tabela 50.

Tabela 50: Eficiência de separação da coluna de destilação T-101, Figura 41 - oxidação de etanol.

Componente	%	
	Ác. Acético	5
Total	42,09	57,91
CH_3COOH	88,28	11,72
H_2O	0,35	99,65

Vale relembrar que não foram consideradas impurezas que poderiam haver no fundo da coluna. Quanto aos efluentes gerados no processo, são destinados a procedimentos de tratamento para que sejam dispostos da forma adequada. Assim como a corrente de topo do *flash*, Figura 39, composta por diversos componentes, porém principalmente por N_2, deve ser enviado a um procedimento de tratamento de gases.

As correntes das colunas de destilação T-100 e T-101, Figuras 40 e 41, como já foi dito, são reunidas por meio de misturador, MIX-100, e a corrente formada, corrente 6, é direcionado para um procedimento de tratamento de efluentes líquidos, visto que é composto em sua maioria por água. A configuração do misturador MIX-100 é vista na Figura 42 e a corrente de saída do mesmo está na Tabela 51.

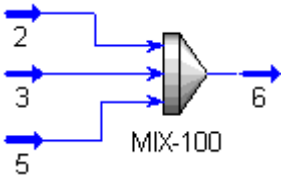

Figura 42: Misturador MIX-100 - oxidação de etanol.

Tabela 51: Correntes do misturador, MIX-100, Figura 42 - oxidação de etanol.

Corrente	6
Vazão molar (kgmol/h)	1033
Vazão mássica (ton/h)	25,09
Composição molar (%)	
CH_3COOH	8,72
H_2O	86,82
$C_4H_8O_2$	3,28
C_2H_4O	1,18

Com os dados de entrada das matérias primas, etanol (CH_3CH_2OH) e oxigênio (O_2), e da saída de ácido acético (CH_3COOH), estimou-se a conversão de etanol e o rendimento do processo quanto à produção de ácido acético e etanol. Os resultados são expostos na Tabela 52.

Tabela 52: Conversão e rendimento da produção de ácido acético na oxidação de etanol.

	Fluxo molar (kgmol/h)	
	Etanol	Ácido acético
Entrada	886,30	-
Saída	0	717,79
Rendimento molar - Ácido acético/etanol		0,81
Conversão de etanol por passe (%)		100,0

Estimou-se também quanto de produto foi perdido durante os processos de separação, obteve-se uma perda de 15,34%. Que é considerado positivo devido à formação de azeótropos, além do fato da separação de componentes não ser perfeita. O resultado é exposto na Tabela 53.

Tabela 53: Perda de ácido acético nos processos de separação - oxidação de etanol.

Análise molar	
Total produzido (kgmol/h)	717,79
Total retirado (kgmol/h)	607,61
Perda (%)	15,34 %

Também realizou-se um balanço energético dos fluxos de calor envolvidos no processo. Este estudo reuniu os dados indicados e seu resultado, de forma crescente, pode ser visto na Tabela 54.

Tabela 54: Fluxos de calor dos equipamentos na oxidação de etanol.

Equipamento	Fluxo de calor (GJ/h)
Reator - CRV-100	-300,000
Flash - V-100	0,002
Bomba - P-100	0,007
Compressor - K-100	10,230
Condensador - T-100	59,420
Reboiler - T-100	77,320
Trocador de Calor - E-100	87,700
Condensador - T-101	942,400
Reboiler - T-101	974,800
TOTAL	1851,879

O dimensionamento dos equipamentos presentes na planta, de oxidação direta de etanol, simulada está exibido na Tabela A2, no Apêndice A.

4.4. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

As plantas simuladas foram avaliadas economicamente, e para tal foram padronizadas quanto à capacidade de produção, na faixa de 300 mil toneladas/ano. Os resultados relativos à avaliação econômica dos processos estudados são apresentados a seguir.

- CAPEX

Os dados do custo de instalação da planta química relativa aos processos são mostrados na Tabela 55. Os resultados mostram que a instalação de uma planta química de carbonilação de metanol apresenta o custo de implantação maior, aproximadamente 24%, que uma planta que utilize a tecnologia de oxidação de etanol.

Tabela 55: CAPEX - Custo de instalação das plantas químicas simuladas.

Processo	Custo de instalação (Milhões de US$)	Capacidade (ton/ano de ácido acético)
Carbonilação de metanol	38,557	300.000,00
Oxidação de Etanol	31,037	304.000,00

Os custos dos equipamentos utilizados nas plantas encontram-se nas Tabela 56, para carbonilação de metanol, e na Tabela 57, para oxidação de etanol.

Tabela 56: Composição do custo de instalação da planta de carbonilação de metanol.

Composição dos custos de instalação		
Equipamento	Custo (US$)	Percentagem do custo total (%)
Flash	139.000	0,36
Driver	858.000	2,23
Coluna T-102	1.370.000	3,55
Coluna T-101	7.700.000	19,97
Coluna T-100	8.070.000	20,93
Reator	8.320.000	21,58
Compressor	12.100.000	31,38
Total	38.557.000	100,00

Os principais componentes do custo de implantação de uma planta química de carbonilação de metanol são o compressor e o reator, que juntos somam aproximadamente 53% do custo total de instalação.

