



Concepção, otimização e avaliação econômica preliminar de processo para a produção de álcoois superiores a partir do bioetanol

**Trabalho de conclusão de curso de graduação de Engenharia Química
Departamento de Engenharia Química e de Materiais (DEQM)
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)**

Autores: Ana Catherine S. Colchete e Rodrigo M. S. Rocha

Orientadora: Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Coorientadora: Prof^a. Amanda Lemette Teixeira Brandão

Avaliadores: Prof. André Luis Alberton & Prof. Roberto Werneck

Rio de Janeiro
Dezembro de 2018

1. Resumo

Como é esperado que o mercado mundial de álcoois superiores cresça em um futuro próximo, o objetivo do presente trabalho é conceber, modelar e otimizar uma planta viável, tanto técnica quando economicamente, para a produção de álcoois superiores lineares (n-butanol, n-hexanol e n-octanol), a partir do bioetanol.

O processo é baseado em um conjunto de três reações catalisadas por hidroxiapatita, que ocorrem simultaneamente em um reator PBR isotérmico, que opera à pressão atmosférica. A operação unitária de extração líquido-líquido, que utiliza benzeno como solvente, é eficaz e remove mais de 95% da água na corrente de saída do reator. Posteriormente, cinco colunas de destilação são utilizadas para purificar os componentes, incluindo um sistema de PSD devido à mistura azeotrópica formada pelo etanol e benzeno.

Modelagem do sistema utilizando o software MATLAB indica que a razão de reciclo de n-butanol que maximiza o valor presente líquido (VPL) da planta é aquela capaz de gerar uma razão de 0,4 butanol/etanol na entrada do reator. Para atingir tal objetivo, é utilizado um reator de 76 m² capaz de converter 80% do etanol na mistura de álcoois superiores e água.

A simulação rigorosa do processo com o auxílio do software ASPEN HYSYS verificou a viabilidade de tal configuração. A análise econômica preliminar da planta foi feita a partir do fluxo de caixa descontado da mesma, obtendo um VPL de \$ 123 milhões para uma produção a partir de 100 kton/ano de bioetanol hidratado.

Uma análise de sensibilidade mostrou que a viabilidade do processo não é afetada por variações drásticas nos preços de n-octanol, n-butanol ou no preço do catalisador. Por outro lado, uma queda superior a 26% no preço do n-hexanol ou um aumento de 41% no preço das matérias primas utilizadas faz com que o investimento não seja mais rentável.

O presente estudo indica que o projeto deve prosseguir para as próximas etapas de design, que incluem análises mais assertivas e experimentais dos sistemas químicos presentes.

Palavras-chaves: álcoois superiores; otimização; extração líquido-líquido; Pressure Swing Distillation; Aspen HYSYS®

2. Abstract

As the market of higher alcohols is expected to grow in the short-term future, the goal of this project is to design a feasible - technically and economically - chemical plant to produce linear higher alcohols (n-butanol, n-hexanol and n-octanol) from bioethanol.

The process is based on a set of three reactions catalyzed by hydroxyapatite and carried out in an isothermal packed bed reactor operating at atmospheric pressure. Liquid-liquid extraction with benzene is found to be effective in removing more than 95% of the water coming out of the reactor. Five distillation columns are then used to further purify the components, arranged in a configuration that includes a Pressure Swing Distillation system to overcome the azeotrope that ethanol forms with benzene.

Computer modelling of the process using MATLAB indicated that the recycle of n-butanol to match a 0,4 butanol/ethanol ratio in the reactor inlet maximizes the net present value of the plant (NPV). This is achieved by using a 76 m³ reactor that converts 80% of the ethanol into higher alcohols and water. Rigorous simulation of the process using ASPEN HYSYS verified the feasibility of said plant in this configuration. A discounted cash flow analysis using the parameters obtained from this simulation led to a net present value of 123 million dollars for 100 kton/year of hydrated bioethanol entering the plant.

A sensibility analysis was then carried out and showed that the profitability of the process is impervious to drastic variations in the price of n-octanol, n-butanol or the catalyst. However, a permanent drop of more than 26% in the price of hexanol can lead to an unprofitable investment. Likewise, an increase of 41% in the price of raw materials can make the NPV go negative.

The present study indicates that this project should proceed to the next steps of design, which should include a more thorough and experimentally based analysis of the chemical systems.

3. Sumário

1 . RESUMO.....	1
2 . ABSTRACT.....	2
3 . SUMÁRIO.....	3
4 . INTRODUÇÃO.....	4
4.1. PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS SUPERIORES	4
4.2. PANORAMA MUNDIAL DA PRODUÇÃO DE BIOETANOL:.....	10
4.3. AVALIAÇÃO PRELIMINAR DE PROCESSOS QUÍMICOS	11
5 . OBJETIVOS	13
6 . JUSTIFICATIVA	13
7 . METODOLOGIA.....	14
7.1. MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS QUÍMICOS.....	14
7.2. PREMISSAS E AVALIAÇÃO ECONÔMICA INICIAL DO PROJETO	14
8 . RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
8.1. FLUXOGRAMA FINAL DO PROCESSO	18
8.2. AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE DIVERSOS CASOS-BASE PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS SUPERIORES.....	20
8.3. CONVERSÃO E RAZÃO DE ALIMENTAÇÃO ESCOLHIDAS PARA A PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS SUPERIORES.....	20
8.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS SUPERIORES.....	21
8.5. AVALIAÇÃO ECONÔMICA FINAL DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁLCOOIS SUPERIORES	23
9 . CONCLUSÃO.....	31
10 . REFERÊNCIAS.....	32

4. Introdução

A segurança energética e ambiental são duas questões de majoritária importância atualmente, e que impulsionam a demanda mundial por fontes de energia alternativas, matérias primas renováveis e processos *eco-friendly*. Desde 1990, o conceito de química verde está em evidência, no contexto de crescente atenção a problemas de poluição química e esgotamento de recursos, incluindo abordagens tecnológicas para prevenir a poluição e reduzir o consumo de recursos não renováveis. (LEMES, 2015)

Sendo assim, nota-se a necessidade, em todos os ramos industriais, de utilização de matérias-primas e fontes de energia sustentáveis, criando uma oportunidade de mercado para novos processos com essa vertente.

4.1. Produção de álcoois superiores

Os álcoois superiores, tipicamente definidos como álcoois que possuem dois ou mais átomos de carbono, são compostos químicos que atraem significativo interesse visto seu vasto espectro de aplicações. Seja na indústria química ou de polímeros, eles são amplamente utilizados como matéria-prima ou intermediários na fabricação de *commodities* e outros produtos especializados. Um dos álcoois superiores mais produzidos mundialmente é o n-butanol, um intermediário vital na manufatura de produtos farmacêuticos e de plásticos. Em 2013, a produção global deste atingiu 3,75 Mt, e é esperado que sua demanda atinja 5,61 Mt por ano até 2030. ("World n-butanol market - opportunity and forecast, 2017-2023", acesso em 2018)

A síntese dos álcoois superiores é feita principalmente pela hidratação do respectivo alceno derivado de petróleo sobre catálise ácida. Essa rota por sua vez, apresenta problemas visto que, com a crescente preocupação com os impactos ambientais adversos da recuperação, refino e combustão de derivados fósseis, espera-se que o uso de matérias-primas renováveis para a produção de químicos se torne um imperativo ambiental e econômico.

Algumas rotas sintéticas alternativas e amigáveis ao meio ambiente vêm sendo estudadas, como por exemplo a produção de álcoois superiores pela conversão do gás de síntese (*Syngas*). Este consiste em uma mistura gasosa composta predominantemente por CO, CO₂, H₂ e H₂O, obtidos a partir do gás natural ou do carvão mineral.

A utilização do *Syngas* como matéria prima se mostra atraente devido à sua baixa temperatura e pressão de síntese, mas ainda há muitos desafios pela frente. O principal

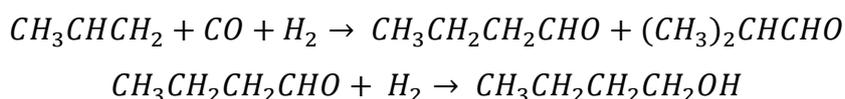
obstáculo a ser enfrentado visando a utilização comercial do *Syngas* é a inovadora tecnologia necessária ao processo, que encarece e o dificulta operacionalmente. Outro fator considerável que limita a extensiva aplicação comercial da rota é o excessivo custo energético imposto pela recuperação do produto, realizada por meio de sequências de colunas de destilação. Dessa forma, sua contribuição para o volume global do mercado ainda é considerada limitada.

Sendo assim, uma rota sintética viável economicamente a partir de uma matéria prima sustentável é um processo que deve ter boa aceitação no mercado mundial.

4.1.1. Produção e mercado de n-butanol

Os processos de síntese de n-butanol mais utilizados industrialmente são por meio da oxidação de alcenos (processo oxo), por rota fermentativa ou utilizando a síntese de Guerbet.

Na indústria petroquímica, o processo oxo é majoritariamente utilizado. Este consiste em duas reações sucessivas: a hidroformilação de propileno com gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio) para a produção de aldeído, na presença de um catalisador de cobalto ou ródio, seguida pela hidrogenação deste na presença de um catalisador de níquel, finalmente resultando no n-butanol. As reações descritas podem ser visualizadas a seguir.



A produção de n-butanol também é realizada por meio da fermentação de açúcares, utilizando, principalmente, os microrganismos *Clostridium acetobutylicum* e *Clostridium beijerinckii*. No entanto, esta produção é limitada pela inibição dos microrganismos, que acontece a uma concentração máxima de solvente (acetona-butanol-etanol, ABE) de 20 g/L. Isso resulta em um alto custo operacional para as plantas, uma vez que este está concentrado nos processos de separação e recuperação do solvente. (DEKISHIMA et al., 2011)

Outra rota sintética bastante conhecida para a produção de álcoois superiores a partir de álcoois de cadeia mais curta é denominada reação de Guerbet. Neste processo, um álcool secundário ou primário que possua um grupo metileno na posição alfa é

condensado com ele mesmo ou com outro álcool com as mesmas características, produzindo álcoois superiores.

