

## ANÁLISE DA EMISSÃO DE CO<sub>2</sub> NA PRODUÇÃO DE ACETATO DE METILA A PARTIR DE DIMETIL ÉTER VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Área temática: Gestão Ambiental e Sustentabilidade

**Jenyfer Borges Dos Santos**  
[jenyferbsantos@gmail.com](mailto:jenyferbsantos@gmail.com)

**Raquel Dias**  
[raquelfreitasdias@gmail.com](mailto:raquelfreitasdias@gmail.com)

**Patrick Vaz Mangili**  
[patrickmangili@gmail.com](mailto:patrickmangili@gmail.com)

**Gabriel Caetano Gomes Ribeiro da Silva**  
[caetano.gabriel10@gmail.com](mailto:caetano.gabriel10@gmail.com)

**Diego Martinez Prata**  
[pratadiego@gmail.com](mailto:pratadiego@gmail.com)

**Resumo:** *A preocupação com o meio ambiente e com o desenvolvimento sustentável está cada vez mais presente na atualidade. Assim, um novo projeto industrial deve analisar além da viabilidade econômica, o respectivo impacto ambiental associado. Um conceito que vem ganhando destaque por avaliar o desempenho econômico juntamente com os impactos ambientais é a ecoeficiência. Esta analisa um processo, geralmente por meio de ecoindicadores, auxiliando no monitoramento e na redução dos impactos gerados. O objetivo deste trabalho é estimar a emissão de CO<sub>2</sub> do processo de produção do acetato de metila a partir de dimetil éter via simulação computacional, por meio de ecoindicadores. O resultado encontrado de 62,39 kgCO<sub>2</sub> por tonelada de produto formado mostra que esse processo possui reduzido impacto ambiental.*

**Palavras-chaves:** *Acetato de Metila, Dimetil Éter, Emissão de CO<sub>2</sub>, Ecoindicadores, Simulação.*

## 1. INTRODUÇÃO

Na atualidade, as indústrias estão buscando alcançar um desenvolvimento cada vez mais sustentável para atender a uma sociedade ambientalmente mais consciente e ao mesmo tempo um mercado mais competitivo, e para isso tentam minimizar os seus impactos ambientais sem necessariamente reduzir seus lucros.

Nesse contexto, o conceito de ecoeficiência vem ganhando destaque. Geralmente baseada na avaliação de ecoindicadores, esta contribui para o desenvolvimento sustentável, uma vez que relaciona os impactos ambientais diretamente com o desempenho econômico dos processos. O ecoindicador, por sua vez, pode ser expresso por uma razão entre uma variável ambiental (emissão de CO<sub>2</sub>, consumo de água, energia, por exemplo) e uma variável econômica (receita líquida ou produção).

Na literatura, é possível observar que o número de artigos acadêmicos sobre o tema vem aumentando e diversas áreas da indústria já apresentam referências importantes. É o caso, por exemplo, da indústria do aço citada no artigo de Van Caneghem *et al.* (2010), de papel e celulose analisada por Yu *et al.* (2016) e da petroquímica referendada por Charmondusit e Keartpakpraek (2011). Além disso, a ecoeficiência também já está sendo utilizada em algumas empresas para auxiliar no monitoramento de seus processos.

Em novos projetos industriais é interessante avaliar diversas rotas de produção para um mesmo produto, além da utilização de outras tecnologias. Ainda na fase de projeto é possível realizar uma estimativa dos impactos ambientais. É nesse contexto de otimização dos processos que a simulação computacional vem sendo muito utilizada (Turton *et al.*, 2012).

A produção de acetato de metila (MeOAc) é particularmente importante pela demanda deste insumo e pela existência de diferentes rotas de produção. O MeOAc é convencionalmente produzido pela esterificação do ácido acético com metanol sobre catalisador ácido, porém possui uma rota alternativa através da carbonilação do dimetil éter.

Este trabalho propõe a análise da emissão de CO<sub>2</sub> na produção de acetato de metila a partir da carbonilação do dimetil éter utilizando simulação computacional e o conceito de

ecoindicadores. Para isso, escolheu-se analisar a planta de carbonilação de Diemer e Luyben (2010), por ter sido otimizada econômica e energeticamente.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

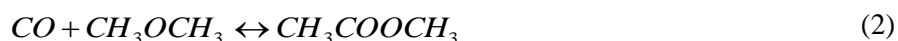
Esta seção apresenta a revisão da literatura sobre a produção de acetato de metila e sobre ecoindicadores para indústria, apresentada a seguir.

### 2.1. Acetato de Metila

Acetato de metila pode ser produzido a partir da reação em fase líquida do ácido acético e metanol na presença de catalisador ácido, apresentada na Equação (1).



A síntese de acetato de metila também pode ocorrer a partir da carbonilação de dimetil éter. Esta é uma reação exotérmica que segue a estequiometria apresentada na Equação (2).



O acetato de metila tem o mais baixo ponto de ebulição (55,8°C – 58,2°C) entre os acetatos orgânicos. Sua evaporação é cerca de cinco vezes mais rápida do que a do acetato de butila. Portanto, é muito utilizado como solvente, como por exemplo, no processo de preparação de nitratos de celulose. É utilizado também como matéria-prima na produção de ésteres e na produção de anidrido acético (Cheung *et al.*, 2011).

A análise da literatura referente aos processos produtivos de MeOAc revelou a existência de poucos trabalhos de simulação computacional e seus impactos ambientais, pois a maioria dos trabalhos publicados nesse tema tem como foco principal a área de catálise (Cheung *et al.*, 2007; Kazantsev *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2016).

