

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUIMICA DE ARARAQUARA**

Vitória Séllos Puppim Gonçalves

**PRODUÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO E AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO
PROCESSO**

ARARAQUARA

2022

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA**

Vitória Séllos Puppim Gonçalves

**PRODUÇÃO DE ANIDRIDO MALEICO E AVALIAÇÃO ENERGÉTICA DO
PROCESSO**

**Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Universidade Estadual
Júlio de Mesquita Filho (UNESP) para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Gustavo Nakamura
Alves Vieira**

ARARAQUARA

2022

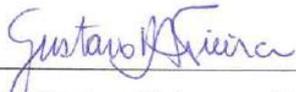
Vitória Séllos Puppim Gonçalves

Produção de anidrido maleico e recuperação energética do processo

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química de Araraquara da UNESP, como parte das exigências para a obtenção do título em Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 01 de agosto de 2022.

Banca examinadora:



Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira (orientador)

Instituto de Química de Araraquara – UNESP



Prof. Dr. Arnaldo Sarti

Instituto de Química de Araraquara – UNESP



Prof. Dr. Kelly Johana Dussán Medina

Instituto de Química de Araraquara – UNESP

AGRADECIMENTOS

À UNESP Campus Araraquara, pela oportunidade de ter um ensino de qualidade gratuito, e seu corpo docente, por todo aprendizado técnico, pessoal e profissional. Que o ensino público continue desta forma para todos.

Ao Prof. Dr. Gustavo Nakamura Alves Vieira, pela sua orientação, compreensão, apoio e ensino humano durante todos esses anos.

Aos meus pais, Marília e Paulo, por apoiarem minha decisão de ir para outra cidade estudar e orgulho disto.

À minha família, que me ajudou a me manter durante esses anos.

À República Lolitas, por se tornar minha segunda família e participar efetivamente no processo de me tornar a mulher que sou hoje.

Aos meus amigos, que estiveram comigo nos melhores e piores momentos, passaram tardes e noites estudando junto, me deram conselhos e apoio.

À Elekeiroz, pelo estágio com muito aprendizado e crescimento profissional.

À Luciana, Carlos e Dimitrios, meus gestores de estágio, que me confiaram grandes responsabilidades.

À Lari e Lucas, pela ajuda com o material sobre o mercado.

A todos que, direta ou indiretamente, fizeram parte da minha formação.

RESUMO

O aproveitamento energético faz com que processos altamente exotérmicos tenham um retorno econômico às empresas, além de seus produtos finais. Na fábrica de anidrido maleico da Elekeiroz, o calor excedente do processo pode ser aproveitado para manutenção do aquecimento das fábricas do *site* ou geração de energia elétrica em uma turbina termoelétrica. Com isso, além de uma revisão da literatura sobre o processo de anidrido maleico, este trabalho propõe uma análise econômica destes dois usos para o vapor gerado, a fim de estabelecer a melhor forma de trabalho na planta. A integração de linhas de vapor no *site* de Várzea Paulista da Elekeiroz é complexa, porém, tomando como base apenas a operação da fábrica de anidrido maleico, e a partir dos dados mensais de vapor de média pressão gerado, comparou-se o custo do uso desta energia para geração de energia elétrica e para uso térmico por meio de custo de queima de gás natural na caldeira da fábrica. A comparação dos dados de 2017 a 2021 mostram que o custo para manutenção do vapor de média pressão pela queima de gás natural é maior do que a compra de energia elétrica da concessionária. Esta conclusão vai de encontro com a situação de trabalho na empresa, porém, na visão macro do *site*, não é pela operação da fábrica de anidrido maleico que a manutenção da linha geral de média pressão é mantida. Portanto, este trabalho inicia um questionamento que, estudado no cenário total do *site*, pode trazer um expressivo retorno econômico para a empresa.

Palavras-chave: anidrido maleico, turbina termoelétrica, vapor, gás natural.

ABSTRACT

The energy exploitation makes highly exothermic processes an economic return to companies, in addition to the final products. At Elekeiroz' maleic anhydride plant, excess heat from the exothermic process can be used to maintain the factories on the site or generate electricity in a thermoelectric turbine. Thus, besides an anhydride maleic process literature review, this work proposes an economic analysis of both end uses for the generated steam, in order to establish the best set up for the plant. The steam integration on the site is complex, however, based only on the operation of the plant and the monthly data of medium pressure steam generated, this work compares the cost of using this energy to generate electricity or to use the natural gas boiler for thermal demand. Data comparison from 2017 to 2021 shows that the cost to maintain medium pressure by burning natural gas is greater than buying electricity. This conclusion lines up with the current workflow on the site, but it is not through the operation of the maleic anhydride plant that the medium pressure line is maintained. Therefore, this work begins a questioning that, looking to the whole site, can bring an expressive economic return to the company.

Key words: maleic anhydride, thermoelectric turbine, steam, natural gas.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Fórmula estrutural do anidrido maleico.	21
Figura 1.2 - Integração energética no site de Várzea Paulista da Elekeiroz.	23
Figura 2.1 - Fórmula estrutural do ácido fumárico.	27
Figura 2.2 - Fórmula estrutural do ácido málico.	28
Figura 2.3 - Fórmula estrutural do ácido maleico.	28
Figura 2.4 - Preço do anidrido maleico nos Estados Unidos de 2003 a 2012.	29
Figura 2.5 - Preço do anidrido maleico na Ásia de 2003 a 2012.	29
Figura 2.6 - Consumo de anidrido maleico mundial por uso final (mil toneladas métricas).	30
Figura 2.7 – Balanço do fornecimento e demanda de anidrido maleico na América do Sul (mil toneladas métricas).	33
Figura 3.1 - Fórmula estrutural do ácido maleico (esq.) e ácido fumárico (dir.).	40
Figura 3.2 - Fluxograma do processo Scientific Design (SD).	43
Figura 3.3 - Fluxograma do processo Huntsman.	44
Figura 3.4 - Fluxograma do processo Ruhrol-Lurgi.	45
Figura 3.5 - Fluxograma do processo Ruhrol-Bayer.	45
Figura 3.6 - Fluxograma do processo SAVA.	46
Figura 3.7 - Fluxograma do processo BASF.	47
Figura 3.8 - Fluxograma do processo Mitsubishi.	49
Figura 3.9 - Fluxograma do processo ALMA.	50
Figura 3.10 - Fluxograma do processo Badger.	51
Figura 3.11 - Fluxograma do processo BP-UCB.	52
Figura 3.12 - Fluxograma do processo DuPont.	53
Figura 4.1 - Diagrama de blocos geral da produção de anidrido maleico na Elekeiroz.	55
Figura 4.2 - Diagrama de blocos da alimentação de benzeno e oxidação catalítica.	56
Figura 4.3 - Diagrama de blocos da condensação e absorção.	57
Figura 4.4 - Diagrama de blocos da secagem e purificação.	58
Figura 4.5 - Diagrama de blocos do incinerador.	60
Figura 4.6 - Diagrama de blocos da geração de vapor nos reatores.	61
Figura 4.7 - Gráfico da variação de preço mensal de gás natural e energia elétrica.	65
Figura 4.8 - Curva de consumo vs geração da turbina.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do anidrido maleico.	22
Tabela 2.1 - Fatores médios de consumo de anidrido maleico por região.	26
Tabela 2.2 - Balanço de produção e demanda mundial de anidrido maleico por tipo de rota de produção (mil toneladas métricas).	30
Tabela 2.3 - Capacidade de produção mundial de anidrido maleico por região (mil toneladas métricas).	31
Tabela 2.4 - Produção mundial de anidrido maleico por região (mil toneladas métricas) e utilização da capacidade (%).	31
Tabela 2.5 - Consumo mundial de anidrido maleico por região (mil toneladas métricas).	31
Tabela 2.6 - Principais produtores de anidrido maleico no mundo em 2012 por capacidades produtivas (mil toneladas métricas).	32
Tabela 2.7 - Capacidade produtiva de anidrido maleico na América do Sul, por país e tipo de matéria-prima (mil toneladas métricas).	32
Tabela 2.8 - Balanço de produção e demanda de anidrido maleico na América do Sul (mil toneladas métricas).	33
Tabela 2.9 - Balanço do fornecimento e demanda de anidrido maleico na Argentina (mil toneladas métricas).	34
Tabela 2.10 - Balanço do fornecimento e demanda de anidrido maleico no Brasil (mil toneladas métricas).	34
Tabela 4.1 - Valores mensais de geração e importação de vapor da fábrica, de 2017 a 2021.	62
Tabela 4.2 - Custo mensal de gás natural e energia elétrica.	64
Tabela 4.3 – Comparação mensal entre custo equivalente em energia elétrica e consumo de gás natural.	68

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASA	anidrido alquenil succínico
BDO	1,4-butanodiol
CO	monóxido de carbono
D	unidades Debye
GBL	gama-butirolactona
MA	anidrido maleico
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
PA	Anidrido ftálico
SMA	<i>styrene-maleic anhydride</i> (estireno-anidrido maleico)
TG 1/2	Turbo Gerador 1/2
THF	tetrahidrofurano
UPR	<i>Unsaturated Polyester Resin</i> (Resinas Poliésteres Insaturadas)
VOC	Composto Orgânico Volátil
VPO	pentóxido de vanádio

SUMÁRIO

1	Introdução	21
2	Mercado	25
2.1	Produtos finais	25
2.2	Mercado internacional	28
2.3	Mercado regional (América do Sul)	32
3	Produção	35
3.1	Rotas de processo	35
3.1.1	Benzeno	35
3.1.2	Hidrocarbonetos C ₄	36
3.1.3	Subproduto de anidrido ftálico	37
3.2	Estágios de produção	38
3.2.1	<i>Design</i> do reator e remoção de calor	38
3.2.2	Recuperação do produto	39
3.2.3	Purificação	40
3.2.4	Isomerização - ácidos maleico e fumárico	40
3.2.5	Recuperação de calor	41
3.3	Tecnologias conhecidas	41
3.3.1	Reatores multitubulares de leito fixo	41
3.3.2	Reatores de leito fluidizado	47
3.3.3	Reatores de leito fluidizado circulante	52
4	Processo na Elekeiroz	55
4.1	Oxidação catalítica	56
4.2	Condensação e absorção	57
4.3	Secagem e purificação	58
4.4	Incinerador	60
4.5	Escamação e carregamento	61
4.6	Recuperação energética	61
4.7	Avaliação econômica de geração de vapor	62

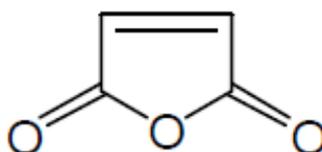
5	Conclusão	71
6	Referências	73

1 INTRODUÇÃO

O anidrido maleico foi primeiramente produzido por volta de 150 anos atrás por meio da desidratação do ácido maleico. Hoje, é um químico de considerável importância comercial. Junto do ácido e anidrido ftálico, é considerado o segundo anidrido mais importante no uso comercial (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Também chamado anidrido cis-butenodióico, 2,5-furanodiona, anidrido toxílico, 2,5-dioxihidrofurano ou anidrido de ácido maleico, é um composto orgânico de fórmula química $C_4H_2O_3$, que possui dois grupos carboxílicos e uma ligação dupla (Figura 1.1). No seu estado puro é um sólido incolor ou branco com um odor acre. É irritante à pele, olhos e membranas mucosas do sistema respiratório (Tabela 1.1)

Figura 1.1 - Fórmula estrutural do anidrido maleico.



Fonte: FELTHOUSE, 2001.

Neste trabalho serão apresentadas rotas produtivas de anidrido maleico. Apesar de variações na matéria-prima ou tipo de reator, o processo se baseia na oxidação desta matéria-prima para gerar anidrido maleico, recuperação e purificação do produto.

Pela reação oxidativa ser altamente exotérmica, a geração de vapor torna a produção de energia um subproduto importante no processo. Com isso, será proposto como avaliação deste potencial energético da planta da Elekeiroz em Várzea Paulista, considerando a destinação para geração de energia elétrica (por meio da geração de vapor de alta pressão, 30 kgf/cm²) ou manutenção da temperatura de linhas e equipamentos (por meio da geração de vapor de média pressão, 12 kgf/cm²).

Primeiro será feita uma contextualização de mercado do anidrido maleico, passando pelos produtos finais que utilizam este químico no processo, uma visão do mercado global e regional.

Então, serão demonstradas as diferentes rotas existentes. O processo pode variar de acordo com a matéria-prima utilizada (benzeno, hidrocarbonetos C_4 ou como subproduto da produção de anidrido ftálico), do tipo de reator adotado no processo e o processo de recuperação de produto. Alguns processos conhecidos na literatura serão expostos.

O processo na fábrica da Elekeiroz será descrito e a avaliação energética para gestão da geração de vapor.

Tabela 1.1 - Propriedades físico-químicas do anidrido maleico.

Forma cristalina	Agulha, rômbrica
Flash Point	Copo aberto 110 °C (230 °F) Copo fechado 102 °C (395 °F)
Limites de flamabilidade (volume)	Alta 1,4%, Baixa 7,1%
Temperatura de autoignição	477 °C (890 °F)
Ponto de ebulição a 760 mmHg	202 °C (395 °F)
Cor	Cristais incolores
Corrosividade	Não corrosivo a metais, exceto na presença de água
Densidade (água = 1,00)	Líquido 1,3 g/cm ³ a 70 °C Sólido 1,48 g/cm ³
Calor de combustão	333,9 kcal/mol
Calor de evaporação	13,1 kcal/mol
Calor de fusão	3,26 kcal/mol
Sensibilidade à luz	Não
Ponto de fusão	52,8 °C (127 °F)
Odor	Acre
Solubilidade em água	Hidrolisa lentamente
Calor específico	0,285 (sólido), 0,396 (líquido)
Densidade do vapor (ar = 1,00)	3,38
Momento dipolo (benzeno, 25 °C)	3,92-3,95 D
Viscosidade	15 milipoise a 70 °C (158 °F)

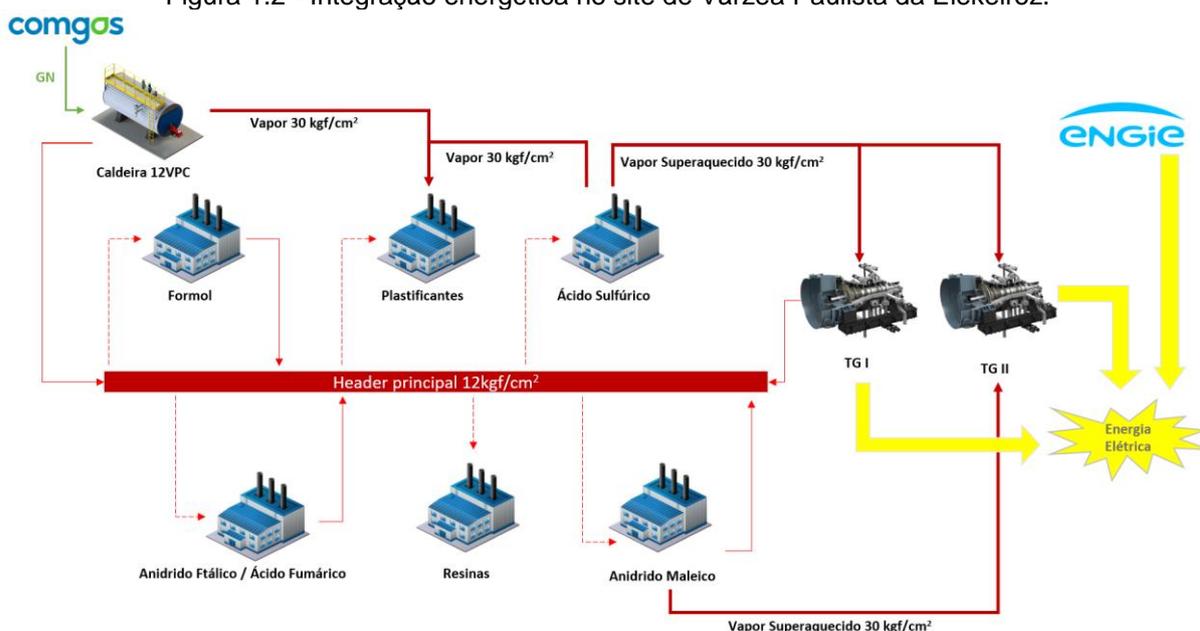
Fonte: TRIVEDI *et al.*, 1982.

O *site* de Várzea Paulista da Elekeiroz possui interligações de vapor nas fábricas, como mostrado na Figura 1.2. As fábricas de anidrido ftálico, formol e anidrido maleico são produtoras de vapor de média pressão, jogando a produção excedente no *header* de 12 kgf/cm² do *site*. Já as outras fábricas são consumidoras de vapor de média pressão.