Tabela 57: Composição do custo de instalação da planta de oxidação de etanol.

Composição dos custos de instalação		
Equipamento	Custo (US$)	Percentagem do custo total (%)
Driver	511.000	1,65
Flash	836.000	2,69
Coluna T-100	1.920.000	6,19
Compressor	4.590.000	14,79
Reator	7.780.000	25,07
Coluna T-101	15.400.000	49,62
Total	31.037.000	100,00

Na instalação de uma planta química de produção de ácido acético via oxidação de etanol, o maior custo individual é o da coluna T-101, que corresponde a 49,62% do valor total. Seguido pelo reator, 25%, e pelo compressor que corresponde a 14,79% do custo total.

- OPEX

As informações relativas ao custo de operação, referentes aos equipamentos das plantas químicas referentes aos dois processos são mostradas na Tabela 58.

Tabela 58: OPEX - Custos de operação das plantas simuladas.

Processo	Custo de operação (Milhões de US$/ano)	Capacidade (ton/ano de ác. acético)
Carbonilação de metanol	55,70	300.000,00
Oxidação de Etanol	45,10	304.000,00

Avaliou-se também os custos operacionais dos equipamentos das plantas, visualizando o impacto individual no custo total de operação. O resultado é visto nas Tabelas 59 e 60, a carbonilação de metanol e oxidação de etanol, respectivamente.

Tabela 59: OPEX - Custo de operação anual da planta de carbonilação de metanol.

Composição dos custos de operação		
Equipamento	Custo anual (US$)	Percentagem do custo total (%)
Flash	200.000	0,36
Coluna T-102	1.950.000	3,50
Coluna T-100	11.200.000	20,11
Coluna T-101	11.200.000	20,11
Driver	1.440.000	2,59
Reator	12.600.000	22,63
Compressor	17.100.000	30,71
Total	55.690.000	100,00

Na carbonilação de metanol, os custos de operação seguem a tendência do custo de instalação, sendo o compressor, 30,71%, e o reator, 22,63%, os maiores responsáveis pelo custo de operação.

Tabela 60: OPEX - Custo de operação anual da planta de oxidação de etanol.

Composição dos custos de operação		
Equipamento	Custo (US$)	Percentagem do custo total (%)
Driver	859.000	1,90
Flash	1.160.000	2,57
Coluna T-100	2.710.000	6,00
Compressor	6.510.000	14,42
Reator	11.800.000	26,14
Coluna T-101	22.100.000	48,96
Total	45.139.000	100,00

Para a oxidação de etanol, da mesma forma que na instalação, os equipamentos mais caros a nível operacional são os mesmos. Isto é, a coluna T-101, representa aproximadamente 49%, o reator, 26,14% e o compressor, 14,42% do custo total.

Estão ilustradas no Apêndice B, as abas da planilha CAPCOST que estimaram os valores do CAPEX e OPEX dos processos simulados.

- Custo de matérias primas e receita anual

Foram estimados os custos com matérias primas e as receitas quanto à venda de ácido acético. Vale ressaltar que não foram levados em contas nesta análise a purificação do ar, envolvido na oxidação de etanol, o ácido propiônico como produto da carbonilação de metanol, visto que para a venda seria necessária uma etapa de purificação do produto, que não foi considerada neste trabalho, além do custo com catalisador, sua recuperação e reposição. As Tabelas 61 e 62, referem-se, respectivamente, à carbonilação de metanol e ao de oxidação de etanol.

Tabela 61: Custo e receita com materiais – carbonilação de metanol.

Matéria prima					
Matéria Prima	Custo (US$/kg)	Fluxo (kg/h)	US$/h	Horas de operação/ano	Custo anual (Milhões US$)
Metanol	0,385	17096	6582,0	8322	54,775
Monóxido de Carbono	0,227	15164	3442,3	8322	28,646
Total					83,421
Produto					
Produto	Receita (US$/kg)	Fluxo (kg/h)	US$/h	Horas de operação/ano	Receita anual (Milhões US$)
Ácido acético	0,615	36000	22140	8322	184,249

Tabela 62: Custo e receita com materiais – oxidação de etanol.

Matéria prima					
Matéria Prima	Custo (US$/kg)	Fluxo (kg/h)	US$/h	Horas de operação/ano	Custo anual (Milhões US$)
Etanol	0,557	41850	23310	8322	193,989
Receita obtida com produto					
Produto	Receita (US$/kg)	Fluxo (kg/h)	US$/h	Horas de operação/ano	Receita anual (Milhões US$)
Ácido acético	0,615	36540	22472	8322	187,012

A estimativa realizada quanto à movimentação de compra de matérias primas e venda de produtos tem resultados distintos para os processos.

Para a carbonilação de metanol, o resultado é positivo, obtendo-se lucro anual muito significativo, próximo a US$ 100 milhões. No caso da oxidação de etanol, o resultado obtido levando-se em conta os valores de matérias primas e produtos atuais, chega a ser negativo, alcançado um prejuízo anual na casa de US$ 7 milhões.

- Fluxo de caixa

A planilha CAPCOST, também fornece os dados de fluxo de caixa para as plantas simuladas, e são um reflexo dos resultados obtidos nos itens anteriores. Vale ressaltar que foi considerado como sendo 1 ano, o período de instalação das plantas. Para a carbonilação de metanol, obteve-se o gráfico mostrado na Figura 43, para a oxidação de etanol, na Figura 44 e as informações de ambos, estão contidas na Tabela 63.

