



M 2021

PETROQUÍMICA REVERSA - PRODUÇÃO DE BENZENO

BRUNO TORRES GONÇALVES

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Petroquímica Reversa - Produção de Benzeno

Dissertação de Mestrado

de

Bruno Torres Gonçalves

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Bondalti Chemicals, S.A.



Orientador na FEUP: **Professor Fernando Martins**

Coorientador na FEUP: **Professor Adélio Mendes**

Coordenador na Bondalti Chemicals, S. A.: **Doutor Paulo Araújo**



julho de 2021

Agradecimentos

Ao Professor Fernando Martins, orientador da dissertação na FEUP, um profundo agradecimento pela disponibilidade, partilha de conhecimentos, paciência, profissionalismo, honestidade e preocupação constante que demonstrou ao longo do trabalho. A sua orientação foi essencial para a realização do projeto.

Ao Professor Adélio Mendes, co-orientador da dissertação na FEUP, um sincero agradecimento pela disponibilidade, partilha de conhecimentos, profissionalismo e entusiasmo pelo tema da dissertação.

Ao Doutor Paulo Araújo, orientador da dissertação na Bondalti Chemicals, um sincero agradecimento pela disponibilidade, partilha de conhecimentos e profissionalismo que demonstrou ao longo deste percurso.

À empresa Bondalti Chemicals, um sincero agradecimento pelas condições oferecidas, especialmente pelo financiamento.

A todos os meus amigos, que me acompanharam durante o percurso académico, um profundo agradecimento por todo o apoio dado e votos para que continuem a estar presentes nas etapas futuras.

Aos meus pais e avós, um sincero agradecimento por todo o apoio incondicional e motivação dada, especialmente nesta etapa final, demonstrando sempre a maior crença nas minhas capacidades.

À minha namorada, um profundo agradecimento por todo o apoio dado ao longo do meu percurso académico e pela paciência demonstrada, especialmente nesta etapa final.

A todos os que, de certa forma, contribuíram para uma melhor realização da presente dissertação, o meu profundo agradecimento.

O Professor Fernando Martins e o Professor Adélio Mendes, orientadores desta dissertação, são membros integrados do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

Resumo

A presente dissertação explora a temática “Petroquímica Reversa - Produção de Benzeno”, um conceito novo na área de Engenharia Química que consiste na produção de compostos derivados do petróleo a partir de fontes renováveis. Neste caso, o pretendido é o estudo de possíveis vias de produção de benzeno a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.

Por conseguinte, foi definido um processo de produção de benzeno a partir destes compostos num projeto dividido por três unidades:

- Unidade de produção de metanol, onde o dióxido de carbono e o hidrogénio, juntamente com monóxido de carbono, formado na unidade, reagem para produzir metanol;
- Unidade de produção de olefinas, onde o metanol dá origem a olefinas (C_2 e C_3), butano e água;
- Unidade de produção de aromáticos, onde propeno e butano reagem para formar compostos aromáticos e gases, como CO_2 e CH_4 .

Estas unidades foram integradas a nível energético, sendo determinadas as utilidades e o número de permutadores de calor necessários para cada uma, utilizando a metodologia do ponto de estrangulamento. O projeto tem a capacidade de produção de **2 400** toneladas de benzeno por ano.

O projeto foi avaliado economicamente sendo estimados o custo de investimento inicial, os custos de produção anual e as receitas geradas e consequentemente, os fluxos de caixa que permitem o cálculo de indicadores como o Valor Atual Líquido (VAL) e Taxa Interna de Rentabilidade (TIR). Assim, o custo estimado para o investimento inicial foi de **54 M€**, sendo os custos de produção anuais de **93 M€**. Já as receitas geradas pelo processo foram estimadas tendo por base dois cenários, o do ano de 2021 e o de 2030. Para o ano de 2021, as receitas totalizaram cerca de **49 M€** e para o ano de 2030, **56 M€**. Desta forma, as receitas são significativamente insuficientes face aos custos apresentados.

Realizou-se, ainda, uma análise de sensibilidade à variação do VAL e TIR com o preço da matéria-prima e deduziu-se que este projeto é viável para preços de **0,52 €·kg⁻¹** e **0,71 €·kg⁻¹** do hidrogénio para o ano de 2021 e de 2030, respetivamente.

Como tal, conclui-se que o projeto é inviável financeiramente, algo que é fortemente influenciado pelo custo elevado da matéria-prima hidrogénio e, também, pelas insuficientes receitas geradas pelo processo.

Palavras-Chave:

Petroquímica Reversa; Metanol; Olefinas; Aromáticos; Hidrogénio.

Abstract

This dissertation explores the theme “Reverse Petrochemistry - Benzene Production”, a new concept in Chemical Engineering that consists in producing petroleum derived compounds from renewable sources. In this case, the aim is to study some possible routes for benzene production using as raw-materials hydrogen and carbon dioxide.

Hence, benzene production starting with these compounds was designed in a project divided in three independent units:

- Methanol production unit, where carbon dioxide and hydrogen, alongside carbon monoxide obtained within the unit react to form methanol;
- Olefins production unit, where methanol originates olefins (C_2 and C_3), butane and water;
- Aromatics production unit, where propene and butane react to form aromatic compounds and other gases, like CO_2 and CH_4 .

These units were evaluated from an energy point of view with the determination of the required utilities and the required heat exchangers applying the pinch methodology. This project has a production capacity of 2 400 tons of benzene per year.

The project was also evaluated from an economical point of view where initial investment costs, annual production costs and revenues were estimated. Consequently, cash flows were calculated for each year and financial indicators like Internal Rate of Return (IRR) and Net Present Value (NPV). Thus, the estimated cost for the initial investment was of **54 M€** and for annual production, **93 M€**. The generated revenues were estimated taking into account two scenarios, for the year of 2021 and for the year of 2030. For 2021, the total amount of revenues was **49 M€** and for 2030, total revenues were **56 M€**. Therefore, the project's revenues are insufficient comparing to its costs.

A sensitivity analysis was also performed on NPV and IRR variation alongside raw material price change and it was deduced that the process is only feasible for raw material prices of **0,52 €·kg⁻¹** and **0,71 €·kg⁻¹** for the year 2021 and 2030, respectively.

So, it was concluded that the project is financially unfeasible mainly due to high costs of the raw material hydrogen, and due to insufficient generated revenues from products.

Keywords:

Reverse Petrochemistry; Methanol; Olefins; Aromatic; Hydrogen.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Bruno Torres Gonçalves, 5 de julho de 2021

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Benzeno: Propriedades, aplicações e outras informações	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Enquadramento e Apresentação do Projeto	3
1.4	Contributos do autor para o Trabalho	3
1.5	Organização da Dissertação	3
2	Contexto e estado da arte	5
2.1	Principais vias de produção de benzeno	5
2.2	Petroquímica Reversa	8
2.2.1	Formação de gás de síntese	9
2.2.2	Produção de metanol a partir de gás de síntese ou H_2/CO_2	10
2.2.3	Fischer-Tropsch	12
2.2.4	Produção de olefinas a partir de metanol	14
2.2.5	Produção de aromáticos a partir de olefinas / parafinas	16
3	Materiais e métodos	17
3.1	Modelação das unidades de produção.....	17
3.1.1	Unidade de produção de metanol	17
3.1.2	Produção de olefinas	20
3.1.3	Produção de aromáticos	21
3.2	Modelos cinéticos e validação	22
3.2.1	Reação de formação de gás de síntese	22
3.2.2	Reação de formação de metanol	25
3.3	Integração energética.....	27
3.4	Avaliação económica	27
4	Resultados e Discussão.....	28
4.1	Unidade de metanol	28

4.1.1	Produção de metanol - CO_2/H_2 vs $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$	28
4.1.2	Instalações projetadas e principais resultados	29
4.1.3	Integração energética	33
4.2	Unidade de olefinas	34
4.2.1	Instalações projetadas e principais resultados	34
4.2.2	Integração energética	36
4.3	Unidade de aromáticos	37
4.3.1	Instalações projetadas e principais resultados	37
4.3.2	Integração energética	40
4.4	Avaliação económica	41
5	Conclusões	46
6	Avaliação do trabalho realizado.....	47
6.1	Objetivos Realizados	47
6.2	Apreciação Final	47
7	Referências	48
Apêndice A - Determinação da composição dos efluentes dos reatores R-MTO e R-Cyclar		
51		
A.1	Reator R-MTO	51
A.2	Reator R-Cyclar	52
Apêndice B - Constantes dos modelos cinéticos implementadas na simulação		54
B.1	Modelo cinético para reação RWGS	54
B.2	Modelo cinético para produção de metanol	54
Apêndice C - Integração Energética		56
C.1	Unidade de metanol	57
C.2	Unidade de olefinas.....	58
C.3	Unidade de aromáticos.....	59
Apêndice D - Análise de sensibilidade da produção de metanol		60
D.1	Produção de metanol a partir de $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$	60
D.2	Produção de metanol a partir de CO_2/H_2	61

Apêndice E - Dimensionamento dos reatores.....	62
Apêndice F - Correntes de saída dos reatores.....	64
Apêndice G - Dimensionamento e estimativa de custos dos equipamentos.....	66
G.1 Aspen Process Economic Analyzer	66
G.2 Aspen Energy Analyzer.....	66
G.3 Correlações.....	67
G.3.1 Torre de arrefecimento	67
G.3.2 Reatores.....	68
G.3.3 Tanques de armazenamento	70
Apêndice H - Utilidades	75
H.1 Água de arrefecimento.....	75
H.2 Eletricidade	76
H.3 Vapor LP	76
H.4 Vapor MP.....	77
H.5 Refrigerante 1	78
H.6 Fornalha	78
Apêndice I - Mão-de-obra necessária.....	80
Apêndice J - Detalhes dos custos e análise financeira.....	81
J.1 Custos de investimento e de produção.....	81
J.2 Indicadores Financeiros	82

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1 - Procura global de benzeno por produto em 2017 (Adaptado de [5]).</i>	2
<i>Figura 2.1 - Esquema exemplo de destilação de crude (Adaptado de [8]).</i>	5
<i>Figura 2.2 - Esquema exemplo do processo de reforma catalítica e extração do benzeno (Adaptado de [10]).</i>	6
<i>Figura 2.3 - Exemplificação do processo de HDA a nível industrial (Adaptado de [15]).</i>	8
<i>Figura 2.4 - Esquema exemplo do processo CAMERE (Adaptado de [26]).</i>	11
<i>Figura 2.5 - Reatores industriais para processos F-T (Adaptado de [36]).</i>	14
<i>Figura 2.6 - Esquema do processo MTO da UOP/Norsk Hydro (Adaptado de [10]).</i>	15
<i>Figura 2.7 - Esquema exemplo do processo Cyclar (Adaptado de [10]).</i>	16
<i>Figura 3.1 - Esquematisação das unidades projetadas.</i>	17
<i>Figura 3.2 - Comparação entre resultados da simulação e do estudo de Xu e Froment [41].</i>	24
<i>Figura 3.3 - Comparação entre resultados da simulação e do estudo de Bussche e Froment [47].</i>	26
<i>Figura 4.1 - Diagrama de simulação da unidade de produção de metanol.</i>	30
<i>Figura 4.2 - Perfil de frações mássicas ao longo do reator RWGS.</i>	31
<i>Figura 4.3 - Perfil de frações mássicas ao longo do reator de produção de metanol.</i>	32
<i>Figura 4.4 - Diagrama da simulação da unidade de produção de olefinas.</i>	34
<i>Figura 4.5 - Diagrama de simulação da unidade de produção de aromáticos.</i>	38
<i>Figura 4.6 a), b) - Variação do VAL e TIR com a variação do preço da matéria-prima para o ano de 2021 e 2030, respetivamente.</i>	44
<i>Figura C.1 - Rede de permutadores e utilidades da unidade de metanol.</i>	57
<i>Figura C.2 - Rede de permutadores e utilidades da unidade de olefinas.</i>	58
<i>Figura C.3 - Rede de permutadores e utilidades da unidade de aromáticos.</i>	59
<i>Figura D.1 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da pressão de operação, para $T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$.</i>	60
<i>Figura D.2 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da temperatura de operação, para $P = 75\text{ bar}$.</i>	60
<i>Figura D.3 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da pressão de operação, para $T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$.</i>	61
<i>Figura D.4 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da temperatura de operação, para $P = 75\text{ bar}$.</i>	61

<i>Figura G.1 - Determinação do custo da torre de arrefecimento (Adaptado de [49]).</i>	<i>67</i>
<i>Figura H.1 - Custos referência para diferentes utilidades (Adaptado de [49,51]).</i>	<i>75</i>
<i>Figura J.1 - Gama de percentagens referência para estimação de custos (Adaptado de [49,51]).</i>	<i>81</i>

Lista de Tabelas

<i>Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do benzeno (Adaptado de [1,2]).</i>	<i>1</i>
<i>Tabela 3.1 - Especificações de simulação do reator RWGS.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3.2 - Frações de separação de cada componente.</i>	<i>18</i>
<i>Tabela 3.3 - Frações molares e parâmetro M do gás de síntese.</i>	<i>19</i>
<i>Tabela 3.4 - Especificações do reator de metanol.</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3.5 - Especificações do reator MTO</i>	<i>20</i>
<i>Tabela 3.6 - Especificações do reator Cyclar.</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3.7 - Condições do estudo introduzidas na simulação.</i>	<i>23</i>
<i>Tabela 3.8 - Caudais mássicos nas correntes de entrada e saída dos reatores da simulação nas condições do estudo de Xu e Froment [41].</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 3.9 - Condições do estudo introduzidas na simulação.</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 3.10 - Dados das correntes de entrada e saída dos reatores da simulação.</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 3.11 - Considerações para a realização da análise económica.</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 4.1 - Resultados das correntes de saída dos reatores de produção de metanol a partir de CO/CO₂/H₂ e CO₂/H₂.</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4.2 - Dados obtidos para os reatores de RWGS e de produção de metanol.</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4.3 - Especificações da coluna de destilação.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 4.4 - Dados referentes à utilidade da unidade de aromáticos.</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 4.5 - Dados relativos ao reator R-MTO.</i>	<i>35</i>
<i>Tabela 4.6 - Especificações da colunas de destilação da unidade de produção de olefinas.</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 4.7 - Dados relativos às utilidades da unidade de produção de olefinas.</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 4.8- Dados do reator R-Cyclar da unidade de produção de aromáticos.</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 4.9 - Especificações das colunas de destilação da unidade de produção de aromáticos.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 4.10 - Dados relativos às utilidades da unidade de produção de aromáticos.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 4.11 - Custos de investimento.</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 4.12 - Custos de produção anual.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 4.13 - Receitas globais do projeto.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela A.1 - Dados industriais do processo MTO (Adaptado de [10]).</i>	<i>51</i>
<i>Tabela A.2 - Determinação da composição da corrente de saída do reator R-MTO.</i>	<i>52</i>

<i>Tabela A.3 - Dados industriais do processo Cyclar (Adaptado de [10]).</i>	52
<i>Tabela A.4 - Determinação dos caudais das correntes de saída do reator R-Cyclar.</i>	53
<i>Tabela B.1 - Constantes cinéticas do modelo de Xu e Froment implementadas no Aspen.</i>	54
<i>Tabela B.2 - Constantes cinéticas do modelo de Bussche e Froment modificado implementadas no Aspen.</i>	55
<i>Tabela E.1 - Dimensionamento dos reatores.</i>	63
<i>Tabela F.1 - Dados das correntes de entrada e saída do reator RWGS.</i>	64
<i>Tabela F.2 - Dados das correntes de entrada e saída do reator R-CH₃OH.</i>	64
<i>Tabela F.3 - Dados das correntes de entrada e saída do reator R-MTO.</i>	65
<i>Tabela F.4 - Dados das correntes de entrada e saída do reator R-Cyclar.</i>	65
<i>Tabela G.1 - Custos obtidos no programa APEA.</i>	66
<i>Tabela G.2 - Custos determinados para os permutadores de calor.</i>	67
<i>Tabela G.3 - Parâmetros calculados para o reator RWGS.</i>	69
<i>Tabela G.4 - Parâmetros calculados para os restantes reatores.</i>	70
<i>Tabela G.5 - Tamanhos referência de tanques de armazenamento.</i>	71
<i>Tabela G.6 - Volumes escolhidos para tanques de armazenamento dos diferentes compostos.</i>	71
<i>Tabela G.7 - Cálculos dos custos dos tanques de armazenamento.</i>	72
<i>Tabela H.1 - Custos anuais da água de arrefecimento.</i>	76
<i>Tabela H.2 - Custo calculado para o consumo de eletricidade.</i>	76
<i>Tabela H.3 - Custos anuais de utilização de Vapor LP.</i>	77
<i>Tabela H.4 - Custos anuais de utilização de Vapor MP.</i>	78
<i>Tabela H.5 - Custos anuais de utilização do refrigerante 1.</i>	78
<i>Tabela J.1 - Cálculos de indicadores financeiros para o ano de 2021.</i>	83
<i>Tabela J.2 - Cálculos de indicadores financeiros para o ano de 2030.</i>	83

Notação e Glossário

D	Diâmetro	m
r	Raio	m
L	Comprimento	m
W	Massa	kg
A	Área	m ²
V	Volume	m ³
T	Temperatura	°C
P	Pressão	bar
t _r	Tempo de residência	s
P ₀	Pressão de operação	bar
P _d	Pressão de design	bar
r _i	Velocidade da reação	kmol·s ⁻¹ ·kg _{cat} ⁻¹
t _s	Espessura	in
S	Tensão máxima admissível	psi
E	Eficiência de soldadura	Adimensional
ΔT	Diferencial de temperatura	°C
ΔT _{LM}	Diferencial de temperatura logarítmico	Adimensional
C _p	Calor específico	kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹
U	Coeficiente global de transferência de calor	W·m ⁻² ·°C ⁻¹

Letras gregas

η	Fator de eficiência	Adimensional
ρ	Massa volúmica	kg·m ⁻³
ε	Porosidade	Adimensional
λ	Calor latente	kJ·kg ⁻¹

Lista de Siglas

AIIC	Agência Internacional de Investigação de Cancro
ASF	Anderson-Schulz-Flory
ATR	<i>Autothermal Reforming</i>
CRI	<i>Carbon Recycling International</i>
GNL	Gás Natural Liquefeito
HTFT	<i>High Temperature Fischer-Tropsch</i>
ICI	Imperial Chemical Industries
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LPG	<i>Liquified Petroleum Gas</i>
LSHV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i>
LTFT	<i>Low Temperature Fischer-Tropsch</i>
MTO	<i>Methanol to Olefins</i>
NHT	<i>Naphtha Hydrotreating</i>
PCI	<i>Poder Calorífico Inferior</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
RWGS	<i>Reverse Water-Gas Shift</i>
SMR	<i>Steam Methane Reforming</i>
TIR	Taxa Interna de Retorno
UE	União Europeia
VAL	Valor Atual Líquido
WGS	<i>Water-Gas Shift</i>

1 Introdução

1.1 Benzeno: Propriedades, aplicações e outras informações

O benzeno é um hidrocarboneto aromático, com fórmula química C_6H_6 , tratando-se do composto mais simples desta família, isto é, com menor peso molecular no que diz respeito a este grupo de compostos (aromáticos). Nas condições normais de pressão e temperatura e com um grau de pureza elevado, este produto encontra-se em estado líquido e apresenta características como elevadas volatilidade e inflamabilidade e não apresenta cor [1]. As principais propriedades inerentes a este composto explicitam-se na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do benzeno (Adaptado de [1,2]).

Massa molar ($g \cdot mol^{-1}$)	78,115	Pressão crítica (kPa)	$4,898 \times 10^3$
Ponto de fusão ^a (°C)	5,530	Solubilidade em água ^b (g/100 g H_2O)	0,180
Ponto de ebulição ^a (°C)	80,094	Massa volúmica ^b ($g \cdot cm^{-3}$)	0,8736
Ponto de inflamação (°C)	- 11	Pressão de vapor ^b (kPa)	12,6
Temperatura crítica (°C)	289,01	Viscosidade absoluta ^b (cP)	0,6010

^a para valores de pressão equivalentes a 1 atm

^b para valores de temperatura iguais a 25 °C

O benzeno é considerado como ligeiramente solúvel em água e apresenta um odor distinto. É classificado como uma substância tóxica, e como tal, uma das mais reguladas do mundo, uma vez que pode representar um sério perigo para quem estiver exposto, sendo reconhecido como agente carcinogénico de nível I pela AIIIC [3]. Também como prova da toxicidade deste composto, é o limite máximo de concentração no ar ambiente definido pela UE com o valor de $5 \mu g \cdot m^{-3}$.

Do ponto de vista industrial, trata-se de um composto com elevado potencial visto que pode ser utilizado como intermediário na produção de diferentes químicos, dos quais se destacam etilbenzeno, clorobenzeno, alquilbenzeno, anilina, cumeno, ciclo-hexano e anidrido maleico. Pode ser utilizado como solvente (apesar de já não ser tão usual, devido ao perigo que representa para a vida humana) ou ainda no fabrico de plásticos, borrachas, surfactantes, detergentes, explosivos, pesticidas, lubrificantes, entre outros [4]. A procura, referente ao ano de 2017, encontra-se discriminada por produto na Figura 1.1.

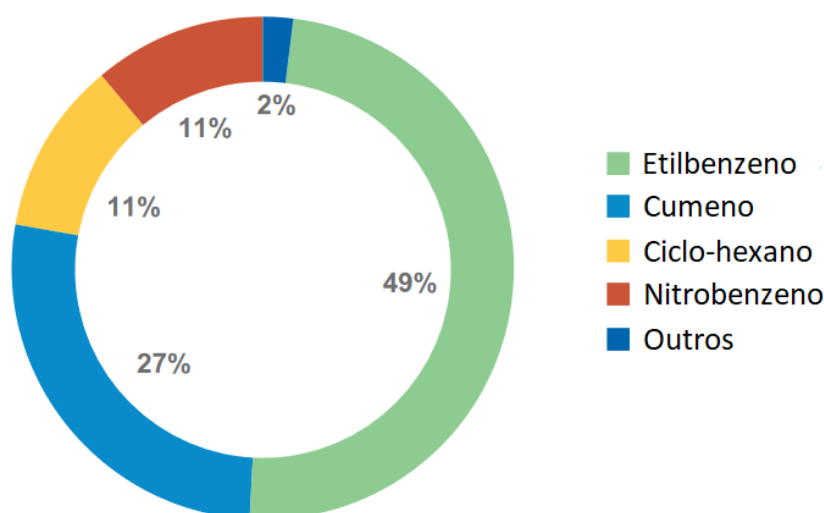


Figura 1.1 - Procura global de benzeno por produto em 2017 (Adaptado de [5]).

Em 2017, a capacidade global de produção de benzeno estava em crescimento e surgia como resposta a uma grande procura por este composto, sobretudo na Ásia e Médio Oriente [5].

1.2 Apresentação da Empresa

A Bondalti é uma empresa com elevada representatividade na área de produção (maior produtor português no setor da química industrial) e comercialização de produtos químicos. Entre as várias substâncias produzidas, destacam-se dois produtos em que a empresa possui grande presença na manufatura e mercadização, sendo o principal vendedor de anilina no mercado europeu e líder ibérico na produção de cloro-alcális.