As fábricas de ácido sulfúrico e anidrido maleico são produtoras de vapor de alta pressão (30 kgf/cm²), sendo o vapor destas fábricas enviado para duas turbinas termoelétricas (TG1 e TG2, respectivamente) para geração de energia elétrica. A fábrica de ácido sulfúrico envia vapor de alta pressão para a fábrica de plastificantes, sendo essa a única que consome vapor nesta pressão. A TG1 é uma turbina com possibilidade de extração, havendo também o envio de vapor de média pressão para o *header* do *site*, enquanto a TG2 é uma turbina de condensação.

Há uma caldeira aquatubular de queima de gás natural para manter a demanda das fábricas em caso de falta de vapor, a qual produz vapor em média e/ou alta pressão. Para suprir a demanda de energia elétrica, há a compra da concessionária.

Figura 1.2 - Integração energética no site de Várzea Paulista da Elekeiroz.



Fonte: AUTORA, 2022.

Nesta situação, é complexa a análise de demanda de vapores nas fábricas, visto que as produções de vapor dependerão da disponibilidade de água desmineralizada – que sofre impacto na época de seca -, das cargas das fábricas e de questões de manutenção, como limitações nas turbinas ou vazamentos em linhas de vapores e condensados.

Neste cenário, este trabalho propõe como objetivo realizar uma análise que considera a fábrica de anidrido maleico isoladamente, comparando os valores totalizados mensalmente, de 2017 a 2021, em instrumentos medidores de vazão, da exportação de vapor de média pressão para o header principal em relação ao custo de energia elétrica e consumo de gás natural que este total de vapor representa. Desta forma, este trabalho visa promover uma análise preliminar da forma economicamente mais vantajosa de administrar a geração de vapor na fábrica de anidrido maleico.

2 MERCADO

O anidrido maleico é um composto orgânico intermediário de diversas rotas produtivas, utilizado na fabricação de plastificantes, resinas poliéster insaturado (UPR), resinas alquídicas e maleicas, aditivos para óleos lubrificantes, inseticidas, herbicidas e fungicidas, ácido fumárico, cola para papel, entre outros. Desta forma, o anidrido maleico ocupa uma posição importante no mercado, abrangendo vários setores, como a Química Industrial, *Home & Personal Care*, Agroquímica, Construção Civil e o setor de *Paints & Coatings* (ELEKEIROZ, 2016).

2.1 Produtos finais

A variedade de usos do anidrido maleico é devido sua química versátil. Como resultado da sua funcionalidade única, entra em uma variedade de reações além das reações usuais do grupo funcional (TRIVEDI *et al.*, 1982).

a) Resinas Poliéster Insaturadas (UPR – *Unsaturated Polyester Resin*)

UPRs ainda compõem o maior mercado de consumo para anidrido maleico, representando 63% do consumo na China e cerca de 57% globalmente, com pouca alteração entre 2010 e 2012. A produção global de UPR foi estimada em cerca de 5 milhões de toneladas em 2012, mesmo com o mercado do Leste Europeu estagnado na época (TECNON ORBICHEM, 2012).

O mercado de UPR é tipicamente ligado ao de estireno, apesar do aumento no oferecimento de opções sem estireno pelos produtores de resinas. As resinas não utilizadas em produtos como cascos de barcos, automóveis, pias, chuveiros, materiais de construção, canos e tanques de água, corpos de ônibus e trens, botões, escadas, varas de pesca, pranchas de surf, bolas de boliche, utensílios de cozinha, mármore e bancadas (TECNON ORBICHEM, 2012).

Normalmente, o anidrido maleico é esterificado com etileno glicol e um monômero vinílico ou estireno é adicionado junto com um inibidor, como um peróxido, para produzir uma macromolécula tridimensional rígida, insolúvel e com resistência mecânica (FELTHOUSE, 2001).

Há um grande número de formulações de resinas que utilizam uma grande porcentagem de anidrido maleico por tonelada de resina. UPRs padrões normalmente contém 14 a 20% de anidrido maleico, enquanto as especiais podem chegar a 30%. O consumo médio de anidrido maleico em UPRs varia de país a país (TECNON ORBICHEM, 2012).

Tabela 2.1 - Fatores médios de consumo de anidrido maleico por região.

Região	Fator (t MA/ t UPR)
EUA	0,177
Leste Europeu	0,16
Itália	0,20
Taiwan	0,15
Coréia do Sul	0,18
China	0,15

Fonte: TECNON ORBICHEM, 2012.

b) BDO e químicos relacionados

O termo relaciona 1,4-butanodiol (BDO), gama-butirolactona (GBL) e tetrahidrofurano (THF), que podem ser produzidos do anidrido maleico. Entretanto, pouco BDO, GBL e THF é vendido no mercado e a maioria é consumido como intermediários (TECNON ORBICHEM, 2012). Depois do ano 2000 que o anidrido maleico começou a ser usado na produção destes químicos. Nos dias atuais, BDO é um dos químicos em ascensão no mundo, sendo utilizado como matéria-prima na produção de plásticos, fibras elásticas e poliuretanos (KOWALSKY, 2017).

c) Aditivos de óleo lubrificante

Anidrido maleico pode ser usado na produção de aditivos de óleos lubrificantes com ação dispersante de sujidade e inibidor de corrosão. O anidrido maleico reage com derivados de propileno para produzir anidrido alquenil succínico (ASA) como, por exemplo, anidrido poliisobutenil succínico (TECNON ORBICHEM, 2012).

d) Copolímeros

Copolímeros à base de estireno e anidrido maleico (SMA – *styrene-maleic anhydride*) são materiais sintéticos comercialmente disponíveis, obtidos pela reação dos dois monômeros citados em diferentes proporções, resultando em materiais versáteis, e disponíveis em diferentes graus de massas e porcentagens molares de anidrido maleico. São considerados polímeros funcionais devido à reatividade do grupamento anidrido maleico presente na cadeia polimérica. Por este motivo, esses materiais possuem vasta gama de aplicações, e elevada importância em diversas áreas, principalmente por terem baixa toxicidade, boa resistência térmica e boa estabilidade dimensional (COSTA, 2014).

e) Anidridos alquenil succínico (ASA)

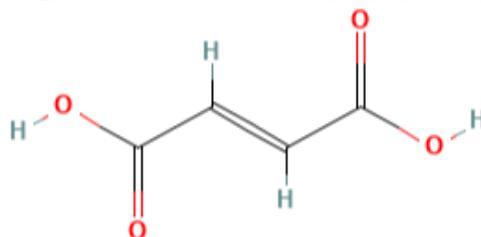
Assim como no uso de aditivos de óleos lubrificantes, anidridos alquenil succínico (ASA) são usados em *paper sizing*, detergentes, emulsificantes, agentes

endurecedores de epóxi, tratamento de couro e produtos alimentícios. Para essas últimas aplicações, ASA é produzido da reação de anidrido maleico com uma alfa-olefina linear de cadeia longa, normalmente olefina C₁₈. O maior potencial de crescimento está no mercado de químicos para *paper sizing*, influenciado pela demanda de melhor qualidade na impressão *laser-jet* e *ink-jet*. Além disso, ASA é utilizado no processo alcalino de produção de papel, que cresce conforme os produtores de papel mudam do processo ácido para o processo alcalino, mais seguro ao meio ambiente (TECNON ORBICHEM, 2012).

f) Ácido fumárico

O ácido fumárico pode ser utilizado na produção de poliésteres e copolímeros no lugar de ácido maleico. Por não ser tóxico, é utilizado na indústria alimentícia como agente acidulante e flavorizante, motivo pelo qual são colocados requisitos rigorosos de pureza. Ácido fumárico (Fumaril) e fumarato de ferro II são usados como aditivos para rações animais (LOHBECK *et al.*, 2012).

Figura 2.1 - Fórmula estrutural do ácido fumárico.



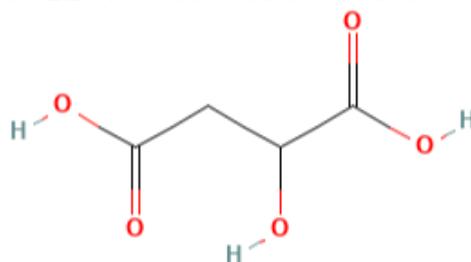
Fonte: PUBCHEM, 2022.

Ácido fumárico é produzido pela isomerização de ácido maleico produzido do anidrido maleico. Ácido fumárico também é produzido de águas de descartes de plantas de anidrido ftálico, apesar de essa fonte não ser considerada adequada para fins de consumo humano e tem sido atacada pelas autoridades de meio ambiente da Europa, que tem obrigado a instalação de incineradores para queimar os subprodutos e minimizar emissões (TECNON ORBICHEM, 2012).

g) Ácido málico

O ácido málico é usado principalmente como um alternativo ao ácido cítrico para controle de pH e realce de sabor em comidas e bebidas, especialmente produtos dietéticos adoçados com um sacaroide artificial, como aspartame. O ácido málico ocorre naturalmente em muitas frutas e fornece à maçã seu sabor. Ácido málico pode ser produzido tanto de ácido fumárico quando ácido maleico produzido da hidratação de anidrido maleico. Industrialmente, o ácido málico também pode ser utilizado na limpeza e chapeamento de metal, corantes fluorescentes, cosméticos, fármacos e na indústria de gesso (TECNON ORBICHEM, 2012).

Figura 2.2 - Fórmula estrutural do ácido málico.



Fonte: PUBCHEM, 2022.

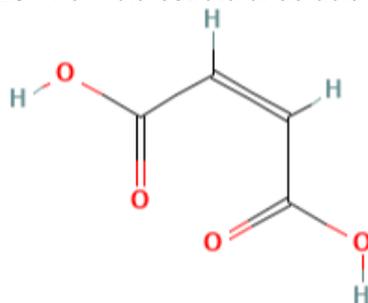
h) Agroquímicos

Anidrido maleico é usado numa variedade de agroquímicos, como pesticidas (Captan, Malathion) e inibidores de crescimento (hidrazida maleica) (LOHBECK *et al.*, 2012). O consumo desses agroquímicos nos países da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico) tem diminuído devido a regulações ambientais e a introdução de alternativas menos prejudiciais ao meio ambiente, que não são produzidas a partir de anidrido maleico (TECNON ORBICHEM, 2012).

i) Ácido maleico

Ácido maleico é uma solução 20 a 40% produzida a partir da hidratação de anidrido maleico. É usada para produzir poliésteres, endurecedor de epóxi, intermediários para aditivos de plásticos e agroquímicos e é usado como nas indústrias de detergente e têxtil (TECNON ORBICHEM, 2012).

Figura 2.3 - Fórmula estrutural do ácido maleico.



Fonte: PUBCHEM, 2022.

2.2 Mercado internacional

Anidrido maleico é um intermediário químico *commodity* com três/quatro grandes mercados na América do Norte, Europa e Ásia/China. Entretanto, comércio inter-regional tem crescido enquanto a capacidade produtiva na China tem aumentado e a demanda na Europa e Estados Unidos é menos robusta do que esperado (TECNON ORBICHEM, 2012).

O relativo custo baixo da produção a partir de butano, particularmente na América do Norte, onde a exploração de gás de xisto diminuiu drasticamente o preço

do gás natural e butano, fez surgir oportunidades inesperadas para os produtores dos Estados Unidos. Contrastando com isso, produtores asiáticos, particularmente a China, onde benzeno é a principal matéria-prima, encaram altos preços de produção enquanto o preço do benzeno sobe e pode se manter alto por um bom período (TECNON ORBICHEM, 2012).

Comparando a Figura 2.4 e a Figura 2.5 é possível ver que o mercado internacional influencia no preço do produto tanto nos Estados Unidos quanto na China, porém, neste primeiro, o patamar mais estável mostra como a exploração de xisto permite um preço mais confiável no mercado.

Figura 2.4 - Preço do anidrido maleico nos Estados Unidos de 2003 a 2012.



Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Figura 2.5 - Preço do anidrido maleico na Ásia de 2003 a 2012.



Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Apesar da projeção apresentada na Tabela 2.2, é sabido que durante a pandemia de COVID-19, nos períodos de 2020 e 2021, a demanda por anidrido maleico aumentou consideravelmente.

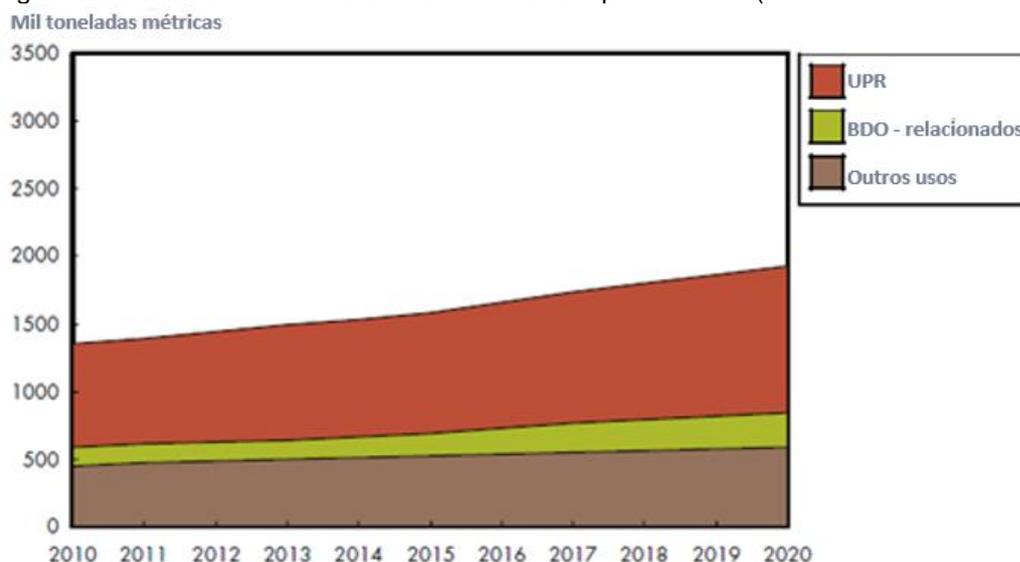
Na Tabela 2.2 há um balanço mundial da capacidade, produção e consumo de anidrido maleico até 2012 com a projeção até 2020. Nota-se um aumento no consumo e produção, refletivo com aumento de produção nos três tipos de alimentação. Na Figura 2.6 nota-se um aumento esperado no consumo para produção de resinas.

Tabela 2.2 - Balanço de produção e demanda mundial de anidrido maleico por tipo de rota de produção (mil toneladas métricas).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Capacidade de produção a partir de											
Benzeno	1.028,80	1.108,80	1.201,80	1.306,80	1.306,80	1.306,80	1.306,80	1.306,80	1.306,80	1.306,80	1.306,80
C4	848,90	896,90	961,90	1.087,90	1.143,90	1.143,90	1.143,90	1.143,90	1.143,90	1.143,90	1.143,90
Recuperação de PA	31,00	31,00	41,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00	71,00
Total	1.908,70	2.036,70	2.204,70	2.465,70	2.521,70						
Produção a partir de											
Benzeno	621,51	662,55	684,97	686,80	694,56	724,27	769,49	832,26	878,41	927,24	978,24
C4	719,96	719,25	739,71	784,82	811,72	840,55	866,07	880,22	895,05	910,57	926,87
Recuperação de PA	18,05	17,18	18,61	19,69	20,83	22,06	23,37	24,76	26,24	27,82	29,37
Total	1.359,52	1.398,98	1.443,29	1.491,31	1.527,11	1.586,88	1.658,93	1.737,24	1.799,70	1.865,63	1.934,48
Capacidade utilizada %	71,20	68,70	65,50	60,50	60,60	62,90	65,80	68,90	71,40	74,00	76,70
Consumo em											
UPR	773,06	791,39	819,43	852,82	868,39	901,22	935,60	971,52	1.009,01	1.048,17	1.089,13
BDO - químicos relacionados	134,68	135,82	143,71	144,38	151,98	165,60	187,32	215,93	227,33	239,41	252,18
Outros usos	447,70	471,05	480,15	494,11	506,74	520,06	536,01	549,79	563,36	578,05	593,17
Total	1.355,44	1.398,26	1.443,29	1.491,31	1.527,11	1.586,88	1.658,93	1.737,24	1.799,70	1.865,63	1.934,48
Aumento/queda de estoque	4,08	0,72	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Figura 2.6 - Consumo de anidrido maleico mundial por uso final (mil toneladas métricas).



Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Na Tabela 2.3, Tabela 2.4 e Tabela 2.5 há uma visão da capacidade produtiva, produção e consumo mundiais por região.