Para o n-butanol, uma das possibilidades estudada para a síntese de Guerbet é a utilização de um catalisador multicomponente composto de MgO-CuO-MnO, sobre suporte sólido constituído por zeólitas. O processo envolve a desidratação de dois equivalentes de etanol para a formação de um mol de butanol. Como esta via pode ser considerada limpa, o processo se enquadra na proposta de produção sustentável. No entanto, no caso do catalisador de MgO, sua seletividade para n-butanol é próxima de 40%, deixando muito espaço para melhorias antes da industrialização tornar-se viável. (LAN; LIAO, 2013)

Em se tratando de mercado, o n-butanol vem sendo considerado uma alternativa para os combustíveis disponíveis hoje. Atualmente, o combustível renovável mais utilizado é o bioetanol. Porém, sua utilização ainda apresenta algumas adversidades.

O etanol possui densidade energética relativamente baixa (61,2%) e é uma molécula higroscópica. Além disso, como a mistura etanol-água é azeotrópica, o custo de separação destes componentes por destilação azeotrópica é bastante elevado. O n-butanol é uma molécula mais hidrofóbica e que possui maior densidade energética (91,2%), a mais próxima da gasolina do que qualquer outro combustível alternativo utilizado atualmente. O n-butanol também pode ser utilizado como aditivo na gasolina em qualquer proporção sem a necessidade de alteração no motor dos carros.

Em relação a energia propriamente dita, a gasolina apresenta uma densidade energética de 32 MJ/L, enquanto o butanol 29,2 MJ/L e o etanol apenas 19,6 MJ/L. Além disso, este combustível possui um calor de vaporização muito menor que o do etanol, facilitando o arranque a frio, logo a partida do carro não se vê prejudicada no frio com o uso do biobutanol. Por possuir propriedades bastante semelhantes à gasolina, este pode ser bombeado, armazenado e transportado pelos mesmos equipamentos que já estão em uso, criando mais uma vantagem competitiva em relação ao bioetanol. (LEMES, 2015)

O mercado mundial de n-butanol atualmente é considerado um dos mais promissores e lucrativos segmentos industriais, com previsão de expansão. O mercado atingiu o nível de USD 4,18 bilhões no ano de 2017, e é esperado que esse valor chegue a mais de USD 5,58 bilhões até 2022. Essa mudança representa um CAGR (*Compound Annual Growth Rate*, ou Taxa de Crescimento Anual Composto) de 5.9% entre os anos mencionados. ("World n-butanol market - opportunity and forecast, 2017-2023", acesso em 2018)

O crescimento descrito é impulsionado principalmente pela demanda cada vez mais crescente de butil acrilato para diversas aplicações, tais como a produção de tintas látex e finalizações de papéis. O mercado do butil acrilato está diretamente ligado com a indústria de construção civil e arquitetura, majoritariamente pela fabricação de tintas e revestimentos. Assim, a demanda cresce com o crescimento desse segmento industrial nas economias emergentes motivado pelo aumento da população, pela rápida urbanização e pela industrialização.

Por outro lado, a volatilidade dos preços das matérias-primas e o decréscimo do consumo de DOP (bis (2-etilhexil) ftalato) na Europa e na América do Norte são fatores que dificultam o crescimento do mercado global de n-butanol. No entanto, o uso cada vez mais motivado e presente de n-butanol como biocombustível, conforme mencionado anteriormente, e um crescimento significativo nas indústrias automobilísticas e têxteis globais cria oportunidades para o consumo deste derivado.

Alguns dos principais controladores do mercado do n-butanol incluem a BASF, com sede na Alemanha, a Dow Chemical, produtora americana, a OXEA, indústria também alemã, e a Sasol, localizada na África do Sul. A Figura 1 ilustra a distribuição do mercado mundial de n-butanol para os maiores fabricantes. Acordos, expansões e *joint ventures* foram as principais estratégias de crescimento adotadas pelos participantes do mercado entre 2013 e 2017 para atender à demanda de n-Butanol nas economias emergentes.

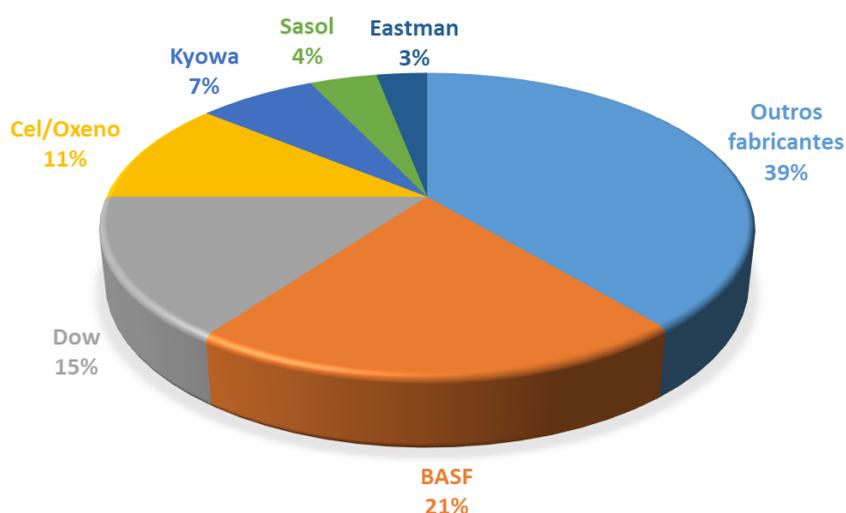


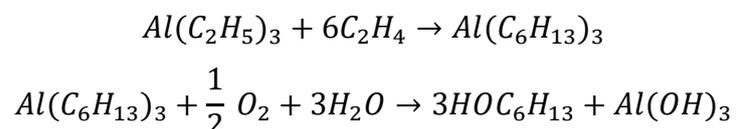
Figura 1: Distribuição de mercado de n-butanol. Adaptado de: “World n-butanol market - opportunity and forecast, 2017-2023” (acesso em 2018).

É válido mencionar que a empresa Cobalt Technologies, fábrica americana de tecnologias para a geração de produtos químicos de base biológica, juntamente com a Rhodia, uma empresa do grupo Solvay, anunciaram em meados de 2011 que o Brasil seria a sede escolhida para o desenvolvimento de uma unidade de produção de biobutanol. A tecnologia escolhida seria a produção a partir do bagaço da cana-de-açúcar, com a possibilidade de integração perfeita às usinas de açúcar já existentes no Brasil.

Prazos foram estabelecidos para que as construções começassem em 2012 e que a usina fosse entregue no segundo semestre de 2015, porém, devido a fatores econômicos e de mercado, esta construção não foi adiante e a Cobalt Technologies encerrou suas atividades. Isto ressalta o fato de que a produção de álcoois superiores, provenientes de uma fonte considerada verde, ainda é um desafio não só processual como econômico onde há bastante espaço para estudos e novas descobertas.

4.1.2. Produção e mercado de n-Hexanol

O n-hexanol (ou álcool n-hexílico) é produzido industrialmente pela oligomerização do etileno na presença de trietilalumínio, seguida de oxidação dos produtos alquilalumínio, conforme ilustram as reações abaixo.



Este produto é utilizado como intermediário químico em várias indústrias, como a de alimentos, a farmacêutica e a de cosméticos, devido às suas propriedades que potencializam as reações químicas. Em 2016, o mercado de álcool n-hexílico para intermediários químicos constituiu mais de 20% do tamanho total de comercializações do mesmo.

Na indústria farmacêutica, o n-hexanol é aplicado na fabricação de uma variedade de medicamentos, antissépticos e hipnóticos. Já para a de cosméticos, participa da fabricação de corantes utilizados em shampoos, loções, cremes e sabonetes. O álcool também atua como plastificante, ingrediente inerte, aditivo de lubrificante e agente de odor.

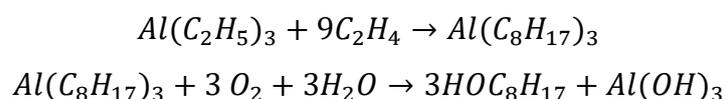
O robusto crescimento previsto para as indústrias mencionadas acima, principalmente na Ásia, terá uma influência notável no tamanho total do mercado do n-hexanol até 2024. É projetado que a participação do álcool n-hexílico na indústria cresça a um CAGR de 4,5% até tal data, superando o patamar de 1,6 bilhões de dólares.

Na América do Norte, o tamanho do mercado de n-hexanol é considerável, e foi responsável por mais de 40% do mercado total mundial desse álcool. Outro dado relevante é que, de acordo com a *International Trade Administration* (ITA), o gasto total com saúde nos EUA em 2016 foi de aproximadamente 3 trilhões de dólares, o que representou 17,4% do PIB do país. Sendo assim, é esperado que produtos utilizados como intermediários químicos na fabricação de medicamentos testemunhem o crescimento da indústria farmacêutica norte-americana durante o período de previsão, o que fará adições significativas ao tamanho do mercado de álcool n-hexílico.

Com o consumo concentrado nos Estados Unidos, a manufatura de n-hexanol se encontra instalada ao redor do mundo, com produtores majoritários constituindo 30% do mercado total, dentre eles pode-se citar Merck, farmacêutica alemã, Alfa Aesar, de origem americana, Nanjing Chemicals, proveniente da China. ("Global n-hexanol market research report 2017", acesso em 2018)

4.1.3. Produção e mercado de n-octanol

Industrialmente, o octanol é produzido analogamente ao n-hexanol, pela oligomerização do etileno na presença de trietilalumínio e posterior oxidação do produto formado. As reações envolvidas no processo estão representadas abaixo.