Tabela 63: Informações de investimento - fluxo de caixa.

Carbonilação de metanol	
Valor presente líquido (VPL)	US$ 195,05 milhões
Taxa de retorno - Investimento	64,15%
Oxidação de etanol	
Valor presente líquido (VPL)	US$ -224,86 milhões
Taxa de retorno – Investimento	-84,93%

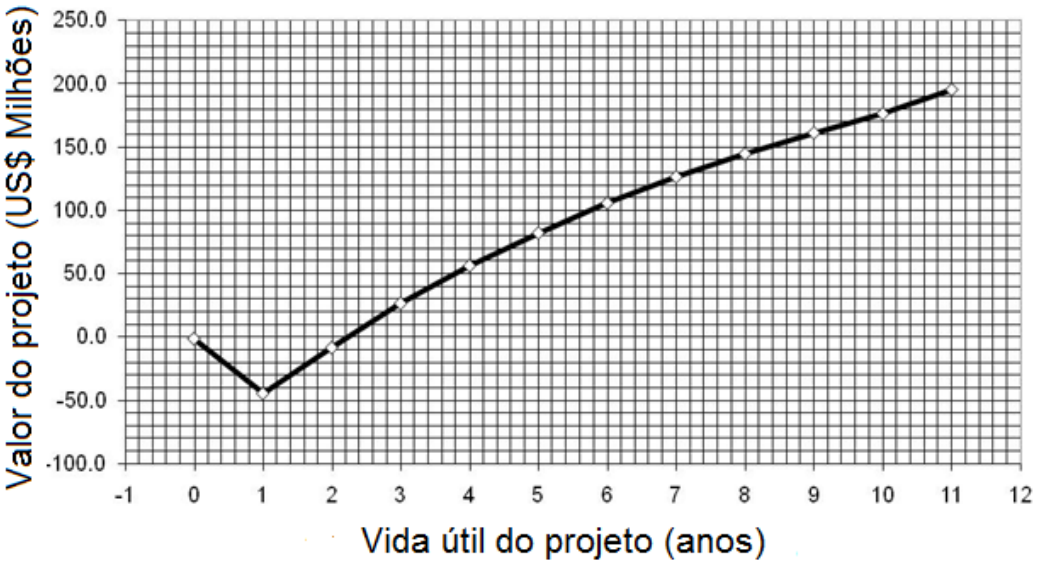

Figura 43: Diagrama de fluxo de caixa - carbonilação de metanol.

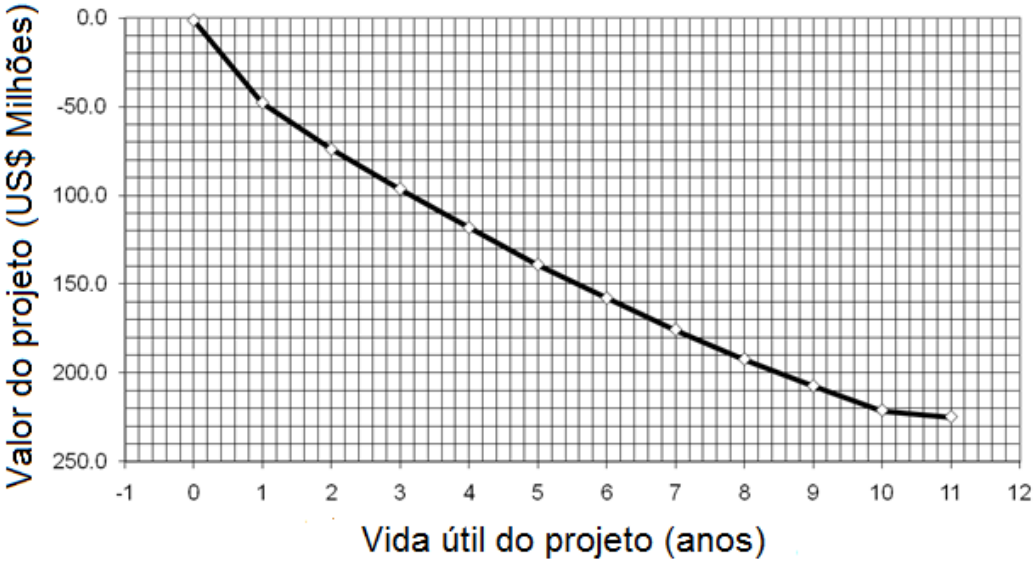

Figura 44: Diagrama de fluxo de caixa - oxidação de etanol.

Pode-se observar nos diagramas a disparidade entre as avaliações de fluxo de caixa. Para a carbonilação de metanol, após o primeiro ano, já se tem lucro, e já no segundo ano, o investimento inicial para a instalação é pago.