Anteriormente denominada de CUF - Químicos Industriais (CUF-QI), trata-se de uma empresa com mais de 100 anos de existência e sempre com grande relevância a nível nacional, chegando a representar cerca de 5% do PIB do país, em 1970. Em 1975, a CUF foi nacionalizada, o que levou à extinção da marca e apenas ressurgiu como marca na indústria química, em 1997, já dirigida pelo grupo José de Mello, que se mantém detentor da empresa até hoje. Em 2006, deu-se o início ao projeto de expansão das suas instalações no Polo Químico de Estarreja que viria a ser concluída passados três anos. Com um investimento de 125 milhões de euros, o projeto resultou num aumento da capacidade de produção da anilina para 200 mil toneladas por ano, o que colocou a empresa como uma das primeiras no setor químico, a operar na Península Ibérica, com tecnologia própria. Em 2018, a empresa assumiu uma nova identidade, passando a ser denominada de Bondalti Chemicals. Esta alteração surgiu no âmbito de um reposicionamento estratégico da empresa, demonstrando uma maior ambição na internacionalização da sua marca. Ainda nesse ano, é adquirida a unidade fabril em Torrelavega, em Espanha, que viria a iniciar operações no ano seguinte. Esta última possui uma capacidade de produção que ronda as 68 mil toneladas por ano, de produtos como cloro, soda cáustica, hidrogénio, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio [6].

1.3 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Como mencionado na secção anterior, um dos principais focos da Bondalti é a produção de anilina e para o efeito, são necessários dois compostos: benzeno e amoníaco. Durante muitos anos, a principal fonte de benzeno da empresa foi o petróleo fornecido pela refinaria da empresa Petrogal, localizada em Matosinhos. O fecho desta indústria, anunciado no final de 2020, levou a empresa a procurar diferentes alternativas que possam solucionar a obtenção de uma matéria-prima tão essencial. Paralelamente a esta situação, a Bondalti irá participar no Plano Nacional de Hidrogénio Verde, projeto que permitirá à empresa o acesso a quantidades apreciáveis de hidrogénio produzido a partir de fontes renováveis. Conjugando as duas situações, o principal foco deste projeto é o estudo da produção de benzeno, tendo como matéria-prima o hidrogénio. Uma vez que o objetivo passa pela produção de hidrocarbonetos, a fonte de carbono definida para o projeto foi o dióxido de carbono (CO_2) proveniente de outras indústrias.

Assim, o propósito desta dissertação é explorar e analisar criticamente diferentes alternativas com vista a poder contribuir para uma futura tomada de decisão sobre como e quando efetuar da melhor forma a transição da petroquímica atual, que é largamente centrada no petróleo, para a petroquímica reversa, onde existe a produção de compostos mais complexos a partir de outros mais simples.

1.4 Contributos do autor para o Trabalho

Como já referido, o principal contributo e propósito do trabalho é o estudo de diferentes alternativas para a produção de benzeno a partir de H_2 e CO_2 . O estudo realizado, aliado possivelmente a muitos outros, será informação útil para a empresa para uma futura tomada de decisão.

1.5 Organização da Dissertação

A presente dissertação com o tema “Petroquímica Reversa - Produção de benzeno” será estruturada da seguinte forma:

- Modelação e simulação de três unidades de produção, com vista à produção de benzeno recorrendo ao software *Aspen Plus*;
- Integração energética das unidades, com recurso ao software *Aspen Energy Analyzer*;
- Avaliação económica do projeto, tendo em conta dois cenários, considerando os custos atuais de produtos e matérias-primas e os mesmos referentes ao ano 2030, baseado em projeções documentadas.

De forma a situar o trabalho desenvolvido na referida dissertação, o Capítulo 1 corresponde a uma apresentação e consequente enquadramento da dissertação desenvolvida, com as

principais motivações para o surgimento do tema e respetiva relevância para a Bondalti. Ainda neste capítulo é incluído uma breve descrição do benzeno.

O Capítulo 2 aborda o conceito de petroquímica reversa, explicitando em que consiste, bem como o que existe até ao momento no campo desta temática.

O Capítulo 3 refere as aplicações informáticas de suporte ao desenvolvimento do trabalho, bem como as principais considerações para a execução do mesmo.

O Capítulo 4 demonstra os principais resultados obtidos para cada unidade, os diagramas processuais obtidos e a análise económica global do processo.

O Capítulo 5 refere as conclusões retiradas do estudo e as mais-valias do trabalho desenvolvido no âmbito da petroquímica reversa.

Finalmente, o Capítulo 6 menciona os principais objetivos alcançados e dificuldades obtidas durante o trabalho e os futuros trabalhos a desenvolver na área.

De referir ainda que, os Apêndices que demonstram considerações intermediárias para o cálculo de vários parâmetros e figuras que não estão presentes nos capítulos devido à sua extensão.

2 Contexto e estado da arte

No presente capítulo exploram-se as diferentes técnicas e vias existentes de produção de benzeno e de produção de compostos intermédios, tais como, metanol ou olefinas. Também é explorada a reação de Fischer-Tropsch, uma das mais promissoras no âmbito da petroquímica reversa.

2.1 Principais vias de produção de benzeno

A produção de benzeno concretiza-se principalmente por processos de extração aplicados a correntes de refinaria provenientes da reforma catalítica, ou métodos de extração aplicados à gasolina de pirólise, mistura formada como subproduto em processos de craqueamento a vapor (*steam cracking*) de nafta ou proveniente da liquefação de carvão [7]. Em menor escala, o benzeno pode também ser obtido pelo desproporcionamento ou pela hidrodealquilação do tolueno.

Em relação ao primeiro processo mencionado, trata-se da principal fonte de benzeno, no qual através da refinação do crude se obtêm vários grupos de compostos orgânicos com características distintas que se dividem pelo número de átomos de carbono que albergam a nível molecular, sendo estes LPG, nafta, diesel, querosene, entre outros. No esquema de destilação do crude, apresentado na Figura 2.1, pode verificar-se a variedade de produtos extraídos do petróleo bruto.

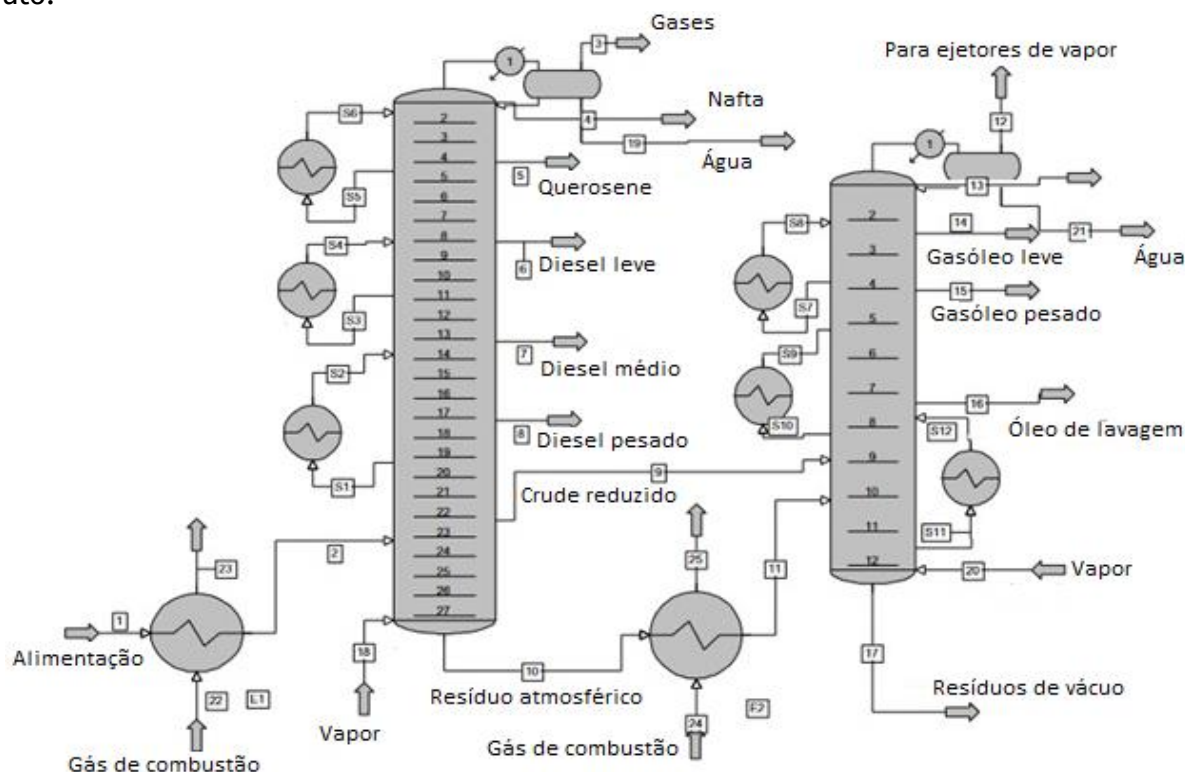


Figura 2.1 - Esquema exemplo de destilação de crude (Adaptado de [8]).

A nafta retirada deste processo, que é constituída por hidrocarbonetos com um número de átomos de carbono por molécula que varia entre 5 e 12 (C_5 - C_{12}) [9], direciona-se para unidades de hidrotratamento (unidade NHT) e posteriormente de reformação catalítica (unidade de *reforming*), onde efetivamente existe a criação de anéis aromáticos, tal como demonstrado na

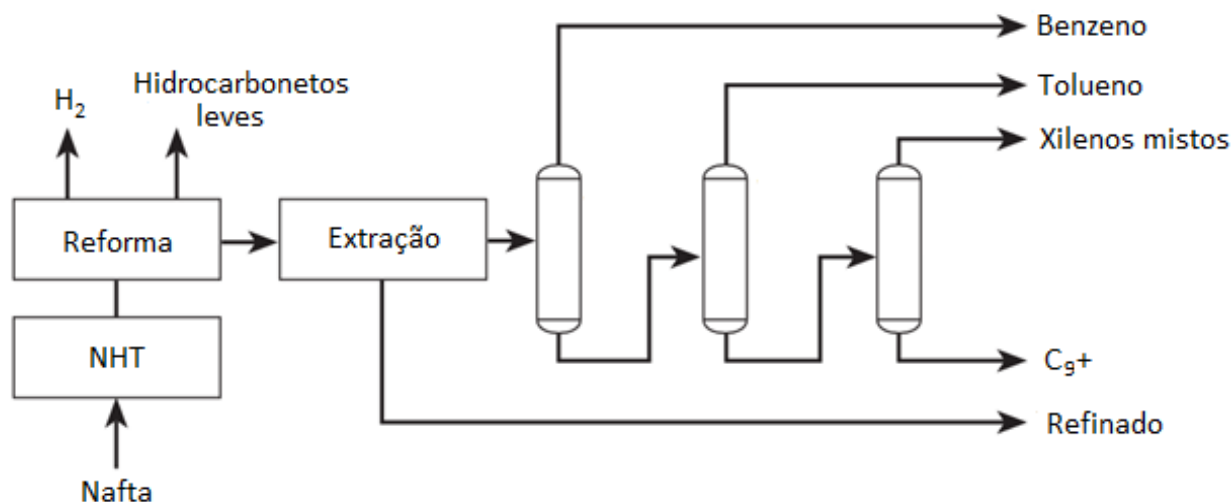


Figura 2.2.

Figura 2.2 - Esquema exemplo do processo de reformação catalítica e extração do benzeno (Adaptado de [10]).

Na unidade NHT, a nafta alimentada é submetida a um tratamento catalítico à base de hidrogénio, com o propósito de eliminar resíduos existentes na alimentação, tais como enxofre, azoto, olefinas, aromáticos, entre outros. Tipicamente, um reator de hidrotratamento de nafta opera a valores de temperatura entre 260 e 393 °C, valores de pressão entre 21 e 50 barg e valores de velocidade espacial do líquido por hora (LHSV) entre 2 e 12 h^{-1} , dependendo da composição da nafta e das especificações de qualidade do produto final. Os catalisadores utilizados para esta operação são catalisadores de sulfureto de metal de transição (TMS) suportados do Tipo II ou apenas catalisadores de sulfureto sem suporte [9]. Como já mencionado, a jusante do hidrotratamento existe a unidade de reformação catalítica onde se dá a conversão de nafta em hidrocarbonetos aromáticos. São também obtidos como produtos secundários, hidrogénio, LPG e gases leves [10]. Neste processo, ocorrem essencialmente quatro reações: desidrogenação, isomerização, desidrociclicização e hidrocraqueamento. Para tal, uma vez que as reações inerentes ao processo tornam o processo endotérmico, este é concretizado a temperaturas entre 450 e 520 °C e a pressões entre 7 e 68 atm, em reatores de leito móvel ou leito fixo dispostos em série, catalisado através de catalisadores com óxido de alumínio (Al_2O_3) [11].

Por sua vez, como o seu nome indica, o craqueamento de nafta consiste essencialmente na quebra de ligações moleculares, sendo este o processo normalmente utilizado, por exemplo, em fábricas de produção de etileno onde como produto secundário é produzido um conjunto

de compostos ricos em hidrocarbonetos aromáticos denominado de gasolina de pirólise (ou *pygas*). Por isso, a composição da gasolina depende fortemente da composição da nafta alimentada, sendo que nafta constituída por hidrocarbonetos mais leves, como por exemplo gás natural liquefeito (GNL), irá originar gasolina de pirólise rica em benzeno, mas com pouco teor de aromáticos C₈, enquanto que em situações em que a alimentação corresponde a naftas mais pesadas acontece o inverso [10]. O craqueamento pode ser de dois tipos, craqueamento a vapor (ou térmico) ou craqueamento catalítico. O craqueamento térmico envolve temperaturas entre 700 e 950 °C e tempos de residência que variam de alguns segundos, a apenas frações de segundo, dependendo da alimentação. Por sua vez, o craqueamento catalítico, como o próprio nome indica, utiliza catalisador heterogéneo de forma a aumentar a eficiência do processo [12], nomeadamente eficiência energética. Assim, fazendo uso de catalisadores como o zeólito Y ou zeólito ZSM-5, o craqueamento ocorre a temperaturas entre 450 e 560 °C [12].

Em menor escala, o benzeno também é produzido a partir do tolueno. Para o efeito, recorre-se à reação de hidrodealquilação do tolueno ou à reação de desproporção deste mesmo composto.

A hidrodealquilação do tolueno (HDA) envolve a alimentação deste (com elevado grau de pureza) e de uma mistura gasosa com 97 % hidrogénio e 3 % metano [13], num processo onde se desenvolvem essencialmente duas reações, descritas nas Equações (1) e (2).



Desta forma, neste processo, além de benzeno, forma-se metano, hidrogénio e o hidrocarboneto bifenil. A reação de hidrodealquilação do tolueno é moderadamente exotérmica, com uma entalpia de -50,63 kJ·mol⁻¹, a 35 bar e 630 °C. Assim, a reação pode ocorrer num mecanismo puramente térmico, ou na presença de catalisadores de molibdénio, platina ou crómio suportados em óxidos de sílica ou alumínio. Usualmente, para o primeiro caso, as temperaturas e pressões de operação são 620 a 700 °C e 30 a 35 bar. Para o segundo caso, com a introdução de catalisadores, a temperatura de operação pode ser reduzida entre 50 a 60 °C [14]. A Figura 2.3 exemplifica um processo industrial de HDA, com unidade de reação e consequentes unidades de separação necessárias para a obtenção de cada produto isoladamente.

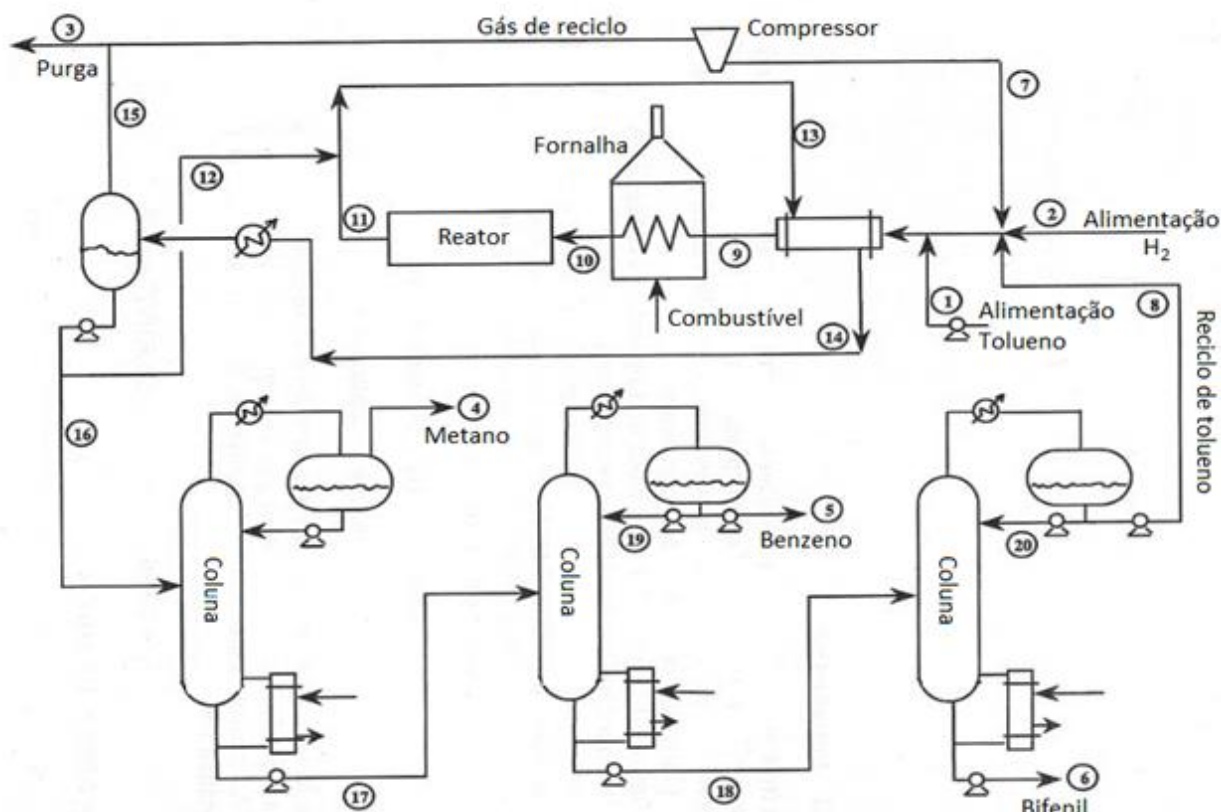


Figura 2.3 - Exemplificação do processo de HDA a nível industrial (Adaptado de [15]).

Por último, a desproporção do tolueno requer a alimentação de tolueno, também com um grau elevado de pureza, originando benzeno e xilenos (meta, para e orto), como descrito na Equação (3).



A nível industrial, a reação ocorre a temperaturas entre os 390 e 495 °C e a pressões que podem variar entre 20 e 48 bar, tendo em conta os processos desenvolvidos pela Fina, UOP ou Mobil. Esta última desenvolveu um catalisador com o zeólito ZSM-5, capaz de realizar a desproporção seletiva [16]. É designada por seletiva uma vez que a quantidade de cada xileno produzido é controlada, recorrendo a catalisadores com a seletividade desejada para o processo.

2.2 Petroquímica Reversa

A petroquímica reversa consiste na produção de compostos derivados do petróleo, a partir de fontes de matéria-prima alternativas a este. Englobados nesta categoria estão, por exemplo, a reação *Fischer-Tropsch*, a produção de metanol ou de dimetil éter a partir de gás de síntese, entre outras, que visam ser alternativas válidas na obtenção de hidrocarbonetos que podem ser extraídos do petróleo. A petroquímica reversa promete ser uma realidade cada vez mais

presente na indústria química dada a necessidade existente de descarbonizar e reduzir emissões de gases de efeito de estufa e de diminuir o consumo de combustíveis fósseis.

2.2.1 Formação de gás de síntese

O gás de síntese (ou *syngas*) consiste numa mistura gasosa que contém hidrogénio, monóxido de carbono e também algum dióxido de carbono [17]. Este gás pode ser obtido por diversas formas uma vez que, dependendo da matéria-prima alimentada, existem diversas reações que podem originar os gases desejados. Industrialmente, os processos mais utilizados para a formação desta mistura são a reformação a vapor do metano (em inglês, SMR), a reformação autotérmica do metano (em inglês, ATR) e a reação *Water-Gas Shift* (WGS).

Ambos os processos de reformação de metano enunciados acima, como se pode deduzir pelo nome, têm a mesma finalidade que é a transformação de gás natural em gás de síntese. A principal diferença entre os processos é a incorporação de O₂ no processo de ATR. Assim, no processo de reformação a vapor, a principal reação que ocorre é:



e, paralelamente a esta, ocorre a reação WGS:



Neste processo, a mistura gasosa é pré-aquecida e é encaminhada para tubos revestidos com catalisadores de níquel [10] ou alumínio [18]. Usualmente, unidades de SMR operam a temperaturas iguais a 800, 850 ou 900 °C, a pressões de cerca de 30 bar e requerem um fornecimento exterior de calor uma vez que a reação de reformação é endotérmica [19].

No processo ATR, a inclusão de oxigénio de alta pureza (99,5%, em massa), faz com que a reação principal aconteça em simultâneo com a reação WGS, ou seja:



O ar e oxigénio são misturados com o vapor e gás natural, sendo gerado calor através de reações de combustão que é usado posteriormente nas reações de reformação, com o objetivo de obter um processo termicamente balanceado e como tal, não ser necessário aquecimento exterior [18]. Este processo desenvolve-se a pressões de 30 bar e temperaturas iguais a 900, 950 ou 1000 °C [19].

Outra forma de produção de *syngas* é através da reação *Water-Gas Shift* (WGS) (ou RWGS, consoante o sentido desejado) que traduz um equilíbrio químico entre as espécies que constituem o gás de síntese e água, como já representado na Equação (5). A nível industrial, unidades de WGS são normalmente utilizadas posteriormente a unidades de SMR ou ATR para regular a razão molar entre H₂/CO do gás de síntese de forma a cumprir as especificações necessárias de processos onde este possa vir a ser utilizado.

A produção de CO a partir de H₂ e CO₂ é endotérmica e favorecida a temperaturas superiores a 700 °C [20] (só a partir deste valor de temperatura é que o CO é o produto principal). Paralelamente, ocorrem reações indesejadas que têm de ser consideradas aquando do projeto de unidades industriais deste processo, nomeadamente reações de metanação de CO, sentido inverso ao descrito na Equação (4), e metanação de CO₂ (reação de Sabatier) e CO, que se encontra descrita na Equação (7) [20].



Paralelamente à possível obtenção de produtos secundários, existe ainda a hipótese de haver formação de coque, composto com alto teor de carbono, a temperaturas inferiores a 900 °C, através da reação de Boudouard, representada na equação abaixo.



A desativação do catalisador devido à formação de coque durante a produção de gás de síntese é provável, especialmente se a razão molar H₂/CO do processo for baixa [21].

Aliado a custos de operação potencialmente elevados, este processo requer o acesso a elevadas quantidades de hidrogénio como de dióxido de carbono pode ser financeiramente mais dispendioso do que a conversão de gás natural. Assim, o mais apropriado para um reator de RWGS é operar a temperaturas altas e, também a pressões elevadas uma vez que as aplicações dadas posteriormente a este produto necessitam de valores de pressão de cerca de 30 bar, como por exemplo a reação de Fischer-Tropsch [21]. Sendo um processo que tende a ser uma alternativa futura para a valorização de CO₂, vários catalisadores à base de metais como cobre ou platina ou de óxidos como óxido de alumínio ou óxido de cério [22] têm sido estudados como hipótese para integrarem o processo.

As aplicações mais conhecidas para uso do *syngas* são o processo de Fischer-Tropsch, a produção de metanol e a produção de dimetil éter, sendo que a última não será explorada no âmbito desta dissertação.

2.2.2 Produção de metanol a partir de gás de síntese ou H₂/CO₂

A conversão de gás de síntese para metanol é normalmente uma etapa integrante de um processo que visa produzir metanol a partir de gás natural [23], estando a jusante de, por exemplo, processos de SMR ou ATR. As referidas reações são exotérmicas e estão explícitas nas Equações (9) e (10).