Devido a suas características de natureza viscosa, o n-octanol possui aplicação grande como agente umectante e antiespumante. Seu mercado gira em torno de solvente para ceras, revestimentos de proteção e óleos, além de ser matéria-prima para a fabricação de plastificantes. Apesar de causar irritações ao sistema respiratório humano, o n-octanol pode ser utilizado como conservante alimentício, desde que em baixas quantidades, além de aromatizante para alimentos.

Sendo assim, seu mercado pode ser segmentado nas seguintes áreas: cuidado pessoal, produtos agrícolas, plastificantes, tintas e revestimentos, combustíveis e

aditivos. É um mercado considerado pequeno, uma vez que possui aplicações bastante específicas, mas é previsto que seja testemunhado um crescimento promissor nestas aplicações até 2024, motivado pelo crescimento do consumo global como um todo.

O aumento da conscientização dos consumidores em relação ao efeito terapêutico de loções, cremes e condicionadores está impulsionando principalmente o nicho de mercado de cuidados pessoais. A indústria de n-octanol também deve se beneficiar da inovação e desenvolvimento de novos produtos, e do aumento crescente do reconhecimento de novas marcas.

Outra aplicação promissora do n-octanol está na indústria farmacêutica, onde este vem sendo utilizado como potenciador de penetração na administração transdérmica de fármacos. A capacidade do n-octanol de permear a pele de forma eficiente e segura, sem nenhum perigo de toxicidade em baixas quantidades faz com que cada vez mais pesquisas e desenvolvimentos de novos fármacos utilizem o n-octanol. Além disso, o segmento de combustíveis e aditivos manteve uma participação promissora no mercado de n-octanol em 2015. Sua participação está projetada para aumentar nos próximos anos devido ao seu uso como lubrificante de laminação de alumínio e lubrificante plástico, entre outros.

Estima-se que o mercado global de n-octanol atinja 225 milhões de dólares em 2018, valor bastante razoável para o mercado de um químico que, em 2017, teve 65% de toda sua produção aplicada na própria indústria de químicos como intermediário reacional. ("Octanol market - global industry analysis, size, share, growth, trends and forecast 2016 - 2024", acesso em 2018).

4.2. Panorama mundial da produção de bioetanol:

O etanol pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas renováveis ricas em carboidratos. Vários países ao redor do mundo, tais como Estados Unidos, Brasil, China e Canadá já declararam programas de incentivo e comprometimento com a produção de biocombustíveis, visando cada vez mais a redução da dependência de combustíveis fósseis.

Acompanhando a demanda global, a produção de bioetanol é crescente com o passar dos anos. Atualmente, a maior produção anual pertence aos Estados Unidos, que concentra por si só mais da metade da produção mundial, chegando a um valor de 12810

milhões de galões em 2015, o que equivale a aproximadamente 490.000 milhões de litros.

A viabilidade desse processo pode ser atribuída, em geral, pela oferta de matéria-prima em cada país. No Brasil, devido à abundância, utiliza-se a cana de açúcar, enquanto nos Estados Unidos usa-se o milho e, na Europa, beterraba. A produtividade vegetal depende, intrinsecamente, das condições climáticas (sol, umidade e temperatura) e da fertilidade do solo destinado ao cultivo, variando de acordo com o vegetal.

4.3. Avaliação preliminar de processos químicos

A concepção de um processo químico é uma tarefa complexa que envolve decisões preliminares importantes e a otimização de uma infinidade de variáveis. Para um projeto final de uma planta, precisa-se conhecer, no mínimo, o dimensionamento exato dos reatores, das unidades de separação, dos trocadores de calor, das bombas e compressores, encanamento, e, ainda, deve-se projetar todo um sistema de controle. Considerando que as variáveis de um processo (temperatura, pressão, vazões e composições) dependem diretamente de cada um dos equipamentos mencionados, encontrar um design que otimize economicamente todas as variáveis é uma tarefa muitas vezes impraticável.

Além disso, nota-se que o mercado é extremamente dinâmico e que flutuações nos preços de reagentes e produtos podem fazer com que processos lucrativos nos dias de hoje se tornem inviáveis no futuro. Analogamente, dependendo da oferta e demanda dos compostos químicos e, principalmente, do avanço tecnológico dos equipamentos, processos que atualmente não são rentáveis podem se tornar como tais no futuro.

Sendo assim, percebe-se que uma metodologia rápida, eficiente e confiável para a avaliação econômica de um processo químico é indispensável para que se possa tomar a decisão de seguir em frente ou arquivar um projeto. Nesse contexto, diversos autores como Douglas (1988), Smith (2005) e Turton (2013) desenvolveram metodologias para a simplificação de processos onde são considerados apenas os custos principais para que a decisão em questão possa ser tomada de forma adequada.

Vale notar, por fim, que apesar de o problema supracitado muitas vezes se utilizar das ferramentas de simulação de processos, ele não deve ser confundido com um problema de simulação propriamente dito. Em um problema de design, a maioria das variáveis (de entrada e saída) são desconhecidas e busca-se determiná-las a partir de

alguma metodologia eficiente. Em problemas de simulação, por outro lado, todas as variáveis de entrada de um processo devem ser conhecidas e, além disso, devem-se conhecer outras informações como o dimensionamento de equipamentos (determinados pelo design do processo) para que se possa calcular as variáveis de saída. Nesse contexto, a simulação torna-se uma ferramenta para a obtenção de dados confiáveis que podem ser utilizados para a verificação da viabilidade econômica do processo.

Considerando uma demanda crescente no mercado para álcoois superiores e seu maior valor agregado em relação ao etanol (Tabela 1), pode-se buscar um processo químico viável economicamente para a produção deles a partir de bioetanol, uma matéria prima barata e sustentável.

Tabela 1: Preço dos produtos e matérias-primas

Componente	Preço médio	Referência
Bioetanol	\$ 600/ton	União dos produtores de energia (UDOP), “Histórico do Etanol Hidratado ESALQ/BM&FBovespa Posto Paulínia (SP) – Diário” 2018.
n-butanol	\$ 1,100/ton	Independent Chemical Information Services (ICIS). “US January Oxo-alcohols Contract Prices Increase.” 2018.
n-hexanol	\$ 2,000/ton	Independent Chemical Information Services (ICIS). “Indicative Chemical Prices A-Z” 2006.
n-octanol	\$ 2,000/ton	Independent Chemical Information Services (ICIS). “Indicative Chemical Prices A-Z” 2006.

5. Objetivos

Considerando o panorama do mercado atual discutido, o objetivo deste trabalho é projetar e verificar a viabilidade econômica de uma planta para a produção do n-butanol, n-hexanol e n-octanol utilizando o etanol hidratado como matéria-prima. Para tanto, o critério econômico utilizado é a avaliação do valor presente líquido do projeto, levando em conta o cenário econômico atual e diferentes cenários hipotéticos que uma empresa pode vir a enfrentar durante a vida útil da planta. Mais especificamente, deseja-se:

1. Dimensionar um reator e encontrar as suas condições ótimas (conversão e composição de entrada) para a produção dos álcoois superiores de forma a maximizar a rentabilidade da planta utilizando um software de programação (MATLAB) a partir de dados cinéticos obtidos da literatura.
2. Dimensionar, de forma simultânea ao reator, as operações unitárias requeridas para a purificação dos componentes da forma mais rentável possível.
3. Simular o processo de produção dos álcoois superiores no software ASPEN HYSYS utilizando os parâmetros obtidos na otimização implementada no MATLAB.
4. Estimar, com base nos dados obtidos via simulação, o custo dos principais equipamentos envolvidos no processo.
5. Estimar, os custos de operação (matéria-prima, catalisador e utilidades) envolvidos na produção dos álcoois.
6. Avaliar, com base nos parâmetros econômicos adequados, a rentabilidade da planta processando 100 kton/ano de bioetanol no cenário econômico projetado como atual.
7. Avaliar a sensibilidade econômica do valor presente líquido da planta com relação à variação natural de parâmetros que podem impactar essa medida.

6. Justificativa

Considerando o mercado promissor na produção de álcoois superiores e a disponibilidade do bioetanol como matéria-prima barata e abundante no Brasil, a investigação da viabilidade econômica de uma rota química para a produção desses álcoois, a partir de uma reação catalítica utilizando o bioetanol, é requisito fundamental para a futura implementação desse processo em escala industrial visando atender o mercado brasileiro principalmente.

7. Metodologia

7.1. Modelagem e simulação de processos químicos

O software de simulação Aspen HYSYS[®] é um programa amplamente utilizado na modelagem de processos de engenharia química. Ele inclui várias operações unitárias, um amplo banco de dados de compostos químicos e de pacotes termodinâmicos, permitindo ao usuário representar de maneira bastante coerente a termodinâmica das reações químicas, gerando resultados precisos a partir das entradas para ele fornecidas.

No entanto, por ser um software de simulação, o HYSYS não é completamente adequado para a análise que se deseja fazer inicialmente. Para a otimização econômica, há a necessidade de que diversas condições de processo sejam avaliadas iterativamente para que se consigam encontrar todas as variáveis de entrada chave e, ainda, dimensionar os tamanhos requeridos de equipamentos para que se possa, finalmente, simular o processo. Para isso, o software escolhido foi o MATLAB.

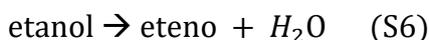
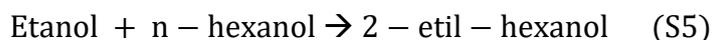
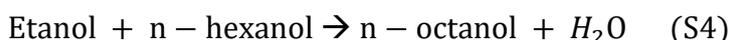
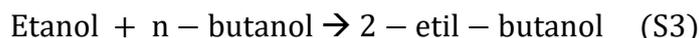
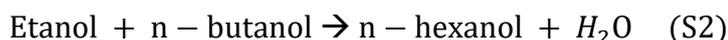
O MATLAB, desenvolvido pela MathWorks, é um software de programação otimizado para a solução de problemas científicos e de engenharia. Ele se utiliza de uma linguagem de alto nível e apresenta uma interface adequada para a análise de dados, inclusive gráfica. Sendo assim, ele será utilizado para a modelagem, otimização do processo e, finalmente, para obter os parâmetros de entrada necessários para a simulação final do processo no HYSYS.