## 2.2. Ecoindicadores

Ecoindicadores são ferramentas que auxiliam na gestão, no monitoramento de processos, e na tomada de decisões por ações de engenharia, sendo expressos de forma relativa entre uma variável ambiental e uma variável econômica.

Em 1996, a indústria química BASF estabeleceu um método holístico para análise de ecoeficiência e foi uma das primeiras empresas do setor químico a utilizá-lo em suas próprias atividades. Para o cálculo da ecoeficiência eles determinaram os impactos ambientais com base em cinco principais aspectos: consumo de matérias-primas, consumo de energia, emissões, potencial de toxicidade e potencial de risco (Sailing *et al.*, 2002).

Atualmente podemos observar que os ecoindicadores mais utilizados pela indústria são os de consumo de energia e o de emissão de CO<sub>2</sub>. Isso se deve a alguns fatores: esses indicadores são mais facilmente medidos e monitorados e por questões econômicas, além disso, é importante relacionar ao aumento do efeito estufa e do número de leis ambientais relacionadas à poluição.

## 3. METODOLOGIA

Esta seção apresenta a metodologia utilizada para a simulação e para determinação do ecoindicador de CO<sub>2</sub> da planta de produção de MeOAc via carbonilação do DME.

### 3.1. Simulação

A planta de MeOAc foi simulada em estado estacionário, utilizando o software UniSim<sup>®</sup> Design Suite R390 da Honeywell e o modelo termodinâmico UNIQUAC. A metodologia de simulação consistiu em inserir os componentes da reação: Monóxido de Carbono (CO), Dimetil Éter (DME) (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>), Acetato de Metila (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>3</sub>), Hidrogênio (H<sub>2</sub>) e Metanol (MeOH), a estequiometria conforme Equação (2), o modelo reacional, cuja cinética heterogênea é representada na Equação (3).

$$r = k_{\text{carbonilação}} \left( \frac{p_{\text{CO}}}{1 + K_w \cdot p_w} \right) \left( \frac{K_{\text{DME}} \cdot p_{\text{DME}}}{1 + K_{\text{DME}} \cdot p_{\text{DME}}} \right) \quad (3)$$

Na Equação (3)  $r$  é a taxa de reação em kmol/kgcat/s,  $k_{carbonilação}$  é a constante cinética da taxa de reação em kmol/kgcat/s/Pa,  $p_{CO}$ ,  $p_w$ ,  $p_{DME}$  são as pressões parciais de CO, H<sub>2</sub>O e DME em Pa,  $K_{DME}$  é a constante de equilíbrio de pseudo-adsorção do DME e  $K_w$  é a constante de equilíbrio de adsorção da H<sub>2</sub>O.

De acordo com a equação de Arrhenius apresentada na Equação (4), os parâmetros reacionais, fator pré-exponencial (A) e energia de ativação (E) são especificados na Tabela 1.

$$k_{carbonilação} = A \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \quad (4)$$

**Tabela 1** – Parâmetros da reação.

Parâmetros	Valores	Unidades
$K_{DME}$	1	Pa <sup>-1</sup>
$K_w$	0	Pa <sup>-1</sup>
E	16633	cal/mol
A	0,3075	kmol/kgcat/s/Pa

Para a simulação, também é necessário inserir as composições das correntes de entrada, que podem estar em termos de frações ou vazões molares ou mássicas e as condições operacionais iniciais (pressão, temperatura). Esses valores são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Composições e condições iniciais

Corrente de Alimentação	Temp (K)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	DME (kmol/h)	MeOH (kmol/h)	MeOAc (kmol/h)	CO (kmol/h)	H <sub>2</sub> (kmol/h)
DME	318,0	10,0	250,0	249,75	0,25	0,00	0,00	0,00
CO	321,2	5,0	262,0	0,00	0,00	0,00	256,76	5,24

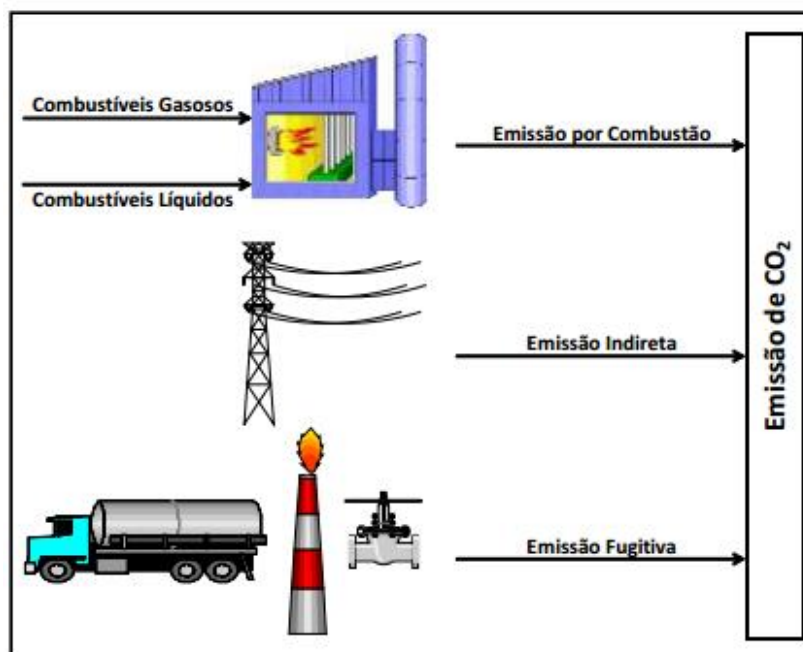
A simulação foi conduzida em um Notebook com processador Intel® Core™ i5 de 1.60GHz, 6,0 GB de memória, disco rígido de 500GB, utilizando o sistema operacional Windows 10.