Simultaneamente ocorre a reação WGS (Equação (5)) que, por isso, tem de ser considerada aquando do projeto de unidades industriais. A nível industrial, os reatores escolhidos para a

referida reação são reatores multitubulares de leito compacto que operam a valores de temperatura de 200 a 300 °C, valores de pressão de 50 a 100 bar e com catalisadores que contém cobre e óxido de zinco e alumínio ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) [24]. Desde 2015, a grande maioria dos processos de produção de metanol a partir de gás de síntese utiliza a tecnologia de reatores da ICI, Lurgi ou Mitsubishi Gas Chemical Company [25].

Outro exemplo da produção de metanol através de gás de síntese é o processo CAMERE, desenvolvido pelo Instituto Coreano de Ciência e Tecnologia, que utiliza dióxido de carbono e hidrogénio como matérias-primas e tem como principais reações, a formação de gás de síntese e produção de metanol, representada na Figura 2.4.

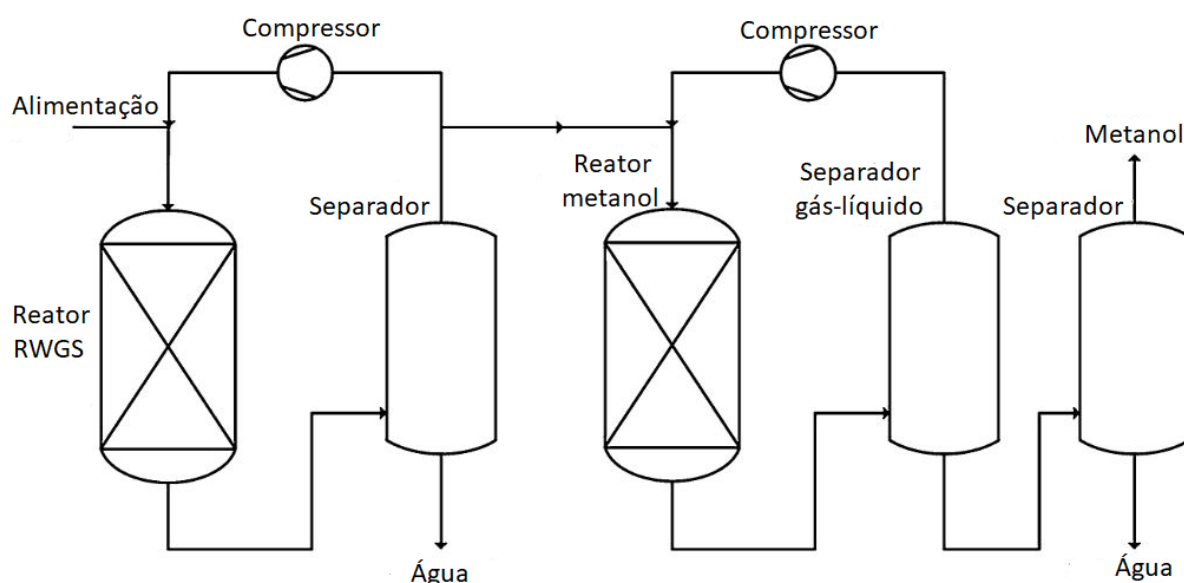


Figura 2.4 - Esquema exemplo do processo CAMERE (Adaptado de [26]).

Neste processo, CO_2 e H_2 são convertidos em CO e H_2O no reator RWGS e a mistura gasosa formada é alimentada ao reator de metanol, após remoção da água. A produtividade de metanol deste processo depende da concentração de CO na alimentação, que por sua vez depende das condições da reação RWGS (especialmente da temperatura) [26]. O processo CAMERE encontra-se em fase piloto, fase de estudo sobre possível *scale-up* deste processo, com capacidade de produção de 100 kg de metanol por dia. Projeta-se que seja um processo utilizado a nível industrial futuramente uma vez que a reação de RWGS é vista como uma das mais promissoras para uma reciclagem de CO_2 tecnicamente viável [26].

Alternativamente, existe a produção de metanol a partir de CO_2 sem etapas intermédias, através da reação de hidrogenação de dióxido de carbono (Equação (10)).

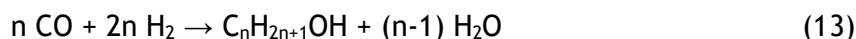
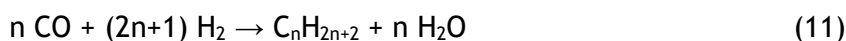
Em comparação com a formação de metanol a partir de *syngas*, a hidrogenação direta do CO_2 é menos exotérmica e conduz à formação de menores quantidades de sub-produtos e de emissões. Devido a mecanismos e condições de reação similares e ao facto de pequenas

quantidades de CO₂ na mistura de gás de síntese aumentarem a conversão deste em metanol, a maior parte dos catalisadores utilizados na geração de metanol a partir de *syngas* são iguais aos utilizados na geração de metanol a partir de CO₂ [26]. Os catalisadores para este tipo de reação têm normalmente cobre na sua composição e óxidos metálicos, tais como, ZnO, ZrO₂, Ga₂O₃ ou Al₂O₃.

Esta via de produção tem sido testada à escala piloto destacando-se, principalmente, as instalações da Mitsui Chemicals situadas em Osaka, no Japão, com capacidade de 100 t/ano e as da empresa CRI, localizada na Islândia, com capacidades de 4 000 t/ano [27]. A primeira encontra-se em operação desde março de 2009 e utiliza um catalisador de cobre oxidado, zinco, alumínio, zircónio e sílica [26]. O principal fator limitante do *scale-up* desta via reside na dificuldade de acesso a grandes quantidades de hidrogénio e de dióxido de carbono [25].

2.2.3 Reação de Fischer-Tropsch

A reação de Fischer-Tropsch, descoberta na década de 1920 por Franz Fischer e Hans Tropsch, permite a transformação de uma mistura gasosa em hidrocarbonetos e água, tal como demonstram as Equações (11)-(13).



Entre os grupos de hidrocarbonetos mais produzidos estão as parafinas e olefinas, seguidas dos álcoois, produzidos em menor quantidade. Adicionalmente, ocorrem outras reações que, à partida, são indesejáveis, tais como, a reação WGS, de metanação do CO e de Boudouard, presentes nas Equações (5), (4) e (8) [28]. Esta reação é altamente exotérmica e produz uma grande variedade de hidrocarbonetos, tais como, gases (C₁-C₄), nafta (C₆-C₁₂), diesel (C₁₀-C₂₂) e, em alguns casos, cera sólida (C₃₀₊). Historicamente, apesar de ser um processo já extensamente estudado e implementado a nível industrial, esta via de produção não era considerada como comercialmente viável, dado o baixo preço do crude e o investimento elevado [29]. Contudo, ao longo do tempo, o interesse nesta via de produção veio a aumentar, dada a necessidade de fontes alternativas de produção de combustíveis em relação ao petróleo e, mais recentemente, devido à possibilidade de produção de combustíveis e outros hidrocarbonetos a partir de fontes renováveis.

Existem dois modos de operar a reação F-T: a altas temperaturas (também referida como HTFT) ou a baixas temperaturas (também referida como LTFT). O processo HTFT utiliza temperaturas entre 300-350 °C e catalisadores de ferro, enquanto que o LTFT faz uso de temperaturas entre 200-240 °C e catalisadores de cobalto [28]. A pressão utilizada para o processo pode variar entre 20 e 300 bar. Devido à sua natureza fortemente exotérmica, os reatores destes processos

requerem controlo térmico e condições de reação constantes durante a operação [30]. A seletividade dos produtos originados pela F-T é afetada por diversos fatores tais como, os parâmetros processuais (temperatura, pressão e tempo de residência), o tipo de catalisador, o tipo de reator e ainda a composição do gás de síntese [28], nomeadamente a razão molar H_2/CO . Apesar do mecanismo da reação ser desconhecido, existe uma dedução que pode ser inferida sobre a reação F-T: que a altas temperaturas origina cadeias de carbono mais curtas enquanto que F-T operada a baixas temperaturas origina cadeias de carbono mais longas e lineares [30].

Apesar de depender de diversos fatores, a seletividade dos produtos pode ser descrita, muitas vezes usada como aproximação em modelização, a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), representada na Equação (14),

$$W_n = n \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 \quad (14)$$

onde W_n é a fração mássica de hidrocarbonetos com n número de átomos de carbono, obtida à saída do reator e α é a probabilidade de crescimento da cadeia [31]. Contudo, ao longo do tempo, foram detetados vários desvios significativos, especialmente, nos hidrocarbonetos C_1 a C_4 . Como tal, de acordo com Zwart e Boerrigter [32], podem ser introduzidas as seguintes alterações, explicitadas nas Equações (15) e (16), sendo este modelo designado distribuição ASF modificada.

$$W_1 = \frac{1}{2} (1 - \sum_{n=5}^{\infty} W_n) \quad (15)$$

$$W_{2,3,4} = \frac{1}{6} (1 - \sum_{n=5}^{\infty} W_n) \quad (16)$$

A probabilidade de crescimento da cadeia de carbono α , presente na Equação (14), foi definida por Lox e Froment [33], como função da temperatura e pressão parcial do hidrogénio e monóxido de carbono, representada na Equação (17).

$$\alpha = \frac{k_1(T) p_{CO}}{k_1(T) p_{CO} + k_2(T) p_{H_2} + k_3(T)} \quad (17)$$

Por outro lado, Yermakova e Anikeev [34] apresentam um modelo que indica a dependência de α em relação às frações molares na fase gasosa de H_2 e CO , como sugere a Equação (18).

$$\alpha = 0,2332 \frac{y_{CO}}{y_{CO} + y_{H_2}} + 0,633 \quad (18)$$

Já Song et al. [35] apresentam um modelo híbrido onde utilizam o modelo anterior, ao qual acrescentam a variável da temperatura de forma a que α seja dependente da temperatura e da composição da fase gasosa, o qual se encontra representado na Equação (19).

$$\alpha = (0,2332 \frac{y_{CO}}{y_{CO}+y_{H_2}} + 0,633) (1-0,0039 (T-533)) \quad (19)$$

Atualmente, a nível industrial, existem quatro unidades de produção de hidrocarbonetos através da F-T: duas unidades da empresa Sasol, localizadas em Secunda e Sasolburg, na África do Sul que operam a reação HTFT e LTFT, respetivamente; a unidade de HTFT das empresas PetroSA/Mossgas, localizada em Mossel Bay, na África do Sul e a unidade da Shell SMDS, localizada em Bintulu, na Malásia [36]. De forma semelhante, existem quatro tipos de reator em uso comercial como demonstrado na Figura 2.5.

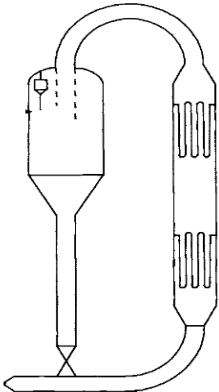
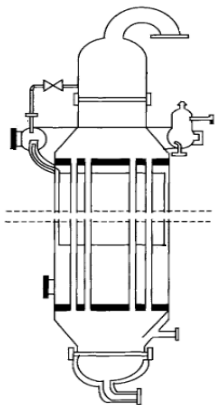
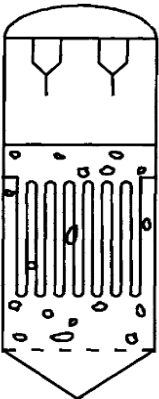
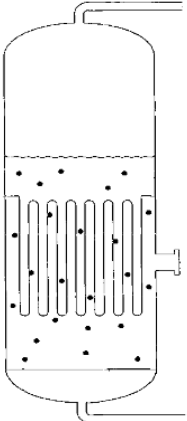
HTFT	LTFT
Reator Synthol de leito fluidizado circulante 	Reator tubular de leito fixo 
Reator Sasol Advanced Synthol 	Reator <i>slurry</i> <i>phase</i> 

Figura 2.5 - Reatores industriais para processos F-T (Adaptado de [36]).

2.2.4 Produção de olefinas a partir de metanol

A importância do metanol reside no facto deste composto poder ser transformado noutros produtos com maior valor comercial, tais como, gasolina (neste caso, um conjunto de

hidrocarbonetos) ou olefinas, principalmente etileno e propileno. A reação de transformação do metanol em etileno e propileno, encontra-se traduzida nas Equações (20) e (21).



Adicionalmente, pode existir a formação de hidrocarbonetos C_4 e C_5 , dependendo do tipo de processo. A conversão de metanol é completa e exotérmica. Os processos que visam a produção de olefinas são também denominados de MTO.

Atualmente, existem quatro tecnologias diferentes que realizam esta produção: D-MTO/-MTO-II, S-MTO, MTO da UOP/Norsk Hydro e MTP da Lurgi [37]. As três primeiras focam-se na produção de etileno e propileno enquanto que a última apenas produz propileno. Os processos D-MTO/-MTO-II e S-MTO, ambos de tecnologia chinesa, operam às condições de 400 a 500 °C e de 1 a 3 bar, sendo que a única diferença entre os dois é o facto de o processo S-MTO utilizar o catalisador SAPO-34 que permite regular, em parte, a seletividade em etileno e propileno [37]. Por sua vez, o processo da UOP/Norsk Hydro opera a temperaturas entre 350 a 550 °C e pressões entre 2 a 4 bar, fazendo uso, de forma semelhante ao processo anterior, do catalisador SAPO-34 [10]. Neste processo, são necessárias cerca de três toneladas de metanol para ser produzida uma tonelada de olefinas, o que dá um rendimento de carbono de, aproximadamente, 80 % [10]. O processo da UOP/Norsk Hydro encontra-se esquematizado na Figura 2.6.

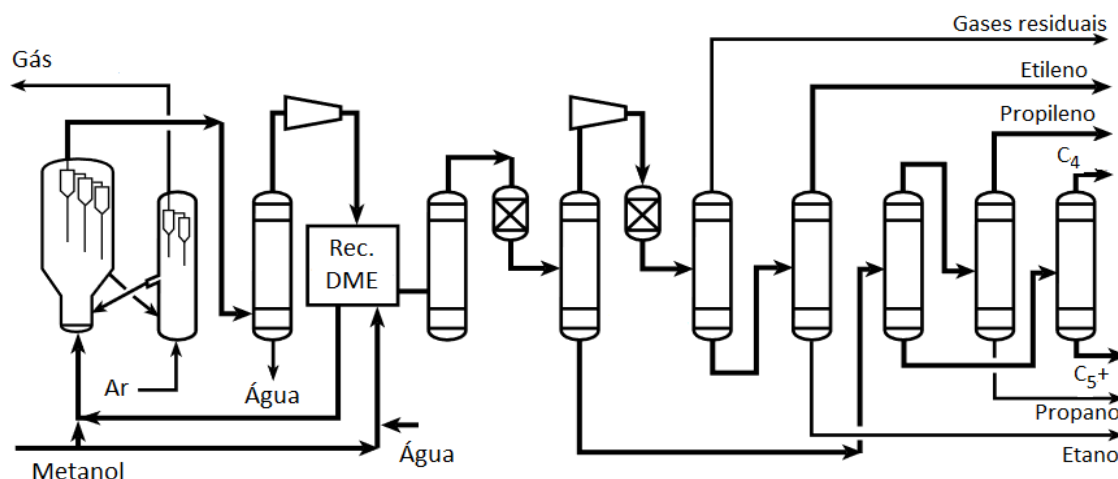


Figura 2.6 - Esquema do processo MTO da UOP/Norsk Hydro (Adaptado de [10]).

Por último, o processo MTP da Lurgi que se foca na produção de propileno a partir de metanol, operando entre 430 e 450 °C e a 3,5 bar. A instalação da Lurgi engloba quatro reatores, no total, sendo que o primeiro converte parte do metanol em DME (dimetil éter) e água e posteriormente, a mistura DME/metanol é alimentada a três reatores dispostos em série para converter metanol e aumentar a quantidade obtida de propileno [38]. De forma semelhante a processos anteriores, o catalisador escolhido para o processo é SAPO-34.

2.2.5 Produção de aromáticos a partir de olefinas / parafinas

Na sequência do ponto anterior, tem-se a produção de aromáticos, com principal ênfase no benzeno, a partir de olefinas e parafinas. No contexto de petroquímica reversa, destacam-se dois processos: o processo Cyclar da BP e UOP e o processo RZ-Platforming, também pertencente à UOP.

O processo Cyclar permite a transformação de LPG (propano/butano) e/ou propeno e buteno em aromáticos BTX e, em menor quantidade, aromáticos C₉+. Assim, no contexto do tema, o processo pode integrar uma unidade de produção de aromáticos, a partir de olefinas produzidas a partir do metanol. A reação é termodinamicamente favorecida a partir dos 425 °C e a pressões não muito altas maximizam a obtenção de aromáticos [10]. Quanto ao catalisador, sabe-se que é uma formulação de zeólitos, usando como promotor um metal não-nobre [39]. O processo encontra-se representado na Figura 2.7.

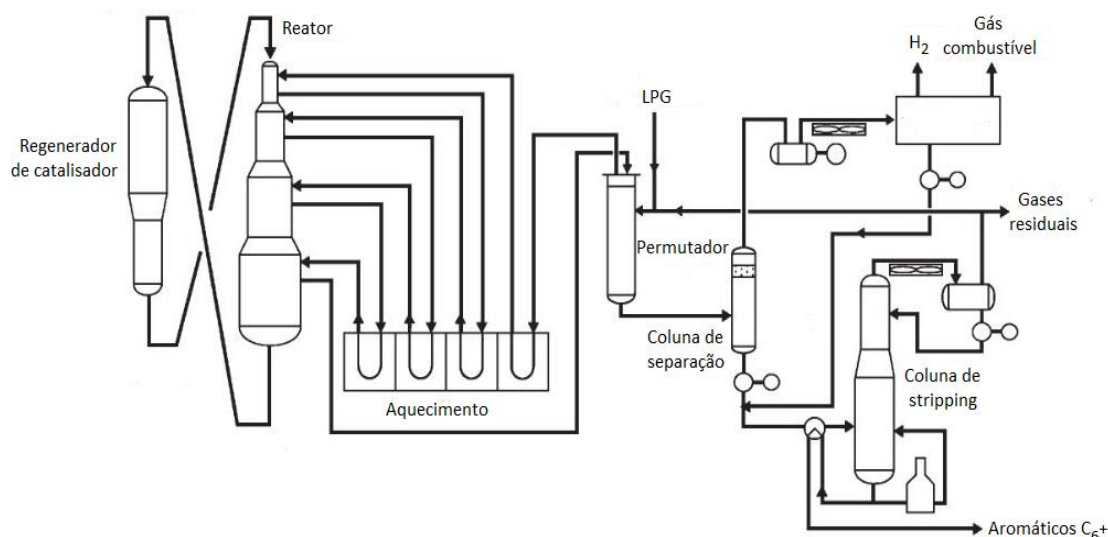


Figura 2.7 - Esquema exemplo do processo Cyclar (Adaptado de [10]).

A alimentação de olefinas, como o propeno e buteno, em relação ao LPG tem a desvantagem de provocar maior formação de coque e consequentemente, maior desativação do catalisador [10].

O processo de RZ-Platforming corresponde a um processo de reformação de parafinas C₆-C₇ em aromáticos, com uma obtenção elevada de benzeno e tolueno [40]. Aplicada ao tema, pode ser parte integrante de um processo de produção de hidrocarbonetos através da reação de F-T. Como sub-produto, é ainda produzido hidrogénio. As condições de reação não são divulgadas e o catalisador utilizado é denominado RZ-100, que contém zeólitos suportados em platina [10].

3 Materiais e métodos

3.1 Modelação das unidades de produção

Como referido no Capítulo 1, a presente dissertação incide no estudo de vias de produção de benzeno a partir de hidrogénio e dióxido de carbono e como tal, o processo global foi dividido em três unidades independentes, com o propósito de proporcionar autonomia entre unidades de forma a que a paragem de uma unidade não possa afetar as restantes unidades. A simulação das unidades foi concretizada recorrendo à aplicação informática *Aspen Plus* V12. Na Figura 3.1 encontra-se representado um esquema global das unidades projetadas.

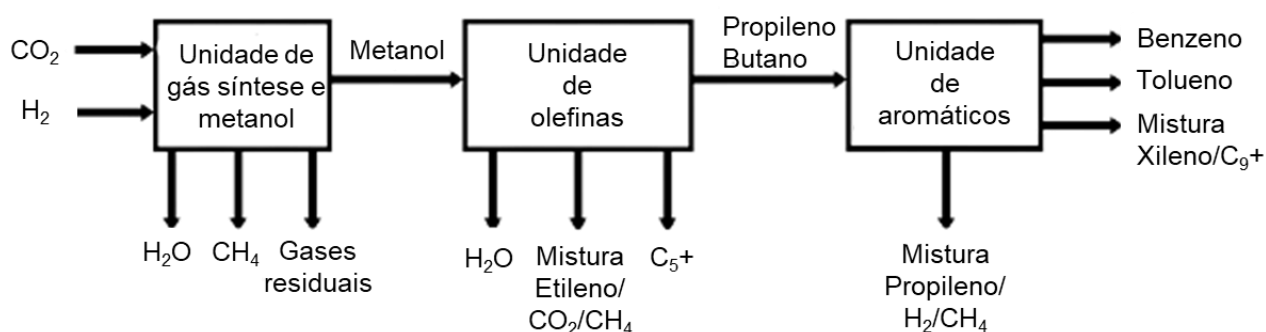


Figura 3.1 - Esquematisação das unidades projetadas.

3.1.1 Unidade de produção de metanol

A primeira unidade corresponde a uma unidade de produção de metanol e envolve os processos de RWGS, para converter a mistura gasosa de CO_2 e H_2 em gás de síntese, e a conversão de gás de síntese em metanol. Para a escolha da melhor alternativa para o processo foi considerada a hipótese de conversão direta do CO_2 para metanol, cujos resultados se apresentam no capítulo seguinte.

Inicialmente, foi considerado que o hidrogénio e o dióxido de carbono, matérias-primas do processo, estariam em condições de temperatura e de pressão de 25 °C e 20 bar e de 25 °C e 1 bar, respetivamente. Foi definido uma entrada de 2 000 $\text{kmol}\cdot\text{h}^{-1}$ de hidrogénio, que corresponde a 4 032 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$, e estudada a razão molar ótima de H_2/CO_2 na mistura gasosa alimentada ao reator RWGS, apresentada no Capítulo 4.

Ambos os gases são pré-aquecidos até à temperatura de 400 °C, e são alimentados ao reator RWGS no qual são consideradas as reações reversíveis de WGS e de metanação, já mencionadas nas Equações (4), (5) e (7). As especificações de simulação do reator apresentam-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Especificações de simulação do reator RWGS.

Bloco <i>Aspen</i>	RPLUG
Tipo de reator	Adiabático
Pressão (bar)	10
Porosidade do leito	0,528
Massa volúmica do catalisador ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	1 870

A porosidade do leito e condições de pressão e temperatura à entrada foram definidas de acordo com as utilizadas por Xu e Froment [41]. Por sua vez, o valor estabelecido para a massa volúmica do catalisador é concordante com De Smet et al. [42]. A escolha do bloco RPLUG (reator pistão) reside no facto de ser o modelo de simulação mais adequado para prever o comportamento de reatores em regime de escoamento pistão (a alternativa a este bloco é o RCSTR, que corresponde a um reator perfeitamente agitado).

A jusante do reator, aparecem os equipamentos que executam a separação dos diferentes compostos que constituem o efluente, nomeadamente, CO, CO₂, H₂, H₂O e CH₄. Para o efeito, o efluente é arrefecido até 20 °C e alimentado a um separador de fases, de modo a maximizar a separação da água da restante mistura.

Para executar a separação da mistura gasosa, os equipamentos escolhidos foram unidades de PSA (em português, Adsorção com modulação de pressão), unidades mais comuns a nível industrial para compostos, como os deste caso, que não podem ser separados por processos de destilação ou decantação. Como tal, para a separação de quatro compostos são necessárias quatro unidades de PSA. As especificações atribuídas às três unidades correspondem a frações de separação definidas no programa de simulação para cada unidade e encontram-se representadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Frações de separação de cada componente.