7.2. Premissas e avaliação econômica inicial do projeto

A primeira etapa da avaliação de rentabilidade de um projeto de processos químico é a investigação do potencial econômico da planta. Este pode ser definido como o lucro bruto anual considerando que o único custo envolvido é o de matéria prima. A partir de um balanço de massa global em torno da planta, considerando apenas a estequiometria das reações, esse cálculo permite analisar qual seria, em teoria, o máximo lucro bruto que essa planta poderia gerar. Nesta primeira etapa de avaliação, o objetivo é determinar se esse lucro é grande o suficiente para se seguir para as próximas etapas. Alguns autores recomendam que o potencial econômico seja superior a \$300 por tonelada de reagente. Para se realizar essa análise, primeiramente deve-se selecionar a química envolvida no processo. (Douglas, 1988)

7.2.1. Reações selecionadas para a análise

Serão tomadas como base as 13 reações propostas por TSUCHIDA et al. (2006). A fim de simplificar a análise de design preliminar da planta, serão tratadas apenas algumas reações, pois um alto número de componentes formados complicará as operações de purificação dos componentes em uma análise preliminar.



Em se tratando da formação de n-butanol, os autores observam que o aumento da temperatura aumenta a formação de subprodutos. Sendo assim, a análise será toda conduzida considerando a menor temperatura estudada por eles, 300 °C.

As reações escolhidas para a análise serão as de formação dos álcoois de cadeia linear (n-butanol, n-hexanol e n-octanol). Assim, serão desconsiderados os isômeros de cadeia ramificada formados nas equações S3 e S5.

As reações S6 a S9 tratam da formação de olefinas, podendo gerar valor comercial. O 1-octeno, por exemplo, é ainda mais valioso que o n-octanol (\$6580/ton comparado a \$2000/ton). No entanto, como o escopo do trabalho trata da produção de álcoois superiores, essas reações serão desconsideradas, mesmo que haja produção significativa destes componentes em altas conversões de etanol. Caso o projeto seja considerado viável, uma análise secundária deverá incluir estas reações.

Os subprodutos denominados como “outros” e “aromáticos” serão desconsiderados, por não haver informações suficientes para analisá-los. A fim de

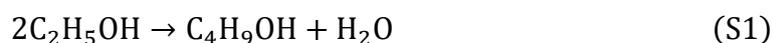
investigar a relevância das reações de formação dos subprodutos acetaldeído e 1,3-butadieno (S10 e S11), simularam-se, no HYSYS, essas duas reações juntamente com a formação dos álcoois lineares em um reator tubular grande o suficiente para se obter conversão acima de 99% de etanol. As reações foram implementadas como reações cinéticas, utilizando os dados de fator de frequência (Arrhenius) e energia de ativação da literatura. A ferramenta “*adjust*” foi utilizada para variar o volume do reator até que se atingisse a conversão desejada. O reator foi mantido isotérmico a 300 °C e isobárico à pressão atmosférica. Para uma entrada de bioetanol 89% molar, os resultados para a composição de saída se encontram na Tabela 2.

Tabela 2: Composições na entrada e saída do reator tubular simulado a 1 atm e 300°C para conversão de 99%

Composto	Fração molar na entrada	Fração molar na saída
H2O	0,11	0,658
Etanol	0,89	0,00950
1-Butanol	0,00	0,113
1-Hexanol	0,00	0,114
Acetaldeído	0,00	0,0175
Hidrogênio	0,00	0,0177
1,3-Butadieno	0,00	0,0002
1-Octanol	0,00	0,0691

Assim, considerando que a formação de acetaldeído, hidrogênio e 1,3-butadieno gerou composição de saída inferior a 2%, as reações S9 e S10 foram também desconsideradas.

De tal maneira, as reações consideradas nesse processo serão as apenas S1, S2 e S4.



As reações serão tidas como elementares – conforme sugere o artigo - e as constantes de velocidade das reações de 1 a 3 foram estabelecidas por TSUCHIDA et al. (2006) de acordo com as equações 7-1, 7-2, 7-3. O fator pré-exponencial tem unidades $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ e a energia de ativação tem unidade kJ/mol.

7.2.2. Cálculo do potencial econômico

Conhecendo-se então a relação entre as vazões de entrada e saída da planta, podemos calcular o potencial econômico em diferentes cenários de seletividade de n-hexanol e n-octanol. Esses resultados estão expressos no gráfico da Figura 2.

Algumas informações importantes podem ser retiradas desse gráfico. Ele indica que para seletividade zero com relação a hexanol e octanol o potencial econômico é de \$550/(ton etanol), o que corresponde à situação em que apenas butanol (o produto de menor valor agregado) é produzido. Além disso, observa-se que a situação que maximiza o potencial econômico é aquela onde nenhum octanol é produzido. A explicação lógica para isso é que a última reação consome matéria prima e hexanol para gerar água - sem valor agregado - e octanol, que possui o mesmo valor projetado para hexanol.

Pode-se observar que, em todos os casos, atinge-se o valor recomendado de 300\$ por tonelada de etanol hidratado. Isso indica que o projeto deve seguir para as próximas etapas, onde o dimensionamento do reator (considerando, nesse momento, a cinética) e das unidades de separação indicarão a viabilidade técnica de se atingirem as combinações de seletividade que aumentam o potencial econômico. Após a análise da Figura 2, podemos antecipar que buscaremos configurações onde a produção de hexanol é máxima e, para isso, o reciclo de butanol também será considerado.

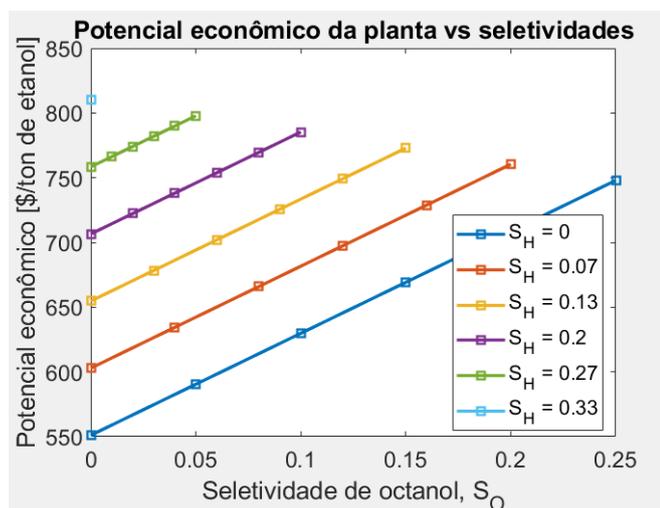


Figura 2: Potencial econômico da planta vs diferentes seletividades de octanol e hexanol.

8. Resultados e Discussão

No presente capítulo estão apresentados os principais resultados obtidos para concepção, otimização, simulação e análise econômica do processo.

8.1. Fluxograma final do processo

Um fluxograma simplificado do processo com apenas os equipamentos principais para a modelagem e simulação do processo no estado estacionário está representado na Figura 3.

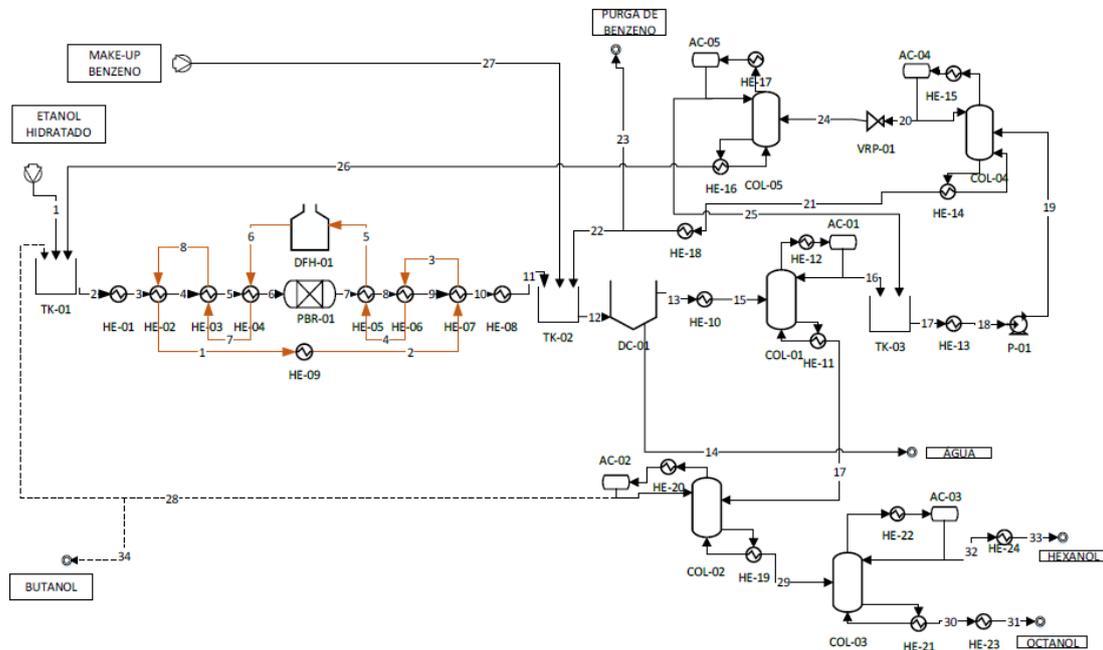


Figura 3: Fluxograma do processo concebido para produção de álcoois superiores

O processo se inicia no tanque de mistura TK-01, onde todo o etanol reciclado é misturado com 100 kilotoneladas/ano de etanol hidratado fresco e com o (possível) butanol reciclado. A mistura é então evaporada em contato com vapor à baixa pressão e aquecida em três trocadores consecutivos pelo fluido Dowtherm HT até a temperatura de 300°C. Ela é então alimentada a um reator empacotado com o catalisador de hidroxiapatita. O reator é mantido isotérmico por vapor à média pressão, responsável por absorver o calor liberado pelas reações.