### 3.2. Ecoindicador de Emissão de CO<sub>2</sub>

A metodologia para o cálculo do ecoindicador de CO<sub>2</sub> está baseada nas diretrizes do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2006). Primeiramente, é necessário

dividir e classificar as fontes emissoras de CO<sub>2</sub> numa planta industrial:

- Emissões por combustão: Relativas à queima de combustíveis líquidos ou gasosos. Exemplo: queima do gás natural para geração de vapor na caldeira;
- Emissões indiretas: Relativas a fontes externas de energia, principalmente energia elétrica (proveniente da concessionária) e vapor (quando este é importado);
- Emissões fugitivas: Relativas a pequenos vazamentos em equipamentos como válvulas e flanges, aos veículos de transporte de insumo e produtos, e às emissões geradas por alívio para *flare*. Observa-se na Figura 1 a classificação das fontes emissoras quanto à procedência.



**Figura 1** – Fontes de emissão de CO<sub>2</sub>.

**Fonte:** Pereira *et al.* (2014).

Segundo Pereira *et al.* (2014), com exceção da emissão indireta e da fugitiva por vazamento, a geração de CO<sub>2</sub> pode ser generalizada com base na Equação (5):



Assim, nas demais fontes emissoras, a estimativa do CO<sub>2</sub> emitido é realizada por meio da relação mássica ( $p_c$ ), baseando-se na estequiometria de conversão total do componente à CO<sub>2</sub>. A Tabela 3 apresenta as relações mássicas utilizadas. Desta forma, pode-se calcular a



vazão de CO<sub>2</sub> ( $m_{CO_2}$ ) relacionada à queima do componente multiplicando-se a relação mássica pela vazão mássica do componente ( $m_c$ ), conforme Equação (6):

$$m_{CO_2} = p_c \cdot m_c \quad (6)$$

**Tabela 3** - Relação entre a massa de CO<sub>2</sub> emitida para cada componente queimado no *flare*.

Componente	Reação de conversão: Reagentes / Produtos	$p_c$ (tCO <sub>2</sub> /ton)
Acetato de Metila	$CH_3COOCH_3 + 7/2O_2 \rightarrow 3CO_2 + 3H_2O$	1,7838
Dimetil Éter	$CH_3OCH_3 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	1,9130

Para o cálculo das emissões de CO<sub>2</sub> por fontes indiretas são utilizados os valores de conversão de acordo com a Tabela 4.

**Tabela 4** – Fatores de conversão.

Tipo	Fator de conversão	Referência
Conversão Energia Elétrica em CO <sub>2</sub>	0,1244 tonCO <sub>2</sub> /MWh	MCT (2016)
Energia em CO <sub>2</sub> (Gás Natural) (GJ/h)	0,0561 tonCO <sub>2</sub> /GJ	IPCC (2006)

\*1 MWh equivale a 3,6 GJ.

O valor encontrado na Tabela 4 de 0,1244 tonCO<sub>2</sub>/MWh é a média brasileira de emissão de CO<sub>2</sub> por geração de energia elétrica no Sistema Interligado Nacional em 2015 (MCT, 2016). Dividindo esse valor por 3,6 GJ/MWh, obtém-se o valor de 0,0345 tonCO<sub>2</sub>/GJ, para a emissão indireta de energia.

O ecoindicador de CO<sub>2</sub> foi determinado pela razão entre a quantidade de CO<sub>2</sub> emitida (kgCO<sub>2</sub>/h) e a produção de MeOAc (ton/h), conforme Equação (7) e utilizando as seguintes considerações a seguir:

- As bombas operam com energia elétrica, considerando uma eficiência de 75%;
- Os compressores operam com energia elétrica, considerando uma eficiência de 75%;
- Vapor é produzido na caldeira considerando uma eficiência de 80%;
- O vaporizador e o refeedor operam com vapor de baixa pressão;
- As emissões fugitivas por vazamento e transporte são desconsideradas.