Enquanto para a oxidação de etanol, devido ao balanço negativo de custo de matérias primas e a receita anual, o fluxo de caixa demonstra grande prejuízo. Pois mesmo em operação, a planta trabalha com o fluxo financeiro negativo.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O crescimento no número de patentes relativas à produção de ácido acético é um bom indicador da importância que este produto vem recebendo das empresas produtoras. O aumento de cerca de 30% por década, desde os anos 90, é um reflexo da necessidade da indústria de se adaptar às novas exigências do mercado. A tecnologia que domina o mercado desde a década de 80 é a carbonilação do metanol e até os dias atuais segue como principal interesse da industrial do ácido acético. Embora, o etanol apareça como uma matéria prima de grande potencial na indústria, pois é de origem renovável e reduziria os impactos ambientais na produção, por isso já se buscam processos com etanol, com destaque para a oxidação de etanol em etapa única. Dentre os processos de carbonilação, tem-se destaque alguns processos tradicionais, como o processo Monsanto que ditou a tendência da indústria, e até os dias atuais, muitos processos em operação são baseados neles, com aperfeiçoamentos. A oxidação de etanol em etapa única é um processo recente, que ainda encontra desafios para se consolidar, porém, por apresentar bom potencial, vem despertando o interesse em muitas empresas.

Dessa forma, a simulação dos processos mostrou-se de grande utilidade devido aos resultados obtidos. Os processos de carbonilação de metanol e oxidação de etanol foram padronizados, com capacidade de produção na faixa de 300 mil toneladas/ano. E obtiveram bons resultados operacionais, com boas taxas de eficiências consideradas, na carbonilação de metanol, houve uma conversão de metanol de cerca de 62%, e uma taxa de rendimento de 0,997 para a produção de ácido acético em relação ao metanol. Para a oxidação de etano, a conversão foi de 100% do etanol, e a taxa de rendimento para a produção de ácido acético de 0,81.

A análise econômica foi realizada com o objetivo de verificar sob o aspecto financeiro, qual dos processos é mais positivo. Apesar de considerável diferença no rendimento final dos produtos, a comparação financeira é fundamental, pois padroniza os resultados sob o mais importante aspecto para investidores.

Com os dados do CAPEX e OPEX, observou-se que tanto o custo de instalação e operação de uma planta de produção de ácido acético via carbonilação de metanol é cerca de quase 20% a mais que para uma planta de oxidação de etanol. Entretanto,

segundo as estimativas de custos com matérias primas e receitas com vendas, o processo envolvendo metanol tem boa retorno financeiro, enquanto, a oxidação, nos moldes atuais, não. Para este caso, percebe-se que o processo pode apresentar resultados positivos, porém para que isso ocorra deve trabalhar com o etanol a um preço inferior ao praticado atualmente.

Portanto, esforços no sentido de otimizar os processos que utilizam etanol se mostram necessários, para que a importância do valor da matéria prima seja reduzida e melhores resultados sejam obtidos, já que sob as condições consideradas não se cobre o custo com matérias primas.

Apesar de apresentar custos de instalação e operação superiores, a produção de ácido acético via carbonilação de metanol continua como principal tecnologia deste ramo industrial, usando como base o seu alto rendimento industrial e o baixo custo das matérias primas envolvidas.

Como sugestões para trabalhos futuros, recomenda-se estudos que avaliam os impactos ambientais destes processos, permitindo mais uma comparação entre eles. Para tal, sugere-se uma análise de ciclo de vida dos processos em questão. Assim como um aprimoramento da simulação realizada, na qual fossem levados em conta um aprimoramento do balanço energético, tratamento de efluentes, purificação de matérias primas, custo com catalisadores, além de um estudo mais aprofundado da cinética das etapas de reação dos processos selecionados.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACETEX LIMITED. **Preparação de gás de síntese para síntese de ácido acético pela oxidação parcial de metanol** – US 7498016, 2009.

ACETEX LIMITED. **Processo integrado para ácido acético e metanol** – US 7470811, 2008.

ACETEX LIMITED. **Processo integrado para ácido acético e metanol** – US 6846951, 2005.

ACETEX LIMITED. **Adaptação de uma planta de Metanol para de manufatura de ácido acético** – US 6781014, 2004.

ACETEX LIMITED. **Adaptação de uma planta de Metanol para de manufatura de ácido acético** – US 6232352, 2001.

AGREDA, V. H. Acetic Acid and its Derivates. Estados Unidos: CRC Press, 1993.

ALIBABA. **Carbon Monoxide**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/Carbon-monoxide-in-tilapia-processing_551017148.html. Acesso em 01/03/2016.

ALIBABA. **Carbon Monoxide**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/Carbon-Monoxide-for-fish_571569770.html. Acesso em: 01/03/2016.

ALIBABA. **China industrial glacial acetic acid**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/china-industrial-glacial-acetic-acid-manufacturers_60098806090.html. Acesso: em 01/03/2016.

ALIBABA. **CO treated carbon monoxide**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/CO-treated-Carbon-Monoxide_571570960.html. Acesso em: 01/03/2016.

ALIBABA. **High purity Glacial acetic acid**. Disponível em http://www.alibaba.com/product-detail/high-purity-Glacial-Acetic-Acid-C2H4O2_60170437854.html. Acesso em: 01/03/2016.

ALIBABA. **Hot selling industrial grade glacial acetic acid**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/Hot-selling-industrial-grade-glacial-acetic_60305478833.html. Acesso em: 01/03/2016.

ALIBABA. **Methanol 99%**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/Methanol-99-_1859002252.html. Acesso em 01/03/2016.