O efluente sai do reator e é resfriado pelo fluido Dowtherm HT até sua temperatura de orvalho e é então condensado e resfriado a 25°C por água de resfriamento. Benzeno reciclado do processo e benzeno fresco são adicionados ao tanque TK-02 e a mistura é levada a um decantador. O refinado aquoso sai do processo e o extrato orgânico é aquecido até a sua temperatura de bolha para ser alimentado na coluna COL-01 como líquido saturado. Nessa coluna, os componentes mais voláteis (benzeno e etanol) são separados dos álcoois superiores.

Benzeno e etanol são misturados a uma corrente de reciclo que contém uma mistura benzeno/etanol em composição azeotrópica a 1 atm em TK-03. A mistura é pressurizada por uma bomba até 2 atm, aquecida até sua temperatura de bolha, e então alimentada à coluna COL-03. Benzeno puro é retirado pelo fundo dessa coluna e reciclado para TK-02, enquanto a mistura etanol/benzeno em composição azeotrópica a 2 atm é despressurizada e alimentada à COL-04. Etanol puro é retirado pelo fundo de COL-04 e reciclado para TK-01, enquanto a mistura azeotrópica a 1 atm que sai pelo topo segue para TK-03.

A corrente de álcoois superiores que sai do fundo de COL-01 é diretamente alimentada a COL-02, onde butanol é purificado como destilado, podendo ser parcial ou totalmente reciclado ou então retirado do processo. A mistura de hexanol/octanol que sai no fundo da coluna segue para COL-05, onde esses dois álcoois são separados.

Trocadores de calor foram inseridos em todas saídas para que as correntes sejam armazenadas à temperatura ambiente (considerada 25°C). A Tabela 3 indica a utilidade ou fluido de aquecimento utilizado em cada trocador de calor.

Tabela 3: Utilidade/fluido de aquecimento de cada trocador de calor do processo

Trocadores de calor	HE-01	HE-02	HE-03	HE-04
Utilidade/fluido de aquecimento	Vapor de baixa pressão	Dowtherm HT	Dowtherm HT	Dowtherm HT
	HE-05	HE-06	HE-07	HE-08
Utilidade/fluido de aquecimento	Dowtherm	Dowtherm HT	Dowtherm HT	Água de refrigeração
	HE-09	HE-10	HE-11	HE-12
Utilidade/fluido de aquecimento	Água de refrigeração	Vapor de baixa pressão	Água de refrigeração	Vapor de média pressão
	HE-13	HE-14	HE-15	HE-16
Utilidade/fluido de aquecimento	Vapor de baixa pressão	Água de refrigeração	Vapor de baixa pressão	Água de refrigeração
	HE-17	HE-18	HE-19	HE-20
Utilidade/fluido de aquecimento	Vapor de baixa pressão	Líquido refrigerante à baixa temperatura	Água de refrigeração	Vapor de alta pressão
	HE-21	HE-22	HE-23	HE-24
Utilidade/fluido de aquecimento	Água de refrigeração	Vapor de alta pressão	Líquido refrigerante à baixa temperatura	Líquido refrigerante à baixa temperatura

8.2. Avaliação econômica de diversos casos-base para a produção de álcoois superiores

A Figura 4 mostra a variação do valor presente líquido em função da conversão.

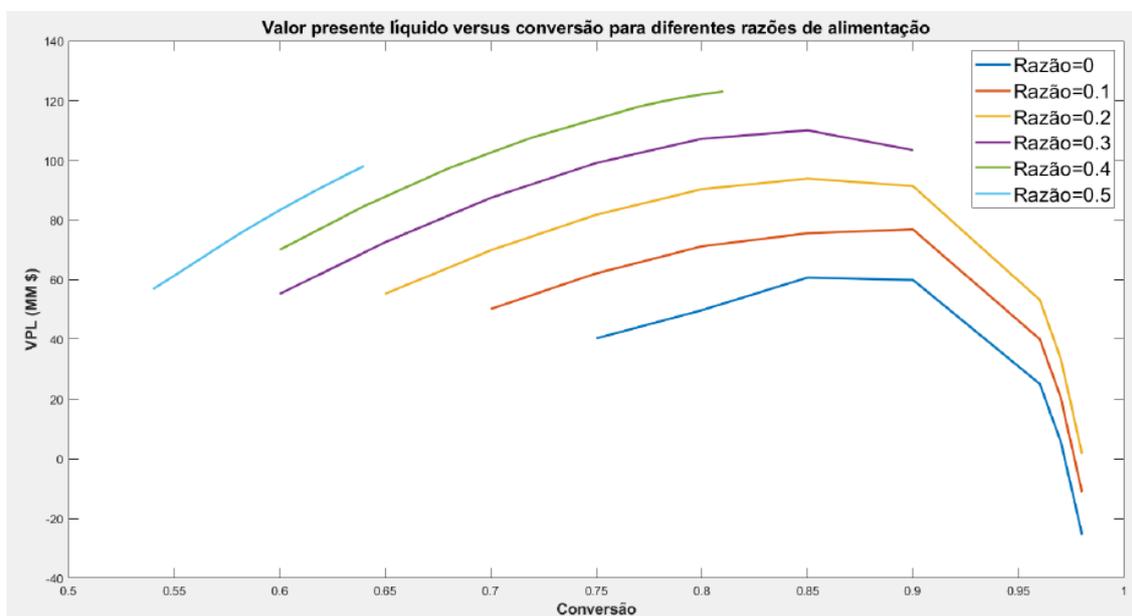


Figura 4: VPL vs conversão de etanol para diferentes razões butanol/etanol de alimentação

Para baixas conversões, o gráfico é limitado pela extração líquido-líquido. Isso ocorre porque se há muito etanol não convertido, ele tende a ser carregado no refinado, inviabilizando o processo. Para conversões altas, algumas curvas (maiores razões butanol/etanol) são limitadas pela quantidade de butanol disponível para o reciclo. Quando se converte muito etanol, a quantidade de butanol no efluente do reator não é suficiente para atingir a razão molar butanol/etanol especificada em sua entrada.

Também é interessante notar que para razões de alimentação do reator até 0,3, o gráfico apresenta um ponto de máximo, seguido por um decaimento do valor presente líquido. Para explicar essa tendência, vale observar alguns gráficos para uma das frações molares. A que foi escolhida para essa ilustração é a de zero, em que não há reciclo de butanol, e está apresentada na seção seguinte. Vale ressaltar que essa razão não foi a determinada como ótima.

8.3. Conversão e razão de alimentação escolhidas para a produção de álcoois superiores

Finalmente, pôde-se determinar a configuração ótima da planta (razão molar de alimentação do reator e conversão). O gráfico da Figura 5 mostra a variação do VPL na respectiva conversão ótima *versus* a razão molar entre butanol e etanol na alimentação

do reator. Observa-se que o aumento dessa razão também aumenta o VPL até certo ponto. A razão disso está na química do processo: como tratam-se de reações em série e os álcoois de maior cadeia são mais valiosos que o butanol, um aumento da quantidade de butanol na entrada do reator favorece a produção de álcoois maiores e aumenta a receita do projeto, apesar do custo de reciclo do butanol. Para razões acima de 0,4, a necessidade de um reciclo muito grande de butanol limita a conversão máxima de forma a abaixar o VPL.

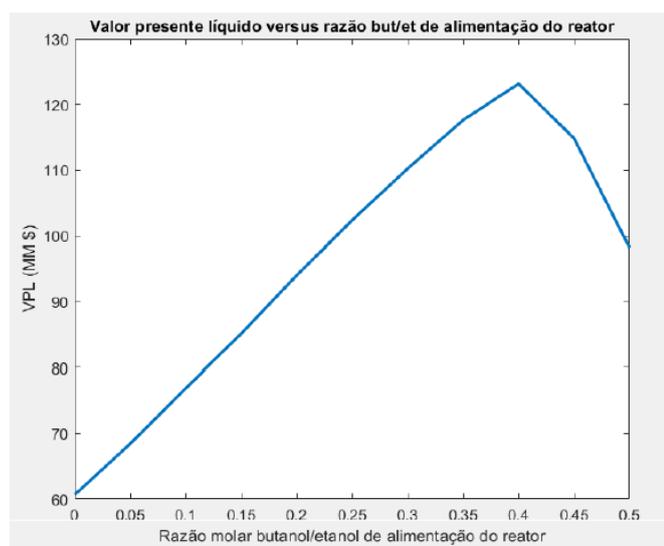


Figura 5: VPL vs razão but/et de alimentação no reator

A razão de alimentação de 0,4 foi, portanto, considerada a razão ótima assumindo as premissas de preço da tabela 1 e considerando que há um mercado para absorver toda a produção de n-hexanol e n-octanol dessa planta. A conversão que maximiza o VPL para esse caso foi de 80%, como pode ser observado na Figura 6. Cenários divergentes desse serão tratados por análise de sensibilidade. A condição ótima foi a utilizada para a simulação rigorosa dos resultados no HYSYS e cálculo mais preciso para a análise econômica preliminar.

8.4. Simulação do processo de produção de álcoois superiores

O processo em suas condições ótimas foi, finalmente, simulado no software ASPEN HYSYS com o objetivo de obter resultados mais precisos e confiáveis. Os parâmetros obtidos do MATLAB foram utilizados como *inputs* e estimativas iniciais para auxiliar na convergência do processo no software. O pacote termodinâmico utilizado foi o NRTL/PR.