Tabela 2.3 - Capacidade de produção mundial de anidrido maleico por região (mil toneladas métricas).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
América do norte	360,60	360,60	360,60	366,60	372,60	372,60	372,60	372,60	372,60	372,60	372,60
América do Sul	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50	38,50
Europa ocidental	234,80	252,80	275,80	275,80	275,80	275,80	275,80	275,80	275,80	275,80	275,80
Europa oriental	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30	25,30
Oriente Médio e África	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50	17,50
Sul e Sudeste da Ásia	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50	49,50
Nordeste da Ásia	220,00	230,00	245,00	290,00	310,00	310,00	310,00	310,00	310,00	310,00	310,00
China	962,50	1.062,50	1.192,50	1.402,50	1.432,50	1.432,50	1.432,50	1.432,50	1.432,50	1.432,50	1.432,50
World Total	1.908,70	2.036,70	2.204,70	2.465,70	2.521,70	2.521,70	2.521,70	2.521,70	2.521,70	2.521,70	2.521,70

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Tabela 2.4 - Produção mundial de anidrido maleico por região (mil toneladas métricas) e utilização da capacidade (%).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
América do norte	291,62	289,49	300,00	316,00	318,68	319,38	320,09	320,82	321,56	322,32	323,10
América do Sul	29,59	23,21	23,99	24,78	25,61	26,46	27,34	28,25	29,19	30,16	31,17
Europa ocidental	181,70	183,56	183,64	185,21	188,59	202,85	212,92	212,99	213,06	213,13	213,21
Europa oriental	10,55	10,73	8,76	9,98	11,21	12,31	12,70	13,10	13,52	13,96	14,28
Oriente Médio e África	13,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00
Sul e Sudeste da Ásia	35,14	37,11	36,90	30,90	33,90	34,90	36,90	36,90	36,90	36,90	36,90
Nordeste da Ásia	202,92	178,62	185,15	215,55	224,40	230,77	237,34	244,12	251,12	258,33	265,81
China	595,00	661,26	688,85	692,89	708,72	744,21	795,64	865,06	918,35	974,83	1034,01
Total Mundial	1359,52	1398,98	1443,29	1491,31	1527,11	1586,88	1658,93	1737,24	1799,70	1865,63	1934,48
Capacidade utilizada	71,20	68,70	65,50	60,50	60,60	62,90	65,80	68,90	71,40	74,00	76,70

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Tabela 2.5 - Consumo mundial de anidrido maleico por região (mil toneladas métricas).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
América do norte	265,32	274,29	280,93	286,72	292,63	298,66	304,81	311,08	317,51	324,04	330,72
América do Sul	37,43	39,71	41,21	42,57	43,97	45,50	47,07	48,71	50,41	52,16	53,98
Europa ocidental	220,08	217,65	206,31	211,53	217,23	221,10	227,14	230,64	233,57	237,21	240,94
Europa oriental	8,45	8,93	9,23	9,59	9,96	10,44	10,87	11,31	11,78	12,28	12,79
Oriente Médio e África	57,76	66,00	70,17	74,11	77,39	80,72	84,20	87,85	91,65	95,65	99,78
Sul e Sudeste da Ásia	71,72	64,68	66,85	70,06	73,27	76,66	80,51	84,56	88,78	93,24	97,93
Nordeste da Ásia	142,58	129,14	131,29	133,52	138,18	147,67	165,32	168,01	170,71	173,49	176,34
China	552,10	597,86	637,30	663,21	674,48	706,13	739,01	795,08	835,29	877,56	922,00
Total Mundial	1.355,44	1.398,26	1.443,29	1.491,31	1.527,11	1.586,88	1.658,93	1.737,24	1.799,70	1.865,63	1.934,48

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

De fato, pela Tabela 2.6 nota-se a China como região com grande importância no mercado produtivo de anidrido maleico, sendo que dos 25 maiores produtores mundiais, 15 são chineses e somam, sozinhos, 41% do percentual produtivo mundial.

Tabela 2.6 - Principais produtores de anidrido maleico no mundo em 2012 por capacidades produtivas (mil toneladas métricas).

<i>Empresa</i>	<i>País</i>	<i>Capacidade de produção</i>	<i>Porcentagem</i>
State (China)	China	170	7,7
Jiangsu Yabang	China	150	6,8
Huntsman Corporation	Estados Unidos	109	4,9
Taiyuan Qiaoyou Chemicals	China	100	4,5
Investindustrial	Itália	98	4,4
Huntsman	Alemanha; Estados Unidos	97	4,4
Bayer	Estados Unidos	73	3,3
Tangshan Baotie Coal Chemical	China	60	2,7
Ashland	Estados Unidos	55	2,5
Sasol	Alemanha; Estados Unidos	52	2,4
Koch Industries	Estados Unidos	50	2,3
Shanxi Sanwei Group	China	50	2,3
Jiangsu Overseas Group	China	45	2,0
Shanxi Taiming Chemical Industry	China	45	2,0
Hebei Huanghua Hongcheng Enterprise	China	40	1,8
Huachen Energy	China	40	1,8
Jiangsu Jiangyin Shunfei Chemical Plant	China	40	1,8
Shanghai Huayi Group	China	40	1,8
TPCC	Taiwan	40	1,8
DSM NV	Áustria	36	1,6
Bailong Chemical	China	35	1,6
Nippon Shokubai	Japão	35	1,6
Change Lanzhou Refinery	China	30	1,4
Mitsui Chemicals Inc	Japão; Coreia do Sul	30	1,4
Shandong Hongxin	China	30	1,4
Shuguang Chemical	China	30	1,4
Capacidade total: 25 maiores empresas		1.580	72
Capacidade total mundial		2.205	

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

2.3 Mercado regional (América do Sul)

Na América do Sul, como visto na Tabela 2.7, há apenas dois produtores de anidrido maleico, sendo a Repsol YPF na Argentina (Ensenada) e a Elekeiroz no Brasil (Várzea Paulista). Porém, outros países como Chile, Colômbia, Costa Rica, Equador, Peru e Venezuela são consumidores de anidrido maleico, havendo uma porcentagem da demanda atendida por importações, conforme visto na Tabela 2.8 e na Figura 2.7.

Tabela 2.7 - Capacidade produtiva de anidrido maleico na América do Sul, por país e tipo de matéria-prima (mil toneladas métricas).

<i>País / Produtor / Site</i>	<i>Alimentação</i>	<i>2010</i>	<i>2011</i>	<i>2012</i>	<i>2013</i>	<i>2014</i>	<i>2017</i>	<i>2020</i>	<i>Observações</i>
<i>Linhas de produção</i>									
ARGENTINA									
Repsol YPF Ensenada	C4	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	Dois reatores, um convertido de benzeno em 1990
Total: Argentina		16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	16,5	
BRASIL									
Elekeiroz Várzea Paulista	Benzeno	22	22	22	22	22	22	22	Capacidade dobrada em 2020
Total: Brasil		22	22	22	22	22	22	22	
Total: América do sul		38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	38,5	

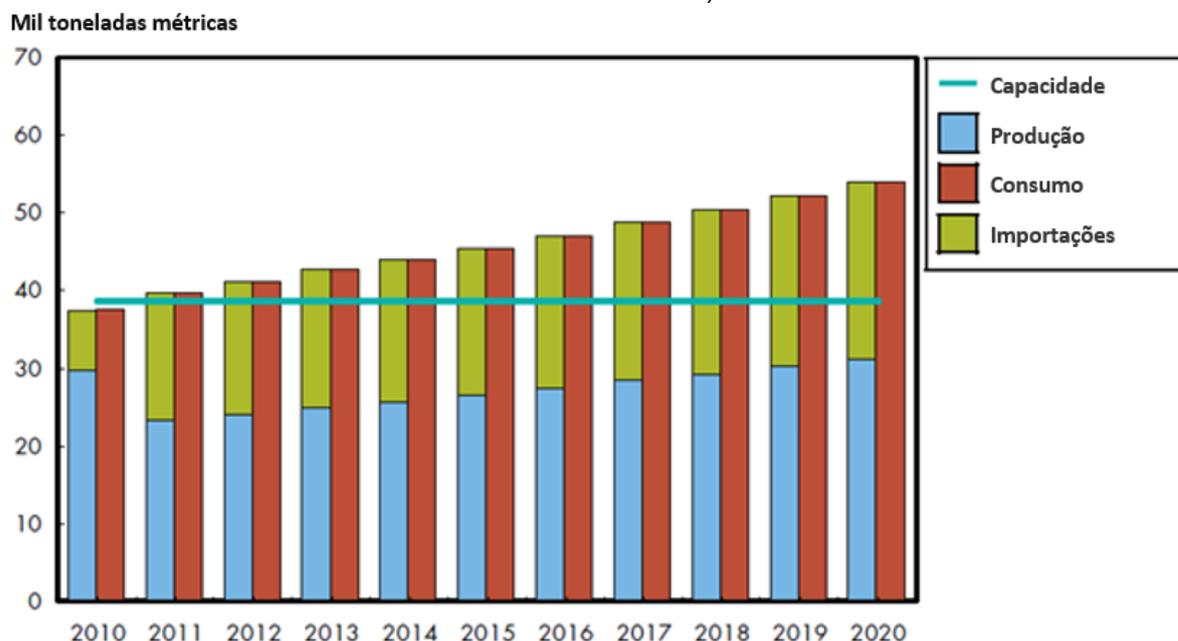
Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Tabela 2.8 - Balanço de produção e demanda de anidrido maleico na América do Sul (mil toneladas métricas).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Capacidade de produção a partir de Benzeno	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
C4	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50
Recuperação de PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	38,50										
Produção a partir de Benzeno	14,85	13,30	13,73	14,16	14,62	15,09	15,57	16,07	16,58	17,11	17,66
C4	14,74	9,91	10,26	10,62	10,99	11,37	11,77	12,18	12,61	13,05	13,51
Recuperação de PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	29,59	23,21	23,99	24,78	25,61	26,46	27,34	28,25	29,19	30,16	31,17
Capacidade utilizada %	76,90	60,30	62,30	64,40	66,50	68,70	71,00	73,40	75,80	78,30	81,00
Consumo em UPR	29,17	31,08	32,29	33,26	34,32	35,50	36,70	37,96	39,26	40,60	42,00
BDO - químicos relacionados	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Outros usos	8,26	8,63	8,92	9,31	9,65	10,00	10,37	10,75	11,15	11,56	11,98
Total	37,43	39,71	41,21	42,57	43,97	45,50	47,07	48,71	50,41	52,16	53,98
Aumento/queda de estoque	-0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Importações	12,00	19,90									
Exportações	4,36	3,40									
Superávit/déficit	-7,64	-16,50	-17,22	-17,79	-18,36	-19,04	-19,73	-20,46	-21,22	-22,00	-22,81

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Figura 2.7 – Balanço do fornecimento e demanda de anidrido maleico na América do Sul (mil toneladas métricas).



Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

A matéria-prima utilizada pela Repsol YPF na Argentina é butano, tendo sido feita a mudança de benzeno para butano nos seus reatores em 1990. Já no Brasil, a Elekeiroz tem como matéria-prima o benzeno, tendo sido feita uma duplicação da capacidade produtiva da fábrica em 2000.

Tabela 2.9 - Balanço do fornecimento e demanda de anidrido maleico na Argentina (mil toneladas métricas).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Capacidade de produção a partir de Benzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50	16,50
Recuperação de PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	16,50										
Produção a partir de Benzeno	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C4	14,74	9,91	10,26	10,62	10,99	11,37	11,77	12,18	12,61	13,05	13,51
Recuperação de PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	14,74	9,91	10,26	10,62	10,99	11,37	11,77	12,18	12,61	13,05	13,51
Capacidade utilizada %	89,30	60,10	62,20	64,40	66,60	68,90	71,30	73,80	76,40	79,10	81,90
Consumo em UPR	2,70	2,85	2,96	3,07	3,19	3,31	3,43	3,56	3,70	3,84	3,99
BDO - químicos relacionados	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Outros usos	1,21	1,26	1,31	1,36	1,41	1,46	1,52	1,58	1,64	1,70	1,76
Total	3,91	4,11	4,27	4,43	4,60	4,77	4,95	5,14	5,34	5,54	5,75
Aumento/queda de estoque	-	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Importações	0,17	0,30									
Exportações	11,00	5,80									
Superávit/déficit	10,83	5,50	5,99	6,19	6,39	6,60	6,82	7,04	7,27	7,51	7,76

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

Tabela 2.10 - Balanço do fornecimento e demanda de anidrido maleico no Brasil (mil toneladas métricas).

	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Capacidade de produção a partir de Benzeno	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
C4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recuperação de PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	22,00										
Produção a partir de Benzeno	14,85	13,30	13,73	14,16	14,62	15,09	15,57	16,07	16,58	17,11	17,66
C4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Recuperação de PA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total	14,85	13,30	13,73	14,16	14,62	15,09	15,57	16,07	16,58	17,11	17,66
Capacidade utilizada %	67,50	60,50	62,40	64,40	66,50	68,60	70,80	73,00	75,40	77,80	80,30
Consumo em UPR	19,18	20,96	21,59	22,28	22,99	23,73	24,49	25,27	26,08	26,92	27,78
BDO - químicos relacionados	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Outros usos	6,34	6,64	6,87	7,19	7,47	7,75	8,04	8,35	8,67	9,00	9,34
Total	25,52	27,60	28,46	29,47	30,46	31,48	32,53	33,62	34,75	35,92	37,12
Aumento/queda de estoque	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Importações	14,20	16,60									
Exportações	3,53	2,30									
Superávit/déficit	-10,67	-14,30	-14,73	-15,31	-15,84	-16,39	-16,96	-17,55	-18,17	-18,81	-19,46

Fonte: Adaptado de TECNON ORBICHEM, 2012.

3 PRODUÇÃO

O ácido maleico não ocorre naturalmente. Foi produzido pela primeira vez por Pelouze em 1834, por meio do aquecimento de ácido málico. O ácido maleico se tornou importante industrialmente depois que Barrett Co., em 1919, nos Estados Unidos, teve sucesso na obtenção através da oxidação catalítica de benzeno gasoso (LOHBECK *et al.*, 2012).

O ácido maleico não é muito importante economicamente. Pode ser usado para resinas maleicas e, como éster de ácido maleico, para copolímeros. O ácido maleico é muito reativo em seus dois grupos carboxílicos e sua dupla ligação. Entretanto, em aquecimento acima de 100 °C, a água é eliminada, formando anidrido maleico. A isomerização a ácido fumárico ocorre lentamente, em temperaturas baixas como 100 °C, mas, na presença de um catalisador, a reação de desidratação já ocorre quantitativamente a 60 °C (LOHBECK *et al.*, 2012).

O primeiro processo comercial para produção de anidrido maleico foi feito pela National Aniline and Chemical em 1928. Usou-se o processo Weiss e Downs utilizando benzeno como matéria-prima. Em 1930, Monsanto produziu anidrido maleico como subproduto de seu processo de anidrido ftálico. Petrotex também utilizou um processo a base de butano em 1960, mas trocou sua matéria-prima para benzeno em 1967 (TRIVEDI *et al.*, 1982).

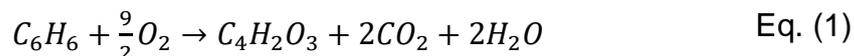
3.1 Rotas de processo

Há várias formas de se produzir anidrido maleico industrialmente. Além da conversão química de hidrocarbonetos, especialmente os lineares C₄ e benzeno, anidrido maleico pode ser obtido como subproduto da produção de anidrido ftálico em quantidades entre 5-6% em relação à quantidade de anidrido ftálico produzida (BRANDSTÄDTER, 2008).

3.1.1 Benzeno

Benzeno, apesar de facilmente oxidado – uma reação muito exotérmica, - 1848 kJ/mol – a anidrido maleico com grande seletividade, é uma matéria-prima ineficiente devido ao excesso de átomos de carbono entre a alimentação e o produto final. Portanto, dois átomos de carbono do benzeno são removidos ao formar dióxido de carbono (KOWALSKY, 2017).

A oxidação parcial de benzeno gasoso a anidrido maleico se dá pela equação (BRANDSTÄDTER, 2008):



Além de anidrido maleico, ácido maleico, ácido fumárico, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água são os principais subprodutos da oxidação do benzeno. A benzoquinona é considerada um intermediário na formação de anidrido maleico, sendo encontrada em pequenas quantidades nos produtos finais. Além dela, formaldeído, difenil, fenol e hidroquinona foram encontrados produzidos em pequenas quantidades (TRIVEDI *et al.*, 1982).

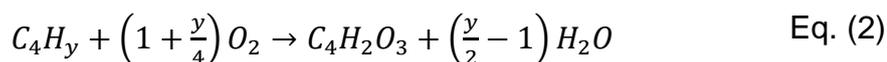
Um rápido aumento no preço do benzeno e o reconhecimento dele como um material perigoso intensificou a pesquisa de tecnologias para processos alternativos nos Estados Unidos. Estes três fatores levaram à primeira produção comercial de anidrido maleico a partir de butano pela Monsanto's J. F. Queeny em 1974. No início de 1980, a conversão da produção de anidrido maleico nos Estados Unidos a partir de benzeno para butano encaminhava com o uso de catalisadores desenvolvidos pela Monsanto, Denka e Halcon. Um fator que inibiu a conversão maior foi que os catalisadores de butano não eram ativos e seletivos o suficiente para compensar a troca de matéria-prima sem uma perda significativa na capacidade produtiva da planta (FELTHOUSE, 2001).