ALIBABA. **Methyl alcohol 99,9%/Methanol.** Disponível em: http://qdhuatuochem.en.alibaba.com/product/60304796575-0/Methyl_alcohol_99_9_Methanol_CAS_NO_67_56_1.html. Acesso em 01/03/2016.

ALIBABA. **Really factory high purity metanol**. Disponível em: http://www.alibaba.com/product-detail/Really-Factory-High-Purity-Methanol-99-_60029221156.html. Acesso em: 01/03/2016.

ASPENTECH, **HYSYS 7.3 User's Guide**, 2011

BASF SE. **Produção de acetaldeído e/ou ácido acético a partir de bioetanol** – US 2012/0245382 A1, 2012.

BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 25, p. 5-38, mar. 2007;

BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 29, p. 321-358, mar. 2009;

BP CHEMICALS. **Composição do catalisador e processo para a oxidação seletiva de etano e etileno em ácido acético** – US 8084388, 2011.

BP CHEMICALS LIMITED. **Processo e catalisador para a produção de etileno e ácido acético** – US 5210293, 1993.

BP CHEMICALS LIMITED. **Catalisador para a produção de etileno e ácido acético** – US 5260250, 1993.

BP CHEMICALS LIMITED**. Carbonilação de Metanol à ácido acético com controle do fluxo de monóxido de carbono** – US 6255527, 2001.

BP CHEMICALS LIMITED. **Carbonilação de Metanol a ácido acético com remoção de impurezas da produção** – US, 2001.

CALDAS, P. S. A. **Teoria das Opções Reais Aplicada a uma planta de Fertilizantes nitrogenados considerando a flexibilidade no Suprimento de energia**. Dissertação de Mestrado – Programa de pós-graduação em Administração de empresas da PUC-Rio, 2014.

CELANESE CHEMICALS EUROPE GMBH**. Método para a produção seletiva de ácido acético pela oxidação catalítica de etano** – US 6399816, 2002.

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION. **Método e aparato para a carbonilação do metanol com o *flash* enriquecido com ácido acético** – US 8329944, 2012.

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION. **Método e aparato para a carbonilação de metanol com a corrente *flash* enriquecida com ácido** – US 7820855, 2010.

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION. **Processo de carbonilação de Metanol com baixo teor de água para alta produção de ácido acético e para o controle do balanço da água** – US 7005541, 2006.

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION. **Adição de hidrogênio à alimentação de Monóxido de carbono na produção de ácido acético por carbonilação do metanol** – US US4994608, 1991.

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION. **Uso de reação química para separar etileno de etano em processos de produção de ácido acético baseados em etano** – US 8383854, 2013.

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION. **Método para a produção seletiva de ácido acético pela oxidação catalítica de etano e etileno** – US 7015355, 2006

CGEE. “Estudo sobre as possibilidades e impactos da produção de grandes quantidades de etanol visando à substituição parcial de gasolina no mundo”. Relatório final, **Centro de Gestão e Estudos Estratégicos CGEE**-Nipe/Unicamp, dezembro de 2005;

CENTROS DE ESTUDOS AVANÇADOS EM ECONOMIA APLICADA. **Indicador semanal etanol hidratado CEPEA/ESALQ combustível – São Paulo**. Disponível em: http://cepea.esalq.usp.br/etanol/. Acesso em: 01/03/2016.

Chemsystems Perp Program, **Report Abstract – Acetic Acid 06/07-1**, NEXANT, Nova York, 2009;

CHEUNG, H., TANKE, R. S., TORRENCE, G. P. Acetic Acid. In: LINNHOFF, B. e SAHDEV, V. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Wiley-VCH, 2002.

ECKERT, M., FLEISCHMANN, G., JIRA, R., BOLT, H. M., GOLKA, K. Acetaldeído. In: LINNHOFF, B. e SAHDEV, V. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Pinch Technology, 2000.

FIEDLER, E., GROSSMANN, G. KERSEBOHM, WEISS, G., WITTE, C., Methanol. In: LINNHOFF, B. e SAHDEV, V. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Pinch Technology, 2000.

GRIESBAUM; K., BEHR, A., BIEDENKAPP, D., VOGES, H. W., GARBE, D., PAETZ, C., COLLIN, G., MAYER, D., HOKE, H. Hidrocarbonetos. In: LINNHOFF, B. e SAHDEV, V. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Pinch Technology, 2000.

HALDOR TOPSOE A/S. **Processo de produção de ácido acético, etileno e monômero de acetato de vinila** - US 8440855, 2013.

HALDOR TOPSOE A/S. **Processo Integrado para a Produção de ácido acético, etileno e monômero de acetato de vinila** – PI 1004975-4 A2, 2010.

HALDOR TOPSOE A/S. **Processo de conversão de Etanol em ácido acético** - EP 2192103 A1, 2010.

HALDOR TOPSOE A/S. **Processo para a preparação de ácido acético** – PI 0904636-4 A2, 2009.

HALDOR TOPSOE A/S. **Processo para a produção de ácido acético, e, reator para a conversão termoneutra de etanol em ácido acético** - PI0904547-3 A2, 2009.

HALDOR TOPSOE A/S. **Processo de preparação de ácido acético a partir de gás de síntese de hidrogênio e monóxido de carbono** – US 5840969, 1998.