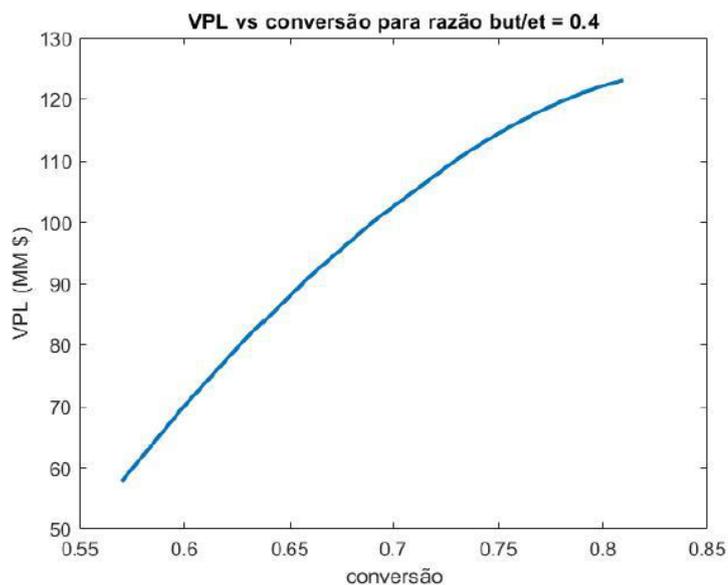


Figura 6: VPL vs conversão para MRB=0,4

O modelo de reator utilizado foi o *Plug Flow Reactor* e as reações foram inseridas no como reações cinéticas. O volume do reator foi ajustado para que a conversão fosse de 80%, conforme determinado como caso ótimo.

A operação de extração líquido-líquido foi simulada através do separador de fases, que funciona como um decantador no HYSYS. Devido a presença de 2,8% molar de água após a etapa de extração líquido-líquido, essa água foi forçadamente retirada em um *splitter* para facilitar a simulação das colunas de destilação. Isso porque o software não permite a formação de misturas bifásicas na coluna de destilação utilizada para essa simulação. Industrialmente, essa desidratação total do sistema pode não ser necessária, uma vez que etanol e butanol são reciclados e a água voltaria para o reator funcionando como inerte.

O modelo de colunas de destilação utilizado foi o de *Distillation Column Sub-Flowsheet*, que resolve o balanço de massa e energia rigorosamente estágio a estágio.

Os trocadores de calor foram modelados como *heaters* e *coolers* para simplificar a adição de correntes de utilidades.

Para se atingir a razão molar de 0,4 entre butanol e etanol na entrada do reator, (determinada como ótima pelos estudos em MATLAB) todo o butanol produzido teve de ser reciclado. Com isso, conseguiu-se chegar à razão de 0,393 pela simulação no HYSYS.

Finalmente, foi verificado que a partir de uma entrada de 100 kton/ano de etanol hidratado (95% em massa), produzem-se 51,13 kton/ano de hexanol e 13,46 kton/ano de octanol. O restante da massa é convertido em água.

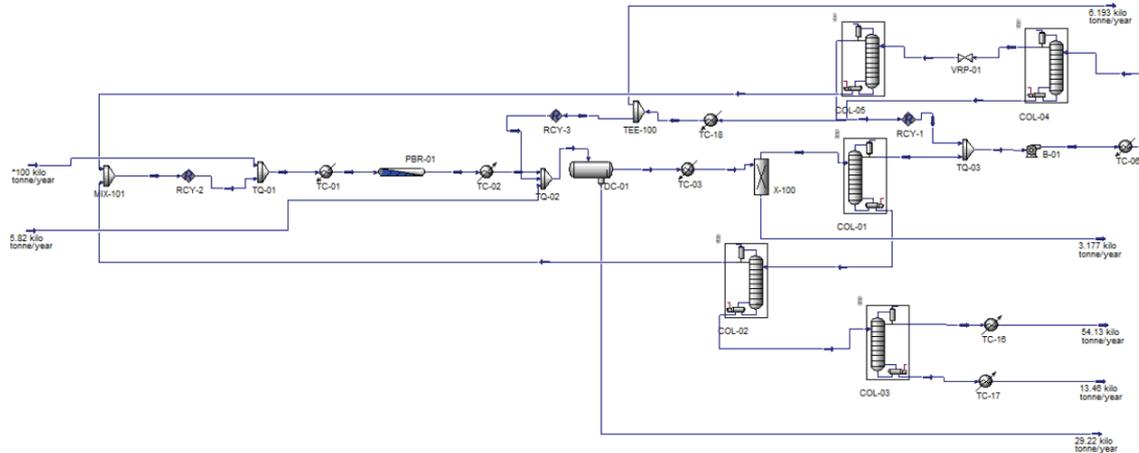


Figura 7: Simulação no HYSYS

O sistema de aquecimento com o fluido Dowtherm HT (disponível no banco de dados do software) foi simulado separadamente e se encontra na Figura 8.

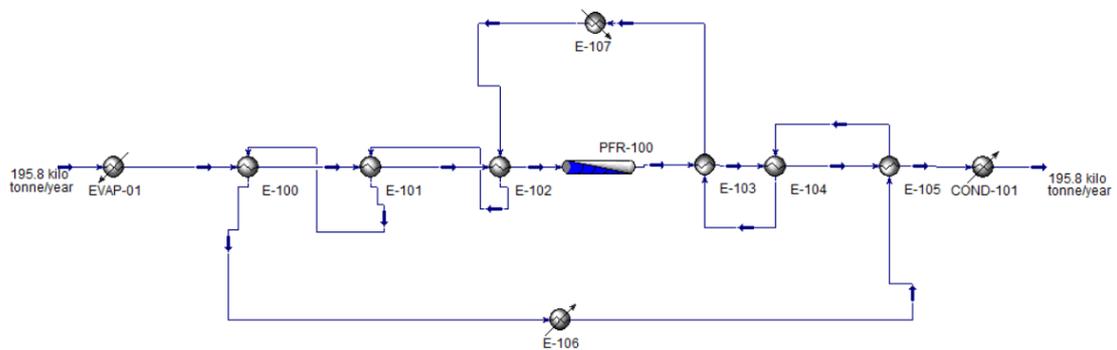


Figura 8: Simulação do sistema de aquecimento com o fluido Dowtherm HT

O balanço de massa convergiu com erro de 0.3% em relação a entrada de matéria-prima.

8.5. Avaliação econômica final do processo de produção de álcoois superiores

A partir dos valores de balanço de massa e energia obtidos na simulação com o software HYSYS, é possível realizar a análise econômica preliminar da planta pelo método de Guthrie.

8.5.1. Dimensionamento dos equipamentos

A especificação calculada de cada um dos equipamentos mais importantes envolvidos do processo pode ser observada nas Tabelas 4 a 7.

1. Colunas de destilação:

Tabela 4: Dimensionamento das colunas de destilação

Colunas de destilação	COL - 01	COL - 02	COL - 03	COL - 04	COL - 05
Diâmetro (m)	3,02	1,72	1,30	2,57	2,62
Comprimento (m)	29,73	30,73	34,12	16,80	19,62
Número de pratos	42	44	48	24	20

2. Reator:

Tabela 5: Dimensionamento do reator

Reator	PBR - 01
Volume (m ³)	76,94
Diâmetro (m)	2,90
Comprimento (m)	11,62

3. Trocadores de calor:

Tabela 6: Dimensionamento dos trocadores de calor

Trocadores de calor	HE-01	HE-02	HE-03	HE-04	HE-05
Tipo	Evaporador	Aquecedor	Aquecedor	Aquecedor	Resfriador
U (W/m²K)	456	228	228	228	342
Área (m²)	149,09	111,19	113,27	118,38	117,02
	HE-06	HE-07	HE-08	HE-09	HE-10
Tipo	Resfriador	Resfriador	Condensador	Resfriador	Aquecedor
U (W/m²K)	342	342	570	285	798
Área (m²)	76,93	48,43	136,16	24,31	17,44
	HE-11	HE-12	HE-13	HE-14	HE-15
Tipo	Condensador	Refervedor	Aquecedor	Condensador	Refervedor
U (W/m²K)	570	456	855	570	285
Área (m²)	289,91	309,73	14,47	249,92	516,95
	HE-16	HE-17	HE-18	HE-19	HE-20
Tipo	Condensador	Refervedor	Resfriador	Condensador	Refervedor
U (W/m²K)	570	570	171	456	313,5
Área (m²)	338,6	141,49	120,73	61,84	88,65
	HE-21	HE-22	HE-23	HE-24	
Tipo	Condensador	Refervedor	Resfriador	Resfriador	
U (W/m²K)	342	285	285	342	
Área (m²)	34,06	89,7	8,03	19,3	

4. Vasos:

Tabela 7: Dimensionamento dos vasos

Vasos	TK-01	TK-02	TK-03	DC - 01
Tempo de residência	0,08	0,08	0,08	0,25
Vazão mássica (kg/h)	22317,35	57671,23	73652,97	54337,90
Densidade (kg/m³)	752,00	852,90	793,00	845,50
Volume (m³)	3,10	7,05	9,69	20,12
Diâmetro (m)	1,00	1,31	1,46	1,86
Comprimento (m)	3,98	5,24	5,82	7,43
Tipo de vaso	vertical	vertical	vertical	vertical

8.5.2. ISBL, OSBL E Custos fixos da planta

Os valores finais para ISBL, OSBL e custos fixos estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Custos fixos

Tipo Custo	\$ / ano
Custo total equipamentos	\$ 1,7 MM
Custo atualizado (ISBL)	\$ 10,2 MM
OSBL	\$ 4,1 MM
Capital fixo	\$ 14,3 MM
Custos indiretos	\$ 3,1 MM
Contingência (25%)	\$ 3,5 MM
Investimento fixo total	\$ 21,1 MM

A partir da Figura 9, é possível observar a distribuição percentual dos custos fixos (ISBL) da planta. Os custos relacionados às unidades de destilação (colunas, condensadores e refeedores) foram os mais impactantes.