Compostos	PSA-1	PSA-2	PSA-3	PSA-4
H ₂	0,95	-	0,1	-
CO	-	0,98	0,25	-
CO ₂	-	0,01	0,909	-
CH ₄	-	0,01	0,0909	1

As frações de separação de cada componente basearam-se no estudo de Puig-Gamero et al. [43], que simula uma separação por PSA para limpeza de gás de síntese com os mesmos

componentes envolvidos neste estudo. As suas especificações envolvem percentagens de recuperação de cada componente que foram convertidas em frações de separação relativas a cada corrente alimentada às diferentes unidades de PSA. De referir também que, as frações de separação só estão especificadas para uma das correntes de saída sendo que as homólogas relativas à outra corrente serão iguais à diferença entre 1 e a fração especificada na tabela. Tome-se como exemplo, a primeira unidade de PSA em que, numa corrente sairão 95 % do hidrogénio alimentado e 0 % de outros componentes, e noutra os restantes 5 % de hidrogénio e 100 % dos outros compostos.

Após a separação dos componentes, é necessário produzir gás de síntese nas condições mais adequadas de formação de CO. De acordo com Aasberg-Petersen et al. [44], existe um parâmetro importante para o gás de síntese utilizado para a produção de metanol, designado por M, definido na Equação (23).

$$M = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \quad (23)$$

Através do trabalho desenvolvido por Machado et al. [45], pode-se constatar que um fator M igual a pelo menos 2, beneficia a reação de conversão de metanol de forma significativa em relação a fatores M mais baixos. Assim, os valores estabelecidos para a composição do gás de síntese encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Frações molares e parâmetro M do gás de síntese.

M	H ₂	CO	CO ₂
2	0,7	0,2	0,1

A instalação está desenhada para aproveitamento total do CO sendo, por isso, necessária a alimentação de H₂ para perfazer 70 % da mistura, a nível molar. Por sua vez, apenas parte do CO₂ é necessária para constituir 10 % da mistura e como tal, a restante quantidade de dióxido de carbono é reciclada.

A etapa que sucede à formação e limpeza do *syngas* é a formação de metanol. Para este caso foram implementados parâmetros, como temperaturas e pressão de operações do reator, massa volúmica do catalisador e porosidade do leito, tendo em conta a simulação realizada no estudo de Van-Dal e Bouallou [46]. Neste caso, são consideradas as reações de formação de metanol a partir de CO₂, na Equação (10) e reação WGS (Equação (5)). As especificações do reator de síntese de metanol encontram-se discriminadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Especificações do reator de metanol.

Bloco <i>Aspen</i>	RPLUG
Tipo de reator	Isotérmico
Temperatura (°C)	245
Pressão (bar)	75
Porosidade do leito	0,4
Massa volúmica do catalisador (kg·m ⁻³)	1 775

O efluente do reator é composto por metanol e água, formados no último reator, e pelo gás de síntese. Como tal, para desempenhar a separação destes compostos tem-se, primeiramente, a operar a 30 °C e 40 bar, um separador de fases que permite separar as duas fases do efluente, gasosa e líquida. A fase gasosa é reenviada para as unidades de PSA, já anteriormente descritas, e a fase líquida direcionada para uma coluna de destilação. Esta coluna tem três correntes de saída, duas no topo, ou seja, destilado e ainda uma fase gasosa. O metanol produzido é enviado para a seguinte unidade.

3.1.2 Produção de olefinas

A unidade intermédia corresponde à unidade de produção de olefinas. Utiliza-se o metanol produzido na unidade mencionada anteriormente e, portanto, com as especificações deste (por exemplo, pureza).

Assim, este composto é alimentado ao reator que tem como função, a produção de olefinas. Este processo pretende assemelhar-se ao processo descrito no Capítulo 2, pertencente à UOP/Norsk Hydro, baseando-se em dados reportados deste. Tendo isso em conta, foram atribuídas as especificações ao reator de MTO, que se encontram na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Especificações do reator MTO.

Tipo de reator	R-YIELD
Temperatura (°C)	450
Pressão (bar)	3

À temperatura e a pressão foram atribuídos valores médios da gama de operação do reator do processo UOP/Norsk Hydro. O bloco escolhido para executar a operação foi o bloco R-YIELD, onde as percentagens dos produtos são definidas pelo utilizador. A definição destas baseou-se em dados encontrados sobre este processo.

As quantidades produzidas de cada composto foram convertidas em percentagens mássicas e ligeiramente ajustadas para haver um balanço correto a nível atómico. Os cálculos referentes ao balanço e os dados originais do processo encontram-se no Apêndice A. A conversão do metanol foi considerada 100 %, de acordo com os dados da literatura descrita no Capítulo 2.

O efluente do reator, rico em hidrocarbonetos em fase gasosa, água e outros gases inorgânicos, é arrefecido e direcionado para um separador de fases, que opera a 20 °C e 3 bar, de forma a serem separadas as duas fases. A fase líquida, que consiste em apenas água, é removida e a fase gasosa, sendo que esta fase corresponde a uma mistura de vários compostos, que é comprimida e enviada para uma secção de destilação.

O objetivo desta secção é isolar a mistura de hidrocarbonetos C_3 - C_4 , que é necessária para a próxima etapa. Analisando a mistura, percebe-se a existência de gases mais leves (como por exemplo, CO_2 ou CH_4) que na primeira coluna sairão pelo topo. Aliado a estes, existe também etileno, produto indesejado para a próxima etapa e que deve ser removido. Estes compostos mencionados correspondem aos compostos mais leves e, desta forma, a primeira coluna tem como objetivo, maximizar a separação destes da restante mistura. Por sua vez, a coluna seguinte tem como objetivo remover os compostos mais pesados que os hidrocarbonetos C_3 - C_4 .

No processo de isolamento dos compostos C_3 - C_4 , existe a remoção de grandes quantidades de etileno. Tratando-se de um composto com valor significativo na indústria, a mistura gasosa com etileno é redirecionada para uma unidade de PSA que retém 95 % de etileno presente na mistura.

3.1.3 Produção de aromáticos

Por último, tem-se a unidade de produção de aromáticos. A esta unidade alimenta-se a mistura de propileno e butano que é utilizada no processo *Cyclar*, pertencente às empresas BP e UOP, referido no Capítulo 2. As especificações do reator para este processo estão representadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Especificações do reator Cyclar.

Tipo de reator	RYIELD
Temperatura (°C)	450
Pressão (bar)	5

De forma semelhante ao reator anterior, as frações mássicas de produtos na corrente de saída são definidas pelo utilizador. Apesar dos valores de temperatura e pressão não se encontrarem divulgados, foi selecionado o valor de 450 °C, uma vez que a reação é favorecida a partir de 425 °C, como já mencionado, e pressão igual a 5 bar, valor arbitrado. Uma vez mais, as frações

foram estabelecidas tendo em conta dados industriais sobre o processo e o facto de a conversão do processo rondar os 80 %. Contudo, as frações definidas nestes termos necessitaram de ser redefinidas para um balanço mássico correto na simulação. Para tal, recorreu-se à ferramenta Solver do programa Excel, de forma a se obter valores para as frações de produto, o mais aproximado possível dos dados industriais. Os dados originais e os cálculos efetuados para a conversão encontram-se no Apêndice A.

O efluente proveniente do reator necessita de processos de separação, de forma a isolar-se os compostos aromáticos. Portanto, primeiramente, projetou-se um separador de fases, a operar a 0 °C e 5 bar, de forma a maximizar-se a separação das duas fases da mistura. Os gases separados no separador são considerados gases para queima. A fase líquida é enviada para uma secção de destilação, constituída por três colunas. A primeira coluna tem o objetivo de remover os contaminantes leves da mistura, como metano ou propeno e butano, não convertidos na reação. Por sua vez, a coluna seguinte tem como objetivo a separação do benzeno, maximizando a sua fração de recuperação e a sua pureza. Finalmente, a última coluna tem um objetivo similar à anterior, mas para a separação do tolueno. As especificações das três colunas encontram-se presentes na Tabela 10.

O critério para o andar de alimentação foi, em todas as colunas projetadas, o andar médio da coluna. Finalizada a destilação, obtém-se gases residuais, que são direcionados para queima, benzeno, tolueno e uma mistura de xilenos e aromáticos C₉+

3.2 Modelos cinéticos e validação

Neste trabalho foram considerados modelos cinéticos para representar algumas das reações, nomeadamente, a de formação do gás de síntese e a de formação de metanol implementados na aplicação de simulação. Antes da sua integração na simulação, os modelos foram analisados e validados.

3.2.1 Reação de formação de gás de síntese

A cinética escolhida para representar a reação de RWGS foi a estudada por Xu e Froment sobre a catálise desta reação para o catalisador Ni/MgAl₂O₄ [41]. Esta cinética considera a formação de metano e a reação WGS. As cinéticas implementadas para as reações mencionadas, tendo por base esse estudo, são do tipo LHHW e encontram-se representadas nas Equações (23) a (25).

RWGS:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1(T)}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{eq,1}} - P_{H_2O} P_{CO} \right)}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad (23)$$

Formação de metano a partir de CO₂:

$$r_2 = \frac{\frac{k_2(T)}{P_{H_2}^{3,5}} \left(\frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{eq,2}} - P_{CH_4} P_{H_2O}^2 \right)}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad (24)$$

Formação de metano a partir de CO:

$$r_3 = \frac{\frac{k_3(T)}{P_{H_2}^{2,5}} \left(\frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_{eq,3}} - P_{CH_4} P_{H_2O} \right)}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \quad (25)$$

Os correspondentes valores das constantes cinéticas e de equilíbrio encontram-se no Apêndice B.

A validação das cinéticas foi realizada por duas vias: a replicação das condições do estudo com comparação dos resultados e comparação da corrente de saída do reator com o modelo implementado e reator RGIBBS, que minimiza a energia livre de Gibbs tendo em conta os possíveis produtos.

Primeiramente, foram replicadas as condições do estudo realizado pelos autores mencionados acima, as quais se encontram na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Condições do estudo introduzidas na simulação.

Diâmetro reator (m)	0,0107
Comprimento reator (m)	0,1
Pressão (bar)	10
Porosidade do leito	0,528

O estudo realizado por Xu e Froment [41], para as reações de metanação e RWGS, é feito analisando a conversão de CO₂, para temperaturas entre 300 a 400 °C e para razões de massa de catalisador / caudal molar de CO₂ entre 0,1 e 0,5 g_{cat}·h·mol_{CO2}⁻¹. Quanto à corrente de alimentação é composta por H₂ e CO₂ com razão molar 1:1 e caudal molar igual a 2 mol·h⁻¹. Desta forma, através de análises de sensibilidade do programa *Aspen Plus*, foram obtidos

resultados e comparados com os resultados do estudo. Ambos os resultados estão representados graficamente na Figura 3.2.

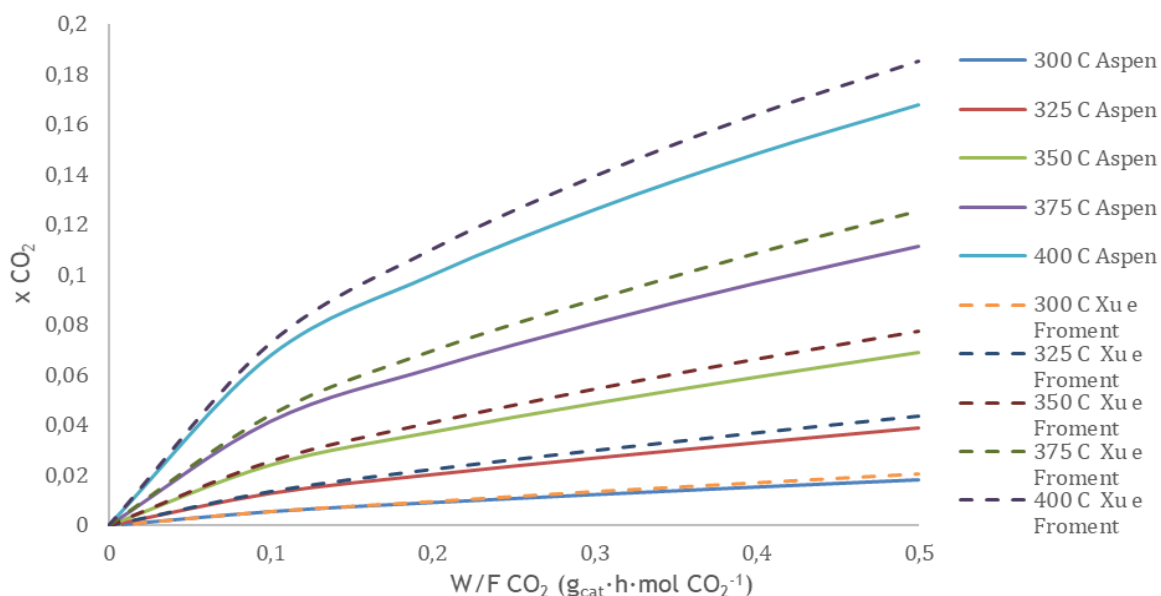


Figura 3.2 - Comparação entre resultados da simulação e do estudo de Xu e Froment [41].

Ainda que com um ligeiro desvio para razões maiores entre massa de catalisador e caudal molar de CO_2 , a simulação parece descrever razoavelmente bem a reação.

Adicionalmente, foram comparados o efluente obtido no reator com a cinética implementada e o reator RGIBBS que determina os produtos baseado em limites termodinâmicos. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 - Caudais mássicos nas correntes de entrada e saída dos reatores da simulação nas condições do estudo de Xu e Froment [41].

Compostos	Corrente de entrada ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Corrente de saída RPLUG ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Corrente de saída RGIBBS ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)
CO_2	$4,40 \times 10^{-2}$	$3,75 \times 10^{-2}$	$3,32 \times 10^{-2}$
H_2	$2,02 \times 10^{-3}$	$9,70 \times 10^{-4}$	$6,75 \times 10^{-5}$
CO	-	$6,90 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$
H_2O	-	$4,89 \times 10^{-3}$	$8,74 \times 10^{-3}$
CH_4	-	$1,98 \times 10^{-3}$	$3,86 \times 10^{-3}$

Estes resultados demonstram a plausibilidade dos resultados uma vez que os resultados do reator RGIBBS demonstram o limite termodinâmico para a reação, isto é, em condições ideais, a maior conversão possível dos reagentes em produtos. Como se pode observar, através dos

resultados do reator RPLUG este limite não é ultrapassado, sendo, portanto, válidos do ponto de vista da termodinâmica. Assim, o modelo utilizado para o reator foi considerado válido.

3.2.2 Reação de formação de metanol

Para esta reação, foi aplicado o modelo estudado por Bussche e Froment [47] com modificações introduzidas, posteriormente, por Mignard e Pritchard [48] que considera as reações de formação de metanol a partir de CO₂ (Equação (10)) e WGS (Equação (5)). No seu estudo, Mignard e Pritchard [48] reajustam as energias de ativação no modelo desenvolvido por Bussche e Froment [47], tornando-o passível de ser aplicado até pressões iguais a 75 bar [46]. Novamente, as cinéticas implementadas são do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) e encontram-se representadas nas Equações (26) e (27).

Formação de metanol a partir de CO₂:

$$r_4 = \frac{k_4 P_{H_2} P_{CO_2} - k_5 \frac{P_{H_2O} P_{CH_3OH}}{P_{H_2}^2}}{(1 + k_6 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_7 P_{H_2}^{0,5} + k_8 P_{H_2O})^3} \quad (26)$$

WGS:

$$r_5 = \frac{k_9 P_{CO_2} - k_{10} \frac{P_{H_2O} P_{CO}}{P_{H_2}}}{(1 + k_6 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} + k_7 P_{H_2}^{0,5} + k_8 P_{H_2O})} \quad (27)$$

As constantes cinéticas e de equilíbrio encontram-se no Apêndice B.

A validação do modelo em questão foi concretizada de forma semelhante ao modelo anterior. Assim, foram, novamente, replicadas as condições de estudo dos autores, que estão representadas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Condições do estudo introduzidas na simulação.

Tipo de reator	Adiabático
Diâmetro reator (m)	0,016
Comprimento reator (m)	0,15
Pressão (bar)	50
Porosidade do leito	0,5
Massa volúmica do catalisador (kg·m ⁻³)	1 775
Caudal mássico (kg·h ⁻¹)	0,101
Temperatura da corrente de entrada (°C)	220

Além das condições mencionadas, a corrente de entrada é composta por 82 % de H_2 , 4 % de CO, 3 % de CO_2 e 11 % de árgon, gás inerte (percentagens molares). Perante estas condições, os autores realizaram uma simulação, cujos resultados foram comparados com os obtidos através do *Aspen Plus*. Os resultados de ambas as simulações estão representados na Figura 3.3.

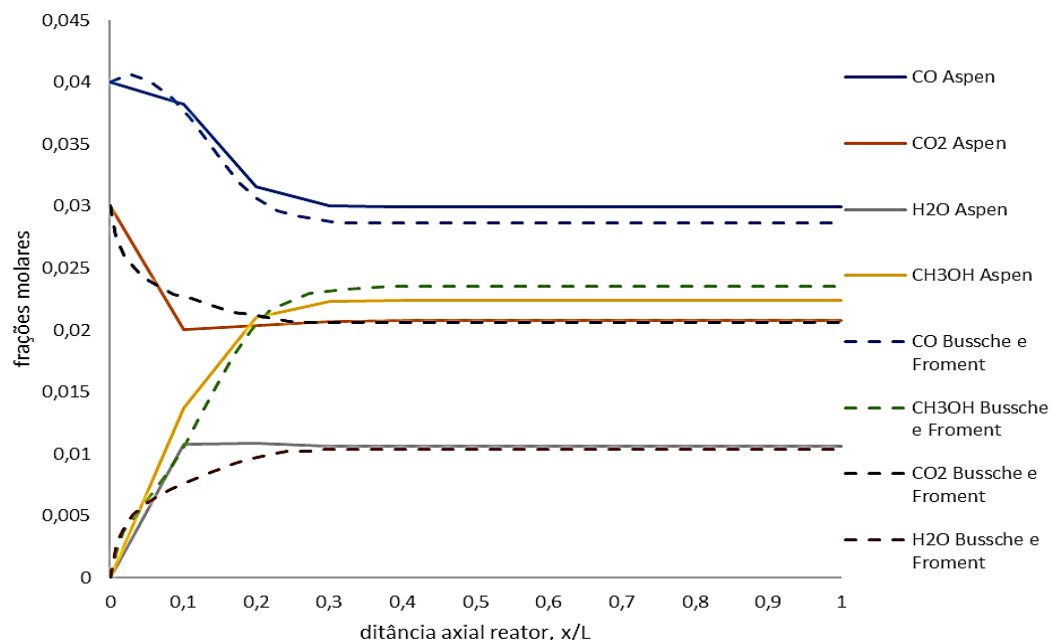


Figura 3.3 - Comparação entre resultados da simulação e do estudo de Bussche e Froment [47].

Analisando ambos os resultados, parece claro que o modelo implementado no Aspen coincide com os resultados de Bussche e Froment [47]. As ligeiras diferenças observadas nos resultados eram previsíveis, uma vez que o modelo implementado no Aspen já integra as modificações introduzidas por Mignard e Pritchard [48].

Uma vez mais, o reator com modelo cinético foi comparado com o reator que define a composição do efluente baseado em parâmetros termodinâmicos. Os dados das correntes de entrada e saída de cada reator estão presentes na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Dados das correntes de entrada e saída dos reatores da simulação.

Compostos	Corrente de entrada ($kg \cdot h^{-1}$)	Corrente de saída RPLUG ($kg \cdot h^{-1}$)	Corrente de saída RGIBBS ($kg \cdot h^{-1}$)
Ar	$5,22 \times 10^{-2}$	$5,22 \times 10^{-2}$	$5,22 \times 10^{-2}$
CO_2	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$
H_2	$1,96 \times 10^{-2}$	$1,84 \times 10^{-2}$	$1,81 \times 10^{-2}$
CO	$1,33 \times 10^{-2}$	$9,54 \times 10^{-3}$	$8,34 \times 10^{-3}$
H_2O	-	$2,17 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-3}$
CH_3OH	-	$8,16 \times 10^{-3}$	$9,75 \times 10^{-3}$

Observados os dados das correntes, percebe-se que os resultados do modelo são possíveis do ponto de vista termodinâmico uma vez que não ultrapassam esse limite (conversão dos reagentes não pode ser maior no RPLUG em comparação com o RIGBBS).

Desta forma, concluiu-se que a utilização do modelo é adequada e considerou-se o modelo válido.

3.3 Integração energética

As três unidades foram analisadas, separadamente, a nível energético para determinar a utilização ótima de permutadores de calor e utilidades. Para o efeito, foi utilizado o software *Aspen Energy Analyzer* que permite definir as trocas de calor entre correntes frias e quentes seguindo a metodologia do ponto de estrangulamento. Esta metodologia segue princípios da termodinâmica e tem o objetivo de maximizar a eficiência energética de uma determinada instalação, permitindo a determinação de um número mínimo de permutadores a serem utilizados e o mínimo de necessidades energéticas a nível de utilidades. De referir que para a permuta de calor das três unidades foi definido um diferencial de temperaturas entre as correntes, $\Delta T_{\min}$, igual a 10 °C e que os permutadores de calor estão projetados em rede. O Apêndice C apresenta os principais conceitos desta metodologia.

3.4 Avaliação económica

Por último, realizou-se a avaliação económica global das três unidades. Como tal, primeiramente, foram estimados os custos de investimento inicial, tendo por base os custos determinados dos equipamentos. Os custos de produção são estimados tendo por base os custos de matérias-primas, utilidades e mão-de-obra. Finalmente, adicionando a estes a receita gerada através da venda dos produtos obtidos, faz-se a análise financeira com a determinação de fluxos de caixa e indicadores financeiros, como Valor Atual Líquido (VAL) e Taxa Interna de Rentabilidade (TIR). De referir que no cálculo destes indicadores foram consideradas as seguintes hipóteses apresentadas na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 - Considerações para a realização da análise económica.

Tempo de operação (anos)	Custo de capital (%)	Taxa de imposto (%)
10	12	25

4 Resultados e Discussão

No presente capítulo apresentam-se os resultados relativos ao estudo desenvolvido, seguido de uma análise crítica e discussão dos mesmos.

4.1 Unidade de metanol

4.1.1 Produção de metanol - CO_2/H_2 vs $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$

Na produção de metanol, atendendo às matérias-primas definidas, existem duas vias de produção possíveis: a conversão direta de CO_2 e H_2 em metanol ou a conversão de uma mistura de CO , CO_2 e H_2 em metanol, que implica a jusante, um processo de formação de CO . De forma a avaliar a melhor alternativa, foram desenvolvidos modelos de simulação de duas alternativas considerando um reator do tipo fluxo pistão (modelo RPLUG em Aspen), de acordo com o modelo descrito no capítulo anterior para a produção de metanol e com as mesmas especificações mencionadas na Tabela 3.9.

A temperatura e pressão ótimas nos dois processos foram obtidas por análises de sensibilidade a estes dois parâmetros (apresentadas no Apêndice D). Assim, definiu-se a pressão ótima para ambas de **75 bar** e a temperatura ótima de **245 °C**, para a produção de metanol a partir de CO_2 , CO e H_2 e de **255 °C**, a partir de CO_2 e H_2 . As razões molares foram definidas como sendo **0,2/0,1/0,7** para $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ (já referido no Capítulo 3) e de **0,25/0,75** para CO_2/H_2 , tendo por base o estudo de Van-Dal e Bouallou [46]. Adicionalmente, os resultados obtidos com os modelos de reatores com fluxo pistão foram comparados com os resultados obtidos com modelos de reatores que minimizam a energia livre de Gibbs (RGIBBS no Aspen). Os valores correspondentes às correntes de saída dos reatores apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados das correntes de saída dos reatores de produção de metanol a partir de $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ e CO_2/H_2 .