Em 1983, a Monsanto partiu a primeira planta de anidrido maleico a partir de butano, utilizando um sistema de recuperação com solvente e refino eficientes energeticamente. Esta foi a maior planta produtora de anidrido maleico em 1983, com uma capacidade de 59 mil t/ano, que, com avanços rápidos na tecnologia do catalisador, chegou à capacidade de 105 mil t/ano em 1999 (FELTHOUSE, 2001).

Avanços na tecnologia de catalisadores, pressões regulatórias e a contínua melhora no custo do butano sobre o benzeno levaram a uma rápida conversão das plantas de benzeno para butano. No meio de 1980, nos Estados Unidos, 100% da produção de anidrido maleico era a partir de butano (FELTHOUSE, 2001).

3.1.2 Hidrocarbonetos C₄

A produção de anidrido maleico pela oxidação parcial de hidrocarbonetos lineares C₄ pode ser genericamente expressa pela equação (BRANDSTÄDTER, 2008):



Onde a quantidade de hidrogênio no hidrocarboneto y é igual a 10 para n-butano e 8 para n-buteno. Uma fração dos átomos de oxigênio é incorporada à molécula do hidrocarboneto. Apenas dois átomos de hidrogênio não precisam ser removidos, os outros são removidos pela desidrogenação oxidativa, resultando em moléculas de água. A maioria dos átomos de oxigênio providos são para esse fim (BRANDSTÄDTER, 2008).

No processo por hidrocarbonetos C_4 , a natureza dos subprodutos é diferente. Entre eles há monoácidos (acético, acrílico, crotônico), os correspondentes aldeídos; alguns são produzidos em quantidades muito pequenas para sua recuperação tornar-se viável economicamente (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Nos dias atuais, a oxidação parcial de n-butano é o método predominante na produção de anidrido maleico. O n-butano está presente em alguns tipos de gases naturais e no petróleo e pode ser obtido a partir de destilação. Também pode ser produzido a partir dos processos de craqueamento e reforma de refinarias (BRANDSTÄDTER, 2008).

O anidrido maleico, por outro lado, é necessário e produzido em indústrias químicas que não necessariamente estão próximas das fontes de n-butano, como refinarias ou plantas de processamento de gás natural. Nestes casos, o custo de transporte do n-butano pode ser uma razão por optar-se a outras matérias-primas (BRANDSTÄDTER, 2008).

3.1.3 Subproduto de anidrido ftálico

Na produção de anidrido ftálico a partir de naftaleno ou o-xileno, pequenas quantidades de anidridos maleico e citracônico, além de ácido benzoico, são coproduzidos. Em alguns casos, depois da remoção de anidrido ftálico por condensação, os gases de exaustão são lavados com água. Em vários casos, a solução aquosa de ácido maleico é recuperada na forma de ácido fumárico. Como o ponto de ebulição do anidrido maleico e anidrido citracônico são, respectivamente, 199 °C e 213 °C, uma pequena quantidade de citracônico existe no anidrido maleico destilado, diminuindo um pouco seu ponto de fusão (KOWALSKY, 2017).

3.2 Estágios de produção

Sendo a matéria-prima benzeno ou n-butano, a rota de produção pode ser resumida em 3 passos:

1. *Design* do reator e remoção de calor
2. Recuperação do produto
3. Purificação

3.2.1 *Design* do reator e remoção de calor

Na produção de maleico, o *design* do reator é um parâmetro importante devido à reação de oxidação parcial dos hidrocarbonetos em anidrido maleico ser extremamente exotérmica, sendo assim, o reator deve ser projetado de forma a manter a temperatura estável, logo, a reação também. Uma reação descontrolada pode levar à redução de produção e diminuição da vida útil do catalisador (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Em um reator de leito fixo, ou seja, um tubo cheio de catalisador, o calor é dissipado pela migração do gradiente de temperatura do centro do tubo para a parede. O tamanho do gradiente é uma função do diâmetro do tubo, a condutividade térmica do catalisador, a condutividade térmica do tubo e o material refrigerante usado (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Para manter uma eficiência ótima do catalisador, condições perto da isotérmica para a reação são necessárias. Isso significa que os gradientes longitudinais e transversais de temperatura devem ser minimizados, o que pode ser feito de duas formas: uso de tubos com diâmetros menores com resfriamento externo; e uso de leito fluidizado (TRIVEDI *et al.*, 1982).

3.2.1.1 Reator tubular de leito fixo

Na maioria dos processos de anidrido maleico, o conceito de um pequeno reator tubular é usado. O reator típico contém entre 10 a 15 mil tubos de 1 polegada de diâmetro, envoltos em uma jaqueta onde o fluido refrigerante circula, sendo esse fluido normalmente misturas de sais ou um fluido de troca de calor. Assim, o calor gerado em excesso é removido e utilizado na geração de vapor para outras operações (TRIVEDI *et al.*, 1982).

3.2.1.2 Reator de leito fluidizado

A vantagem de um reator de leito fluidizado é um perfil de temperatura mais uniforme (sem “*hot spots*”). Um perfil de temperatura uniforme é a pré-condição necessária para a alta seletividade da reação, isto é, entretanto, compensado pela intensa mistura dos produtos como resultado da fluidização. Um problema deste processo é o estresse mecânico do catalisador, sua abrasão e erosão nas superfícies dissipadores de calor. Por outro lado, o leito fluidizado é uma barreira efetiva contra chamas, resultando em um processo que pode operar com uma concentração maior de alimentação dentro dos limites de explosão (LOHBECK *et al.*, 2012).

3.2.2 Recuperação do produto

Em qualquer rota (benzeno ou C₄), nitrogênio, água e óxidos de carbono são liberados após a recuperação de produtos e hidrocarbonetos. Se uma quantidade significativa de hidrocarbonetos não reagir, pode ser reciclada. Se não for possível, qualquer tecnologia disponível de controle de emissão, especialmente para os processos de benzeno, deve ser considerada (TRIVEDI *et al.*, 1982).

A maior diferença entre os vários processos comerciais é observada na recuperação do anidrido maleico da corrente efluente do reator. Os métodos comumente aplicados são (TRIVEDI *et al.*, 1982):

- Resfriamento para recuperação de anidrido maleico sólido
- Resfriamento para recuperação de anidrido maleico líquido
- Recuperação em solvente
- Recuperação em H₂O ou ácido maleico aquoso

Na recuperação por solvente, o anidrido maleico pode ser recuperado como solução em dibutil ftalato, dimetil ftalato, pentacloreto de difenila e semelhantes; entretanto, este método de absorção em solvente inerte não é tão relevante comercialmente (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Na recuperação aquosa, geralmente uma solução de ácido maleico 40% é usada em um lavador de gases. A recuperação gasosa é parte da maioria dos processos e utilizada após a primeira recuperação. A solução aquosa produzida é usada tanto para recuperação de anidrido maleico, quanto convertida a ácido fumárico por isomerização térmica (TRIVEDI *et al.*, 1982).

3.2.3 Purificação

Como a água é parte do sistema de recuperação pela solução de ácido maleico, ela é removida por destilação azeotrópica. Deve-se tomar cuidado para prevenir significativa quantidade de isomerização. Os solventes comumente utilizados na remoção azeotrópica da água são xileno ou o-diclorobenzeno. Tecnologia de evaporadores de película também é aplicada (TRIVEDI *et al.*, 1982).

O anidrido maleico produzido nesta e na primeira etapa de recuperação são combinados neste estágio e purificados por destilação. A destilação pode ser do produto bruto ou com adição de um aditivo. O objetivo é obter um produto com baixa coloração de estabilidade de cor; a estabilidade da cor do anidrido maleico destilado é melhorada pela adição de 0,01% de EDTA (TRIVEDI *et al.*, 1982).

3.2.4 Isomerização - ácidos maleico e fumárico

Os ácidos maleico e fumárico são isômeros cis e trans, respectivamente. Isso promove propriedades diferenciadas a cada um, porém também cria um alerta e cuidado no processo produtivo de anidrido maleico. O ácido maleico isomeriza a ácido fumárico com um calor de isomerização de -22,7 kJ/mol (-5,43 kcal/mol). A energia de ativação para a conversão de ácido maleico a ácido fumárico é de 66,1 kJ/mol (15,8 kcal/mol) (FELTHOUSE, 2001).

Figura 3.1 - Fórmula estrutural do ácido maleico (esq.) e ácido fumárico (dir.).



Fonte: TRIVEDI, 1982.

O anidrido maleico pode ser hidrolisado a ácido maleico com água a temperatura ambiente. Para evitar a isomerização de ácido maleico em ácido fumárico, o processo de produção do anidrido maleico deve evitar condições favoráveis à geração de ácido fumárico. A isomerização do ácido maleico acontece acima do ponto de fusão (130 a 140°C), mas abaixo de 230 °C, ponto no qual o ácido fumárico é desidratado a anidrido maleico (FELTHOUSE, 2001).

A isomerização pode ser vantajosa para produção de ácido fumárico. Porém, a demanda de ácido fumárico não é tão alta. Assim, nos processos onde a recuperação aquosa é necessária (segundo estágio na maioria dos processos com benzeno e em

todos os processos com hidrocarbonetos), é necessário um cuidado extremo para prevenir calor excessivo no tratamento de soluções de ácido maleico (TRIVEDI *et al.*, 1982).

3.2.5 Recuperação de calor

Uma utilização eficiente do calor gerado na planta de anidrido maleico é crítica para a viabilidade econômica da planta. Geralmente, na escolha de um local para a planta é considerado um uso para o subproduto que é o vapor. O vapor também pode ser usado para operar compressores de ar, gerar eletricidade ou ambos. Ou então, um processo com alto consumo energético, como uma planta de butanodiol, pode estar perto da planta de anidrido maleico. O *design* e a integração dos sistemas de recuperação de calor em plantas de anidrido maleico são específicas para cada planta. O calor é removido do gás de reação através de trocadores primários e às vezes até secundários. Além da recuperação de calor do reator e do gás de processo com trocadores de calor, calor pode ser recuperado da combustão de matéria-prima não reagida e subprodutos como monóxido de carbono e outros que não podem ser lançados na atmosfera. Essa combustão tipicamente é feita em incineradores oxidativos térmicos especialmente projetados ou caldeiras modificadas (FELTHOUSE, 2001).

3.3 Tecnologias conhecidas

Muitas tecnologias existem para a produção de anidrido maleico, que podem ser classificadas em três categorias, de acordo com o tipo de reator utilizado: leito fixo multitubular, leito fluidizado e leito fluidizado circulante (KOWALSKY, 2017).

3.3.1 Reatores multitubulares de leito fixo

Como qualquer outro processo oxidativo altamente exotérmico, a oxidação parcial de hidrocarbonetos a anidrido maleico não pode ser feita em um reator com um leito simples de catalisador. O leito de catalisador precisa ser efetivamente resfriado, a fim de prevenir altas temperaturas, que são prejudiciais à performance do reator ou passíveis de destruição do mesmo. Portanto, reatores multitubulares devem ser utilizados (BRANDSTÄDTER, 2008).

Reatores multitubulares geralmente possuem cerca de 30 mil tubos recheados com catalisador, que medem de 3,5 a 6 metros de comprimento, com 20 a 35 mm de

diâmetro cada. Os tubos são resfriados com sais fundidos que passam pelo casco do reator. O fluxo do banho de sal é perpendicular aos tubos, com chicanas para otimizar a transferência de calor. O calor é removido do banho de sal, gerando vapor de alta pressão (BRANDSTÄDTER, 2008). A mistura de sais no reator é de 53% nitrato de potássio, KNO_3 , 40% nitrito de sódio, NaNO_2 e 7% nitrato de sódio, NaNO_3 (FELTHOUSE, 2001). Com este resfriamento, uma zona de alta temperatura (“*hot spot*”) pode ser gerada nos tubos do reator. Se a temperatura não for bem controlada, estes *hot spots* podem gerar um efeito negativo na vida útil do catalisador e diminuir o rendimento do reator. O controle de temperatura do reator é um desafio, porque geralmente, há milhares de tubos e apenas alguns pontos de medição de temperatura (KOWALSKY, 2017).

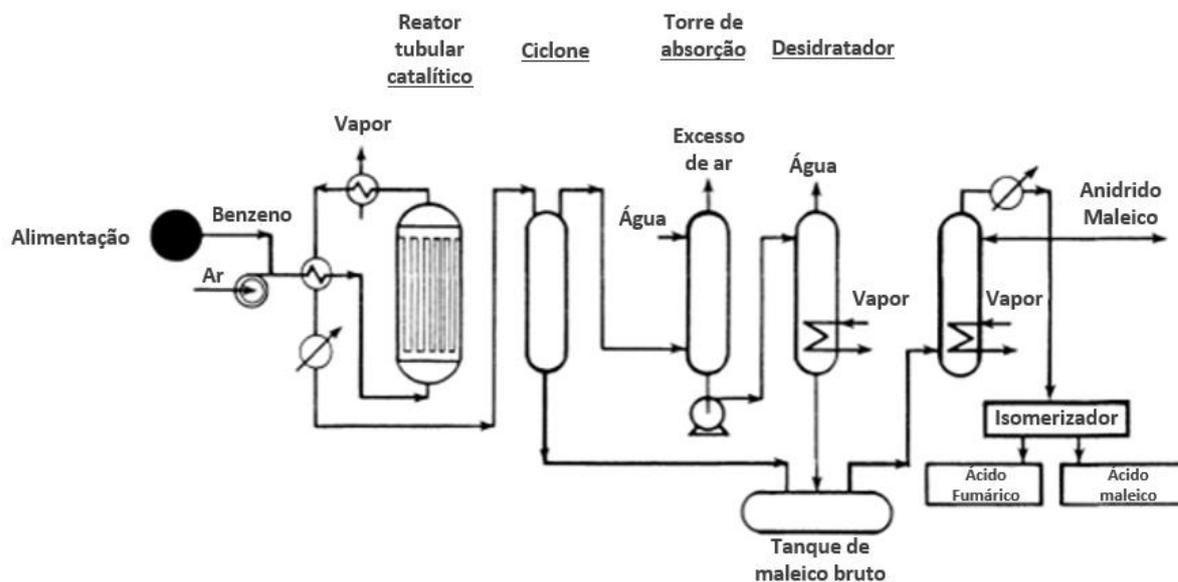
Os hidrocarbonetos geralmente entram no reator pelo topo e são misturados a uma alimentação separada de ar por misturadores estáticos. A mistura então entra nos tubos do reator. Devido à alimentação separada de hidrocarbonetos e oxigênio, tempos de residência longos com condições acima do limite de explosão são evitados. Os produtos saem do reator por baixo. Por conta deste fluxo descendente, não ocorre fluidização e os pellets de catalisador se mantêm estáveis. O processo de leito fixo é bem conhecido e por ser feito um *scale-up* rapidamente. Usualmente, as reações são mantidas em temperaturas entre 350 e 450 °C e em uma pressão de 2-3 bar, com frações de alimentação de n-butano entre 1 e 2,5% mol/mol (BRANDSTÄDTER, 2008).

3.3.1.1 Processo Scientific Design (SD)

A mistura benzeno-ar (1,3%) é pré-aquecida e passa por um catalisador em um reator multitubular com resfriamento. O catalisador é baseado em óxido de vanádio, especialmente desenvolvido pela SD. O efluente quente do reator passa por um pré aquecedor para aquecer a corrente que irá entrar no reator (Figura 3.2). Uma parte do efluente resfriado passa por uma série de três condensadores. No terceiro condensador, que é mantido a uma temperatura um pouco acima do ponto de fusão do maleico (53 °C), o produto é recuperado líquido. Isso evita entupimentos devido à solidificação do anidrido maleico. O residual de anidrido maleico é lavado com uma solução de ácido maleico. Normalmente, uma solução 40% é usada. Praticamente todo o anidrido maleico restante é recuperado na lavagem ácida (TRIVEDI *et al.*, 1982).

A solução de ácido maleico é desidratada pela destilação azeotrópica com orto-xileno e convertida em anidrido maleico no processo. O processo é projetado para minimizar a isomerização térmica do ácido maleico a ácido fumárico. Anidrido maleico deste passo e da condensação é combinado e refinado por destilação (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Figura 3.2 - Fluxograma do processo Scientific Design (SD).