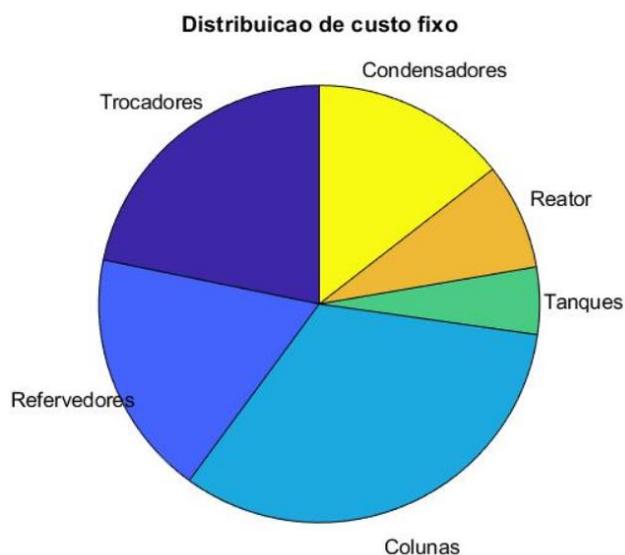


Figura 9: Distribuição de custo fixo

8.5.3. Custos Operacionais e Capital de Giro

O valor calculado para o custo das utilidades necessárias à planta é baseado na energia envolvida no processo de troca de calor e segue os dados da Tabela 9:

Tabela 9: Preço das utilidades

Utilidade	GJ/dia	\$/GJ
Água de resfriamento	353,64	\$ 9,88
Vapor à baixa pressão	133,92	\$ 8,22
Vapor à média pressão	1954,52	\$ 7,78
Vapor à alta pressão	2828,30	\$ 0,35
Água refrigerada	0,00	\$ 4,43
Líquido refrigerante à temperatura baixa	192,15	\$ 7,89
Líquido refrigerante à temperatura muito baixa	0,00	\$ 13,11
Gás natural	62,69	\$ 11,10

Assim, no total tem-se um custo operacional relativo às utilidades de \$ 8,4 MM ao ano. A massa de catalisador utilizada na reação, considerando um empacotamento de 50%. Devido à indisponibilidade comercial do catalisador exato utilizado nos estudos de TSUCHIDA et al. (2006), o preço do catalisador foi aproximado pelo de 1 kg de hidroxiapatita (>90%) da Sigma Aldrich. Vale ressaltar também que se assumiu reposição anual desse catalisador – algo que precisaria ser confirmado experimentalmente.

Tabela 10: Custo do catalisador

Massa (t)	\$/g	\$/ano
120	0,15	\$ 17,87 MM

Outras despesas tais como manutenção e seguro para a planta, seguem conforme Tabela 11. Em relação às matérias-primas, benzeno e etanol hidratado, os custos anuais da planta estão de acordo com a Tabela 12.

Tabela 11: Custo de manutenção, seguro e suprimentos para a planta

Custos	%	Referência	\$/ ano
Manutenção + Seguro	7%	Capital fixo	\$ 0,7 MM
Suprimentos	2%	Capital fixo	\$ 0,2 MM

Tabela 12: Custo das matérias-primas

Matérias-primas	ton/dia	\$/ton	\$/ ano
Benzeno	16,17	875,00	\$ 5,2 MM
Etanol Hidratado	273,97	608,23	\$ 60,8 MM

Dessa forma, os custos operacionais totais da planta estão acumulados em \$ 93,1 MM anuais, e a Figura 10 mostra a distribuição destes custos, em função das categorias já listadas anteriormente. É possível perceber que a manutenção da alimentação de etanol hidratado é responsável por grande parte dos custos operacionais da planta, seguido pelo custo de catalisador, resultados já esperados devido ao preço relativamente alto de ambos e a grande quantidade necessária.

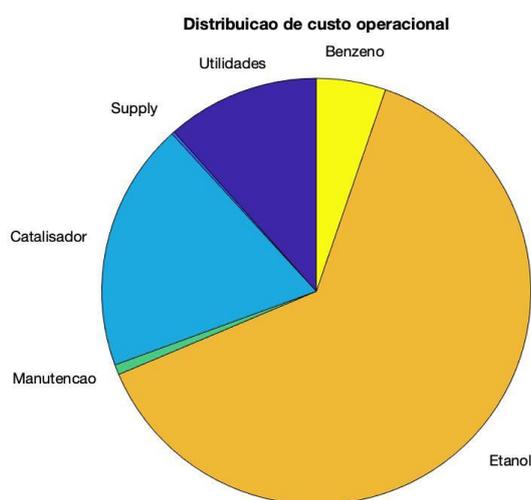


Figura 10: Distribuição de custo operacional

8.5.4. Lucro Bruto e Lucro Líquido

De acordo com a capacidade de produção da planta e com os preços atuais de mercado para os produtos, pôde-se calcular o lucro bruto e o lucro líquido da planta, após a dedução dos custos do processo. Os valores encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13: Lucro da planta

Lucro	ton/dia	\$/ton	\$/ ano
Butanol	0	1500	-
Hexanol	140,6	2000	\$ 102,6 MM
Octanol	45,6	2000	\$ 33,4 MM
Lucro Bruto total	\$ 136 MM		
Lucro Líquido total	\$ 42,4 MM		

8.5.5. Cálculo do Valor Presente Líquido e período de retorno do investimento

O fluxo de caixa descontado da planta para um prazo de 10 anos pode ser observado na Tabela 14. Vale ressaltar que foi considerado o período de 1 ano para construção da planta com capital próprio e uma depreciação linear sem valor residual, com prazo também de 10 anos.

Tabela 14: Fluxo de caixa descontado da planta

NVP					
Ano	Item	Valor (\$ MM)	Após taxas (\$ MM)	Fator de desconto	Valor presente (\$ MM)
0	Capital fixo	-21,15	-21,15	1,00	-21,15
0	Capital de giro	-2,16	-2,16	1,00	-2,16
2	Lucro	42,44	25,80	0,83	21,32
3	Lucro	42,44	25,80	0,75	19,38
4	Lucro	42,44	25,80	0,68	17,62
5	Lucro	42,44	25,80	0,62	16,02
6	Lucro	42,44	25,80	0,56	14,56
7	Lucro	42,44	25,80	0,51	13,24
8	Lucro	42,44	25,80	0,47	12,03
9	Lucro	42,44	25,80	0,42	10,94
10	Lucro	42,44	25,80	0,39	9,95
11	Lucro	42,44	25,80	0,35	9,04
2	Depreciação	1,44	0,29	0,83	0,24
3	Depreciação	1,44	0,29	0,75	0,22
4	Depreciação	1,44	0,29	0,68	0,20
5	Depreciação	1,44	0,29	0,62	0,18
6	Depreciação	1,44	0,29	0,56	0,16
7	Depreciação	1,44	0,29	0,51	0,15
8	Depreciação	1,44	0,29	0,47	0,13
9	Depreciação	1,44	0,29	0,42	0,12
10	Depreciação	1,44	0,29	0,39	0,11
11	Depreciação	1,44	0,29	0,35	0,10
11	Capital de giro	2,16	2,16	0,35	0,76

Dessa forma, o VPL calculado para a planta, bem como o VPL anualizado estão representados na Tabela 15.

Tabela 15: VPL e VPL anualizado

VPL	\$ 123 MM
VPL Anualizado	\$ 22 MM

O valor positivo e elevado para o VPL mostra que a planta é economicamente viável em primeiro plano, possivelmente trazendo retornos financeiros bastante positivos. Vale ressaltar que estudos mais aprofundados são cruciais para a continuidade do projeto da planta e que um VPL positivo não é garantia de lucro para o empreendimento.

Também foi calculado o período de retorno do investimento, que, para esse projeto, possui o valor de 1,065 anos. O resultado obtido é positivo, pois mostra que o

projeto começará a dar retornos que suprem o capital investido no prazo de aproximadamente um ano, sendo atraente para possíveis investidores.

8.5.6. Comparação dos resultados da simulação com os dados obtidos via MATLAB

Com o objetivo de validar a metodologia de modelagem implementada no MATLAB, nessa seção estão descritos os resultados da comparação feita entre os dados obtidos via HYSYS e pelo algoritmo do MATLAB, para as variáveis mais importantes do processo.

Área dos trocadores de calor

A partir do gráfico da Figura 11, é possível perceber que as áreas calculadas em ambos os softwares são bastante próximas, mostrando que o algoritmo utilizado é de fato eficaz. É importante perceber também que as áreas de todos os trocadores respeitaram o limite estabelecido por Biegler, Grossmann e Westerberg (1997), de 1000 m², sendo a maior delas em torno de 500 m².

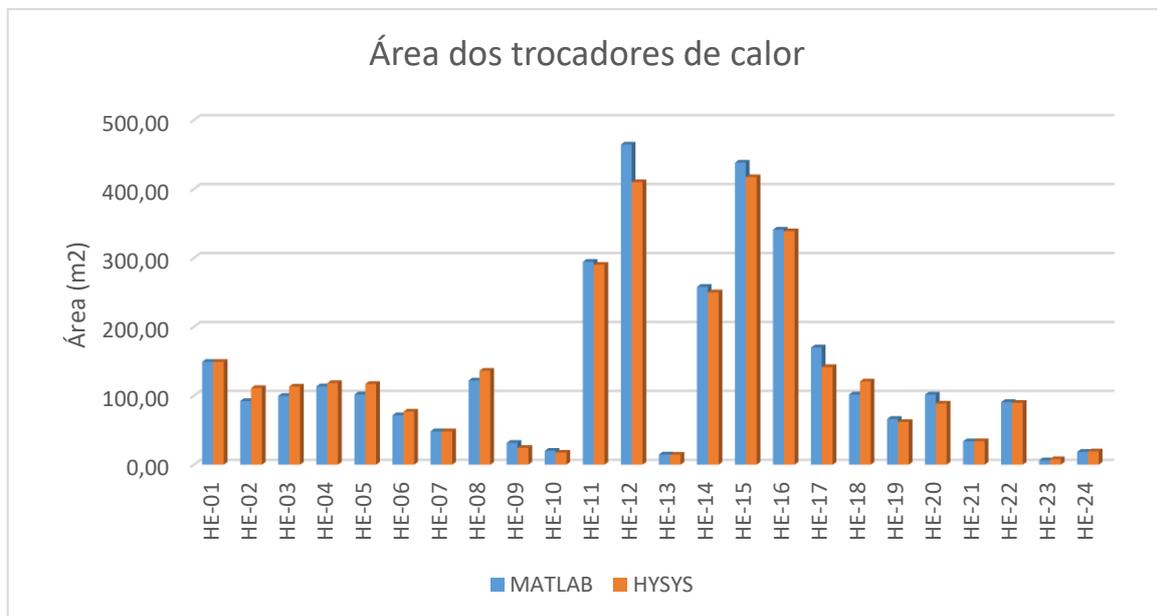


Figura 11: Área dos trocadores de calor MATLAB vs HYSYS

Volume do reator

Outo parâmetro de extrema importância é o volume do reator, que como demonstrado na Tabela 16, também está condizente para ambos os casos, apresentando uma diferença de apenas 2% entre eles. Em ambos os casos, esse volume é o correspondente à conversão de 80%.