Compostos	Corrente de entrada $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Corrente de saída RPLUG ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Corrente de saída RGIBBS ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Corrente de entrada CO_2/H_2 ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Corrente de saída RPLUG ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	Corrente de saída RGIBBS ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)
CO_2	11 567	10 663	10 330	26 376	19 888	17 316
H_2	3 709	2 011	1 762	3 624	2 933	2 486
CO	14 724	3 793	2 381	-	1 391	739
H_2O	-	370	506	-	2 656	3 709
CH_3OH	-	13 163	15 020	-	3 132	5 751

Deste modo, o primeiro caso, relativo ao reator alimentado com a mistura de $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$, apresenta uma conversão molar de hidrogénio de **45,8 %**, enquanto o segundo caso, relativo ao reator alimentado com a mistura de CO_2/H_2 , apresenta uma conversão molar de hidrogénio inferior e de **19,1 %**.

Os resultados obtidos comprovam o já mencionado na literatura, em como a inclusão de CO numa mistura de CO_2/H_2 beneficia a conversão geral do processo e como tal, a quantidade obtida de metanol. Como se pode inferir pelos dados, para quantidades semelhantes de hidrogénio, a quantidade de metanol obtida no primeiro caso é bastante maior. Uma vez que o modelo cinético utilizado considera apenas a reação de formação de metanol a partir de CO_2 (Equação (10)) e a reação WGS (Equação (5)), os resultados indicam que a inclusão de CO altera a dinâmica entre as duas reações que ocorrem paralelamente. Tendo em conta o que foi referido e que o custo do hidrogénio é um parâmetro crítico (dado apresentar um valor elevado), a escolha natural recai sobre o processo de produção de metanol a partir da mistura gasosa de $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$.

4.1.2 Instalações projetadas e principais resultados

O diagrama processual de simulação das instalações da unidade de produção de metanol representa-se na Figura 4.1.

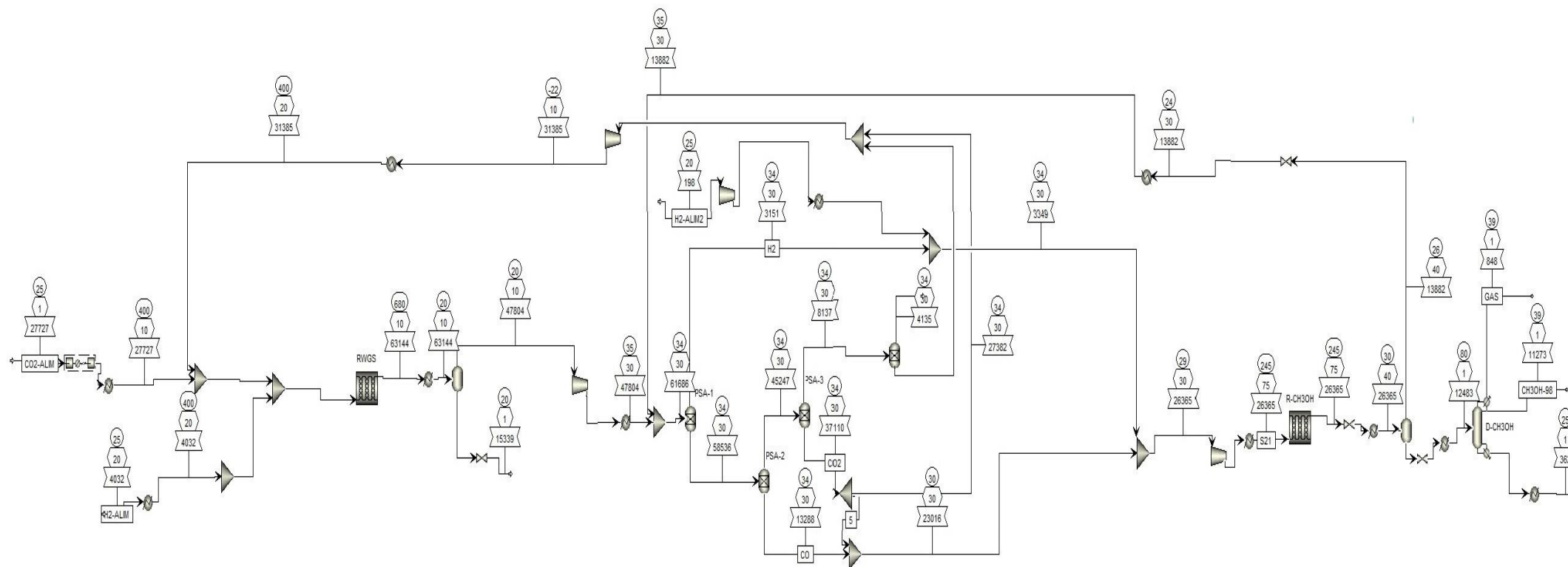


Figura 4.1 - Diagrama de simulação da unidade de produção de metanol.

Tendo por base as considerações mencionadas no capítulo anterior, os principais parâmetros e o perfil de concentrações obtidos para os dois reatores apresentam-se na Tabela 4.2 e nas Figuras 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2 - Dados obtidos para os reatores de RWGS e de produção de metanol.

Parâmetros	RWGS	R-CH ₃ OH
Calor transferido (GJ·h ⁻¹)	0	-34,97
Temperatura de entrada (°C)	400	245
Temperatura de saída (°C)	680	245
Pressão (bar)	10	75
Comprimento (m)	5	5
Diâmetro (m)	1	22
Tempo de residência (s)	0,32	5,31
Conversão H ₂ (%)	66	44

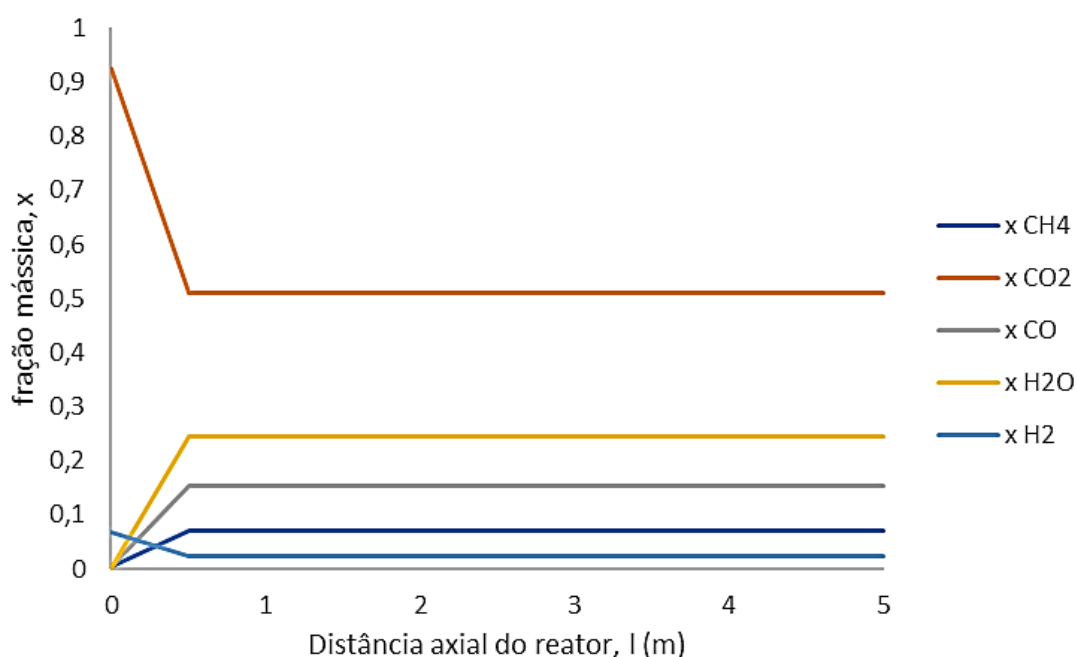


Figura 4.2 - Perfil de frações mássicas ao longo do reator RWGS.

Os resultados do primeiro reator revelam um processo exotérmico, uma vez que apesar do calor transferido ser igual a 0 (reator adiabático), a temperatura de saída é maior que a temperatura de entrada no reator. O modelo cinético de Xu e Froment [41], descrito no Capítulo 3, engloba as reações exotérmicas de formação de metano e a reação de formação de CO (WGS), de natureza endotérmica. Uma vez que existe a formação de ambos os compostos e que a formação

de CO, através da reação WGS, a 400 °C não é de todo significativa, conclui-se que as duas reações ocorrem em simultâneo, e que a formação de metano possibilita um aumento elevado de temperatura no reator, o que beneficia a formação do composto desejado, CO. O tempo de residência no reator onde ocorre a reação RWGS é baixo, notando-se que o equilíbrio é atingido muito rapidamente.

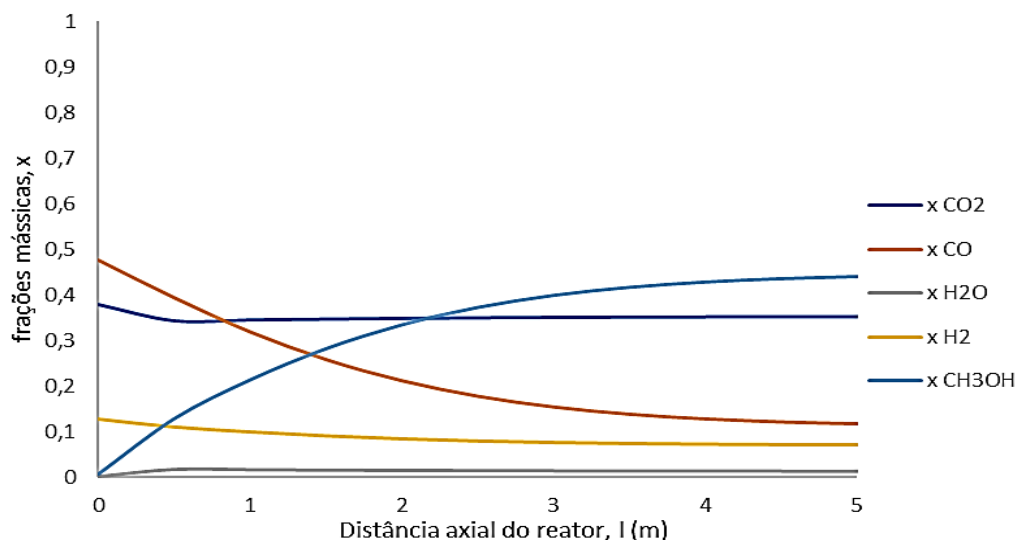


Figura 4.3 - Perfil de frações mássicas ao longo do reator de produção de metanol.

Os resultados obtidos em relação ao segundo reator indicam, como esperado, um processo exotérmico, sendo que a 245 °C são favorecidas as reações de formação de metanol e de CO₂. O Apêndice E apresenta o dimensionamento deste reator.

Quanto à coluna de destilação, os parâmetros definidos para a coluna foram, de forma iterativa, otimizados para a máxima recuperação e pureza de metanol, encontrando-se representados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Especificações da coluna de destilação.

Bloco <i>Aspen</i>	<i>RadFrac</i>
Número de andares	60
Condensador	Parcial-Vapor-Líquido
Reebulidor	Termossifão
Razão de refluxo (molar)	2
Razão Destilado/Alimentação (mássica)	0,971
Andar de alimentação (topo)	30
Temperatura corrente de entrada (°C)	80
Pressão (bar)	1
Fração de vapor no destilado	0,07
Caudal do destilado (kg·h ⁻¹)	11 273
Pureza do destilado (%)	99,0
Recuperação de metanol (%)	98,0

A coluna de destilação permite uma percentagem de pureza (mássica) e de recuperação de metanol bastante aceitável. O maior componente presente como impureza na corrente de destilado corresponde a dióxido de carbono.

4.1.3 Integração energética

A etapa de integração energética corresponde a uma avaliação das necessidades energéticas do processo, definindo as permutas de calor entre correntes, de forma a minimizar o recurso a utilidades externas e um aproveitamento eficiente de energia. A simulação realizada para a unidade encontra-se no Apêndice C. Como se pode observar, para esta unidade e para o desenvolvimento da rede de máxima recuperação de energia, são necessários 15 permutadores de calor e duas utilidades frias, nomeadamente, água de arrefecimento e refrigerante 1. Os dados correspondentes à utilidade referida estão representados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Dados referentes à utilidade da unidade de aromáticos.

Utilidade	T entrada (°C)	T saída (°C)	Caudal volumétrico (m ³ ·h ⁻¹)	Potência necessária (MW)
Água de arrefecimento	20	25	4 655	26,96
Refrigerante 1	-12	-11	-	0,68

A unidade de produção de olefinas tem como principais elementos, o reator R-MTO, a unidade PSA, as colunas de destilação e o decantador.

O reator R-MTO, como já mencionado, foi dimensionado tendo por base algumas considerações como a razão comprimento/diâmetro e tempo de residência. Os dados do reator estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Dados relativos ao reator R-MTO.

Reator	R-MTO
Calor transferido ($\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	-10,20
Temperatura de operação ($^{\circ}\text{C}$)	450
Pressão (bar)	3
Comprimento (m)	6,30
Diâmetro (m)	1,80
Tempo de residência (s)	2
Conversão (%)	100

Como pode ser observado, o balanço energético ao reator demonstra, de forma semelhante aos reatores da unidade anterior, um caráter exotérmico. Como tal, para manter a sua temperatura a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, será necessário um mecanismo de arrefecimento. Uma vez que o calor a ser transferido é elevado, a energia proveniente do reator poderá ser aproveitada para produção de vapor, correspondendo a $11,4\text{ t}\cdot\text{h}^{-1}$. O Apêndice E apresenta o dimensionamento deste reator.

A Tabela 4.6 descreve os parâmetros desta coluna que, de forma semelhante aos da coluna anterior, foram otimizados de uma forma iterativa.

Tabela 4.6 - Especificações da colunas de destilação da unidade de produção de olefinas.

Parâmetros	Remoção do etileno e gases leves	Remoção de hidrocarbonetos C ₅ +
Bloco de simulação em <i>Aspen</i>	RadFrac	RadFrac
Número de andares	24	20
Condensador	Parcial-Vapor	Total
Reebulidor	<i>Kettle</i>	<i>Kettle</i>
Razão de refluxo (molar)	1,6	2,0
Razão Destilado/Alimentação (mássica)	0,575	0,896
Andar de alimentação (topo)	12	10
Temperatura corrente de entrada (°C)	70	43
Pressão (bar)	34	9
Pureza C ₃ -C ₄ (%)	-	99,7
Recuperação (%)	-	99,7

O produto de cauda da primeira coluna é encaminhado para outra coluna de destilação, onde se procede à remoção de compostos como hidrocarbonetos C₅+, representados na simulação pelo composto C₅H₁₀, e água. Por sua vez, na segunda coluna, o condensador é total, o que significa que ambas as correntes de saída da coluna estão em estado líquido.

A corrente de fundo que contém hidrocarbonetos e água é submetida a outro processo de separação, desta vez num decantador, que opera a 20 °C e 5 bar, dividindo as duas fases líquidas da mistura (aquosa e orgânica). Já a mistura de hidrocarbonetos C₃-C₄, constituída por propeno e butano, é direcionada para a unidade de aromáticos.

4.2.2 Integração energética

A integração energética da unidade realizada no programa de simulação encontra-se no Apêndice C. Para esta unidade e para a rede de máxima recuperação de energia são necessários, no total, 18 permutadores de calor e 1,66 MW de potência trocada a nível de utilidades, sendo 1,49 MW de potência térmica libertada para utilidades frias e 0,17 MW de potência térmica necessária fornecer por parte de utilidades quentes. Os resultados relativos às utilidades e necessidades energéticas da unidade apresentam-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Dados relativos às utilidades da unidade de produção de olefinas.

Utilidade	T entrada (°C)	T saída (°C)	Caudal volumétrico (m ³ ·h ⁻¹)	Caudal mássico (kg·h ⁻¹)	Potência necessária (MW)
Água de arrefecimento	20	25	115	-	0,67
Vapor de baixa pressão	125	124	-	176	0,11
Refrigerante 1	-12	-11	-	-	0,82
Fornalha	1000	400	-	-	0,06

4.3 Unidade de aromáticos

4.3.1 Instalações projetadas e principais resultados

Novamente, o diagrama processual de simulação das instalações da unidade de produção de aromáticos está representado na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Diagrama de simulação da unidade de produção de aromáticos.

Os principais elementos que constituem esta unidade são o reator R-Cyclar, o separador de fases e as colunas de destilação.

Primeiramente, o reator R-Cyclar, tal como o reator da unidade anterior, foi dimensionado tendo em atenção considerações sobre a razão comprimento/diâmetro e o tempo de residência. Os dados deste reator apresentam-se na Tabela 4.8. As especificações das correntes de entrada e saída encontram-se no Apêndice F.

Tabela 4.8- Dados do reator R-Cyclar da unidade de produção de aromáticos.

Reator	R-Cyclar
Calor transferido ($\text{GJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	-0,62
Temperatura de operação ($^{\circ}\text{C}$)	450
Pressão (bar)	5
Comprimento (m)	2,75
Diâmetro (m)	0,80
Tempo de residência (s)	2
Caudal de alimentação ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	1 970
Conversão $\text{C}_3\text{-C}_4$ (%)	79,5

Com base nas considerações mencionadas no Capítulo 3, as percentagens determinadas de cada composto no efluente do reator determinam que sejam produzidas mais de **1 100 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$** de aromáticos, o que corresponde a mais de **55 %** da corrente de saída do reator. À semelhança dos reatores anteriores, também este tem uma natureza exotérmica, ainda que bastante menos significativa. Como tal, não se justifica produção de vapor, sendo usada água de arrefecimento para mantê-lo à temperatura de 450 $^{\circ}\text{C}$. O Apêndice E apresenta o dimensionamento deste reator.

De seguida, o separador de fases permite a remoção da fase gasosa que contém mais de **98 %** de compostos não-aromáticos. A fase gasosa é enviada para uma secção de queima e a fase líquida, rica em aromáticos, é direccionada para colunas de destilação. As especificações das colunas de destilação estão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Especificações das colunas de destilação da unidade de produção de aromáticos.

Parâmetros	Remoção de compostos não-aromáticos	Destilação de benzeno	Destilação de tolueno
Bloco <i>Aspen</i>	<i>RadFrac</i>	<i>RadFrac</i>	<i>RadFrac</i>
Número de andares	30	40	30
Condensador	Parcial-Vapor	Total	Total
Reebulidor	<i>Kettle</i>	<i>Kettle</i>	<i>Kettle</i>
Razão de refluxo (molar)	5	4	3
Razão Destilado/Alimentação (mássica)	0,096	0,255	0,482
Andar de alimentação (topo)	15	10	15
Temperatura corrente de entrada (°C)	50	90	119
Pressão (bar)	5	1	1
Caudal (kg·h ⁻¹)	119	302	416
Recuperação (%)	-	99,6	99,9
Pureza (%)	-	99,2	99,5

4.3.2 Integração energética

Para esta unidade e mais uma vez considerando a rede de máxima recuperação de energia, são necessários 25 permutadores de calor e 4 utilidades diferentes, sendo 2 frias e 2 quentes com potências térmicas de 0,49 e 0,56 MW, respetivamente. Os resultados das utilidades encontram-se na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Dados relativos às utilidades da unidade de produção de aromáticos.

Utilidade	T entrada (°C)	T saída (°C)	Caudal volumétrico (m ³ ·h ⁻¹)	Caudal mássico (kg·h ⁻¹)	Potência necessária (MW)
Água de arrefecimento	20	25	71	-	0,46
Vapor de média pressão	175	174	-	927	0,51
Refrigerante 1	-12	-11	-	-	0,04
Fornalha	1000	500	-	-	0,05

A integração energética realizada para a unidade de aromáticos encontra-se no Apêndice C.

4.4 Avaliação económica

A avaliação económica apresentada nesta secção visa avaliar a viabilidade do projeto. Assim, primeiramente, foram calculados os custos de investimento inicial, representados na Tabela 4.11. Os Apêndices, G, H, I e J demonstram os cálculos e considerações efetuadas para estimar os custos relativos aos equipamentos, utilidades, mão-de-obra, custos de investimento e produção e indicadores financeiros.

Tabela 4.11 - Custos de investimento.

Custos Diretos (€)	Equipamentos	21 875 854
	Equipamentos não-dimensionados e Tubagens (com instalação)	8 750 341
	Instalação de equipamentos	3 281 378
	Instrumentação e sistemas de controlo	1 093 793
	Criação de estruturas de apoio	1 640 689
	Instalações elétricas / materiais	2 187 585
	Instalações de serviços	4 375 171
	Preparação de Terreno	1 093 793
	Terreno	546 896
Custos Indiretos (€)	Engenharia e supervisão	2 187 585
	Construção	2 187 585
	Mão-de-obra p/ construção	2 187 585
	Contingências	3 281 378
Índice de Capital Fixo (€)		54 689 634
Fundo de maneio (€)		8 203 445
Total (€)		62 893 079

Os custos de investimento correspondem a, aproximadamente, **63 M€**. No parâmetro de “Equipamentos não-dimensionados e Tubagens” estão englobadas as unidades de PSA, válvulas, o custo de arrefecimento para armazenamento do etileno e a fornalha. Seguidamente, foram calculados os custos anuais de produção, representados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Custos de produção anual.

Custos Variáveis (€)	Matérias-primas	62 989 776
	Mão-de-obra de operação	744 493
	Utilidades	8 801 005
	Manutenção	1 640 689
	Amortizações	5 468 963
Custos Fixos (€)	Impostos locais	820 345
	Seguros	273 448
Custos não previstos (€)		4 700 730
Despesas Gerais (€)	Administração	1 880 292
	Distribuição e Marketing	1 994 120
	R & D	4 700 730
Total (€)		94 014 591

Os custos de produção totalizaram cerca de **94 M€**. A matéria-prima a que foi associado um custo foi o hidrogénio, sendo estimado tendo por base, o seu custo atual quando produzido a partir de combustíveis fósseis (1,87 €·kg⁻¹).

Como receitas, foram considerados os compostos obtidos com elevado grau de pureza, as misturas de hidrocarbonetos e ainda, a receita proveniente do não-pagamento das licenças de emissão de CO₂. Este último foi considerado como receita, uma vez que a utilização de CO₂ por parte desta instalação pode representar uma poupança para as indústrias que o fornecem. Assim, pode ser cobrado um valor inferior ao preço tabelado para emissões de CO₂ (considerado 70 %) às indústrias fornecedoras do gás, de modo a contemplar os custos de preparação da matéria-prima. Desta forma, as receitas encontram-se discriminadas na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Receitas globais do projeto.

Produtos		Preço considerado (€·t ⁻¹)	Quantidade produzida / utilizada (t/ano)	Receita (€)
Benzeno		857	2 400	2 056 068
Tolueno		600	3 216	1 927 735
Metano		685	33 080	22 657 534
Etileno		574	14 556	8 354 956
Vapor		40	117 665	4 706 618
Água		0,2	169 168	33 834
Mistura C ₅ +		200	1 752	350 400
Mistura Xilenos/C ₉ +		200	3 456	691 200
Preço utilização de CO ₂	2021	41	221 816	7 987 151
	2030	80		15 527 120
Total Receitas (€)			2021	48 765 495
			2030	56 305 464

Por conseguinte, como pode ser observado na tabela acima, as receitas para o ano de 2021 totalizam cerca de **49 M€** e para o ano de 2030 rondam o valor total de **56 M€**.

Os resultados da análise financeira são bastante negativos com fluxos de caixa a assumirem valores negativos para ambos os cenários, dado que o valor gerado de receitas é bastante inferior aos custos de produção. Os cálculos efetuados para ambos os cenários estão apresentados no Apêndice J.