HAMID, M. K. A. HYSYS: **An Introduction to Chemical Engineering Simulation**. UTM degree++ program, 2007.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. **Processo de manufatura de ácido acético, acetaldeído e etanol** - US 4590217, 1986.

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. **Produção de ácido acético e anidrido acético a partir de acetaldeído** – US 4252983, 1981.

HOECHST CELANESE INTERNATIONAL. **Adição de hidrogênio ao CO gasoso na produção de ácido acético por carbonilação do metanol** - US 4994608, 1991.

HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. **Processo e catalisador para a preparação de ácido acético pela oxidação catalítica do etano** – US 6274765, 2001.

KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY. **Processo para a carbonilação do metanol para a formação de ácido acético, acetato de metila e anidrido acético** – US 5488143, 1996.

KOSARIC, N., DUVNJAK, Z., FARKAS, A., SAHM, H., BRINGER-MEYER, S., GOEBEL, O., MAYER, D. Ethanol. In: LINNHOFF, B. e SAHDEV, V. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Pinch Technology, 2000.

LI, X., IGLESIA, E. Selective Catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo-V-Nb mixed oxides. Chemistry European Journal, ed. 13, 2007.

LUTTREL, W.E. **Journal of Chemical Health and Safety**, Volume 19, Issue 6, Pages 37–38 November-December 2012.

MACHADO, P. B. **Análise Comparativa de Tecnologia de Separação Supersônica para o condicionamento de Gás Natural.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, 2012.

MICRONUTRIENTS. **Hydogren Iodide**. Disponível em: http://www.micronutrients.co.in/iodides-chemicals.html. Acesso em: 01/03/2016.

MMSA – Methanol Market Services Asia. **Global acetic acid outlook – China in charge**. 16th IMPCA Asian Methanol conference. IMPCA, 2013.

MONSANTO. **Process for separating carbonylation products from reaction mixture without catalyst decomposition** - US3845121, 1974.

MONSANTO. **Production of carboxylic acid** – US3579551, 1971.

MONSANTO. **Production of carboxylic acid** – US3579552, 1971.

MONSANTO. **Purification of carbonylation products** – US4102922, 1978.

NASCIMENTO, DIANA. Peça Chave para a produção de etanol 2G. **Revista RPA News**, ed. 161, p. 22-25, 2014.

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION. **Oxidação de Etileno em Ácido Acético** – US 3970697, 1976

NATIONAL DISTILLERS AND CHEMICAL CORPORATION. **Oxidação catalítica de Etileno a misturas de Ácido Acético e acetato de vinila** – US 4188490, 1980.

National Library of Medicine – TOXNET. **Hazardous Substances Data Bank (HSDB) - Acetic Acid.** Última revisão em 2015. Acessado em http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search, em 25/01/2016.

NOVACANA, **Processos de fabricação de etanol.** Acessado em http://www.novacana.com/etanol/fabricacao/, em 25/01/2016.

O'NEIL, M. J., HECKELMAN, P. E., KOCH, C. B., ROMAN, K. J., KENNY, C. M., & D'ARECCA, M. R. (Eds.). **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**, 14th ed. Whitehouse Station, NJ, 2006

PESSOA, F. L. P. QUEIROZ, E. M., COSTA, A.H. Balanços de massa na presença de reações químicas. **Introdução aos processos químicos**. Departamento de engenharia química – EQ/UFRJ, 2001.

PETERS, Max S.; TIMMERHAUS, Klaus D. WEST, Ronald E. **Plant design and economics for chemical engineers**. 5. ed. New York: McGraw – Hill, 2003.

PETROBRAS S.A. **Processo de obtenção de ácido acético a partir de etanol** – PI1106803-5 A2, 2013.

PRAUSNITZ, J.M., LICHTENTHALER, R.N., AZEVEDO, E.G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria**, 3rd edition, Prentice Hall PTR, 1998.

RAÍZEN. **Tecnologia em energia renovável – Etanol de segunda geração, 2015**. Disponível em: http://www.raizen.com.br/energia-do-futuro-tecnologia-em-energia-renovavel/etanol-de-segunda-geracao. Acesso em 29 de janeiro de 2016.

REID R. C., PRAUSNITZ J. M., POLING B. E., **The Properties of Gases & Liquids**, 4th Edition, McGraw-Hill, 1988

RHODIA S.A. **Process for the production of acetic acid by controlled oxidation of ethanol** – US5840971, 1998.

SANTOS, D. S. **Análise comparativa de tecnologias de separação de CO_2 no processamento de gás natural.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da UFRJ, 2014.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS. **Catalisadores para a produção de ácido acético a partir da oxidação de etano, sua produção e método de uso** – US 6383977, 2002.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS. **Catalisadores para oxidação do etano a ácido acético, sua preparação e uso** – US 6130356, 2000.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS. **Catalisadores para a oxidação de etano a ácido acético, sua produção e método de uso** – US 6060421, 2000.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS. **Catalisadores para a produção gasosa de ácido acético a partir de etano, sua produção e métodos de uso** – US 6087297, 2000.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS. **Catalisadores para a produção de ácido acético a partir de oxidação de etano, sua produção e método de uso** – US 6030920, 2000.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS. **Catalisadores para a oxidação de etano a ácido acético, sua produção e método de uso** – US 6013597, 2000.

SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATIONS**. Catalisadores para a oxidação de etano a ácido acético, sua produção e método de uso** – US 5907056, 1999.

SEADER, J. D.; HENLEY, Ernest J. **Separation process principles**. 2. ed. USA: John Wiley & Son, 2006.

SHIRO SAKA. **Método de Produção de ácido acético usando microrganismo anaeróbio e método de produção Bioetanol** - US 8409832, 2013;

SHOWA DENKO. **Catalisadores para a produção de ácido acético ou ácido acético e acetato de etila, processos de produção do catalisador e os processos citados que será utilizado** - WO 2000061535 A1, 2000.

TECNON ORBICHEM. **Acetyls Chain – World Market Overview**. Chemicals Committee Meeting. APIC - Asia petrochemical industry conference, 2015.

TECNON ORBICHEM. **Methanol & Ethanol – Fuel or Feedstock?** Tecnon Orbichem Marketing Seminar. APIC - Asia petrochemical industry conference, 2015.

TEXACO INC. **Processos de preparação seletiva de ácido acético por carbonilação do Metanol na presença de um catalisador sem iodeto** – US 4629809, 1986.

THE STANDART OIL CO. **Oxidação Catalítica de etano à ácido acético** – US 5300682, 1994.

THE STANDART OIL COMPANY. **Ácido Acético a partir de etileno** – US 5304678, 1994.

TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. Prentice Hall, 2009, Third Edition.

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS. **Ácido Acético a partir de etano, etileno e oxigênio** – US 5162578, 1992.

UNION CARBIDE CHEMICALS & PLASTICS TECHNOLOGY CORPORATION. **Ácido acético a partir de etano, etileno e oxigênio** – US 5162578, 1992.

UNION CARBIDE CORPORATION. **Processo para produzir etanol, ácido acético e acetaldeído a partir de gás de síntese** - US 4096164, 1978.

UNION CARBIDE CORPORATION. **Processo para a produção de ácido acético, etanol e acetaldeído a partir de gás de síntese** - US 4246186, 1981.

WACKER CHEMIE AG. **A process for continuous carbonylation by supported ionic liquid-phase catalysis** – EP1883616B1, 2006.

WEISSERMEL, K.; ARPE, H-J. **Industrial Organic Chemistry**. John Wiley & Sons, 2003.

ZIMMERMANN, H., WALZI, R., Etileno**.** In: LINNHOFF, B. e SAHDEV, V. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Pinch Technology, 2000.

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DE EQUIPAMENTOS

Nas Tabelas A1 e A2 são apresentados os resultados para o dimensionamento de acordo com os processos simulados.

- Carbonilação de metanol

Tabela 64: Dimensionamento dos equipamentos para o processo simulado de carbonilação de metanol

Carbonilação de metanol		
Equipamento	Etiqueta	Configuração
Compressor	K-100	Potência: 6993 kW
Reator	CRV-100	Altura: 18,85 m
		Diâmetro: 3,77 m
		Volume: 210,62 m³
Vaso *Flash*	*Flash* - Liq	Altura: 6,273 m
		Diâmetro: 1,568 m
		Volume: 12,11 m³
Colunas	T-100	Pratos: 20 un.
		Altura: 13,225 m
		Diâmetro topo: 5,33 m
		Diâmetro fundo: 5,34 m
		Pot. Condensador: 32818,2 kW
		Pot. Reboiler: 41443,4 kW
	T-101	Pratos: 10 un.
		Altura: 6,61 m
		Diâmetro topo: 9,03 m
		Diâmetro fundo: 8,31 m
		Pot. Condensador: 39091,3 kW
		Pot. Reboiler: 42394,3 kW
	T-102	Pratos: 20 un.
		Altura: 13,225 m
		Diâmetro topo: 1,94 m
		Diâmetro fundo: 3,12 m
		Pot. Condensador: 6463,6 kW
		Pot. Reboiler: 7315,44 kW

- Oxidação de etanol

Tabela 65: Dimensionamento dos equipamentos para o processo simulado de oxidação de etanol.

Oxidação de etanol		
Equipamento	Etiqueta	Configuração
Compressor	K-100	Potência: 2841 kW
Bomba	P-100	Potência: 1,97 kW
Trocador de calor	E-100	Potência: 24361 kW
Reator	CRV-100	Altura: 18,35 m
		Diâmetro: 3,67 m
		Volume: 194,32 m³
Vaso *Flash*	V-100	Altura: 12,24 m
		Diâmetro: 3,06 m
		Volume: 10,15 m³
Coluna	T-100	Pratos: 30 un.
		Altura: 19,83 m
		Diâmetro topo: 2,74 m
		Diâmetro fundo: 3,49 m
		Pot. Condensador: 16505,4 kW
		Pot. Reboiler: 21477,9 kW
	T-101	Pratos: 20 un.
		Altura: 13,225 m
		Diâmetro topo: 3,88 m
		Diâmetro fundo: 6,53 m
		Pot. Condensador: 26123,1 kW
		Pot. Reboiler: 35185,5 kW

APÊNDICE B – PLANILHA CAPCOST

As Figuras A1, A2, A3 e A4 apresentam as abas da planilha CAPCOST que estimaram os valores de custo de instalação (CAPEX) e custos de operação (OPEX) para as plantas simuladas.