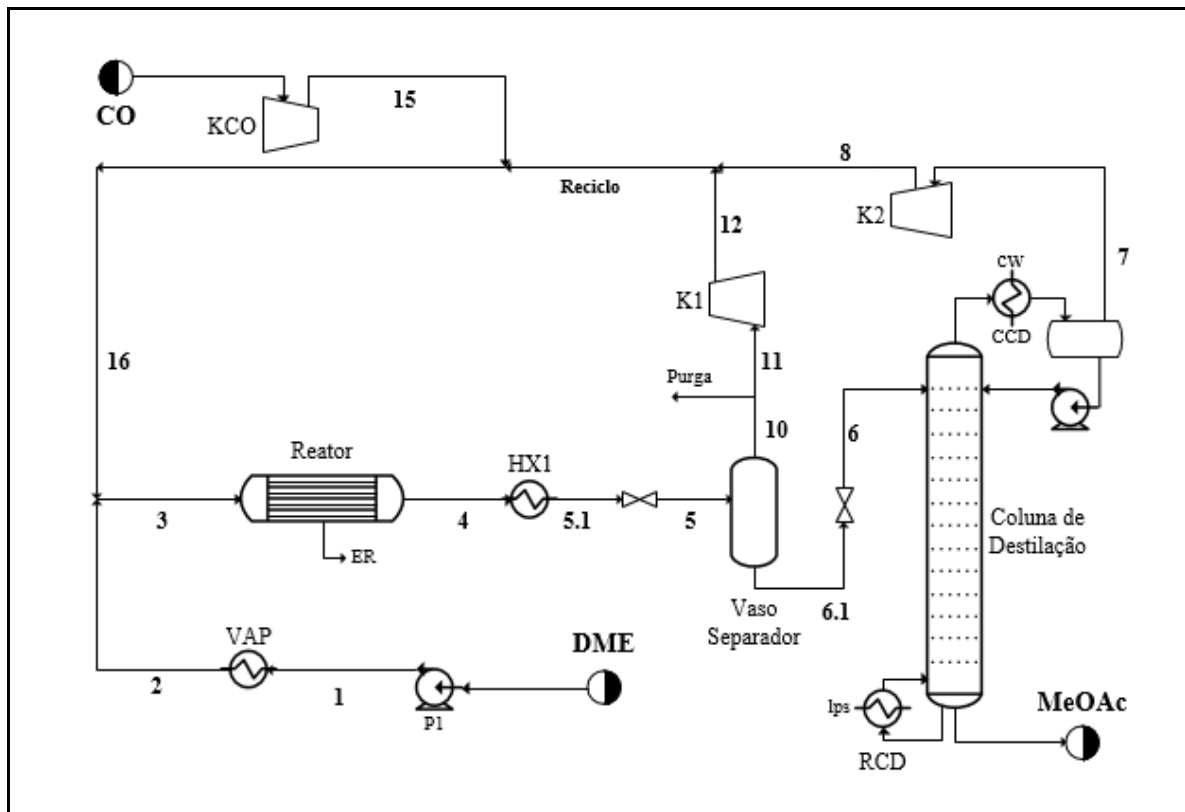
$$\text{Ecoindicador de CO}_2 = \frac{\text{Emissão de CO}_2 \text{ [kgCO}_2\text{/h]}}{\text{Produção de MeOAc [ton/h]}} \quad (7)$$

## 4. DESCRIÇÃO DOS PROCESSOS

Nesta seção é apresentada a descrição da planta de MeOAc e da planta de utilidades necessária para a geração de água aquecida e tratada para a geração de vapor, e água de resfriamento, ambos utilizados na operação da planta de MeOAc.

### 4.1. Planta de acetato de metila

A planta de acetato de metila analisada neste trabalho utiliza como referência o processo via carbonilação do DME descrito por Diemer e Luyben (2010). O fluxograma deste processo é representado na Figura 2.



**Figura 2** – Planta de produção de MeOAc apresentada por Diemer e Luyben (2010).

A principal corrente de alimentação desta planta (DME) é composta por 250 kmol/h de DME líquido com uma composição molar de 99,9% de DME e 0,1% de MeOH. Essa corrente



é pressurizada de 10atm até 32atm e direcionada a um vaporizador que opera com vapor de baixa pressão a uma temperatura de 372 K.

Uma segunda corrente de alimentação contendo CO na vazão molar de 262 kmol/h é comprimida de 5atm até 32atm no compressor KCO. Essa vazão é maior do que a necessária pela estequiometria para reagir com o DME, pois uma parte do CO é purgada posteriormente.

As duas correntes de alimentação são misturadas (corrente 3) e alimentam um reator multitubular catalítico que contém 1000 tubos e possui 0,05m de diâmetro e 10m de comprimento. O catalisador possui uma densidade sólida de 2500 kg/m<sup>3</sup> e uma fração de vazios do leito de 0,4.

A reação de carbonilação de DME é exotérmica e o calor gerado na reação é removido produzindo vapor de baixa pressão a partir de água pura e tratada (*Boiled Feed Water – BFW*), ou seja, trata-se de um reator com sistema de refrigeração. Os autores sugerem que o vapor gerado nesse reator seja utilizado para gerar créditos para a planta.

A corrente que sai do reator (corrente 4), contendo uma vazão molar de 888,4 kmol/h, é parcialmente condensada em um trocador de calor (HX1) que resfria o efluente do reator com água de resfriamento até a temperatura de 322,4K (corrente 5.1).

Posteriormente, essa corrente é enviada a um vaso separador que opera a 320K e 30atm. A maior parte da fase gasosa (566,3 kmol/h) é novamente comprimida a 32atm no compressor K1 (corrente 11) e é enviada de volta ao processo, enquanto uma pequena parte é purgada (13,1 kmol/h) para retirar hidrogênio da corrente de reciclo. A corrente líquida que sai do vaso separador (corrente 6.1), contém traços de CO e DME, e alimenta uma coluna de destilação que opera a 5atm.

A coluna é composta por 16 pratos com eficiência de 100% e a alimentação ocorre no 1º prato. A pressão de operação da coluna a 5atm é feita de maneira a possibilitar a utilização de vapor de baixa pressão no refeedor da coluna (387K). O produto de topo (corrente 7) possui uma vazão de 52,39 kmol/h e está numa temperatura de 300K. O condensador da coluna é do tipo refluxo total e utiliza água como fluido refrigerante. O vapor destilado é então comprimido no compressor K2 (corrente 8) até a pressão de 32atm e se junta a corrente 12,

sendo reciclados no processo. A corrente de fundo (MeOAc) possui vazão molar de 249,7 kmol/h e 99% molar de MeOAc e 0,1% de MeOH, a uma temperatura de 387K e 5,16atm.