Os custos reais podem ainda ser mais elevados uma vez que a componente ambiental não está a ser contabilizada e está a ser assumido que os gases para queima não acarretam custos adicionais.

Uma vez que a análise realizada demonstra resultados financeiros negativos e que o principal custo consiste nas matérias-primas (hidrogénio), apenas se realizou uma análise de sensibilidade à variação do VAL e da TIR com a variação do custo do hidrogénio. Os resultados estão apresentados na Figura 4.6.

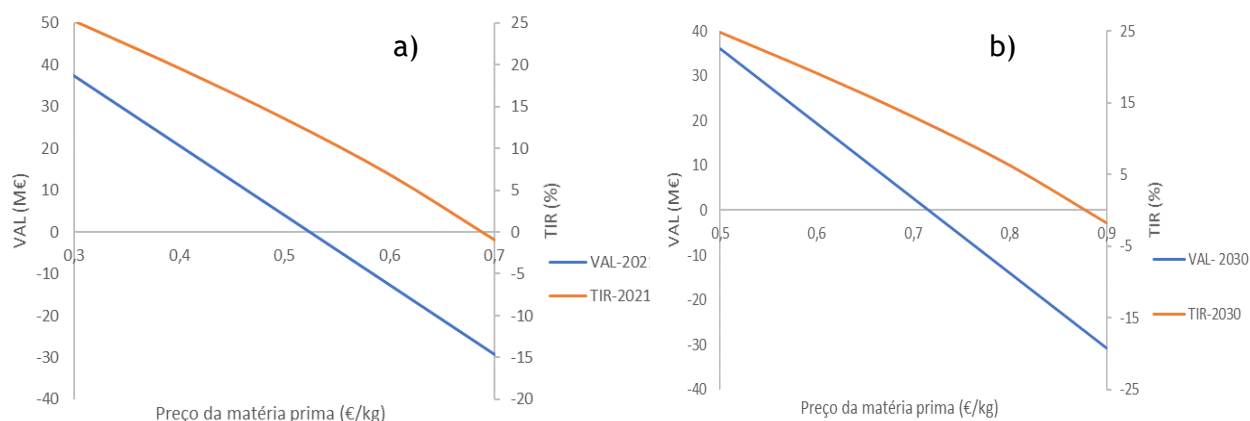


Figura 4.6 a), b) - Variação do VAL e TIR com a variação do preço da matéria-prima para o ano de 2021 e 2030, respetivamente.

A análise de sensibilidade demonstra que o processo é considerado rentável (VAL positivo para tempo de operação de 10 anos) para preços de hidrogénio de $0,52 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ e $0,71 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$ para os anos de 2021 e 2030, respetivamente. As Tabelas 4.14 e 4.15 apresenta os resultados obtidos para os preços mencionados.

Tabela 4.14 - Resultados financeiros para ano de 2021 com preço de H_2 igual a $0,52 \text{ €} \cdot \text{kg}^{-1}$

Anos	Valores brutos (€)	Valores líquidos (€)	FC não-atualizado (€)	FC atualizado (€)	FC cumulativo (€)
0			-62 893 079	-62 893 079	-62 893 079
1	7 728 804	5 796 603	11 265 566	10 058 541	-52 834 538
2	7 728 804	5 796 603	11 265 566	8 980 840	-43 853 697
3	7 728 804	5 796 603	11 265 566	8 018 607	-35 835 090
4	7 728 804	5 796 603	11 265 566	7 159 471	-28 675 619
5	7 728 804	5 796 603	11 265 566	6 392 385	-22 283 234
6	7 728 804	5 796 603	11 265 566	5 707 486	-16 575 748
7	7 728 804	5 796 603	11 265 566	5 095 970	-11 479 778
8	7 728 804	5 796 603	11 265 566	4 549 973	-6 929 805
9	7 728 804	5 796 603	11 265 566	4 062 476	-2 867 329
10	7 728 804	5 796 603	11 265 566	3 627 211	759 882

O VAL, nestas condições, seria cerca de 760 mil euros e TIR igual a 12 %.

Tabela 4.15 - Resultados financeiros para ano de 2030 com preço de H₂ igual a 0,71 €·kg⁻¹

Anos	Valores brutos (€)	Valores líquidos (€)	FC não-atualizado (€)	FC atualizado (€)	FC cumulativo (€)
0			-62 893 079	-62 893 079	-62 893 079
1	7 795 917	5 846 938	11 315 901	10 103 483	-52 789 596
2	7 795 917	5 846 938	11 315 901	9 020 967	-43 768 629
3	7 795 917	5 846 938	11 315 901	8 054 435	-35 714 194
4	7 795 917	5 846 938	11 315 901	7 191 460	-28 522 735
5	7 795 917	5 846 938	11 315 901	6 420 946	-22 101 789
6	7 795 917	5 846 938	11 315 901	5 732 988	-16 368 801
7	7 795 917	5 846 938	11 315 901	5 118 739	-11 250 062
8	7 795 917	5 846 938	11 315 901	4 570 303	-6 679 760
9	7 795 917	5 846 938	11 315 901	4 080 627	-2 599 132
10	7 795 917	5 846 938	11 315 901	3 643 417	1 044 285

Por sua vez, neste caso, o VAL seria cerca de 1 M€ e TIR igual a 12 %.

Como tal, constata-se a necessidade de uma redução significativa do custo de hidrogénio para que o processo seja viável. Apesar de se estimar que o custo do hidrogénio verde reduza ao longo dos próximos anos, é improvável que a redução se aproxime dos valores mencionados.

5 Conclusões

O projeto desenvolvido nesta dissertação está inserido num estudo sobre possíveis alternativas para a produção de benzeno a partir de H_2 e CO_2 . As instalações e unidades projetadas e o seu estudo do ponto de vista económico revelam a viabilidade da alternativa idealizada que, posteriormente, será comparada com outras alternativas a serem estudadas, de forma que a empresa possa efetuar uma decisão sobre as suas futuras operações.

O projeto idealizado tem a capacidade de produção de **2400 t/ano**, capacidade ainda bastante reduzida para as necessidades da empresa Bondalti.

O investimento inicial para o funcionamento das três unidades tem um custo aproximado de **54 M€**. Anualmente, o custo de produção ronda os **93 M€** enquanto que as receitas geradas pelos processos projetados são **49 M€**, para o primeiro cenário, e **56 M€**, para o segundo. As receitas são, portanto, insuficientes face aos custos de operação.

A análise de sensibilidade revela também que para o projeto ser viável, para um tempo de operação de 10 anos, o preço da matéria-prima (neste caso, hidrogénio) teria de ser de **0,52 €·kg⁻¹** para o ano de 2021 e **0,71 €·kg⁻¹** para o ano de 2030.

Como tal, conclui-se que o projeto é financeiramente inviável tanto considerando o ano de 2021 e de 2030 (apenas considerando a mudança do preço de emissão por tonelada de CO_2).

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

Os principais objetivos do trabalho consistiam no estudo de possíveis vias de produção de benzeno a partir de hidrogénio e dióxido de carbono. Deste modo, foram atingidos os seguintes objetivos:

- Idealização de vias de produção de benzeno a partir de H_2 e CO_2 ;
- Obtenção e validação de modelos que descrevem adequadamente as reações envolvidas no processo;
- Integração energética da instalação;
- Avaliação económica do processo.

Contudo, a capacidade do projeto não atinge as necessidades da empresa Bondalti, produzindo-se 2 400 t/ano.

6.2 Apreciação Final

Analizando o trabalho desenvolvido, este revelou-se bastante desafiador, especialmente o processo de criação de vias de produção e a sua implementação adequada no programa de simulação.

A nível pessoal, a temática escolhida correspondeu às expetativas, uma vez que foi adquirido bastante conhecimento sobre a petroquímica e especialmente, a petroquímica reversa. Adicionalmente, foram adquiridos, também, bastantes conhecimentos na área de simulação de processos industriais e avaliação económica destes.

Quanto ao tema, existem outras possíveis vias de produção por estudar, principalmente, envolvendo a reação de F-T. Apesar da alternativa apresentada ter-se revelado uma alternativa economicamente inviável, outras devem ser estudadas uma vez que é necessário que o conceito de petroquímica reversa seja uma realidade num futuro próximo devido à crescente necessidade de descarbonização do planeta.

7 Referências

- [1] W. Fruscella, «Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology», vol.3, pp.596-623, 2002.
- [2] H. O. Folkins, «Benzene», *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. 5. 2012.
- [3] E. C. Alexopoulos e E. B. Bakeas, «Benzene: Environmental Exposure», *Encycl. Environ. Heal.*, pp. 286-292, 2011.
- [4] Expert Market Research, «“Europe Benzene Market Report and Forecast 2021-2026,” Europe Benzene Market 2021-2026 | Size, Share, Growth, Analysis.» [Em linha]. Disponível em: <https://www.expertmarketresearch.com/reports/europe-benzene-market>. [Acedido: 10-Mai-2021].
- [5] R. Peacock, S. Kirby, e J. Yi, «Benzene will the US find enough?», ICIS Internal Report, 2018.
- [6] «Bondalti - Evolving Chemistry». [Em linha]. Disponível em: <https://www.bondalti.com>. [Acedido: 11-Mai-2021].
- [7] S. Matar e L. F. Hatch, *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2ª edição. 2001.
- [8] I. Dincer e M. A. Rosen, «Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development», 3ª edição, pp. 439-457, 2021.
- [9] S. A. Treese, P. R. Pujadó, e D. S. J. Jones, *Handbook of petroleum processing*, vol. 1. 2015.
- [10] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*. McGraw-Hill Education; 3ª edição, 2003.
- [11] J. G. Speight, *The Refinery of the Future*, 2ª edição, 2020.
- [12] R. Le Van Mao, H. T. Yan, A. Muntasar, e N. Al-Yassir, *Blending of Non-Petroleum Compounds with Current Hydrocarbon Feeds to Use in the Thermo-Catalytic Steam-Cracking Process for the Selective Production of Light Olefins*. Elsevier B.V., 2013.
- [13] L. Ye, M. Królicka, e Y. Cao, «Control Reconfiguration to Improve HDA Process Optimality», *IFAC-PapersOnLine*, vol. 51, n. 18, pp. 434-439, 2018.
- [14] A. C. Dimian, C. S. Bildea, e A. A. Kiss, *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*, 2ª edição, vol. 13. 2014.
- [15] W. L. Luyben, B. D. Tyréus, e M. L. Luyben, *Plantwide Process Control*. McGraw-Hill, 1999.
- [16] T. C. Tsai, S. Bin Liu, e I. Wang, «Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts», *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 181, n. 2, pp. 355-398, 1999.
- [17] F. V. Vázquez *et al.*, «Power-to-X technology using renewable electricity and carbon dioxide from ambient air: SOLETAIR proof-of-concept and improved process concept», *J. CO2 Util.*, vol. 28, n. Junho, pp. 235-246, 2018.
- [18] J. G. Speight, «The Fischer-Tropsch Process», *Gasif. Unconv. Feed.*, pp. 118-134, 2014.
- [19] A. M. Niziolek, O. Onel, e C. A. Floudas, «Production of Benzene, Toluene, and Xylenes from Natural Gas via Methanol: Process Synthesis and Global Optimization», *AIChE J.*, 2016.
- [20] M. González-Castaño, B. Dorneanu, e H. Arellano-García, «The reverse water gas shift reaction: a process systems engineering perspective», *React. Chem. Eng.*, n. Março, 2021.
- [21] A. Wolf, A. Jess, e C. Kern, «Syngas Production via Reverse Water-Gas Shift Reaction

- over a Ni-Al₂O₃ Catalyst : Catalyst Stability , Reaction Kinetics , and Modeling», *Chem. Eng. Technol.*, vol. 39, n. 6, pp. 1040-1048, 2016.
- [22] Y. A. Daza e J. N. Kuhn, «CO₂ conversion by reverse water gas shift catalysis: Comparison of catalysts, mechanisms and their consequences for CO₂ conversion to liquid fuels», 2016.
- [23] S. G. Jadhav, P. D. Vaidya, B. M. Bhanage, e J. B. Joshi, «Catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol: A review of recent studies», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, n. 11, 2014.
- [24] S. Arab, J. M. Commenge, J. F. Portha, e L. Falk, «Methanol synthesis from CO₂ and H₂ in multi-tubular fixed-bed reactor and multi-tubular reactor filled with monoliths», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, n. 11, 2014.
- [25] G. Bozzano e F. Manenti, «Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies», *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 56, pp. 71-105, 2016.
- [26] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, e F. Schmidt, *Methanol : The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. Springer, 2014.
- [27] G. Leonzio, E. Zondervan, e P. U. Foscolo, «Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance», *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, n. 16, 2019.
- [28] P. Basu, «Production of synthetic fuels and chemicals from biomass», *Biomass Gasification, Pyrolysis Torrefaction Pract. Des. Theory*, pp. 415-443, 2018.
- [29] B. I. Kamara e J. Coetzee, «Overview of high-temperature Fischer-Tropsch gasoline and diesel quality», *Energy and Fuels*, vol. 23, n. 4, 2009.
- [30] M. Kayfeci, A. Keçebas, e M. Bayat, *Solar Hydrogen production*. Elsevier Inc., 2019.
- [31] J. G. Speight, *Gasification for Synthetic Fuel Production: Fundamentals, Processes and Applications*. © 2015 Woodhead Publishing Limited. All rights reserved., 2015.
- [32] R. W. R. Zwart e H. Boerrigter, «High efficiency co-production of synthetic natural gas (SNG) and Fischer-Tropsch (FT) transportation fuels from biomass», *Energy and Fuels*, vol. 19, n. 2, pp. 591-597, 2005.
- [33] E. S. Lox e G. F. Froment, «Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 1. Experimental Procedure and Results», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, n. 1, pp. 61-70, 1993.
- [34] A. Yermakova e V. I. Anikeev, «Thermodynamic calculations in the modeling of multiphase processes and reactors», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, n. 5, pp. 1453-1472, 2000.
- [35] W. Song, Y. Hou, Z. Chen, D. Cai, e W. Qian, «Process simulation of the syngas-to-aromatics processes: Technical economics aspects», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 212, 2020.
- [36] A. P. Steynberg e M. Dry, *Fischer-Tropsch Technology*, vol. 152. Elsevier B.V., 2004.
- [37] M. R. Gogate, «Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects», *Pet. Sci. Technol.*, vol. 37, n. 5, pp. 559-565, 2019.
- [38] D. Hurd, S. Park, e J. Kan, «China's Coal to Olefins Industry», 2014.
- [39] P. H. Spitz, *The Chemical Industry at the Millenium: Maturity, Restructuring, and Globalization*. Chemical Heritage Foundation, 2005.
- [40] J. G. Speight, *Handbook of Petrochemical Processes*, 1ª edição, 2019.
- [41] J. Xu e G. F. Froment, «Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics», *AIChE J.*, vol. 35, n. 1, pp. 88-96, 1989.
- [42] C. R. H. De Smet, M. H. J. M. De Croon, R. J. Berger, G. B. Marin, e J. C. Schouten,

- «Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas. Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells», *Chem. Eng. Sci.*, vol. 56, n. 16, 2001.
- [43] M. Puig-Gamero, J. Argudo-Santamaria, J. L. Valverde, P. Sánchez, e L. Sanchez-Silva, «Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis», *Energy Convers. Manag.*, vol. 177, n. Junho, pp. 416-427, 2018.
- [44] B. K. Aasberg-petersen, C. S. Nielsen, I. Dybkjær, e J. Perregaard, «Large Scale Methanol Production from Natural Gas», Haldor Topsoe Internal Report, 2013.
- [45] C. F. R. Machado, J. L. De Medeiros, O. F. Q. Araújo, e R. M. B. Alves, «A comparative analysis of methanol production routes : synthesis gas versus CO₂ hydrogenation», *2014 Int. Conf. Ind. Eng. Oper. Manag.*, 2014.
- [46] É. S. Van-Dal e C. Bouallou, «Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation», *J. Clean. Prod.*, vol. 57, pp. 38-45, 2013.
- [47] K. M. Vanden Bussche e G. F. Froment, «A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst», *J. Catal.*, vol. 161, n. 1, pp. 1-10, 1996.
- [48] D. Mignard e C. Pritchard, «On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels», *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 86, n. 5, pp. 473-487, 2008.
- [49] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, e R. E. West, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5ª edição. McGraw-Hill, 2003.
- [50] *Welded Steel Tanks for Oil Storage*. Washington D.C.: American Petroleum Institute, 1973.
- [51] W. D. Seider, J. D. Seader, e D. R. Lewin, «Product and Process Design Principles». John Wiley & Sons, Inc., New York, 2004.

Apêndice A - Determinação da composição dos efluentes dos reatores R-MTO e R-Cyclar

Como já mencionado anteriormente, as reações de metanol para olefinas e Cyclar (C_3 - C_4 para aromáticos) foram simuladas em reatores, especificando a composição da corrente de saída, devido à inexistência de modelos cinéticos. Como tal, a composição da corrente de saída foi definida tendo por base alguns dados de literatura e algumas considerações.

A.1 Reator R-MTO

Na reação de formação de olefinas a partir de metanol, usaram-se os seguintes dados industriais sobre o processo publicados em literatura e apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 - Dados industriais do processo MTO (Adaptado de [10]).

	Alimentação t/dia	Produtos t/dia
Metanol	5204	
Etileno		882
Propileno		882
Butanos		272
Hidrocarbonetos C_5+		100
Gás combustível		88
Outros (água, CO_x , coque, etc.)		2980
Total	5204	5204

Com base nestes dados e admitindo que a conversão para esta reação, como mencionado no Capítulo 2, é de 100 %, foi determinada a composição da corrente de saída. Como tal, fez-se um balanço mássico dos compostos à entrada e recorrendo à ferramenta Solver do Excel foram corrigidas as percentagens de saída para a solução mais aproximada dos dados apresentados na Tabela A.1. Os resultados apresentam-se na Tabela A.2.

Tabela A.2 - Determinação da composição da corrente de saída do reator R-MTO.

Componentes		Entrada	Composição com base nos dados (kg·h ⁻¹)	Caudais corrigidos (kg·h ⁻¹)
CH ₃ OH		11 115	-	-
CO ₂		82	6 450	400
H ₂ O		3		5 992
C ₂ H ₄		-	1 884	1 915
C ₃ H ₆		-	1 884	1 915
C ₄ H ₁₀		-	581	570
C ₅ H ₁₀		-	214	217
CH ₄		-	188	191
Total (kg/h)		11 200	11 200	11 200
Balanço atómico (kmol/h)	C	349	374	349
	H	1 388	1 245	1 388
	O	351	341	351

A.2 Reator R-Cyclar

De forma semelhante, para o reator R-Cyclar consideraram-se os seguintes dados que estão apresentados na Tabela A.3.

Tabela A.3 - Dados industriais do processo Cyclar (Adaptado de [10]).

Balanço Material	t/ano
Alimentação LPG	430 000
Produtos:	
Benzeno	66 700
Tolueno	118 800
Xilenos	64 000
Aromáticos C ₉ +	24 600
Hidrogénio	29 400
Gás combustível	126 500

Uma vez mais, o cálculo da composição do efluente do reator foi, também, baseado no facto da conversão de propeno e butano ser cerca de 80 %. Desta forma, recorrendo à ferramenta Solver do Excel, foi determinada a solução mais aproximada das hipóteses consideradas que cumprisse o balanço atómico. Os resultados estão apresentados na Tabela A.4.

Tabela A.4 - Determinação dos caudais das correntes de saída do reator R-Cyclar.

Componentes		Entrada (kg·h ⁻¹)	Efluente baseado nos dados (kg·h ⁻¹)	Efluente corrigido (kg·h ⁻¹)
C ₃ H ₆		1 377	392	316
C ₄ H ₁₀		585		73
H ₂ O		7	7	7
C ₅ H ₁₀		1	1	1
CH ₄		-	462	403
H ₂		-	107	40
C ₆ H ₆		-	243	310
C ₇ H ₈		-	434	417
C ₈ H ₁₀		-	134	246
C ₉ H ₁₂		-	90	158
Total (kg/h)		1 970	1 970	1 970
Balanço atómico (kmol/h)	C	139	133	139
	H	298	369	298
	O	0,37	0,39	0,37

Apêndice B - Constantes dos modelos cinéticos implementadas na simulação

As constantes cinéticas, equilíbrio e adsorção são dependentes da temperatura e podem ser descritas pelos parâmetros A e B. A relação entre estes parâmetros apresenta-se na Equação (B.1).

$$\ln k = A + \frac{B}{T} \quad (\text{B.1})$$

B.1 Modelo cinético para reação RWGS

As constantes do modelo cinético referentes ao modelo de Xu e Froment [41] implementadas no programa Aspen Plus encontram-se na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Constantes cinéticas do modelo de Xu e Froment implementadas no Aspen.

Constantes	A	B
k_1 ($\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$)	1,692	-8 074,33
k_2 ($\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$)	28,672	-29 336,06
k_3 ($\text{kmol} \cdot \text{kPa}^{0,5} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}$)	30,09	-28 879,00
$1/K_{\text{eq},1}$	4,036	-4 400
$1/K_{\text{eq},2}$ (kPa^{-2})	-6,616	-6 906,06
$1/K_{\text{eq},3}$ (kPa^{-2})	-39,32	26 830
K_{CH_4} (kPa^{-1})	-11,921	4 604,28
K_{CO} (kPa^{-1})	-14,01	8 497,71
K_{H_2} (kPa^{-1})	-23,52	9 971,13
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	12,084	-10 666,35

B.2 Modelo cinético para produção de metanol

As constantes do modelo cinético referentes ao modelo de Bussche e Froment [47] implementadas no programa Aspen Plus encontram-se na Tabela B.2.

Tabela B.2 - Constantes cinéticas do modelo de Bussche e Froment modificado implementadas no Aspen.

Constantes	A	B
$k_4 \text{ (kmol} \cdot \text{Pa}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{)}$	-29,87	4 811,2
$k_5 \text{ (kmol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{)}$	17,55	-2 249,8
k_6	8,147	0
$k_7 \text{ (Pa}^{-0,5}\text{)}$	-6,452	2 068,4
$k_8 \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	-34,95	14 928,4
$k_9 \text{ (kmol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{)}$	4,804	-11 797,5
$k_{10} \text{ (kmol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1}\text{)}$	0,1310	-7 023,5

Apêndice C - Integração Energética

Como já referido, a integração energética de cada unidade realizou-se na aplicação informática *Aspen Energy Analyzer*. Estas realizaram-se tendo em conta a metodologia do ponto de estrangulamento, comumente designa por metodologia *pinch*.

Esta metodologia baseia-se na definição de certos níveis de temperatura nas quais as correntes podem ser aquecidas/arrefecidas acima e abaixo destes. Tome-se, como exemplo, se a temperatura de 150 °C for um ponto *pinch* para correntes quentes (e 140 °C para correntes frias pois $\Delta T_{\min} = 10$ °C) as correntes serão aquecidas ou arrefecidas acima e abaixo desta temperatura, sem haver interseção deste ponto. A obrigatoriedade de não-interseção implica que neste exemplo, uma corrente fria de 130 °C pudesse arrefecer uma corrente quente de 160 °C. Os pontos de estrangulamento são definidos pelo programa, que se baseia em princípios termodinâmicos para os definir.

C.1 Unidade de metanol

A integração realizada no programa de simulação para a unidade de metanol está representada na Figura C.1.