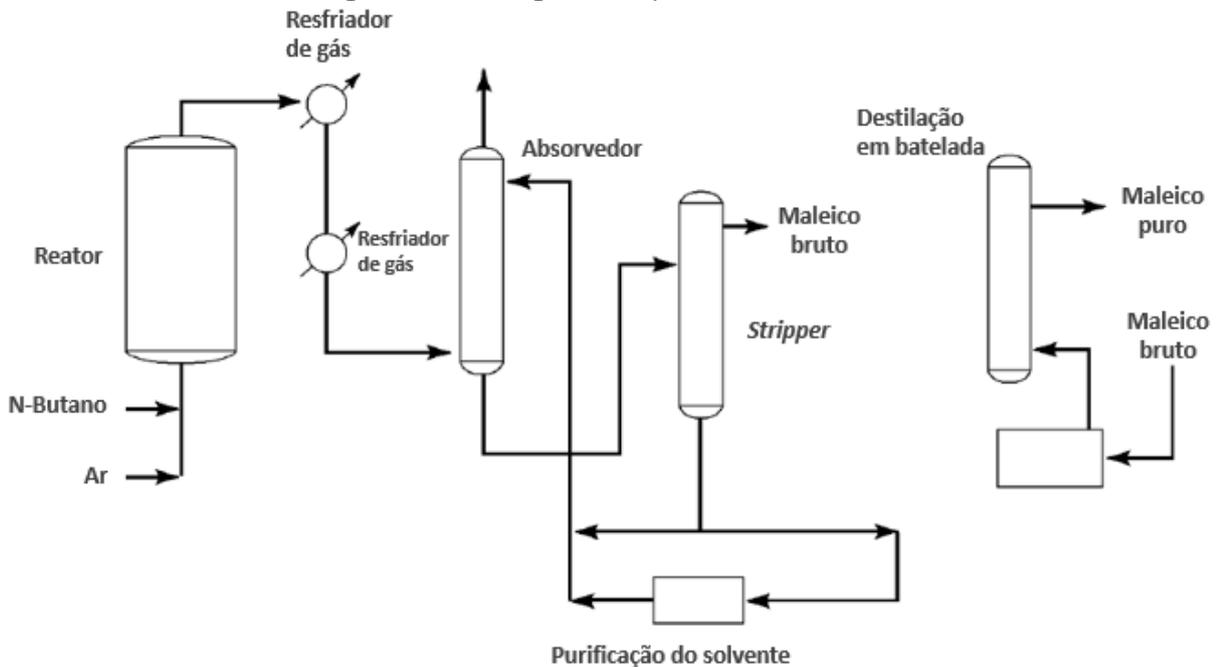


Fonte: Adaptado de TRIVEDI *et al.*, 1982.

3.3.1.2 Huntsman

O processo produtivo da Huntsman (Figura 3.3) se baseia na recuperação a partir de solventes. O gás efluente do reator é resfriado em dois trocadores de calor para recuperação energética. O gás resfriado passa por uma absorção com solvente, onde um solvente próprio é utilizado para absorver quase completamente o anidrido maleico contido nesta corrente. A corrente de solvente vinda da base da torre de absorção com uma grande concentração de anidrido maleico, conhecida como óleo rico, é enviada a um *stripper*, onde o óleo rico é aquecido e o anidrido maleico é removido do solvente com vácuo aplicado. Esta operação geralmente gera uma pureza de 99,8% no anidrido maleico, e é enviada para purificação através de uma destilação em batelada para produzir anidrido maleico extremamente puro. Uma corrente do solvente de onde o anidrido maleico foi retirado volta para a parte de purificação da planta, de onde impurezas são removidas (FELTHOUSE, 2001).

Figura 3.3 - Fluxograma do processo Huntsman.



Fonte: Adaptado de FELTHOUSE, 2001.

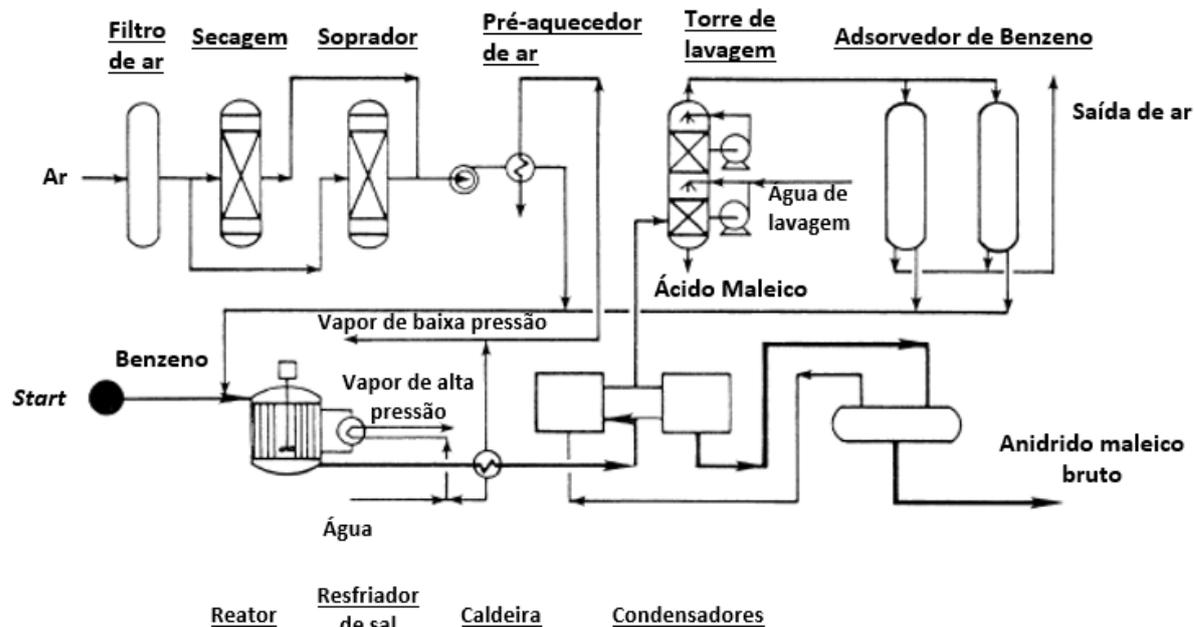
3.3.1.3 Ruhrol-Lurgi

Neste processo (Figura 3.4), uma mistura de benzeno e ar previamente aquecido passam por um reator multitubular resfriado por um banho de sal circulante. Um leito fixo de catalisador é usado e a conversão do benzeno não é completa. O anidrido maleico é recuperado como um sólido e líquido em condensadores. Depois de passar pelo condensador, o anidrido maleico é derretido na destilação em batelada. A recuperação é de 90%, e os 10% restantes de anidrido maleico são recuperados em um processo de absorção em duas etapas com água e solução ácida (TRIVEDI *et al.*, 1982).

O benzeno não convertido é recuperado dos gases de exaustão em uma unidade de carvão ativado e é retornado à alimentação. Estes processos de recuperação tornam os gases de exaustão inodoros e sem poeira (TRIVEDI *et al.*, 1982).

O anidrido maleico recuperado nos lavadores é transformado em ácido fumárico, produzindo 8 kg de ácido fumárico a cada 76 kg de anidrido maleico. Isso torna o processo, de alguma forma, dependente do balanço da demanda entre anidrido maleico e ácido fumárico. Os rendimentos gerais são tidos como bons (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Figura 3.4 - Fluxograma do processo Ruhrol-Lurgi.

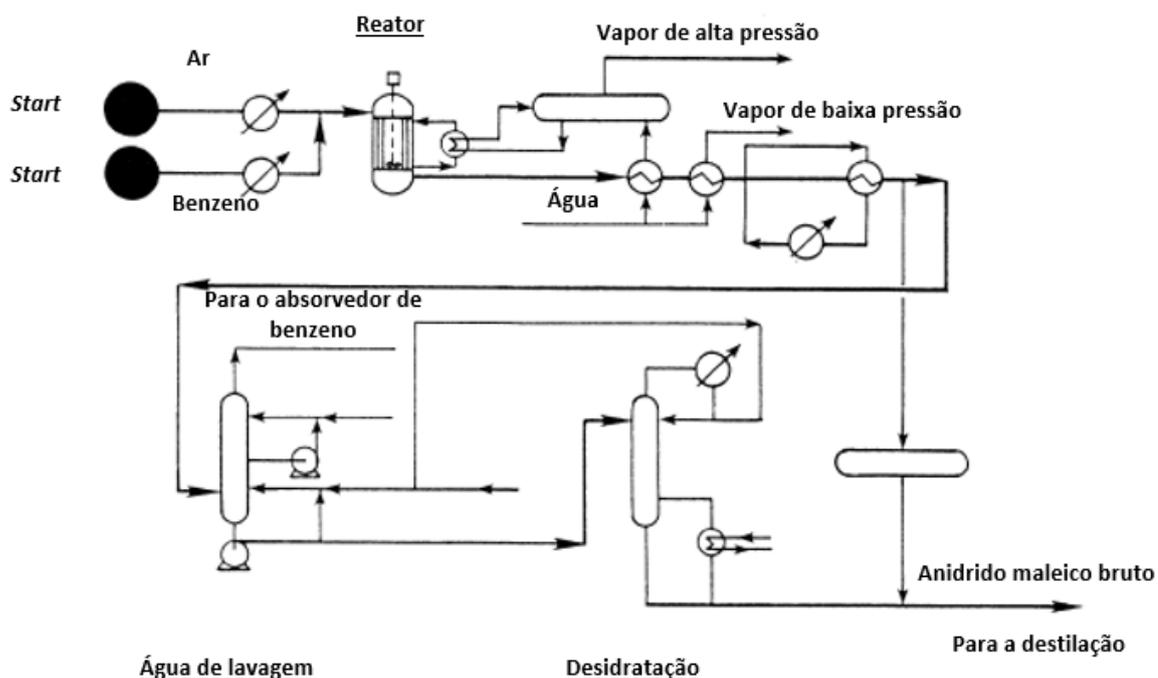


Fonte: Adaptado de TRIVEDI *et al.*, 1982.

3.3.1.4 Ruhrol-Bayer

Este processo (Figura 3.5) é uma modificação do processo básico da Ruhrol. A recuperação é similar ao processo SD, parte do efluente é recuperada como maleico fundido e parte como uma solução de ácido maleico. Há posterior desidratação por destilação azeotrópica com xilenos. Benzeno nos gases de exaustão é removido em absorvedores, tornando o processo livre de odor.

Figura 3.5 - Fluxograma do processo Ruhrol-Bayer.

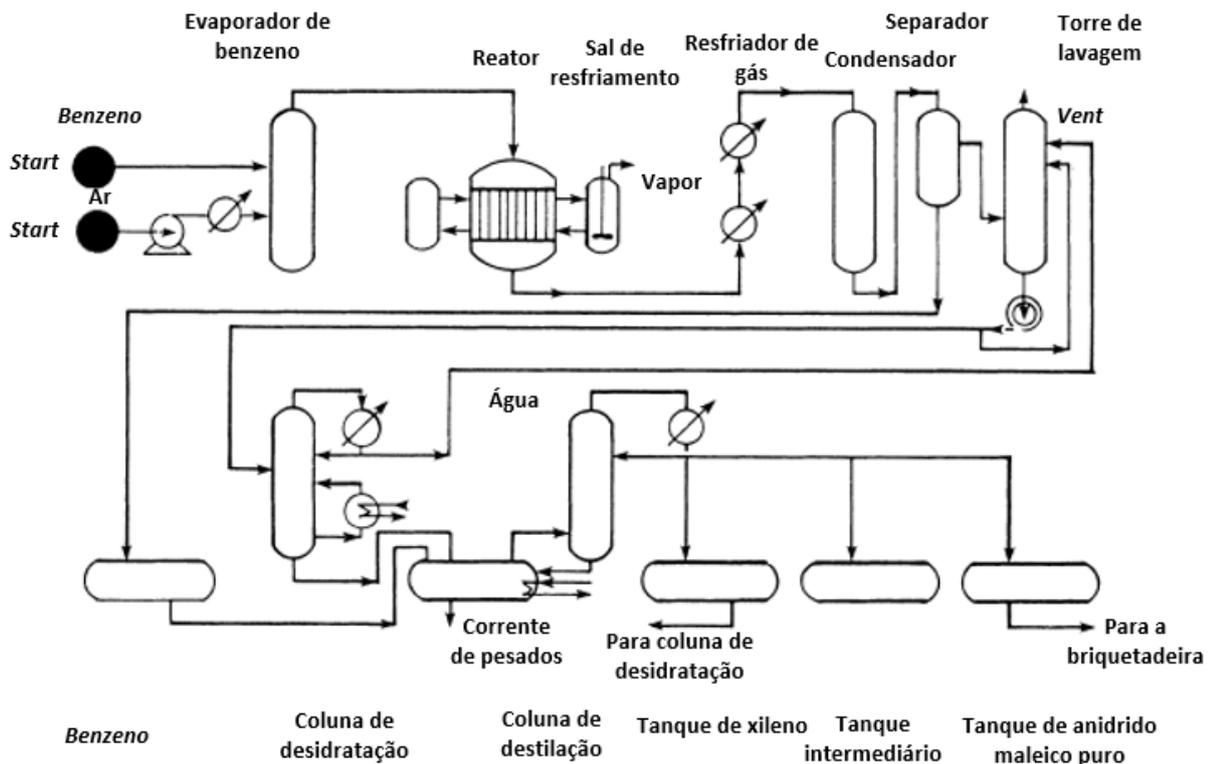


Fonte: Adaptado de TRIVEDI *et al.*, 1982.

3.3.1.5 SAVA

Um mistura ar-benzeno (na razão 3% peso benzeno) é alimentada em um reator tubular, conforme Figura 3.6. Os tubos são recheados com um catalisador de complexo de vanádio em cilindros extrusados ou esferas de alumina. Um banho de sal é utilizado para manter a temperatura entre 355-375 °C. O sistema de recuperação é parecido com o processo SD e é notada uma alta produção e catalisador com vida útil longa. (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Figura 3.6 - Fluxograma do processo SAVA.

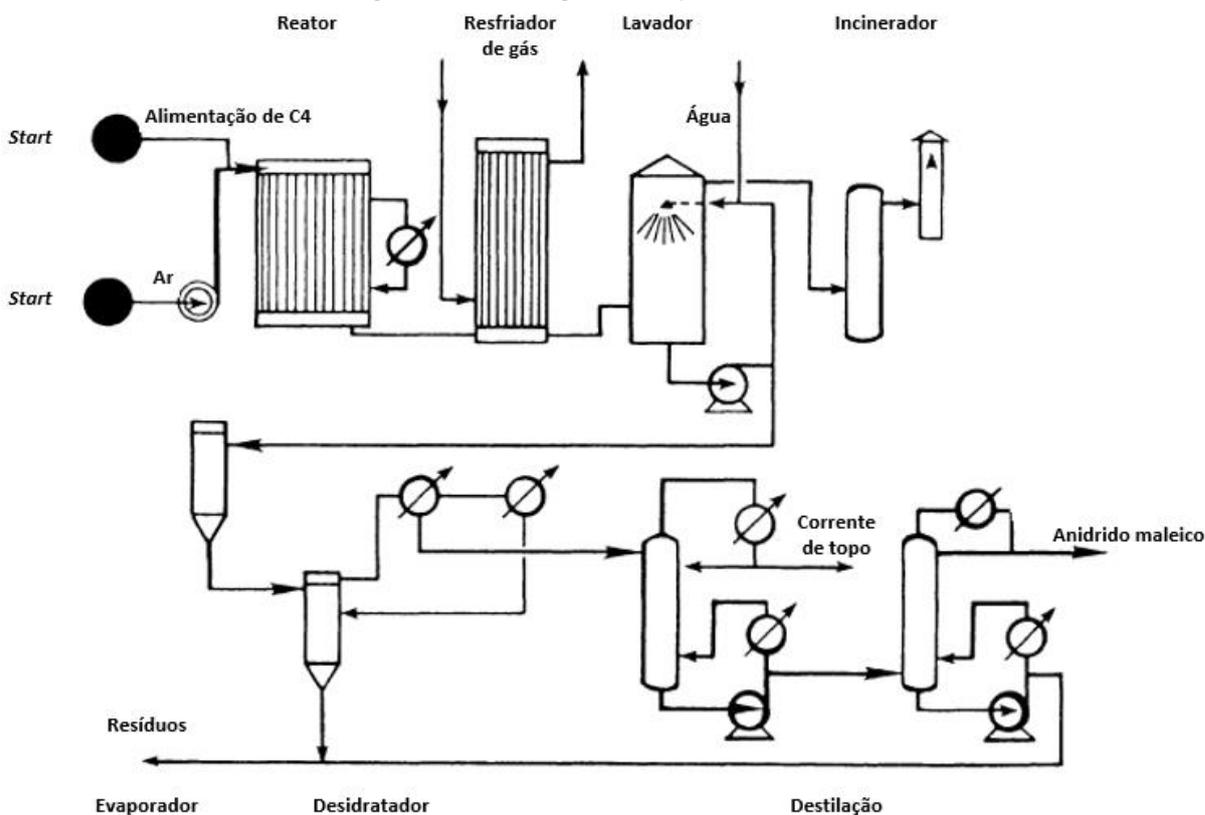


Fonte: Adaptado de TRIVEDI *et al.*, 1982.

3.3.1.6 BASF

Este processo (Figura 3.7) utiliza misturas de n-butanos e butadienos como matéria-prima em um reator tubular de leito fixo contendo 10 mil tubos. O catalisador é de vanádio. Os gases efluentes do reator são resfriados e lavados com uma solução de ácido maleico. Evaporadores de filme são utilizados para concentrar a solução de ácido maleico e desidratá-lo a anidrido maleico, sendo esta purificada por destilação. A produção de anidrido maleico conhecida é de 72kg/100kg de hidrocarbonetos (42,6 %mol). Um incinerador de gases efluentes previne problemas com poluição (TRIVEDI *et al.*, 1982).