Tabela 16: Volume do reator HYSYS vs MATLAB

Reator PBR-01	HYSYS	MATLAB
Volume (m³)	76,94	75,32

Temperatura das correntes de processo

O gráfico da Figura 12 ilustra o comportamento da temperatura para todas as correntes do processo, para os dados obtidos tanto via MATLAB quanto via HYSYS. É possível perceber que todas as temperaturas estão bastante coerentes, confirmando que a simulação feita pelo software MATLAB foi assertiva.

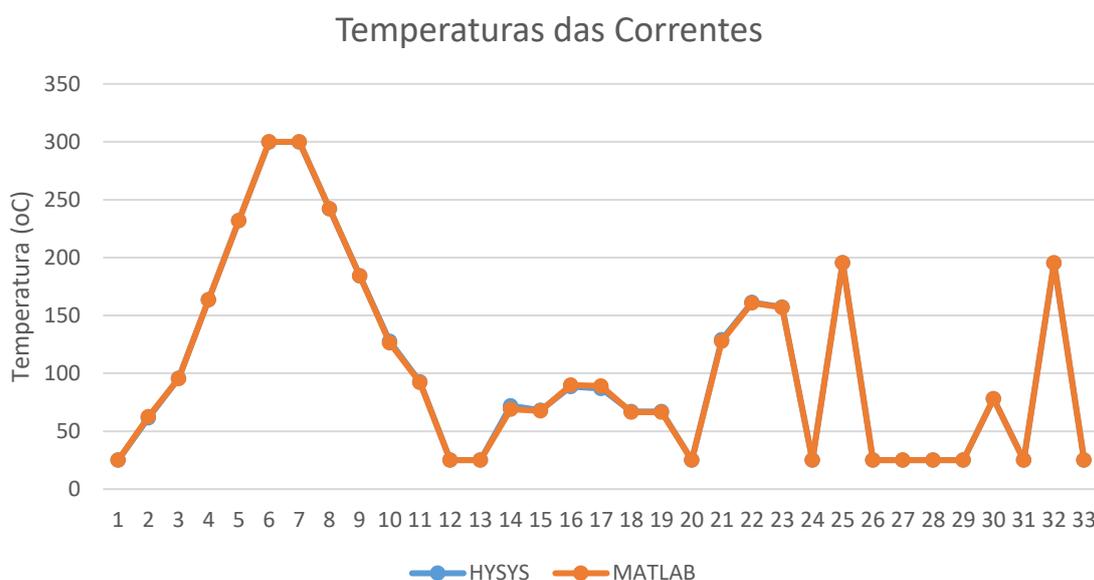


Figura 12: Temperaturas das correntes MATLAB vs HYSYS

Valor presente líquido (VPL)

Tanto o valor presente líquido quando o valor presente líquido anualizado, calculados a partir dos dados do MATLAB e via HYSYS, estão de acordo e possuem a mesma ordem de grandeza, conforme a Tabela 17 relaciona.

Tabela 17: VPL HYSYS vs MATLAB

	HYSYS	MATLAB
NPV	\$ 123 MM	\$ 122 MM
Anualizado	\$ 22 MM	\$ 22 MM

9. Conclusão

Uma análise econômica preliminar para a produção de n-butanol, n-hexanol e n-octanol a partir da rota sintética de Guerbet, utilizando hidroxapatita como catalisador, indica que o processo é rentável. A utilização da extração líquido-líquido com benzeno é eficiente para retirar mais que 95% da água que sai do reator e uma combinação de cinco colunas de destilação é adequada para as purificações subsequentes.

Considerando um mercado capaz de absorver a produção dessa planta e os preços projetados de \$1100/ton de n-butanol e \$2000/ton para n-hexanol e para n-octanol, a planta tem seu valor presente líquido maximizado na situação em que todo o n-butanol é reciclado e a conversão no reator é de 80%, como determinado pela modelagem do processo no MATLAB. Uma simulação no software ASPEN HYSYS validou a viabilidade técnica dessa planta e forneceu os parâmetros econômicos para o cálculo do valor presente líquido. Para esse caso, o VPL calculado pela análise preliminar é de 123 milhões de dólares.

Uma análise de sensibilidade dos preços dos produtos indicou que o valor presente líquido dela é bastante sensível ao preço projetado de n-hexanol, suportando uma queda de 20% antes de deixar de ser rentável. Para n-octanol, a sensibilidade é bem menor, sendo a planta capaz de suportar queda de até 82% no preço, na sua configuração determinada. Esses resultados mostram que, apesar de o n-butanol ser o álcool com maiores oportunidades de mercado, ele não é capaz de sustentar esse projeto, que é dependente do mercado de n-hexanol.

Em se tratando de variações no preço da matéria prima, a planta consegue se manter lucrativa com um aumento de até 41% no preço das matérias primas. Análises análogas demonstraram que o VPL da planta é pouco sensível ao preço de catalisador e aos impostos.

Por fim, vale ressaltar que pelo fato de o hexanol ser o produto responsável pela lucratividade da planta, a configuração escolhida onde a razão molar de alimentação do reator é de 0,4 entre butanol e etanol continua sendo a ideal em diversos cenários. Apenas se torna vantajoso não reciclar e, conseqüentemente, comercializar butanol caso o mercado desse álcool sofra uma valorização brusca, em que seu preço se torne pelo menos 50% acima do atual. A desvalorização do hexanol e octanol não fazem com que a venda de butanol se torne mais vantajosa.

10. Referências

AUTOR DESCONHECIDO. **World N-Butanol Market - Opportunities and Forecasts, 2017-2023**. Disponível em: <<https://www.alliedmarketresearch.com/n-butanol-market>>.

AUTOR DESCONHECIDO. **Global N-Hexanol Market Research Report 2017**. Disponível em: <<https://www.orianresearch.com/request-sample/434239>>.

AUTOR DESCONHECIDO. **1-Octanol Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2016 - 2024**. Disponível em: <<https://www.transparencymarketresearch.com/1-octanol-market.html>>.

AUTOR DESCONHECIDO. **Dow Chemical**. Disponível em: <https://knk-company.com/wp-content/uploads/2017/09/Dowtherm-HT_Product_-Brochure.pdf>.

Biegler, L., Grossmann, I., & Westerberg, A. (n.d.). **Systematic Methods of Chemical Process Design**, 1997.

CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. **Concepts of Modern Catalysis and Kinetics**. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

DEKISHIMA, Y. et al. Extending Carbon Chain Length of 1-Butanol Pathway for 1-Hexanol Synthesis from Glucose by Engineered Escherichia coli. p. 11399–11401, 2011.

DOHERTY, M.F., MALONE, M. F. **Conceptual Design of Distillation Systems**. [s.l.] McGraw-Hill, 2001.

Guilliand, E. R. **Industrial & Engineering Chemistry**, 1940.

GLINOS, K. N.; MALONE, M. F. Design of sidestream distillation columns. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 24, n. 3, p. 822–828, jul. 1985.

Jiang, D. **Continuous catalytic upgrading of ethanol to n-butanol over Cu - CeO₂/AC catalysts**, 2016. <http://doi.org/10.1039/c6cc05860d>

J. M. Douglas, M. **Conceptual design of chemical processes**, 1988. New York.

Klein, A. **Azeotropic Pressure Swing Distillation**, 2008.

KRAFT, A. Conceptual Design of a Separation Process for Higher Alcohols Made by Catalytic Condensation of Ethanol. **Journal of Advanced Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, 2015.

LAN, E. I.; LIAO, J. C. Bioresource Technology Microbial synthesis of n - butanol , isobutanol , and other higher alcohols from diverse resources. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 339–349, 2013.

LEMES, J. F. ANÁLISE PRELIMINAR DO USO DO BIOBUTANOL COMO COMBUSTÍVEL VEICULAR. 2015.

Luyben, W. **Design and Control of Distillation Systems for Separating Azeotropes**, 2010.

Perry, R. H. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**, 2008.

PHILLIP C. WANKAT. *Separation Process Engineering*, 2017.

RICHARD TURTON, RICHARD C. BAILIE, WALLACE B. WHITING, J. A. S. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes Third Edition**. 2013
Smith, R. **Chemical Process Design and Integration**, 1995.

Tamir, A. (1982). Prediction of latent heat of vaporization of multicomponent mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, 8(2), 131–147. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(82\)80031-9](https://doi.org/10.1016/0378-3812(82)80031-9)

TSUCHIDA, T. et al. Direct Synthesis of n -Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 25, p. 8634–8642, dez. 2006.

Weisel, C. P. **Chemico-Biological Interactions Benzene exposure: An overview of monitoring methods and their findings**, 2010. *Chemico-Biological Interactions*, 184(1–2), 58–66. <http://doi.org/10.1016/j.cbi.2009.12.030>