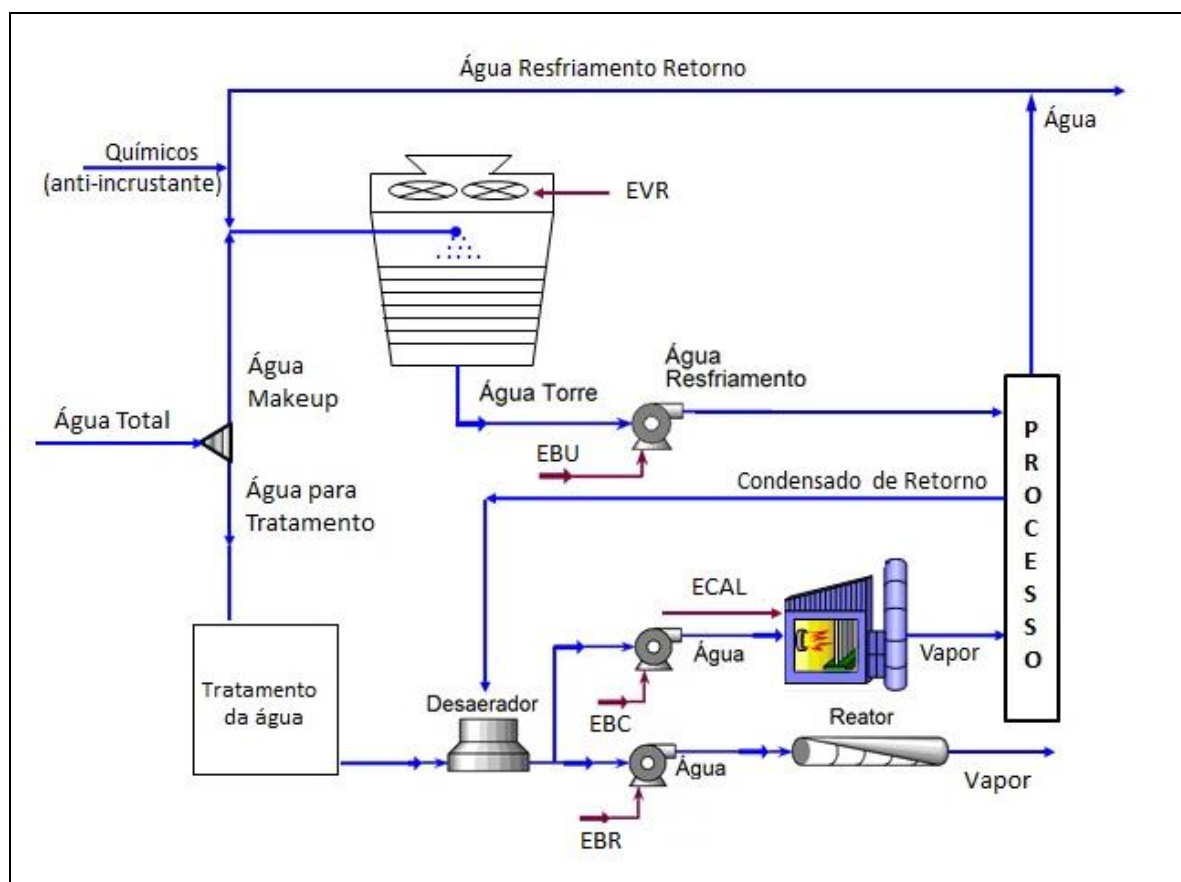
## 4.2. Planta de utilidades

Para calcular o ecoindicador de emissão de CO<sub>2</sub> também é importante considerar o consumo energético da planta de utilidades que fornece água de resfriamento e vapor para a planta de MeOAc. Apesar desses valores não terem sido fornecidos no artigo, é importante estimá-los, pois eles contribuem para as emissões de CO<sub>2</sub> da planta como um todo. Para melhor entendimento, a planta de utilidades foi dividida em duas partes: sistema de refrigeração e produção de vapor.

Fazem parte do sistema de refrigeração: um ventilador da torre de refrigeração (VR) e uma bomba de utilidades (BU), necessários para resfriar e bombear água na vazão calculada para fornecer ao trocador de calor (HX1) e ao condensador da coluna de destilação. Foram consideradas as temperaturas de entrada e saída para a água de resfriamento em 28°C e 48°C, respectivamente, com base nos valores especificados por Seider *et al.* (2009) e 5,16 bar e 4,96 bar para a pressão de entrada e saída, respectivamente, conforme Turton *et al.* (2012).

No sistema de produção de vapor foram considerados: uma bomba para pressurizar a água da serpentina que vai para o reator refrigerado (EBR) e uma bomba para pressurizar a água tratada que vai para caldeira (EBC). Segundo Seider *et al.* (2009), nos processos de produção de vapor a água chega ao processo à aproximadamente 30°C e é aquecida na caldeira por meio da queima de gás natural para a geração de vapor até a temperatura de saturação na pressão desejada, dependendo do tipo de vapor que se deseja obter (alta, média ou baixa pressão). As temperaturas necessárias para o vaporizador (VAP) e para o refeedor da coluna de destilação (CD) são de 373K e 387K, respectivamente.

A Figura 3 ilustra o sistema de utilidades necessário para atender o processo de produção de MeOAc.