As Figuras A1 e A2 se referem ao CAPEX, respectivamente para carbonilação de metanol e oxidação de etanol.

Add Equipment

Edit Equipment

Remove All Equipment

Unit Number	100

CEPCI	547.4	Oct-15

User Added Equipment

Compressors	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC	Equipment Cost	Bare Module Cost
C-101	Centrifugal	6990	0	Stainless Steel	$ 2,100,000	$ 12,100,000

Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares	Equipment Cost	Bare Module Cost
D-101	Electric - Totally Enclosed	6990	0	$ 572,000	$ 858,000

Reactors	Type	(cubic meters)	Equipment Cost	Bare Module Cost
R-101	Mixer/Settler	210	$ 5,550,000	$ 8,320,000

Towers	Tower Description	Height (meters)	Diameter (meters)	Tower MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Equipment Cost	Bare Module Cost
T-101	) Stainless Steel Valve Tra	13.2	5.34	Stainless Steel		4	$ 2,510,000	$ 8,070,000
T-102	) Stainless Steel Valve Tra	6.61	6.67	Stainless Steel		0	$ 3,480,000	$ 7,700,000
T-103	) Stainless Steel Valve Tra	13.2	3.11	Stainless Steel		1.4	$ 384,000	$ 1,370,000

Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	6.27	1.56	Stainles Steel		1.01	$ 17,600	$ 139,000

Total Bare Module Cost $ 38,557,000

Equipment Summary | Utilities Summary | COM Summary | Cash Flow Analysis | Monte Carlo Simulation

Pronto

Figura 45: Planilha CAPCOST - CAPEX - Carbonilação de metanol

Add Equipment

Edit Equipment

Remove All Equipment

Unit Number	100

CEPCI	547.4	Oct-15

User Added Equipment

Compressors	Compressor Type	Power (kilowatts)	# Spares	MOC	Equipment Cost	Bare Module Cost
C-101	Centrifugal	2840	0	Stainless Steel	$ 798,000	$ 4,590,000

Drives	Drive Type	Power (kilowatts)	# Spares	Equipment Cost	Bare Module Cost
D-101	Electric - Totally Enclosed	2841	0	$ 341,000	$ 511,000

Reactors	Type	(cubic meters)	Equipment Cost	Bare Module Cost
R-101	Mixer/Settler	194	$ 5,190,000	$ 7,780,000

Towers	Tower Description	Height (meters)	Diameter (meters)	Tower MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Equipment Cost	Bare Module Cost
T-101	) Stainless Steel Valve Tra	19	3	Stainless Steel		2	$ 524,000	$ 1,920,000
T-102	) Stainless Steel Valve Tra	13	6.53	Stainless Steel		2	$ 6,490,000	$ 15,400,000

Vessels	Orientation	Length/Height (meters)	Diameter (meters)	MOC	Demister MOC	Pressure (barg)	Equipment Cost	Bare Module Cost
V-101	Vertical	12.2	3.06	Stainles Steel		2.02	$ 83,800	$ 836,000

Total Bare Module Cost $ 31,037,000

Equipment Summary | Utilities Summary | COM Summary | Cash Flow Analysis | Monte Carlo Simulation

Figura 46: Planilha CAPCOST - CAPEX - Oxidação de etanol

As Figuras A3 e A4, se referem ao custo de operação (OPEX) e se referem, respectivamente, a carbonilação de metanol e oxidação de etanol

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cost
C-101	$ 14,300,000	$ 17,100,000	NA			
D-101	$ 1,010,000	$ 1,440,000	Electricity	1	6990 kilowatts	$ 3,520,000
R-101	$ 9,800,000	$ 12,600,000	**Refrigeration (5°C)**		0 MJ/h	$ -
T-101	$ 9,500,000	$ 11,200,000	NA			
T-102	$ 9,100,000	$ 11,200,000	NA			
T-103	$ 1,610,000	$ 1,950,000	NA			
V-101	$ 164,000	$ 200,000	NA			
Totals	**$ 45,500,000**	**$ 55,700,000**				**$ 3,520,000**

Equipment Summary | Utilities Summary | COM Summary | Cash Flow Analysis | Monte Carlo Simulation

Pronto

Figura 47: Planilha CAPCOST - OPEX - Carbonilação de metanol

Name	Total Module Cost	Grass Roots Cost	Utility Used	Efficiency	Actual Usage	Annual Utility Cos
C-101	$ 5,410,000	$ 6,510,000	NA			
D-101	$ 603,000	$ 859,000	Electricity	1	2840 kilowatts	$ 1,430,000
R-101	$ 9,200,000	$ 11,800,000	Unspecified			
T-101	$ 2,260,000	$ 2,710,000	NA			
T-102	$ 18,200,000	$ 22,100,000	NA			
V-101	$ 990,000	$ 1,160,000	NA			
Totals	**$ 36,700,000**	**$ 45,100,000**				**$ 1,430,000**

Equipment Summary | **Utilities Summary** | COM Summary | Cash Flow Analysis | Monte Carlo Simulation

Pronto

Figura 48: Planilha CAPCOST - OPEX - Oxidação de etanol