Figura 3.7 - Fluxograma do processo BASF.



Fonte: Adaptado de TRIVEDI *et al.*, 1982.

3.3.2 Reatores de leito fluidizado

Neste tipo de reator, é utilizado catalisador em pó, que é mantido em suspensão pelo fluxo ascendente do gás de alimentação, com velocidade suficiente para a fluidização. O calor da reação é removido por serpentinas localizadas no interior do leito fluidizado, que geram vapor de alta pressão (BRANDSTÄDTER, 2008). A rápida mistura das partículas de catalisador no leito fluidizado previnem *hot spots*, e assim o leito possui uma temperatura uniforme e mais facilmente controlada. Com isso, a perda de rendimento é evitada, aumentando a vida útil do catalisador. O uso de partículas finas de catalisador resulta em um melhor aproveitamento da superfície da partícula e diminuição de temperatura e gradientes de concentração. Apesar disso, devido à movimentação abrupta das partículas, estresses térmicos e químicos podem causar atritos que resultam na perda do catalisador (KOWALSKY, 2017). Sistemas de leito fluidizado não necessitam de paradas de planta para trocar do catalisador. Novos catalisadores são periodicamente inseridos no sistema para manter a atividade do catalisador e a distribuição granulométrica (FELTHOUSE, 2001).

Os hidrocarbonetos vaporizados são injetados diretamente no leito fluidizado de catalisador e o ar é alimentado da parte de baixo do reator em fluxo ascendente, com velocidade para manter a fluidização. A vazão de saída do reator contém gases e sólidos indesejados, que são removidos pelo uso de ciclones, filtros ou uma combinação. Depois, a corrente de gás de produto deve ser resfriada antes de ser recuperada e refinada (KOWALSKY, 2017).

Como nos reatores de leito fixo, a reação é mantida em uma temperatura abaixo de 450 °C, com pressões entre 2 e 4 bar. A fração de n-butano na alimentação é de 4 a 5% mol/mol. A capacidade calorífica do catalisador e a rápida transferência de calor devido ao movimento das partículas previne a formação de uma chama, permitindo maiores concentrações de hidrocarbonetos se comparado às tecnologias de leito fixo. A conversão fica geralmente abaixo de 80%, com o rendimento molar de anidrido maleico variando entre 50 e 55% (KOWALSKY, 2017).

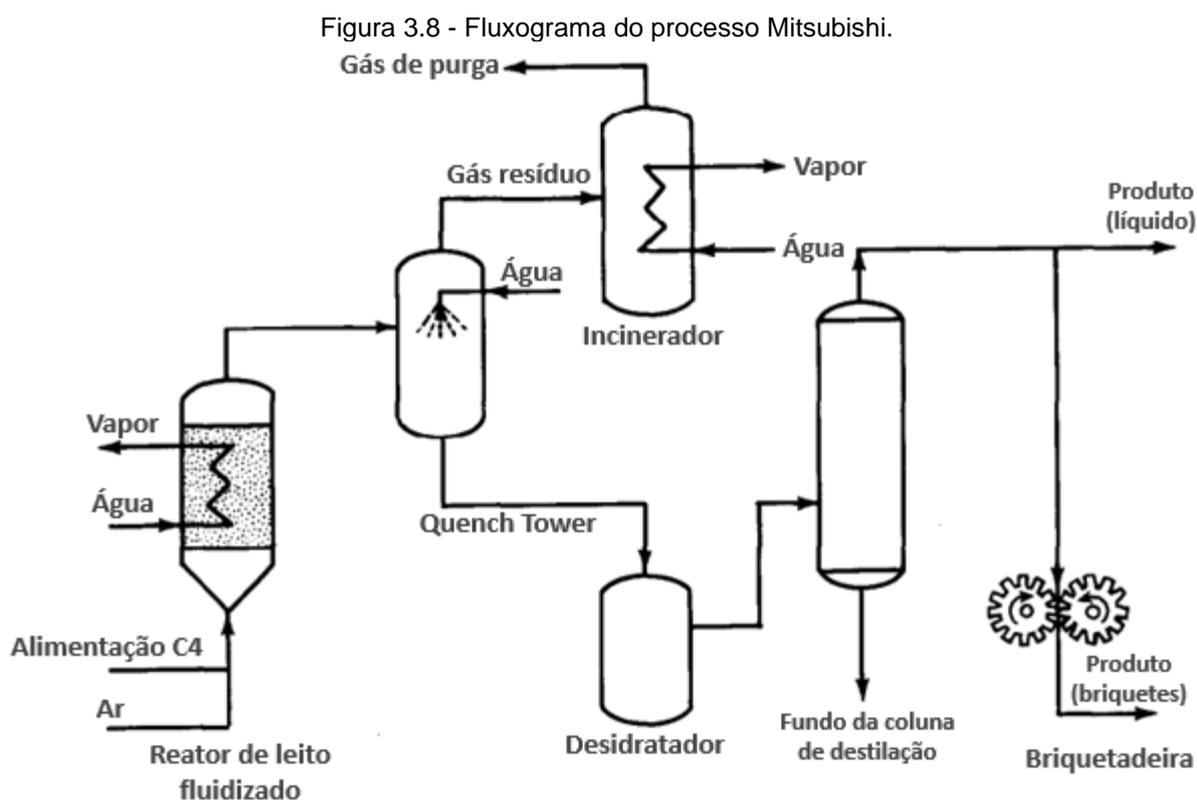
3.3.2.1 Mitsubishi

Este processo começou a ser usado em 1970 pela antiga Mitsubishi Kasei, atual Mitsubishi Chemical Corporation. O processo usa frações brutas de C₄ advindas do craqueamento da nafta, pois é possível utilizar n-butano ou n-butenos contendo butadieno e isobutileno (KOWALSKY, 2017). No reator, conforme Figura 3.8, a corrente C₄ é alimentada para a conversão a anidrido maleico em contato com o leito catalítico fluidizado. A concentração de alimentação de C₄ é descrita como sendo alta. O calor da reação é removido por serpentinas no reator, gerando vapor de alta pressão (430-710 psi) (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).

O gás de reação, contendo anidrido maleico, é absorvido em água em uma *quench tower* (torre de absorção), produzindo uma solução de ácido maleico. O gás de saída da *quench tower*, contendo uma pequena quantidade de subprodutos é incinerada na câmara de combustão de gases de exaustão, gerando mais vapor de alta pressão (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).

Na sessão de desidratação/purificação, ácido maleico é concentrado e desidratado. O anidrido maleico bruto é purificado por uma destilação simples para chegar às especificações exigidas (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).

O processo é considerado viável e econômico, especialmente quando uma corrente barata e rica em hidrocarbonetos C₄ está disponível de um craqueamento de nafta, e uma grande quantidade de vapor em alta pressão pode ser usado no mesmo *site* (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).



Fonte: Adaptado de CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987.

3.3.2.2 ALMA

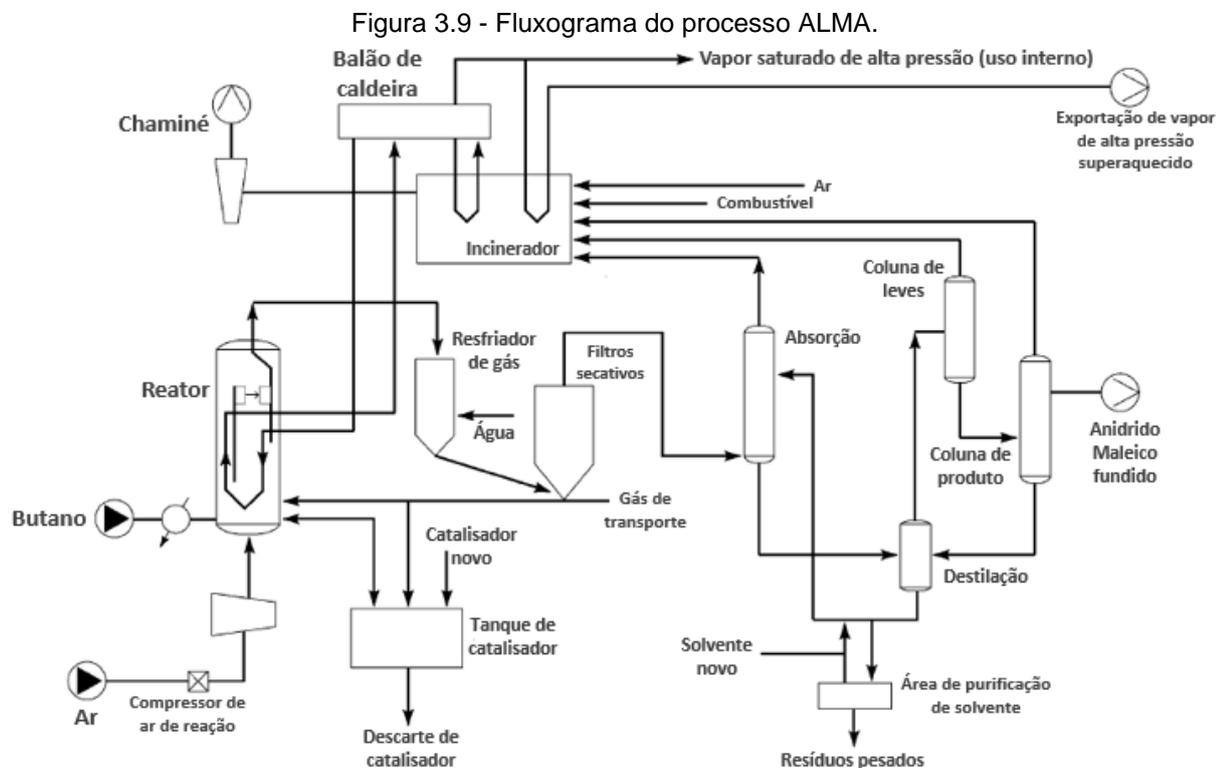
O processo ALMA (Figura 3.9) foi desenvolvido pela Alusuisse Italia em conjunto com a Lummus Crest por volta de 1984. O processo utiliza n-butano como matéria-prima. O n-butano e ar são alimentados separadamente no reator de leito fluidizado, numa concentração em torno de 4% molar (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987). O reator opera entre 360-400 °C. O calor gerado durante o processo oxidativo é removido do reator por serpentinas que estão em contato com o material fluidizado. Um componente interessante deste processo é a possibilidade de mudar o catalisador durante a operação, através da adição intermitente de um catalisador virgem a fim de manter a atividade e distribuição granulométrica estáveis (KOWALSKY, 2017).

A separação dos sólidos é feita por ciclones e filtros. Depois de separados, o gás da reação é resfriado antes das etapas de recuperação e refino. Gases descartados são incinerados antes da liberação para a atmosfera (KOWALSKY, 2017).

Este processo utiliza adsorção por solventes orgânicos para remover seletivamente o anidrido maleico do efluente gasoso do reator. Normalmente, o solvente é éster dialquílico de ácido cicloalifático, como dibutil-hexa-hidroftalato, com ponto de ebulição maior que do anidrido maleico. A remoção de água elimina a

geração de subprodutos normalmente gerados nas recuperações aquosas. Isto permite que toda a produção de anidrido maleico seja separada do efluente do reator em um único estágio de absorção (KOWALSKY, 2017).

Então, a mistura de anidrido maleico e solvente é bombeada à destilação, onde o anidrido maleico bruto é separado como destilado. Esta corrente é enviada para uma coluna de destilação de leves, onde os hidrocarbonetos leves são removidos e incinerados. Os produtos restantes são alimentados em outra coluna de destilação, onde o anidrido maleico é recuperado como destilado e resíduos são enviados de volta à primeira destilação. Há também um loop de purificação de solvente para evitar o acúmulo de impurezas no solvente. As impurezas do processo consistem em monóxido de carbono e ácidos acético e acrílico (KOWALSKY, 2017).



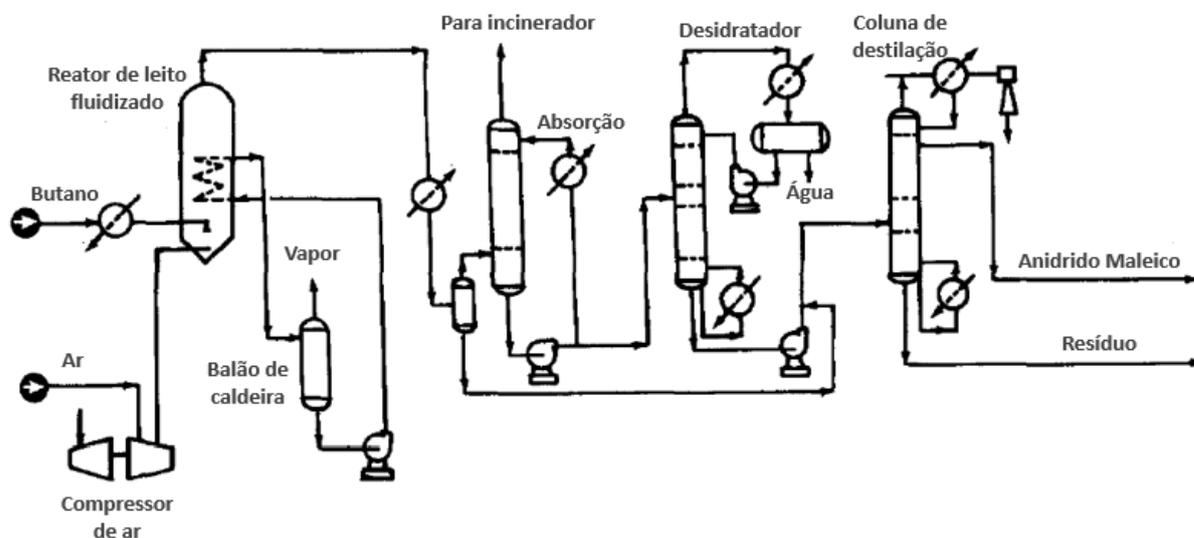
Fonte: Adaptado de FELTHOUSE, 2001.

3.3.2.3 Badger

Badger desenvolveu seu processo com a Denka Chemical Corporation. No processo Badger (Figura 3.10), uma fração substancial de anidrido maleico é condensada e recuperada na forma líquida ao resfriar o efluente do reator e o resto do produto é absorvido em ácido na forma de ácido maleico. O ácido é desidratado a anidrido maleico preferencialmente com o uso de um agente de arraste como xileno. Alega-se que o processo utilizando a oxidação de n-butano em leito catalítico fluidizado produz anidrido maleico com bom rendimento com poucos equipamentos e

capital reduzido, sendo isso atribuído à descoberta e desenvolvimento de um catalisador resistente a atrito, no qual a performance não diminui com o tempo em conjunto com um bom projeto do reator de leito fluidizado (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).

Figura 3.10 - Fluxograma do processo Badger.



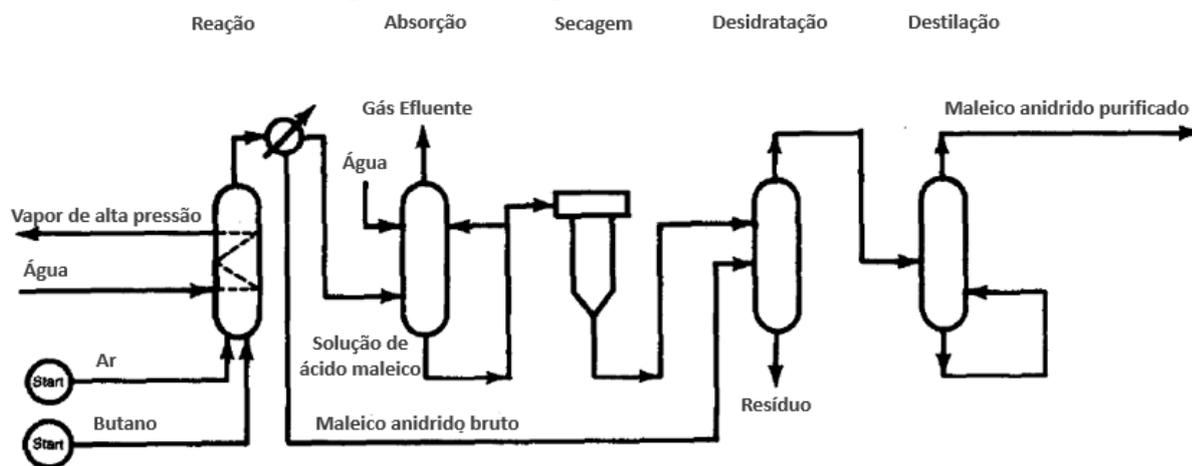
Fonte: Adaptado de CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987.