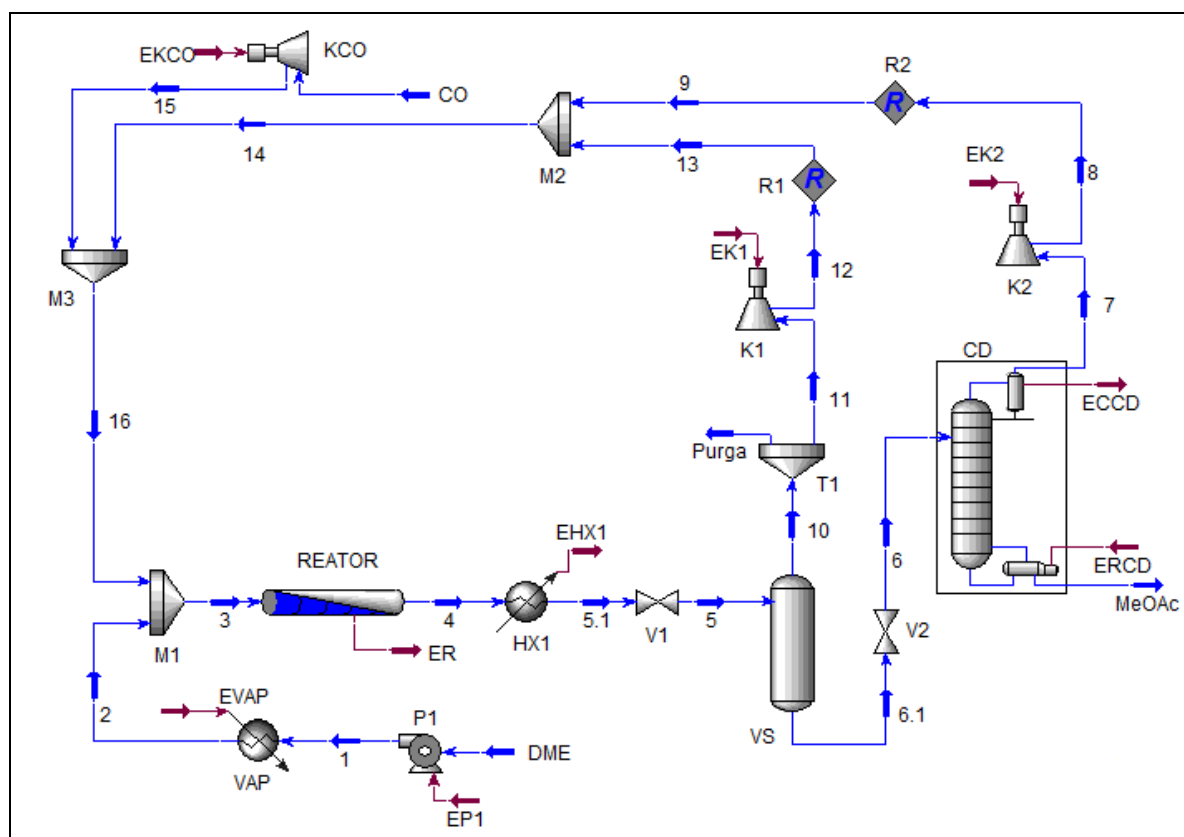
**Figura 3 – Planta de Utilidades.**  
**Fonte: Batista (2014).**

## 5. RESULTADOS

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da simulação da planta; vazões molares, pressão e temperatura das principais correntes, e o resultado do ecoindicador de CO<sub>2</sub> calculado para o processo de produção de MeOAc.

### 5.1. Simulação

A Figura 4 ilustra a simulação realizada no software UniSim<sup>®</sup> R390 baseada nas condições operacionais: vazões, composições, temperaturas e pressões, dimensões e especificações dos equipamentos e parâmetros cinéticos apresentados por Diemer e Luyben (2010). As condições operacionais e as composições das correntes de alimentação foram mantidas idênticas as do artigo a fim de obter resultados satisfatórios e validar a simulação.



**Figura 4** – Simulação da planta de MeOAc em ambiente de simulação UniSim®.

Os resultados da simulação da planta são apresentados na Tabela 5. Os resultados foram comparados aos valores informados por Diemer e Luyben (2010) e a Tabela 5 mostra os desvios percentuais obtidos.

**Tabela 5** – Resultados da simulação das principais correntes.

Corrente	Temp (K)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	DME (kmol/h)	MeOH (kmol/h)	MeOAc (kmol/h)	CO (kmol/h)	H <sub>2</sub> (kmol/h)
UniSim®	389	32	1137,340	279,493	0,420	17,043	607,563	232,820
3 Artigo	389	32	1130,000	278,500	0,400	17,000	602,000	231,800
<b>Desvio %</b>	0,00%	0,00%	0,65%	0,36%	<b>5,00%</b>	0,25%	0,92%	0,44%

continua

**Tabela 5** – Resultados da simulação das principais correntes (continuação).

Corrente	Temp (K)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	DME (kmol/h)	MeOH (kmol/h)	MeOAc (kmol/h)	CO (kmol/h)	H <sub>2</sub> (kmol/h)
UniSim®	512,5	31,55	887,920	30,073	0,420	266,464	358,142	232,820
4 Artigo	475	31,56	881,200	30,000	0,400	266,500	352,500	231,800