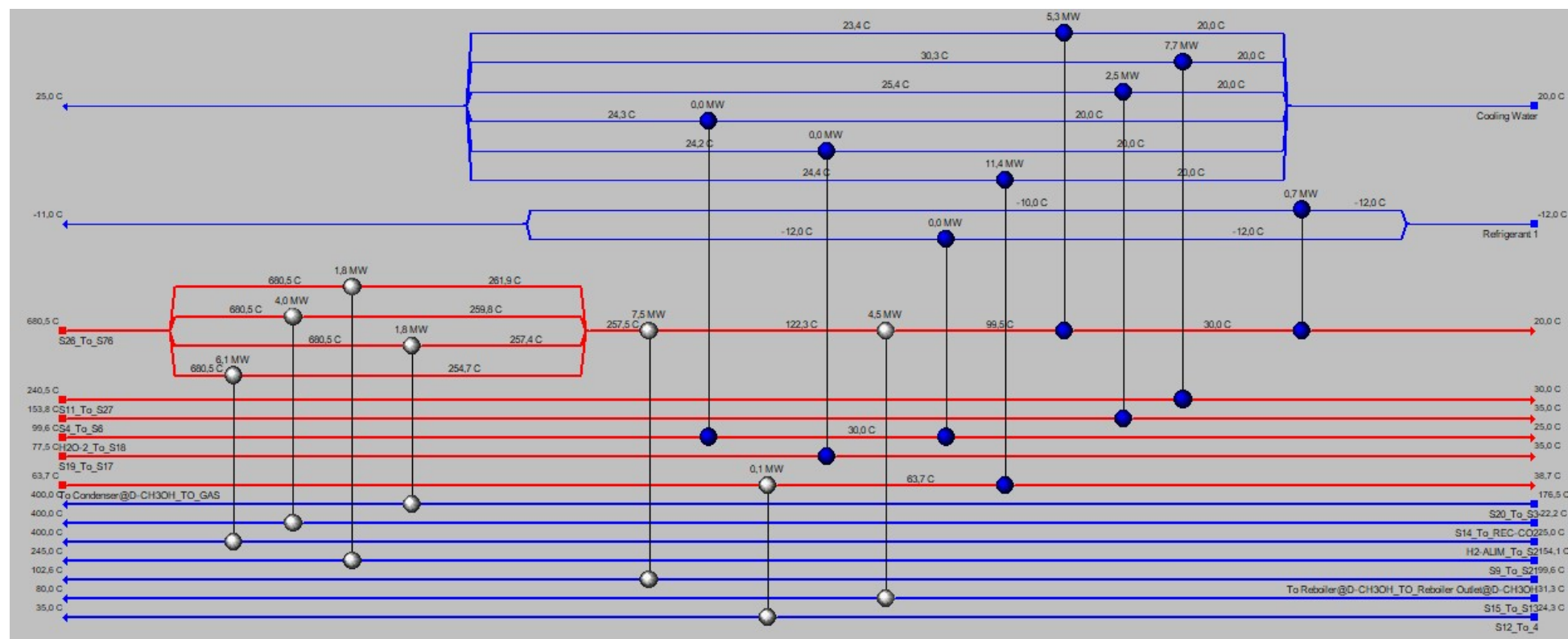


Figura C.1 - Rede de permutadores e utilidades da unidade de metanol.

C.2 Unidade de olefinas

A integração realizada no programa de simulação para a unidade de olefinas está representada na Figura C.2.

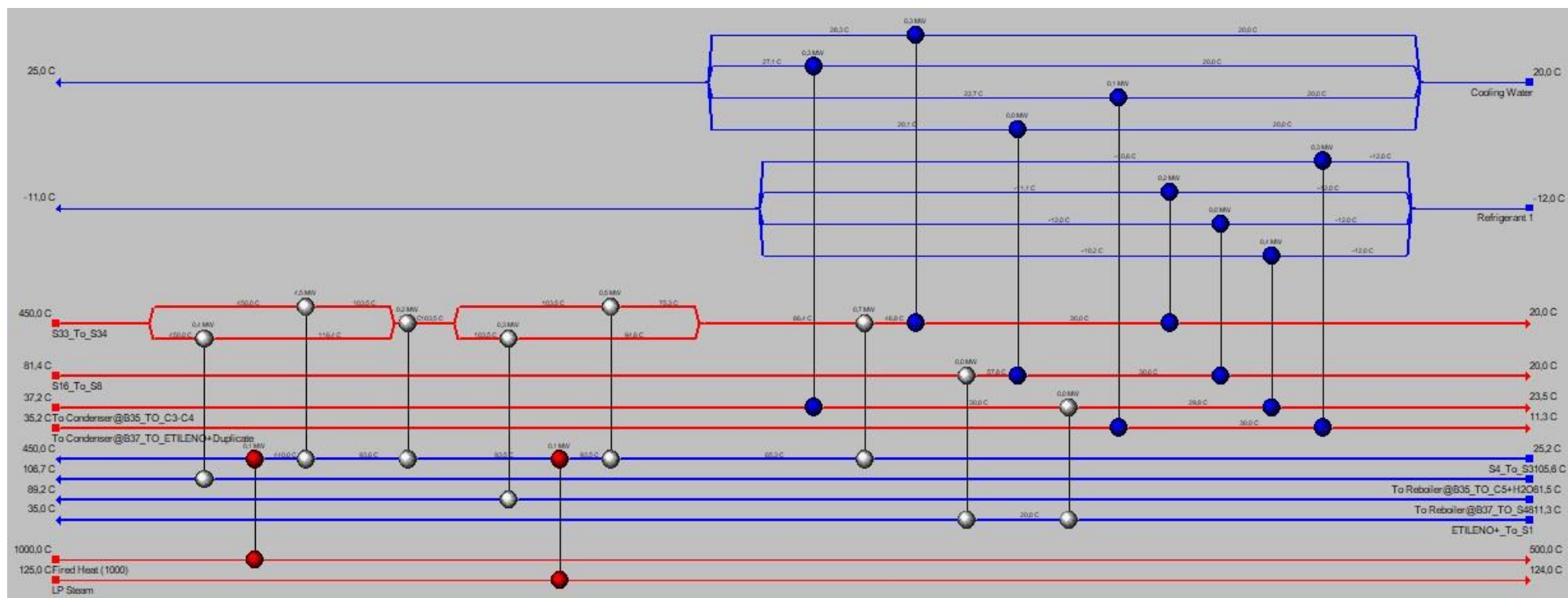


Figura C.2 - Rede de permutadores e utilidades da unidade de olefinas.

The diagram illustrates the Toluene-Benzene BTX Separation Process, showing a detailed network of heat exchangers and reboilers. The process involves the separation of Toluene, Benzene, and BTX (Benzene-Toluene-Xylene) from a feed stream. Key components include:

- Heat Exchangers:** Labeled S1 through S34, showing temperature profiles and heat transfer rates (e.g., 0.2 MW, 0.4 MW, 0.6 MW).
- Reboilers:** Labeled R1, R2, R3, and R4, showing temperature profiles and heat transfer rates.
- Streams:**
 - Cooling Water:** Flows from the top right, with temperatures ranging from 20.0 C to 32.4 C.
 - Refrigerant 1:** Flows from the top right, with temperatures ranging from -120 C to 60 C.
 - Fired Heat (1000):** Flows from the bottom left, with temperatures ranging from 175.0 C to 1000.0 C.
 - MP Steam:** Flows from the bottom left, with temperatures ranging from 175.0 C to 1000.0 C.
 - Process Streams:** Labeled S53, X+C9, S18, TOLUENO, and BTX, showing temperature profiles and heat transfer rates.

The diagram is color-coded: blue for cooling water and refrigerant, red for fired heat and steam, and grey for other process streams. Temperature and flow rate data are provided for many streams.

Figura C.3 - Rede de permutadores e utilidades da unidade de aromáticos.

Apêndice D - Análise de sensibilidade da produção de metanol

De forma a determinar qual a melhor via para a produção de metanol foi decidido comparar-se as duas reações nas condições em que a sua produção é máxima. Para as determinar, foram realizadas análises de sensibilidade para os parâmetros de pressão e temperatura.

D.1 Produção de metanol a partir de $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$

Os resultados da análise de sensibilidade para esta mistura estão representados nas Figuras D.1 e D.2.

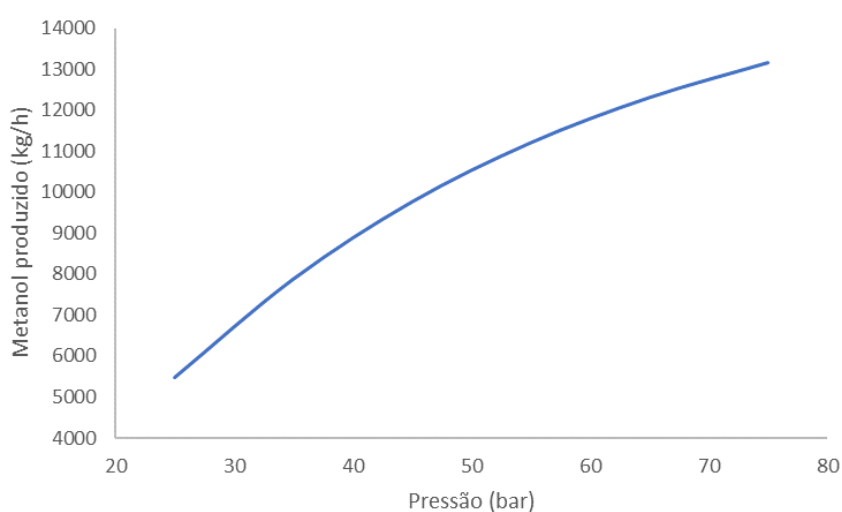


Figura D.1 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da pressão de operação, para $T = 245\text{ }^{\circ}\text{C}$.

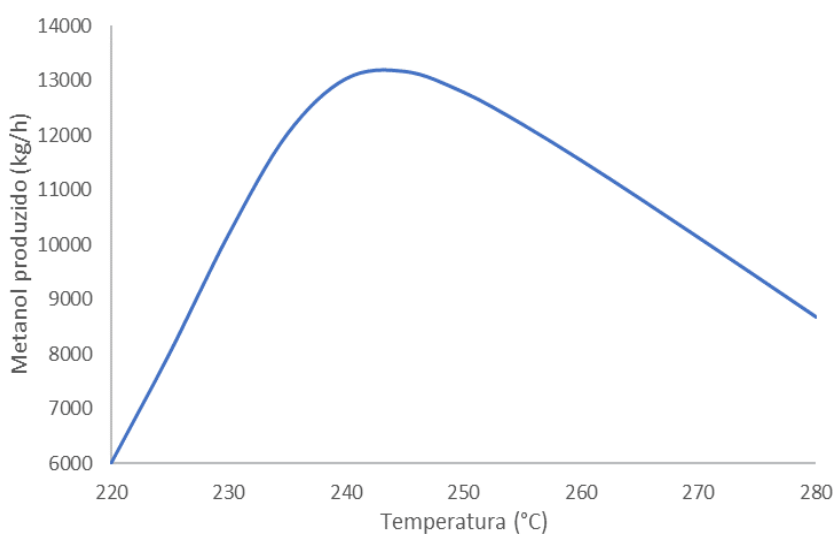


Figura D.2 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da temperatura de operação, para $P = 75\text{ bar}$.

Concluiu-se que, para este caso, os valores de temperatura e operação ótimas são 245 °C e 75 bar.

D.2 Produção de metanol a partir de CO₂/H₂

Os resultados da análise de sensibilidade para esta mistura estão representados nas Figuras D.3 e D.4.

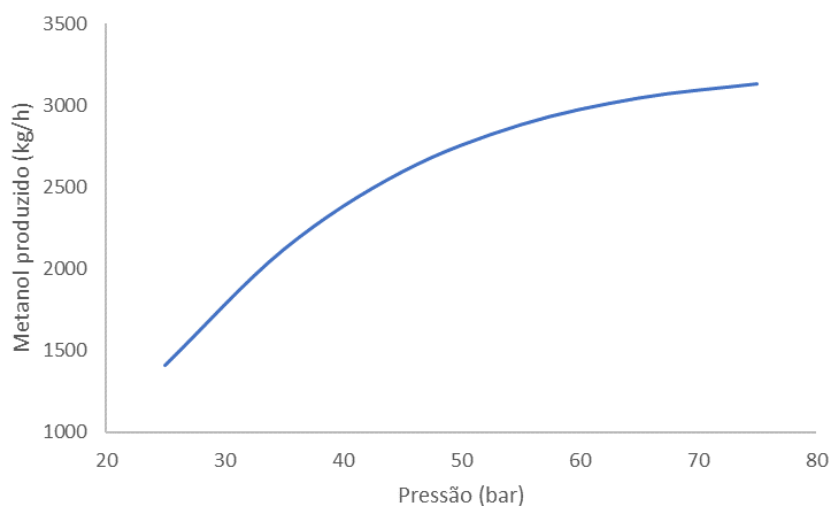


Figura D.3 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da pressão de operação, para T = 245 °C.

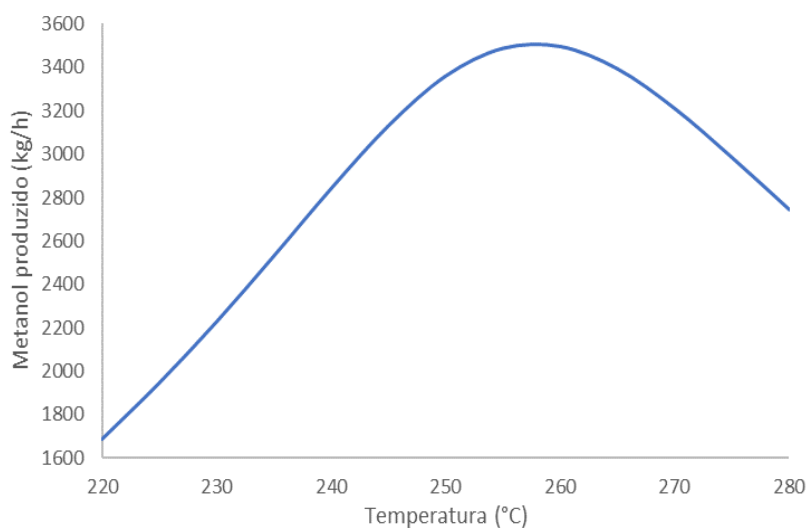


Figura D.4 - Variação da quantidade de metanol produzido em função da temperatura de operação, para P = 75 bar.

Por sua vez, nestas circunstâncias, concluiu-se que os valores de temperatura e operação ótimas são 245 °C e 75 bar.

Apêndice E - Dimensionamento dos reatores

Os reatores R-MTO e R-Cyclar são replicados na simulação com conversões previamente definidas, necessitando da especificação da temperatura e pressão. Contudo, para estimar custos, os reatores terão de ser dimensionados. O reator R-CH₃OH foi redimensionado como um reator multitubular apesar de na simulação ser tubular, uma vez que este necessitará de arrefecimento e a reação se dá na fase gasosa.

Para o dimensionamento destes reatores, foi considerado um tempo de residência de 5 s para o de produção de metanol, de acordo com os resultados da simulação. Para os restantes, uma vez que não existe informação sobre o tempo de residência para as suas respetivas reações, arbitrou-se um valor de 5 s. Os cálculos efetuados permitiram perceber que para um tempo de residência de 5 s, o coeficiente de transferência, U, é considerado baixo. Como tal, o tempo de residência foi reduzido para 2 s.

Através das equações apresentadas de seguida, e tendo em conta os dados da simulação, foi possível calcular os parâmetros apresentados na Tabela E.1.

$$\Delta T_{LM} = \frac{\Delta T_{entrada} - \Delta T_{saída}}{\ln \left(\frac{\Delta T_{entrada}}{\Delta T_{saída}} \right)} \quad (E.1)$$

$$V_{tubo} = \pi \times \frac{D^2}{4} \times L \quad (E.2)$$

$$Q_{tubo} = V_{tubo} \times \frac{\varepsilon}{t_{passagem}} \quad (E.3)$$

$$N_{tubos} = \frac{Q_{global}}{Q_{tubo}} \quad (E.4)$$

$$A_{total} = \pi \times D \times N_{tubos} \times L \quad (E.5)$$

$$U = \frac{\text{Pot. térmica}}{\Delta T_{LM} \times A_{total}} \quad (E.6)$$

Tabela E.1 - Dimensionamento dos reatores.

Parâmetros	R-CH ₃ OH	R-MTO	R-CYCLAR
Diâmetro (m)	0,0381	0,0381	0,0381
Comprimento (m)	5	5	5
Porosidade, ϵ	0,4	0,4	0,4
t passagem (s)	5	2	2
Caudal global (m ³ ·s ⁻¹)	0,265	2,67	0,222
T entrada (°C)	245	450	450
T saída (°C)	245	450	450
T entrada água (°C)	20	20	20
T saída vapor (°C)	180	180	180
ΔT entrada (°C)	225	430	430
ΔT saída (°C)	65	270	270
ΔT_{LM} (°C)	129	344	344
Volume tubo (m ³)	0,0057	0,0057	0,0057
Caudal tubo (m ³ ·s ⁻¹)	$4,56 \times 10^{-4}$	0,0011	0,0011
Número tubos	582	2 342	195
Área total (m ²)	348	1 402	117
Potência térmica (kW)	9 710	2 833	172
U (W·m ⁻² ·C ⁻¹)	216	5,9	4,3

Apêndice F - Correntes de saída dos reatores

Neste apêndice apresentam-se as composições das correntes de entrada e saída dos reatores existentes nas instalações projetadas (Tabelas F.1 a F.4).

Tabela F.1 - Dados das correntes de entrada e saída do reator RWGS.

Compostos	Corrente de entrada (kg·h ⁻¹)	Corrente de saída (kg·h ⁻¹)
CH ₄	305	4 441
CO ₂	58 405	32 128
CO	240	9 743
H ₂ O	-	15 401
H ₂	4 193	1 430
Total	63 144	

Tabela F.2 - Dados das correntes de entrada e saída do reator R-CH₃OH.

Compostos	Corrente de entrada (kg·h ⁻¹)	Corrente de saída (kg·h ⁻¹)
CH ₄	154	154
CO ₂	10 005	9 287
CO	12 583	3 085
H ₂ O	72	366
H ₂	3 353	1 887
CH ₃ OH	198	11 586
Total	26 365	

Tabela F.3 - Dados das correntes de entrada e saída do reator R-MTO.

Compostos	Corrente de entrada (kg·h ⁻¹)	Corrente de saída (kg·h ⁻¹)
CH ₄	-	191
CO ₂	82	400
H ₂ O	3	5 992
CH ₃ OH	11 115	-
C ₂ H ₄	-	1 915
C ₃ H ₆	-	1 915
C ₄ H ₁₀	-	569
C ₅ H ₁₀	-	217
Total	11 200	

Tabela F.4 - Dados das correntes de entrada e saída do reator R-Cyclar.

Compostos	Corrente de entrada (kg·h ⁻¹)	Corrente de saída (kg·h ⁻¹)
C ₃ H ₆	1 377	316
C ₄ H ₁₀	585	73
H ₂ O	7	7
C ₅ H ₁₀	1	1
CH ₄	-	403
H ₂	-	40
C ₆ H ₆	-	310
C ₇ H ₈	-	417
C ₈ H ₁₀	-	246
C ₉ H ₁₂	-	158
Total	1 970	

Apêndice G - Dimensionamento e estimativa de custos dos equipamentos

As estimativas de custo dos equipamentos suportaram-se em custos obtidos com os modelos de simulação usando o Aspen Process Economic Analyzer e em correlações matemáticas específicas para certos equipamentos. Entre os equipamentos avaliados estão colunas de destilação, reatores, tanques de armazenamento, compressores, separadores de fase, permutadores de calor e torre de arrefecimento. O capítulo está dividido pelas diferentes formas de obter o custo dos diferentes equipamentos.

G.1 Aspen Process Economic Analyzer

Os equipamentos possíveis de avaliar economicamente através do programa de simulação, com valores razoáveis, foram colunas de destilação, compressores, separadores de fase e uma bomba. Os custos destes equipamentos para as três unidades encontram-se na Tabela G.1.

Tabela G.1 - Custos obtidos no programa APEA.

Equipamentos		Unidade de metanol	Unidade de olefinas	Unidade de aromáticos
Custo (€)	Colunas de destilação	845 994	269 616	748 250
	Bombas	-	4 428	-
	Separadores de fase	49 282	16 236	13 940
	Compressores	6 103 014	949 232	-
	Decantadores	-	13 940	-
Custo Total (€)		6 998 290	1 253 452	762 190

G.2 Aspen Energy Analyzer

Através do programa de simulação *Aspen Energy Analyzer*, além de ser possível a integração energética do processo, é, também, possível extrair valores para o custo dos permutadores. Dos valores extraídos alguns dos custos calculados pelo programa assumiram valores díspares e como tal, determinou-se esse custo através da “regra dos seis décimos”, descrita na Equação (G.1). Os custos dos permutadores para cada unidade estão representados na Tabela G.2.

$$\text{Custo Equipamento A} = \text{Custo Equipamento B} \times \left(\frac{\text{Capacidade do Equipamento A}}{\text{Capacidade do Equipamento B}} \right)^{0.6} \quad (\text{G.1})$$

Tabela G.2 - Custos determinados para os permutadores de calor.

Equipamentos	Unidade de metanol	Unidade de olefinas	Unidade de aromáticos
Permutadores de calor (€)	818 974	388 266	292 458

G.3 Correlações

Os restantes equipamentos foram determinados através de correlações para a torre de arrefecimento, os reatores e os tanques de armazenamento.

G.3.1 Torre de arrefecimento

A torre de arrefecimento é necessária na instalação para a utilização da água de arrefecimento. O seu custo foi determinado a partir da correlação gráfica presente na Figura G.1.

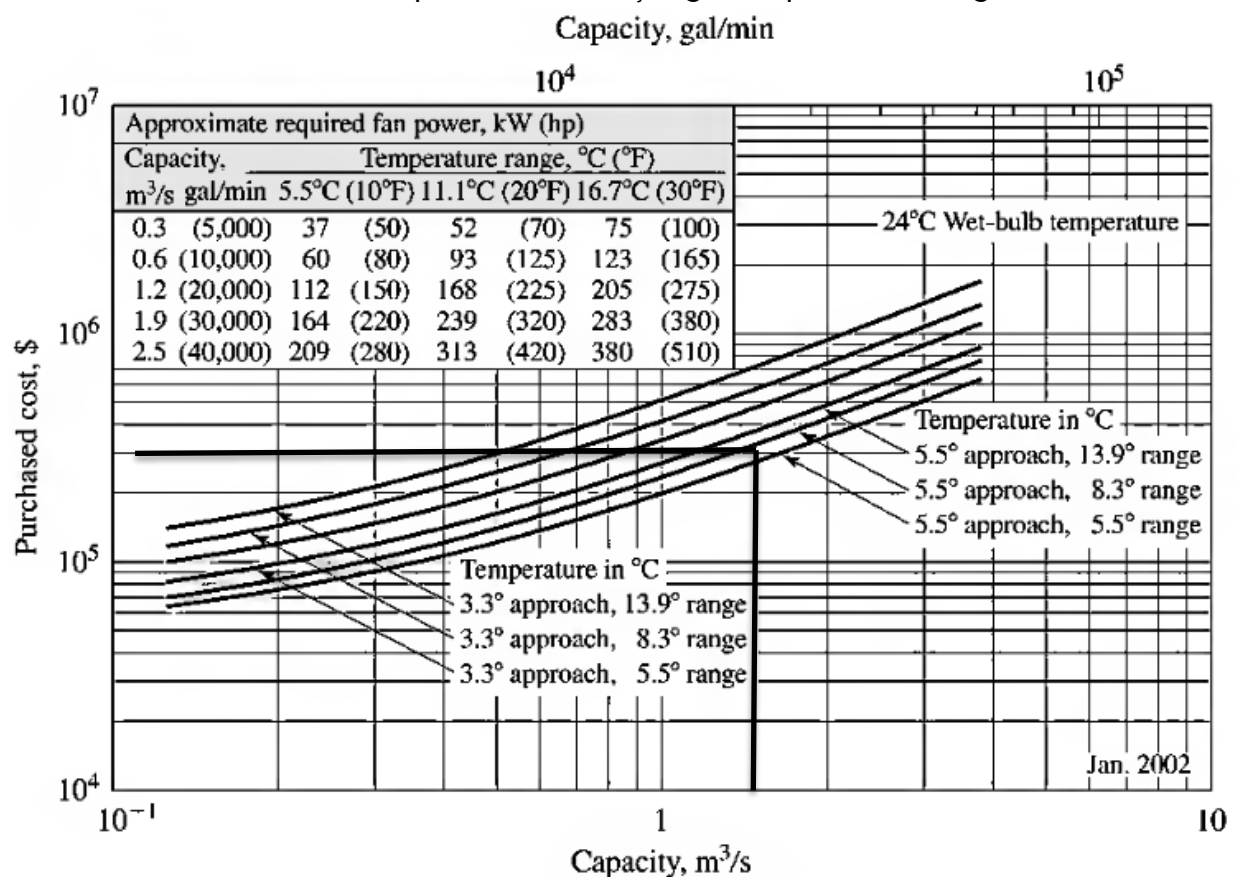


Figura G.1 - Determinação do custo da torre de arrefecimento (Adaptado de [49]).