3.3.2.4 BP-UCB

Em 1987 a BP adquiriu a Sohio, que virou BP America. A Sohio desenvolveu o sistema do catalisador oxidativo, enquanto a UCB trabalhou no sistema recuperação e purificação (KOWALSKY, 2017). Assim como no processo Badger, cerca de 50% do anidrido maleico é condensado continuamente pelo resfriamento do gás efluente abaixo do ponto de orvalho do anidrido maleico, mas abaixo do ponto de orvalho da água. O condensador projetado para este processo nunca precisa ser parado para lavagem. O produto restante é absorvido em água como ácido maleico (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).

Neste processo, opta-se por não utilizar qualquer solvente orgânico na etapa de desidratação, em vez disso, a solução ácida é primeiro evaporada à vácuo e depois termicamente transformada em anidrido em um reator de desidratação especialmente desenvolvido para reduzir a isomerização do ácido maleico a ácido fumárico (CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987).

Figura 3.11 - Fluxograma do processo BP-UCB.



Fonte: Adaptado de CONTRACTOR; SLEIGHT, 1987.

3.3.3 Reatores de leito fluidizado circulante

Um novo conceito de reator para a oxidação seletiva do n-butano a anidrido maleico foi criado. Esta inovação reduz ou elimina a maioria dos pontos negativos do leito fluidizado e possui suas vantagens (KOWALSKY, 2017).

Normalmente o catalisador utilizado é o pentóxido de vanádio (VPO) devido à sua propriedade de uso do seu oxigênio estrutural para a oxidação seletiva do n-butano a anidrido maleico. Assim, não se faz necessário oxigênio gasoso para que a reação desejada aconteça, já que o catalisador está em uma capacidade oxidativa para a transferência de átomos de oxigênio para o hidrocarboneto. No reator regenerativo, o catalisador é reoxidado com oxigênio, fechando o ciclo do reator de leito fluidizado circulante (KOWALSKY, 2017).

Um reator de leito circulante pode ser considerado um tubo no qual tanto o hidrocarboneto quanto o catalisador entram em contato, ao entrar e sair do equipamento em fluxo contracorrente. O catalisador circula continuamente por um loop entre os dois reatores. O n-butano é oxidado pelo catalisador, que tem características de um reator de fluxo pistonado. Então, o catalisador é reoxidado no reator regenerador de leito fluidizado (KOWALSKY, 2017).

O principal ponto deste reator são as fases separadas de redução e oxidação, que permitem uma alimentação mais concentrada de n-butano, bem como maior seletividade a anidrido maleico, ao mesmo tempo aumentando o limite explosivo de trabalho. A fração de hidrocarbonetos na corrente de entrada pode chegar a 50% molar. Devido à falta de oxigênio em fase gasosa, a seletividade do anidrido maleico pode subir de

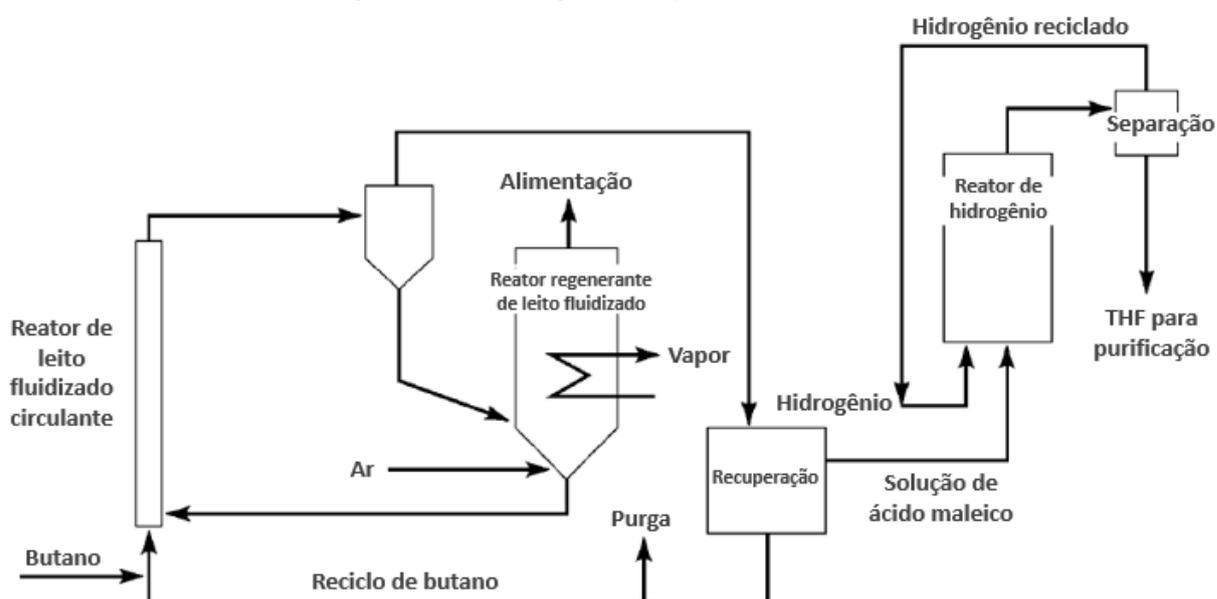
7 a 10% em comparação aos processos convencionais que utilizam hidrocarbonetos em fase gasosa misturado com ar (KOWALSKY, 2017).

3.3.3.1 Du Pont

Apesar do anidrido maleico ser produzido na seção de reação do processo e ser recuperado, não é um produto direto do processo. O anidrido maleico é recuperado como uma solução aquosa de ácido maleico através da hidrogenação a tetrahydrofurano (THF) (FELTHOUSE, 2001).

A tecnologia de reação conhecida como leito fluidizado circulante é uma tecnologia de circulação de sólidos, onde o oxigênio da oxidação do butano a anidrido maleico é fornecido pelo catalisador de VPO e o catalisador é reoxidado em outro estágio. Alega-se que a exclusão do oxigênio gasoso da etapa da reação melhora a seletividade. A separação da oxidação do butano da reoxidação do catalisador permite que ambos os estágios sejam otimizados independentemente. O sistema de circulação de sólidos é similar ao craqueamento catalítico, como pode ser visto na Figura 3.12 (FELTHOUSE, 2001).

Figura 3.12 - Fluxograma do processo DuPont.



Fonte: Adaptado de FELTHOUSE, 2001.

A corrente de butano é misturada com a corrente de gás reciclado, que entram em contato com o catalisador recém oxidado pela parte inferior do reator de leito fluidizado circulante e é oxidado a anidrido maleico e CO_x durante a passagem pelo reator. A densidade do catalisador no reator leito circulante ($80\text{-}160 \text{ kg/m}^3$) é substancialmente menor do que a densidade de um catalisador convencional de leito fluidizado ($480\text{-}640 \text{ kg/m}^3$). O catalisador reduzido é separado os produtos da reação

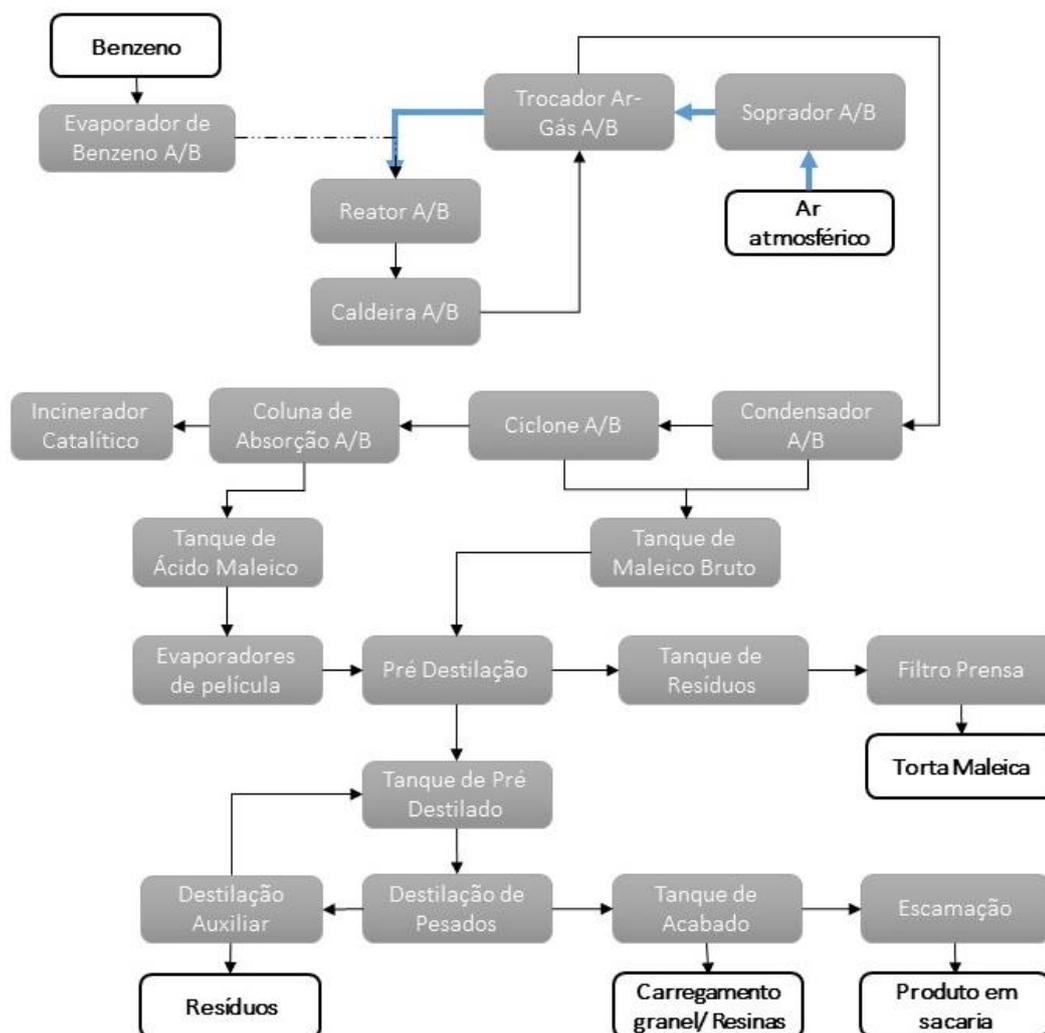
por ciclones e logo passa por uma coluna de dessorção para separação dos produtos e reagentes. O catalisador reduzido é reoxidado em um reator de leito fluidizado, com serpentinas para remoção do calor da reação. A taxa de reoxidação do VPO é mais lenta do que a taxa de oxidação do butano, e, conseqüentemente, o tempo de residência é maior no reator oxidante do que no reator de leito circulante (FELTHOUSE, 2001). Sendo assim, o tempo de residência no reator de oxidação do n-butano é de 10 segundos, enquanto o tempo de residência do catalisador dura de 30 segundos a 5 minutos (KOWALSKY, 2017).

4 PROCESSO NA ELEKEIROZ

A fábrica de anidrido maleico da Elekeiroz passou por um aumento da capacidade produtiva em 2000, sendo feita a duplicação dos equipamentos desde o reator até antes da destilação principal do processo (destilação de pesados). Com isso, será tratado aqui o processo como uma linha contínua de pensamento, porém há dois reatores e equipamentos duplicados (linhas A e B) até a etapa de destilação, havendo apenas uma coluna de destilação de pesados e apenas um incinerador catalítico.

A reação se desenvolve em um reator multitubular de leito fixo, com catalisador à base de pentóxido de vanádio e óxido de molibdênio, a uma temperatura de aproximadamente 350 a 380 °C. O produto bruto obtido na forma gasosa é condensado e purificado por destilação à vácuo. O esquema geral da produção pode ser visto na Figura 4.1.

Figura 4.1 - Diagrama de blocos geral da produção de anidrido maleico na Elekeiroz.

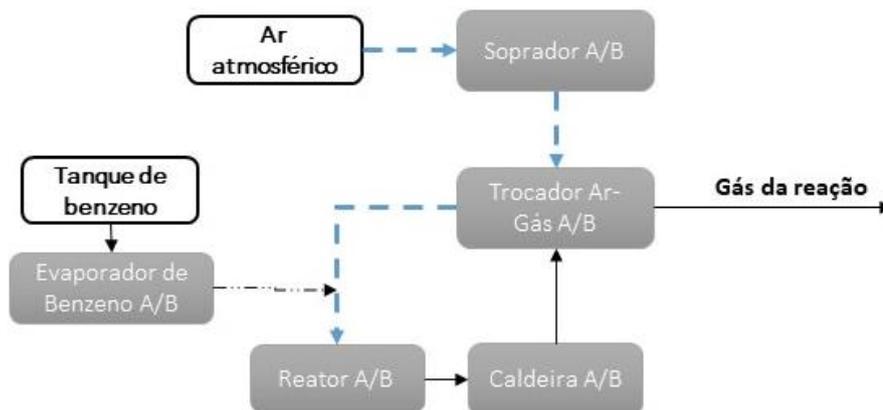


Conforme Descritivo de Processo da Elekeiroz, 2022, o processo de produção de anidrido maleico é composto de 3 etapas:

1. Oxidação catalítica do benzeno
2. Purificação
3. Escamação e ensaque

4.1 Oxidação catalítica

Figura 4.2 - Diagrama de blocos da alimentação de benzeno e oxidação catalítica.



Fonte: AUTORA, 2022.

Na fábrica, o benzeno líquido é recebido em caminhões e estocado em um tanque que, por motivos de segurança, se encontra longe da fábrica e, por gravidade, abastece a fábrica. Esse benzeno é enviado para a bomba que bombeiam aos evaporadores de benzeno. No evaporador, ocorre a vaporização do benzeno a aproximadamente 130°C. Essa temperatura é alcançada através da troca térmica com o vapor de média pressão de 12 kgf/cm².

O ar utilizado na reação é enviado ao processo por meio do soprador, que opera de acordo com a carga de benzeno e a carburação (relação da vazão de benzeno em gramas/hora pela vazão de ar em Nm³/h), que não pode exceder 54 g/Nm³.

Em seguida, o ar entra em um trocador ar-gás por volta de 85 °C e é aquecido pela corrente efluente do reator até 130 °C. Feito o aquecimento, o ar é misturado com o benzeno vaporizado formando a mistura reacional que é inserida no reator.

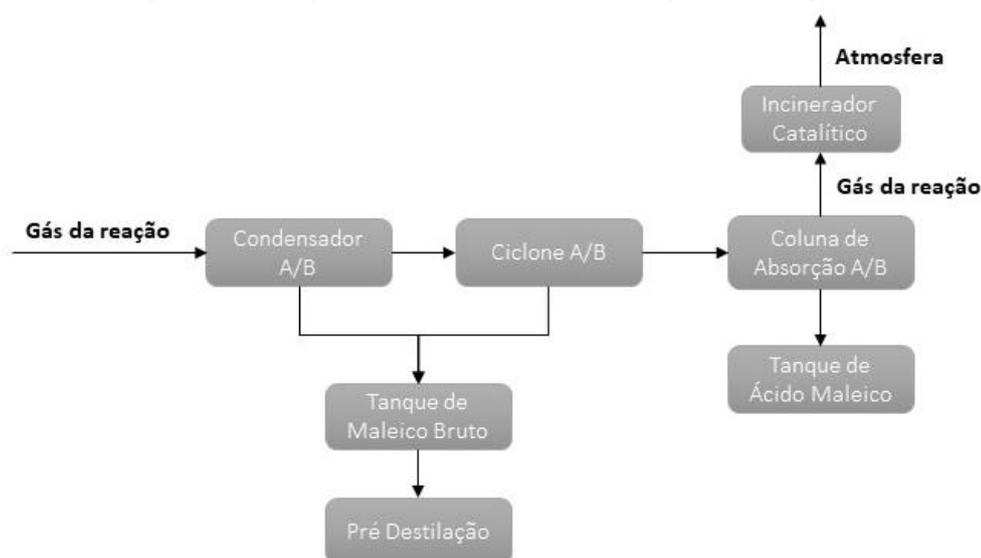
O reator é um equipamento casco-tubo de leito fixo, dotado de 10.740 tubos dentro dos quais está contido o catalisador composto de pentóxido de vanádio (V₂O₅) e óxido de molibdênio (MoO₃), por onde passa a mistura reacional. O casco contém a mistura eutética de resfriamento, conhecida como “sal de resfriamento” (nitrato de sódio - NaNO₃, nitrato de potássio - KNO₃ e nitrito de sódio - NaNO₂).

Como a reação de oxidação do benzeno (Equação 1) é fortemente exotérmica, há a circulação do sal de resfriamento no casco do reator para recuperação do calor liberado pela reação. Este sal, após aquecido, vai para o resfriador de sal (trocador de calor), onde o sal é resfriado ao trocar calor com água desmineralizada, gerando vapor saturado de 12 ou 30 kgf/cm². O vapor na pressão de 12 kgf/cm² é utilizado na própria fábrica ou exportado para a rede do *site*, já o vapor na pressão de 30 kgf/cm² irá para o superaquecedor, onde é superaquecido e depois alinhado para uma das turbinas a vapor do site, onde haverá geração de energia elétrica.