	<b>Desvio %</b>	<b>7,89%</b>	0	0,76%	0,24%	<b>5,00%</b>	-0,01%	1,60%	0,44%
	UniSim®	320	5	301,730	17,593	0,363	251,542	32,233	0,000
6	Artigo	*	*	301,800	17,474	0,360	251,490	32,474	0,000
	<b>Desvio %</b>	-	-	-0,02%	0,68%	0,83%	0,02%	-0,74%	-
	UniSim®	451	32	52,390	17,593	0,114	2,451	32,233	0,000
8	Artigo	451	32	52,390	17,461	0,120	2,337	32,471	0,000
	<b>Desvio %</b>	0	0	0,00%	0,76%	<b>-5,00%</b>	4,88%	-0,73%	0,00%
	UniSim®	331,7	32	573,090	12,201	0,056	14,588	318,626	227,617
12	Artigo	327	32	566,300	12,232	0,057	14,667	312,824	226,520
	<b>Desvio %</b>	1,44%	0,00%	1,20%	-0,25%	-1,75%	-0,54%	1,85%	0,48%
	UniSim®	387,1	5,16	249,340	0,000	0,249	249,091	0,000	0,000
MeoAc	Artigo	387	5,16	249,700	0,000	0,249	249,450	0,000	0,000
	<b>Desvio %</b>	0,03%	0,00%	-0,14%	0,00%	0,00%	-0,14%	0,00%	0,00%

\*Valor não informado no artigo.

Algumas divergências foram encontradas na simulação com relação aos resultados informados pelos autores do artigo. As maiores diferenças foram observadas para o MeOH, componente que possui as menores vazões molares do processo, por isso em termos de desvio absoluto, estes valores são pequenos, sendo gerados muito provavelmente por arredondamentos por parte dos autores.

A diferença de 7,89% observada na temperatura de saída do reator pode ser explicada pela divergência de software e do modelo termodinâmico utilizado. Diemer e Luyben (2010) utilizaram o Aspen Plus e não indicaram o pacote termodinâmico, e sabe-se que a utilização de softwares ou modelos termodinâmicos diferentes pode gerar resultados diferentes para uma mesma simulação. Apesar das pequenas divergências, os resultados da simulação foram considerados bastante satisfatórios.

O consumo energético dos equipamentos envolvidos nos processos de bombeamento (bombas), compressão (compressores) e aquecimento (vaporizador e refeedor) também foram analisados e comparados aos consumos informados no artigo. Esses valores foram utilizados para calcular os ecoindicadores de emissão de CO<sub>2</sub> por fonte indireta e por combustão e estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Consumo energético dos equipamentos da planta.

Equipamento	TAG	Energia	Tipo de energia	UniSim <sup>®</sup> (KW)	Artigo (KW)	Desvio %
Bomba	P1	EP1	Elétrica	16,59	*	-
Vaporizador	VAP	EVAP	Vapor	1378,48	1280,00	7,7%
Compressor 1	K1	EK1	Elétrica	37,26	33,80	<b>10,2%</b>
Compressor 2	K2	EK2	Elétrica	105,27	101,60	3,6%
Compressor CO	KCO	EKCO	Elétrica	633,04	636,00	-0,5%
Refervedor	RCD	ERCD	Vapor	1694,25	1690,00	0,3%

\*Valor não informado no artigo.

A maior divergência está na energia do compressor K1 (10,2%), pelo fato da separação no vaso de separação não estar totalmente idêntica a do artigo e a vazão de vapor estar um pouco maior do que a encontrada no artigo, possivelmente devido à diferença de modelo termodinâmico. Entretanto essa diferença é considerável aceitável para a simulação.

## 5.2. Ecoindicador de Emissão de CO<sub>2</sub>

Os resultados dos consumos energéticos obtidos através da simulação e utilizados no cálculo do ecoindicador de CO<sub>2</sub> são apresentados na Tabela 7. Esses valores incluíram o consumo energético estimado do sistema de utilidades necessário para suprir o processo.

**Tabela 7** – Consumo energético dos equipamentos das plantas de processo e utilidades.

Fonte energética	TAG	Tipo de emissão	Sistema	Conversão (tCO <sub>2</sub> /GJ)	Energia consumida (GJ/h)	Quantidade (tCO <sub>2</sub> /h)
Bomba 1	EP1	Indireta	Processo	0,0345	0,0597	0,0021
Compressor 1	EK1	Indireta	Processo	0,0345	0,1341	0,0046
Compressor 2	EK2	Indireta	Processo	0,0345	0,3790	0,0131
Compressor CO	EKCO	Indireta	Processo	0,0345	2,2789	0,0786
Ventilador da Refrigeração	EVR	Indireta	Utilidades	0,0345	0,0584	0,0020
Bomba de Utilidades	EBU	Indireta	Utilidades	0,0345	0,0064	0,0002
Bomba para a Caldeira	EBC	Indireta	Utilidades	0,0345	0,0036	0,0001
Bomba para o Reator	EBR	Indireta	Utilidades	0,0345	0,0318	0,0011
Energia da Caldeira	ECAL	Vapor	Utilidades	0,0561	17,4820	0,9807



<b>Total (tCO<sub>2</sub>/h)</b>	20,4340	<b>1,0826</b>
----------------------------------	---------	---------------

A Tabela 8 apresenta as vazões mássicas de cada componente da corrente enviada para queima no *flare* (purga) e as respectivas vazões mássicas de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 8** – Resultados para a corrente de purga e respectiva quantidade de CO<sub>2</sub> emitida.

Componente	Vazão mássica (ton/h)	Quantidade (tCO <sub>2</sub> /h)
DME	0,01285	0,02458
MeOH	0,00004	*
MeOAc	0,02470	0,04407
CO	0,20401	*
H <sub>2</sub>	0,01049	*
<b>Total</b>	<b>0,25210</b>	<b>0,06865</b>

A partir dos resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8, é possível calcular o ecoindicador de emissão de CO<sub>2</sub>, apresentado na Tabela 9.