A capacidade necessária para a torre de arrefecimento é de $1,41 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Tendo em conta que a correlação é adequada para o ano de 2000, o custo foi atualizado para o ano de 2021 através da Equação (G.2).

$$\text{Custo} = \text{Custo base} \times \frac{\text{Índice (ano atual)}}{\text{Índice base}} \quad (\text{G.2})$$

De referir, que o índice do ano 2000 é de 394 e o de 2021 foi considerado como 655,4. Assim, o custo total da torre de arrefecimento é de **409 209 €**.

G.3.2 Reatores

O custo dos reatores foi determinado tendo por base o peso, para o reator RWGS, e a área para os restantes. Tal deve-se ao facto de o primeiro ser adiabático e como tal, a sua área não é relevante para o seu arrefecimento. Como tal, o seu custo é melhor avaliado se as correlações a utilizar forem dependentes do fator massa.

Primeiramente, foi determinado o peso do reator através das seguintes equações:

$$t_s = \frac{P_d \times D_i}{(2SE - 1,2 \times P_d)} \quad (\text{G.3})$$

$$W = \pi (D_i + t_s) (L + 0,8 \times D_i) t_s \rho \quad (\text{G.4})$$

Nas equações acima, os fatores S e E, com os valores de 15 000 e 0,85, respetivamente. Determinado o peso, utilizaram-se as seguintes correlações descritas nas Equações (G.5) a (G.7).

$$C_v = \exp (8,717 - 0,2332 \times \ln W + 0,04333 (\ln W)^2) \quad (\text{G.5})$$

$$C_{pl} = 1580 \times D_i^{0,20294} \quad (\text{G.6})$$

$$C_p = F_m C_v + C_{pl} \quad (\text{G.7})$$

Para o caso foi considerado $F_m = 2$. O custo do reator foi atualizado e foi acrescentado um fator de acréscimo de 50 % para uma determinação mais aproximada do custo real. Os resultados estão apresentados na Tabela G.3.

Tabela G.3 - Parâmetros calculados para o reator RWGS.

Reator	RWGS
D _i (m)	1
D _i (ft)	3,28
L (m)	5
L (ft)	16,40
P ₀ (bar)	10
P ₀ (psig)	145
ln P ₀	4,98
Pd (psig)	182
ρ (lb·ft ⁻³)	490
ts	0,024
W (lb)	2 287
W (kg)	1 043
ln W	7,74
Fm	2
Cv	13 436
Cpl	2 011
Cp	28 883
I (2021)	655,9
I (2000)	394
Custo (\$)	48 083
Total (\$)	72 124
Total (€)	59 142

Os restantes reatores foram avaliados tendo em conta a sua área. O dimensionamento destes, apresentado anteriormente, permitiu a determinação da área de cada um. Desta forma, consideraram-se os reatores como *Floating Head* e como tal, a seguinte correlação descrita na Equação (G.8).

$$C_b = \exp (11,667 - 0,8709 \ln A + 0,09005 (\ln A)^2) \quad (G.8)$$

O custo foi novamente atualizado e adicionado um fator de acréscimo de 50%. Os resultados encontram-se na Tabela G.4.

Tabela G.4 - Parâmetros calculados para os restantes reatores.

Reator	R-CH3OH	R-MTO	R-CYCLAR
A (ft ²)	3 749	15 087	1 256
ln A	8,23	9,62	7,14
Fl. Head	40 071	111 740	22 874
Fl. Head (+50%)	60 107	167 610	34 311
I (2021)	655,9	655,9	655,9
I (2000)	394	394	394
Custo (\$)	100 061	279 024	57 118
Custo (€)	82 050	228 800	46 837

O custo estimado para os reatores da instalação foi de **416 829 €**.

G.3.3 Tanques de armazenamento

Os tanques de armazenamento foram dimensionados tendo em conta a produção de cada composto em 30 dias de operação e a pressão de operação de cada tanque. A partir dos dados referentes à simulação foi possível o cálculo do volume de produção em 30 dias. Assim, tendo em conta os dados presentes na Tabela G.5 de tamanhos *standard* para tanques de armazenamento foram escolhidas a quantidade e volume destes. Os resultados estão apresentados na Tabela G.6.

Tabela G.5 - Tamanhos referência de tanques de armazenamento (Adaptado de [50]).

Tank diameter (ft, m)		Capacity (m³/m)	Height (m)	Volume (m³)
15	4.6	16.4	5.5	90
20	6.1	28.0	5.5	161
25	7.6	45.6	5.5	250
25	7.6	45.6	7.3	334
30	9.1	65.6	7.3	481
35	10.7	89.3	9.1	819
45	13.7	148	11.0	1625
70	21.3	358	11.0	3940
100	30.5	728	11.0	8000
120	36.6	1050	14.6	15400
180	54.9	1380	14.6	34700

Tabela G.6 - Volumes escolhidos para tanques de armazenamento dos diferentes compostos.

Compostos	Produção (m³/dia)	Produção (m³/30 dias)	Volume tanques (m³)	Volume total (m³)
Metanol	347	10 410	8 000	11 940
			3 940	
Etileno	84	2 517	1 625	2 444
			819	
Propeno/Butano	98	2 934	1 625	3 250
			1 625	
C ₅ +	9	269	334	334
Benzeno	8	244	250	250
Tolueno	12	333	334	334
Xileno/C ₉ +	14	410	481	481

Definidos os volumes dos tanques foram utilizadas as correlações (G.5) e (G.9) a (G.13) para estimação de custos. As dimensões dos tanques foram as mencionadas na Tabela acima e as

pressões de armazenamento foram as da corrente de saída na simulação, excetuando o caso do etileno que foi considerado ser armazenado a 10 bar e a temperaturas muito reduzidas. O custo do arrefecimento do etileno é considerado como um custo não-dimensionado.

$$T = \frac{P r}{SE - 0,6 P} + C \quad (G.9)$$

$$V \text{ lateral} = [\pi (r+T)^2 L] - [\pi r^2 L] \quad (G.10)$$

$$V \text{ topo+base} = [\pi (r+T)^2 T] \times 2 \quad (G.11)$$

$$W = V \text{ total} \times \rho \quad (G.12)$$

$$\text{Custo total} = C_v \times F_m \quad (G.13)$$

Os custos obtidos foram atualizados. Os resultados encontram-se na Tabela G.7.

Tabela G.7 - Cálculos dos custos dos tanques de armazenamento.

Compostos	Metanol		Etileno		Propeno / Butano		C ₅ +	Benzeno	Tolueno	Xileno / C ₉ +
Volume disponível (m ³)	8000	3940	1625	819	1625	1625	334	250	334	481
D (m)	30,5	21,3	13,7	10,7	13,7	13,7	7,6	7,6	7,6	9,1
r (m)	15,25	10,65	6,85	5,35	6,85	6,85	3,8	3,8	3,8	4,55
L (m)	11	11	11	9,1	11	11	7,3	5,5	7,3	7,3
D (in)	1 201	839	539	421	539	539	299	299	299	359
r (in)	600	419	270	211	270	270	150	150	150	179
L (in)	433	433	433	358	433	433	287	217	287	287
P (Psig)	14,5	14,5	145	145	130,5	130,5	14,5	14,5	14,5	14,5
C (in)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
S	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000	15 000
E	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85	0,85
T (in)	0,8332	0,6272	3,238	2,562	2,927	2,927	0,3203	0,3203	0,3203	0,3539
T (m)	0,0212	0,0159	0,0822	0,0651	0,0744	0,0744	0,0081	0,0081	0,0081	0,0090
V lateral (in ³)	22,32	11,73	39,17	20,03	35,39	35,39	1,419	1,069	1,419	1,877
V t+b (in ³)	31,01	11,39	24,83	11,99	22,40	22,40	0,7412	0,7412	0,7412	1,174
V total (m ³)	53,34	23,12	64,01	32,01	57,79	57,79	2,161	1,811	2,161	3,051
ρ (kg·m ⁻³)	7 945	7 945	7 945	7 945	7 945	7 945	7 945	7 945	7 945	7 945

W (kg)	423 766	183 701	508 545	254 364	459 179	459 179	17 166	14 385	17 166	24 244
W (lb)	934 244	404 991	1 121 149	560 776	1 012 317	1 012 317	37 844	31 714	37 844	53 448
ln W	13,75	12,91	13,93	13,24	13,83	13,83	10,54	10,36	10,54	10,89
Fm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cv	1 336 601	618 477	1 594 104	828 913	1 443 846	1 443 846	96 662	85 828	96 662	122 885
Custos (\$)	2 223 371	1 028 807	2 651 716	1 378 857	2 401 768	2 401 768	160 792	142 771	160 792	204 414
Custos (€)	1 823 164	843 622	2 174 407	1 130 663	1 969 450	1 969 450	131 849	117 072	131 849	167 619

Apêndice H - Utilidades

Este anexo integra o cálculo de todas as utilidades envolvidas no processo. Como tal, este está subdividido nas diferentes utilidades. A informação presente na Figura H.1 foi utilizada para consideração de custos.

Utilities	Typical factor in SI units
Steam, 450 psig	\$30.5/1000 kg
Steam, 150 psig	\$25.4/1000 kg
Steam, 50 psig	\$22.6/1000 kg
Electricity	\$0.12/kWh
Cooling water (CW)	\$0.020/m ³
Process water	\$0.20/m ³
Boiler feed water (BFM)	\$0.80/m ³
Refrigeration, -150°F	\$18.8/GJ
Refrigeration, -90°F	\$13.7/GJ
Refrigeration, -30°F	\$10.7/GJ
Refrigeration, 10°F	\$7.8/GJ
Chilled water, 40 °F	\$6.09/GJ
Natural gas	\$0.45/SCM
Fuel oil	\$320/m ³
Coal	\$90/1000 kg
Wastewater treatment	\$0.35/kg organic removed
Landfill	\$0.20/dry kg

Figura H.1 - Custos referência para diferentes utilidades (Adaptado de [49,51]).

H.1 Água de arrefecimento

Os custos calculados para a água de arrefecimento na instalação estão apresentados na Tabela H.1. O caudal a utilizar foi obtido a partir da simulação e o custo por m³ foi considerado como 0,04 €. O custo referência, representado na figura H.1, considerou-se como baixo para esta utilidade.

Tabela H.1 - Custos anuais da água de arrefecimento.

Utilidades	Unidade de metanol	Unidade de olefinas	Unidade de aromáticos
Caudal (kg·h ⁻¹)	4 757 372	235 321	70 323
Custo (€·m ⁻³)	0,04		
Caudal (m ³ ·h ⁻¹)	4 772	236	71
Caudal anual (m ³ /ano)	38 173 494	1 888 232	564 274
Custo anual (€)	1 526 940	75 529	22 571

Desta forma, o custo total anual da água de arrefecimento é de 1 625 040 €.

H.2 Eletricidade

O custo da eletricidade foi calculado tendo por base a eletricidade consumida nos compressores, considerando-se que a energia consumida através do funcionamento dos compressores totaliza 70 % da energia total consumida pela instalação. Foi assumido também que o custo da eletricidade é de 0,08 €·kWh⁻¹. A Tabela H.2 demonstra os custos estimados para o consumo de eletricidade.

Tabela H.2 - Custo calculado para o consumo de eletricidade.

Potência compressores (kW)	7 341
Potência total (kW)	10 487
Energia consumida anualmente (kWh)	83 895 783
Custo anual (€)	6 711 663

H.3 Vapor LP

O vapor LP (Low Pressure) ou vapor de baixa pressão consiste em água em evaporação a 124-125 °C. Este vapor é normalmente aquecido através da queima de gás natural. Como tal, o custo desta utilidade é determinado pela quantidade necessária consumir de gás natural.

Para determinação dos custos, utilizaram-se as seguintes equações:

$$q = m C_p \Delta T + m \lambda \quad (\text{H.1})$$

$$q_{\text{GN}} = \frac{q}{\eta} \quad (\text{H.2})$$

$$m_{GN} = \frac{q_{GN}}{PCI} \quad (H.3)$$

O custo do gás natural considerado foi de 0,37 €·kg⁻¹. A eficiência da queima de gás natural foi considerada como 90 % e o parâmetro PCI, poder calorífico, do gás natural como 40 600 kJ·m⁻³ (em condições PTN). Desta forma, os resultados obtidos estão representados na Tabela H.3.

Tabela H.3 - Custos anuais de utilização de Vapor LP.

Caudal (kg·h ⁻¹)	176
Calor latente, λ (kJ·kg ⁻¹)	2 188
C _p (kJ·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹)	4,184
PCI (kJ·m ⁻³) _{PTN}	40 600
Calor necessário (kJ)	466 357
Eficiência, η	0,9
Calor GN (kJ)	518 174
caudal GN (m ³ ·h ⁻¹)	12,76
custo GN (€·m ⁻³)	0,37
Preço total (€)	37 778

De referir que o vapor LP é apenas utilizado na unidade de olefinas.

H.4 Vapor MP

O vapor MP (Medium Pressure) ou vapor de média pressão consiste em água em evaporação a 174-175 °C. A única diferença no cálculo do vapor MP comparado ao anterior, reside no facto da variável do calor latente ser 2 030 kJ·kg⁻¹. Por conseguinte, os resultados obtidos estão representados na Tabela H.4.

Tabela H.4 - Custos anuais de utilização de Vapor MP.

Caudal ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	927
Calor latente, λ ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2 030
C_p ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	4,184
PCI ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$) _{PTN}	40 600
Calor necessário (kJ)	2 308 154
Eficiência, η	0,9
Calor GN (kJ)	2 564 615
caudal GN ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	63
custo GN ($\text{€}\cdot\text{m}^{-3}$)	0,37
Preço total (€)	186 977

O vapor MP apenas é utilizado na unidade de produção de aromáticos.

H.5 Refrigerante 1

O refrigerante 1 consiste num refrigerante à temperatura de -12°C utilizado para arrefecimento de determinadas correntes. O custo considerado para este refrigerante é de $6,40 \text{ €}\cdot\text{GJ}^{-1}$. Assim, tendo em conta os dados sobre a energia transferida retirados do programa de simulação foi possível a determinação do custo deste refrigerante. Os resultados encontram-se na Tabela H.5.

Tabela H.5 - Custos anuais de utilização do refrigerante 1.

Parâmetros	Unidade de olefinas	Unidade de aromáticos
Energia transferida ($\text{kJ}\cdot\text{h}^{-1}$)	411 499	126 855
Energia transferida (GJ/ano)	3 292	1 015
Custo (€)	21 056	6 491

O custo anual desta utilidade é de 27 546 €.

H.6 Fornalha

Os custos relativos à fornalha, o equipamento, não foram calculados e são remetidos para um custo adicional representativo de tubagens e equipamentos não dimensionados. Contudo, o

aquecimento fornecido pelo equipamento é normalmente também feito através da queima do gás natural.

Desta forma, foram utilizadas as seguintes equações para o cálculo do custo de operação da fornalha. Novamente, considerou-se o custo do gás natural como 0,37 €/kg e o PCI como 40 600 kJ·m⁻³. Através das equações (H.1) a (H.3), foi possível obter os resultados demonstrados na Tabela H.6.

Tabela H.6 - Custos anuais da operação da fornalha

Energia transferida (kJ·h ⁻¹)	228 017	194 898
Energia total anual (kJ/ano)	1,82×10 ⁹	1,56×10 ⁹
PCI (kJ·m ⁻³)	40 600	40 600
Eficiência, η	0,9	0,9
Calor GN (kJ)	2,03×10 ⁹	1,73×10 ⁹
caudal GN (m ³ /ano)	49 922	42 671
caudal GN (m ³ ·h ⁻¹)	6,24	5,33
preço GN (€/m ³)	0,37	0,37
Custo (€/ano)	18 471	15 788

O custo anual de operação é de **34 259 €**.

Apêndice I - Mão-de-obra necessária

Para a determinação do custo da mão-de-obra necessária para operação da instalação, consideraram-se as seguintes hipóteses:

- Salário mínimo = 700 €
- 5 chefes de turno que recebem 2,5 vezes o valor do salário mínimo;
- 20 operadores que recebem 1,5 vezes o valor do salário mínimo;
- Fator de acréscimo de 10 % ao custo total para remuneração de engenheiros e administração;
- Fator de acréscimo de 30 % ao salário base relacionado com subsídios;
- Fator de acréscimo de 25 % ao salário base relacionado com taxas de imposto.

Desta forma, o cálculo do salário anual de um operador e de um chefe de turno estão descritos nas Equações seguintes:

$$\text{Custo do salário anual operador } (S_{OP}) = 1,5 \times \text{salário mínimo} \times 1,3 \times 1,25 \quad (I.1)$$

$$\text{Custo do salário anual chefe de turno } (S_{CT}) = 2,5 \times \text{salário mínimo} \times 1,3 \times 1,25 \quad (I.2)$$

O custo total da mão-de-obra é dado pela Equação I.3.

$$\text{Custo total} = (S_{OP} \times 20 + S_{CT} \times 5) \times 1,1 \quad (I.3)$$

Assim, o custo total da mão-de-obra para a instalação é de **744 494 €**.

Apêndice J - Detalhes dos custos e análise financeira

Este anexo está dividido em três subcapítulos que exploram em detalhe duas partes principais da análise financeira, os custos e os indicadores financeiros.

J.1 Custos de investimento e de produção

Os custos de investimento foram definidos tendo por base os dados presentes na Figura J.1.

Component	Range, %
Direct costs	
Purchased equipment	15-40
Installation of equipment	6-14
Instrumentation and control (installed)	2-8
Piping (installed)	3-20
Electrical (installed)	2-10
Buildings (including services)	3-18
Yard improvements	2-5
Service facilities (installed)	8-20
Land	1-2
Indirect costs	
Engineering and supervision	4-21
Construction expense	4-16
Contractor's fee	2-6
Contingency	5-15

Figura J.1 - Gama de percentagens referência para estimação de custos (Adaptado de [49,51]).

A única variável cujo valor foi calculado é a do equipamento. Considerou-se que o equipamento dimensionado representa 40 % do custo total da instalação e o parâmetro de “Tubagens e outros equipamentos” foi considerado como igual a 40 % do custo do equipamento dimensionado. Todos os outros parâmetros foram considerados como uma percentagem do custo final dentro da gama definida na Figura J.1. A soma destes custos totaliza o IFC (Índice de Capital Fixo). Determinado este valor, o custo total de investimento pode ser calculado através de:

$$\text{Fundo de maneo} = 0,15 \times \text{IFC} \quad (\text{J.1})$$

$$\text{Custo de investimento} = \text{IFC} + \text{Fundo de maneo} \quad (\text{J.2})$$

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 4.11, localizada no Capítulo 4.

Por sua vez, o custo de produção anual engloba os parâmetros já determinados referentes a utilidades, matérias-primas e mão-de-obra de operação. Alguns parâmetros foram determinados tendo em conta o valor calculado de IFC, tal como demonstrado nas Equações abaixo.

$$\text{Manutenção} = 0,03 \times \text{IFC} \quad (\text{J.3})$$

$$\text{Amortizações} = 0,1 \times \text{IFC} \quad (\text{J.4})$$

$$\text{Impostos Locais} = 0,015 \times \text{IFC} \quad (\text{J.5})$$

$$\text{Seguros} = 0,005 \times \text{IFC} \quad (\text{J.6})$$

Os restantes valores foram definidos tendo por base o custo final, como demonstrado nas Equações (J.7) a (J.9).

$$\text{Custos não-previstos} = 0,05 \times \text{Custo final} \quad (\text{J.7})$$

$$\text{Administração} = 0,02 \times \text{Custo final} \quad (\text{J.8})$$

$$\text{R\&D} = 0,05 \times \text{Custo final} \quad (\text{J.9})$$

O parâmetro de “Distribuição e Marketing” foi ajustado para, aproximadamente, 1 % do custo final de forma às percentagens definidas estarem corretamente colocadas.

Os resultados estão presentes na Tabela 4.12, situada no Capítulo 4.

J.2 Indicadores Financeiros

Os cálculos realizados para os indicadores financeiros estão indicados nas Equações apresentadas de seguida.

$$\text{Valores brutos} = \text{Receitas} - \text{Custos de produção} \quad (\text{J.10})$$

$$\text{Valores líquidos} = \text{Valores brutos} \times (1 - \text{Taxa de imposto}) \quad (\text{J.11})$$

$$\text{FC não-atualizado} = \text{Valores líquidos} + \text{Amortizações} \quad (\text{J.12})$$

$$\text{FC atualizado} = \text{FC não-atualizado} \times (1 + \text{Custo de Capital})^{\text{Ano de operação}} \quad (\text{J.13})$$

$$\text{FC cumulativo}_{\text{ano } i} = \sum_0^i \text{FC atualizado} \quad (\text{J.14})$$

Os resultados estão apresentados para o ano de 2021 e 2030 nas Tabelas J.1 e J.2, respetivamente. De referir que, o valor líquido foi considerado igual ao valor bruto para valores negativos.

Tabela J.1 - Cálculos de indicadores financeiros para o ano de 2021.

Anos	Valores brutos (€)	Valores líquidos (€)	FC não-atualizado (€)	FC atualizado (€)	FC cumulativo (€)
0			-62 893 079	-62 893 079	-62 893 079
1	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-35 517 976	-98 411 054
2	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-31 712 478	-130 123 533
3	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-28 314 713	-158 438 245
4	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-25 280 993	-183 719 239
5	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-22 572 316	-206 291 554
6	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-20 153 853	-226 445 408
7	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-17 994 512	-244 439 919
8	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-16 066 528	-260 506 448
9	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-14 345 115	-274 851 562
10	-45 249 096	-45 249 096	-39 780 133	-12 808 138	-287 659 700

Tabela J.2 - Cálculos de indicadores financeiros para o ano de 2030.

Anos	Valores brutos (€)	Valores líquidos (€)	FC não-atualizado (€)	FC atualizado (€)	FC cumulativo (€)
0			-62 893 079	-62 893 079	-62 893 079
1	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-28 785 860	-91 678 939
2	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-25 701 661	-117 380 600
3	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-22 947 911	-140 328 511
4	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-20 489 207	-160 817 717
5	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-18 293 934	-179 111 652
6	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-16 333 870	-195 445 522
7	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-14 583 813	-210 029 334
8	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-13 021 261	-223 050 596
9	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-11 626 126	-234 676 722
10	-37 709 127	-37 709 127	-32 240 163	-10 380 470	-245 057 191

Posteriormente, são calculados também o VAL e TIR do processo através das Equações (J.15) e (J.16).

$$\text{VAL} = \sum_0^n \text{FC atualizados} \quad (\text{J.15})$$

$$\sum_0^i \frac{\text{FC atualizados}}{(1+\text{TIR})^i} = \text{Investimento inicial} \quad (\text{J.16})$$