**Tabela 9** - Ecoindicador de CO<sub>2</sub>.

Variável	Fator	Valores	Unidades
Ambiental	Total de CO <sub>2</sub> emitido	1151,2350	kgCO <sub>2</sub> /h
Econômica	Produção de MeOAc	18,4526	ton/h
<b>Ecoindicador</b>	<b>Ecoindicador de CO<sub>2</sub></b>	<b>62,3888</b>	<b>kgCO<sub>2</sub>/ton</b>

\*18,4526 ton/h corresponde a 249 kmol/h, conversão efetuada pelo software UniSim

O valor encontrado para o ecoindicador da planta analisada (62,39 kgCO<sub>2</sub>/ton) apresenta um baixo índice de poluição atmosférica. Logo, esta se apresenta como um processo interessante do ponto de vista econômico e ambiental, visto que suas emissões não são significativas.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados da simulação utilizando o software UniSim<sup>®</sup> Design Suite R390 mostraram-se bastante satisfatórios quando comparados aos resultados apresentados por Diemer e Luyben (2010) em seu artigo. A conversão encontrada para o processo no reator *Plug Flow* foi de 89,2%, bem próxima à conversão de 89% informada pelos autores.

As vazões e frações molares do processo ficaram bem próximas aos valores apresentados no artigo, assim como os valores do consumo energético dos equipamentos, o que pode ser evidenciado por meio dos baixos desvios relativos, que pontualmente atingiram valores entre 5% para a vazão molar do MeOH e 10,2% para a energia do compressor K1.

Embora o processo de produção de MeOAc a partir da carbonilação de DME não tenha apresentado um ecoindicador de CO<sub>2</sub> elevado é necessário avaliar outros indicadores desta planta para uma análise mais abrangente da ecoeficiência deste processo. Seria interessante fazer a análise dos ecoindicadores de energia, água e de geração de resíduos sólidos, por exemplo. Como sugestão futura, também poderiam ser analisadas outras plantas de produção de MeOAc para fins de comparação, além da criação de um índice global para avaliar os ecoindicadores de maneira conjunta, facilitando a análise do processo como um todo.

## REFERÊNCIAS

BATISTA, I. R.. **Avaliação de Ecoeficiência de Processos de Produção de Cumeno Via Simulação**. Niterói, RJ: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, 2014. 147 p.

CHARMONDUSIT, K., KEARTPAKPRAEK, K. **Eco-efficiency evaluation of the petroleum and petrochemical group in the map Ta Phut Industrial Estate**. Thailand: *Journal of Cleaner Production*, v. 19, p. 241-252, 2011.

CHEUNG, H., TANKE, R., TORRENCE, G. **Acetic Acid**. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Electronic Release cap. 10. Weinheim, DE: Wiley-VCH, 2011.

CHEUNG, P., BHAN, A., SUNLEY, G. J., LAW, D. J., IGLESIA, E. **Site requirements and elementary steps in dimethyl ether carbonylation catalyzed by acidic zeolites**. *Journal of Catalysis*, v. 245, p.110-123, 2007.

DIEMER, R. B., LUYBEN, W. L. **Design and Control of a Methyl Acetate Process Using Carbonylation of Dimethyl Ether**. *Industrial Engineering Chemical Research*, v. 49, p. 12224-12241, 2010.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. IPCC. **Greenhouse Gas Inventory Reference Manual**, v. 3. IPCC, 2006. Disponível em: < <http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs6.html>>.

KAZANTSEV, M. S., LUZGIN, M. V., VOLKOVA, G. G., STEPANOV, A. G. **Carbonylation of dimethyl ether on Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>: Solid-state NMR study of the mechanism of reaction in the presence of a methyl iodide promoter**. *Journal of Catalysis*, v. 291, p. 9-16, 2012.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. MCT. **Fator de Emissão de CO<sub>2</sub> pela geração de energia elétrica no Sistema Interligado Nacional (SIN)**. MCT, 2006. Disponível em: < <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/321144.html#ancora>>.

PARK S. Y., SHIN, C-H., BAE, J. W. **Selective carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate on Ferrierite.** *Catalysis Communications*, v. 75, p. 28-31, 2016.

PEREIRA, C. P., PRATA, D. M., MONTEIRO, L. P. C., PAES, D. P. **Desenvolvimento de ecoindicadores de emissão de CO<sub>2</sub> em uma unidade industrial.** *Engevista (UFF)*, Niterói, v. 16, n. 2, p. 204-220, 2014.

SALING, P., KICHERER, A., DITTRICH-KRÄMER, B., WITTLINGER, R., ZOMBIK, W., SCHMIDT, I., SCHROTT, W., SCHMIDT, S. **Eco-efficiency analysis by BASF: The Method.** *International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 7, p. 203–218, 2002.

SEIDER, W. D., SEADER, J. D., LEWIN, D. R., WIDAGDO, S. **Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis, and Evaluation.** 3 ed. US: John Wiley & Sons, Inc., 2009.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., BHATTACHARYVA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process.** 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2012. 1088 p. ISBN 0-13-512966-4.

VAN CANEGHEM, J., BLOCK, C., CRAMM, P., MORTIER, R., VANDECASTEELE, C. **Improving eco-efficiency in the steel industry: The ArcelorMittal Gent case.** *Journal of Cleaner Production*, v.18, p. 807–814, 2010.

YU, C., SHI, L., WANG, Y., CHANG, Y., CHENG, B. **The eco-efficiency of pulp and paper industry in China: an assessment based on slacks-based measure and MalmquisteLuenberger index.** *Journal of Cleaner Production*, 2016.