O gás da reação (produto da oxidação), após passar pelo reator, sai com aproximadamente 360°C devido à reação exotérmica. Essa corrente precisa ser resfriada, então passa pela caldeira de recuperação, onde é possível resfriar o gás a ponto de gerar mais vapor de 12 kgf/cm², e depois passa no trocador ar-gás para pré-aquecer o ar que vai entrar no reator, conforme citado anteriormente, perdendo mais calor antes de seguir para a Condensação e absorção, conforme Figura 4.2.

4.2 Condensação e absorção

Figura 4.3 - Diagrama de blocos da condensação e absorção.



Fonte: AUTORA, 2022.

O gás da reação, após passar pelo trocador ar-gás, segue para o condensador com uma temperatura aproximada de 120°C, onde ocorre uma condensação parcial de aproximadamente 60% do anidrido maleico, que é armazenado nos tanques de anidrido maleico bruto. Os gases não condensados passam por um separador de gotas, o ciclone, no qual a parte líquida da corrente é separada da parte gasosa e é armazenada nos tanques de anidrido maleico bruto.

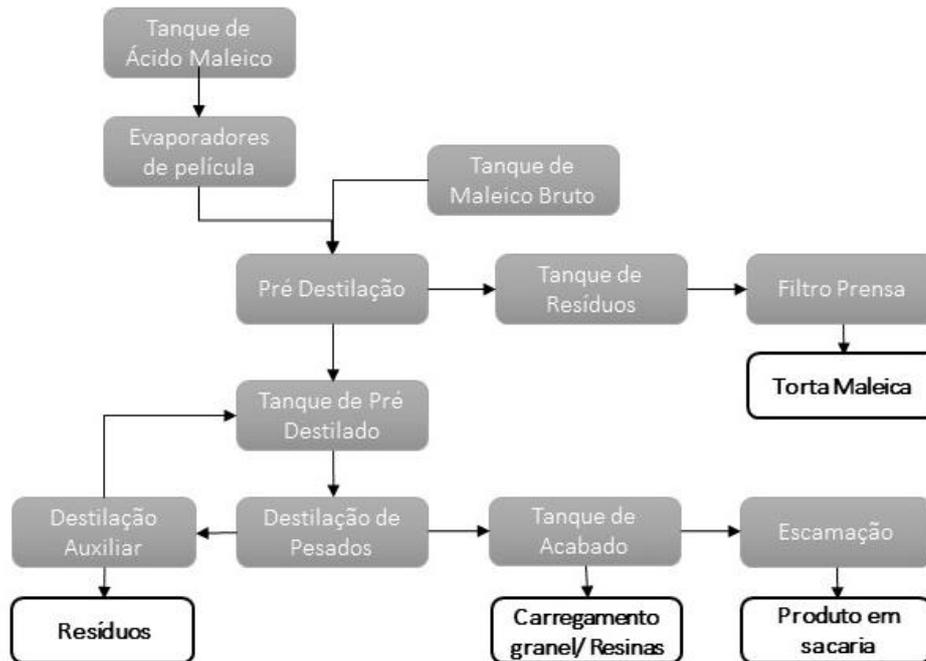
Após passar pelo ciclone, o gás segue para a coluna de absorção, onde ocorre o contato em contracorrente do gás com uma solução de ácido maleico 40%, recuperando traços de maleico que não foram recuperados no condensador e ciclone por absorção. A partir dessa absorção, a solução de ácido é concentrada a 1,150 g/cm³ e enviada para os tanques de ácido maleico.

Os gases não lavados na torre de absorção são direcionados para o incinerador catalítico, onde sofrem combustão.

A solução de ácido maleico é enviada para os evaporadores de película, onde o ácido maleico é desidratado, havendo, assim, a recuperação de mais anidrido maleico, que é enviado para a pré-destilação e segue para Secagem e purificação

4.3 Secagem e purificação

Figura 4.4 - Diagrama de blocos da secagem e purificação.



Fonte: AUTORA, 2022.

O ácido maleico contido nos tanques é enviado para ser desidratado em anidrido maleico nos evaporadores de película. Este é operado a vácuo de aproximadamente -275 mmHg e composto por um rotor contendo pás que espalham o ácido pelo corpo do equipamento, o qual é mantido aquecido através de vapor de média pressão (8 kgf/cm²). Os vapores de água saídos deste evaporador são condensados e em seguida estocados em um reservatório intermediário (onde o conteúdo é chamado de “água ácida”) para depois retornar à coluna de absorção.

O anidrido maleico é então enviado por gravidade para a cuba da pré-destilação. A cuba da pré-destilação recebe tanto o anidrido dos evaporadores de película quanto o conteúdo dos tanques de bruto.

O sistema da pré-destilação é composto por uma cuba de pré-destilação, uma coluna de separação, um condensador e o tanque de pré-destilado. A pré-destilação ocorre a vácuo de aproximadamente -640 mmHg, temperatura por volta de 129°C e pressão de vapor de alimentação em aproximadamente 3,5 kgf/cm².

Resíduos se acumulam no fundo da cuba no decorrer da pré-destilação, por isso, a cada 5 dias é necessário fazer a limpeza da cuba. O produto dessa lavagem é armazenado no tanque de resíduos, onde segue para a filtração por filtro prensa. A parte líquida dessa filtragem segue para os efluentes, enquanto a parte sólida, chamada "torta maleica", é encaminhada para a unidade produtiva de ácido fumárico da Elekeiroz, onde serve de insumo.

O anidrido maleico bruto, depois de pré-destilado, ainda apresenta cor alta e presença de ácido maleico e subprodutos, formando uma mistura que precisa ser destilada para que o produto atinja a sua especificação. Então, o produto da pré-destilação é enviado aos tanques de pré-destilado para depois seguir para a destilação de pesados.

Na destilação de pesados, o maleico é alimentado nos refeedores, cuja temperatura deve ser controlada entre 125 e 130 °C, e é separado dos produtos mais pesados que ele, saindo pelo topo da coluna. A coluna de destilação de pesados opera a vácuo de aproximadamente -670 mmHg. O anidrido maleico destilado é condensado nos condensadores e segue para o tanque de produto acabado (R-14402). A destilação corresponde à última fase da purificação, assim sendo, sua boa operação é fundamental para garantir a qualidade do produto final.

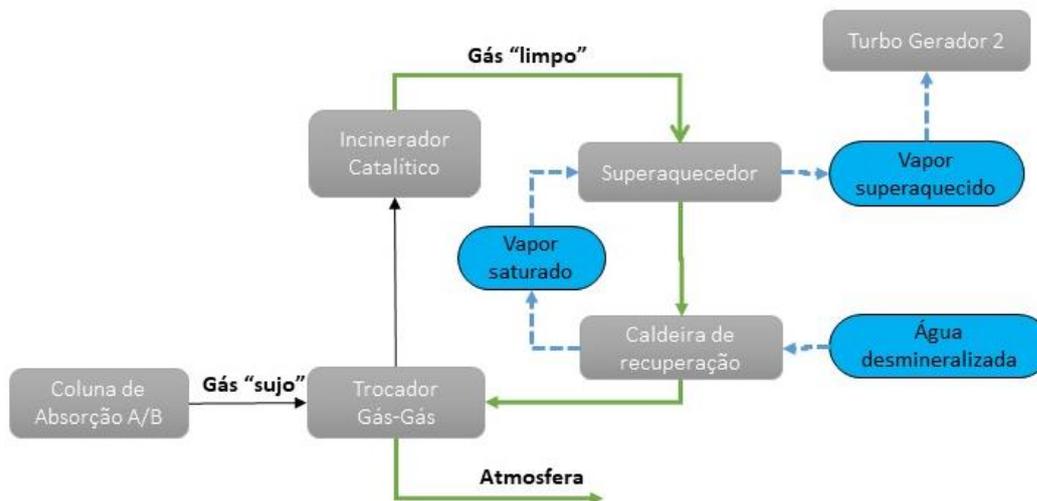
A cada 10 toneladas de anidrido maleico acabado que são armazenados no tanque R-14402, é adicionada uma quantidade de estabilizante para manter a cor do produto, sendo a cor do anidrido maleico um parâmetro de processo medido para fins de controle do produto. Feita a mistura, esse volume é enviado para o tanque R-14401, de onde pode ser carregado a granel em caminhões, enviado para a unidade produtiva de resinas poliéster ou enviado para a escamação.

A destilação auxiliar serve como auxílio para o não acúmulo de resíduos nos refeedores da destilação de pesados. A cuba da destilação auxiliar recebe uma alimentação constante dos refeedores da coluna de destilação de pesados, destilando essa corrente e enviando o destilado para os tanques de pré-destilado.

Como há o acúmulo de resíduos nesta cuba, a cada 2 dias seu conteúdo é drenado para uma caçamba e enviado para descarte apropriado.

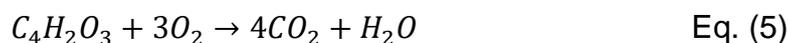
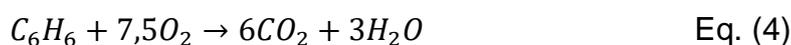
4.4 Incinerador

Figura 4.5 - Diagrama de blocos do incinerador.



Fonte: AUTORA, 2022.

Para garantir que não haja envio de qualquer VOCs (Composto Orgânico Volátil) – como benzeno não reagido nos reatores – e CO para a atmosfera, o gás que sai da torre de absorção é enviado ao incinerador catalítico. Nele, há um catalisador à base de óxidos de cobre e manganês suportados em alumina, que promove a oxidação completa de qualquer substância nociva que possa não ter sido recuperada até a absorção. A seguir estão as reações de combustão do CO (Equação 3), benzeno (Equação 4) e anidrido maleico (Equação 5):



O gás efluente da absorção, chamado de "sujo", é aquecido até aproximadamente 280 °C pelo gás-gás ao trocar calor com o gás "limpo" e mais quente que sai do incinerador, pois, como a oxidação é uma reação exotérmica, o gás de saída é mais quente. Além do aproveitamento energético com o aquecimento do gás que entrará no incinerador, há também uma caldeira geradora de vapor e um superaquecedor logo após a saída do incinerador, possibilitando mais geração de vapor de 12 ou 30 kgf/cm², que poderão ser usados no aquecimento da fábrica ou geração de energia, respectivamente.

Assim, qualquer substância poluente é oxidada a CO₂ e água e liberado para a atmosfera.

4.5 Escamação e carregamento

A escamação consiste em um tambor rotativo, resfriado internamente com água entre 10 a 12 °C, que gira em torno de um eixo, mergulhado parcialmente em maleico líquido. Quando o maleico entra em contato com a superfície fria do tambor, ele solidifica e se adere ao tambor, sendo raspado posteriormente por uma faca devidamente ajustada. A casca de anidrido maleico que foi formada se quebra em pedaços que são chamados escamas.

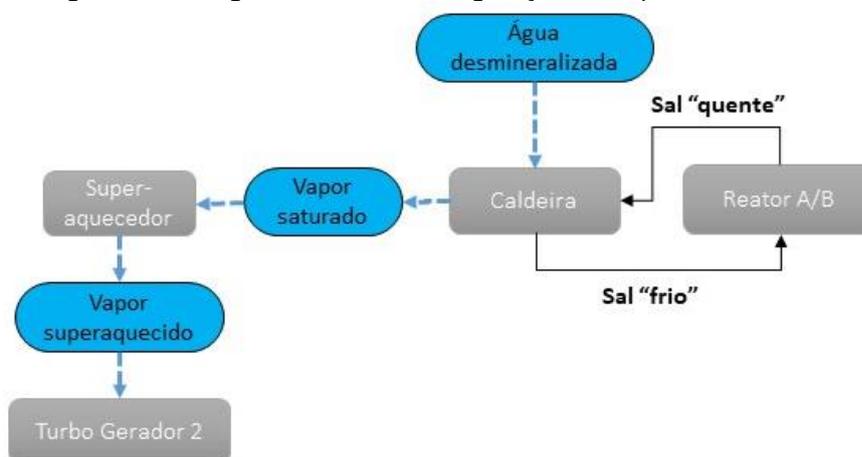
Estas escamas vão para a briquetadeira, equipamento com dois rolos giratórios que prensam as escamas, formando briquetes (pedras regulares de maleico), que vão para a ensacadeira automática, onde são ensacados em sacos de 25 kg para venda.

Como citado anteriormente, também há a opção de venda do maleico líquido, a granel, carregado em caminhões para transporte.

4.6 Recuperação energética

Por haver reações altamente exotérmicas na planta de anidrido maleico, a recuperação energética torna a produção de vapor um subproduto rentável. Com isso, na planta de anidrido maleico da Elekeiroz, além do aproveitamento de vapor de média pressão (12 kgf/cm²) no aquecimento de equipamentos no próprio processo, há a produção de vapor de alta pressão (30 kgf/cm²) superaquecido para geração de energia elétrica em uma turbina com extração. A turbina, conhecida como TG2, foi implementada em conjunto com a duplicação da fábrica de anidrido maleico.

Figura 4.6 - Diagrama de blocos da geração de vapor nos reatores.



No processo, há a geração de vapor ao reaproveitar o calor das reações exotérmicas oxidativas que ocorrem nos dois reatores multitubulares de leito fixo (Figura 4.6) e no incinerador (Figura 4.5), os quais dispõem de caldeiras de recuperação de vapor alimentadas com água desmineralizada que é aquecida até gerar vapor. Há a possibilidade de alinhamento desses vapores para 12 kgf/cm², situação que geralmente ocorre ao partir os reatores. Nesta situação, o vapor é alinhado para a pressão de 12 kgf/cm² até que sua análise esteja de acordo com os parâmetros exigidos para alimentação na turbina.

4.7 Avaliação econômica de geração de vapor

Conforme explicado na introdução, para a avaliação será considerada a planta de anidrido maleico isolada do *site* de Várzea Paulista. Na Tabela 4.1 estão os valores mensais de geração (exportação) de vapor de alta pressão por cada equipamento produtor (reatores e incinerador) e o total, e os valores de exportação e importação de vapor de média pressão.

Tabela 4.1 - Valores mensais de geração e importação de vapor da fábrica, de 2017 a 2021.

Mês	Exportação			Total		Importação 12 kgf/cm ² (t)
	Reator A 30 kgf/cm ² (t)	Reator B 30 kgf/cm ² (t)	Incinerador 30 kgf/cm ² (t)	Geração de 30 kgf/cm ² (t)	Exportação 12 kgf/cm ² (t)	
jan/17	0,00	3.136,91	0,00	3.136,91	1.984,68	75,54
fev/17	0,00	1.229,17	0,00	1.229,17	2.738,35	59,71
mar/17	0,00	809,40	0,00	809,40	272,99	98,09
abr/17	0,00	4.062,41	0,00	4.062,41	977,59	61,09
mai/17	0,00	5.022,30	0,00	5.022,30	132,56	955,73
jun/17	0,00	5.141,50	0,00	5.141,50	521,78	1.770,64
jul/17	1.228,87	3.661,84	0,00	4.890,71	1.175,12	381,36
ago/17	0,00	4.105,27	0,00	4.105,27	523,98	1.768,49
set/17	561,28	2.155,06	0,00	2.716,34	419,30	1.262,87
out/17	1.135,00	402,00	0,00	1.537,00	2.143,00	1.334,00
nov/17	5.447,10	0,00	118,54	5.565,64	93,66	891,47
dez/17	3.565,33	0,00	0,00	3.565,33	246,73	1.399,76
jan/18	5.096,28	0,00	821,82	5.918,10	354,87	1.439,87
fev/18	4.556,88	0,00	561,26	5.118,14	450,82	175,53
mar/18	3.537,00	0,00	512,00	4.049,00	222,80	598,00
abr/18	3.907,00	1.105,60	400,00	5.412,60	203,00	1.400,00
mai/18	2.678,34	3.573,18	550,76	6.802,27	93,71	363,46
jun/18	4.228,00	3.487,00	578,00	8.293,00	937,12	390,00
jul/18	2.248,54	3.955,98	510,15	6.714,67	937,12	1.153,90
ago/18	3.153,00	4.873,40	518,00	8.544,40	90,75	1.153,00
set/18	3.612,00	5.184,00	0,00	8.796,00	86,25	1.083,00
out/18	2.308,00	3.682,00	348,34	6.338,34	1.375,00	1.951,00

Mês	Exportação Reator A 30 kgf/cm² (t)	Exportação Reator B 30 kgf/cm² (t)	Exportação Incinerador 30 kgf/cm² (t)	Total Geração de 30 kgf/cm² (t)	Exportação 12 kgf/cm² (t)	Importação 12 kgf/cm² (t)
nov/18	1.295,00	1.650,00	145,00	3.090,00	306,00	1.036,00
dez/18	474,31	1.252,00	471,00	2.197,31	862,51	4.187,16
jan/19	1.481,09	2.498,47	398,89	4.378,45	612,24	1.522,12
fev/19	1.763,10	3.597,60	424,70	5.785,40	69,10	2.063,60
mar/19	2.504,00	2.141,00	525,00	5.170,00	429,00	1.384,00
abr/19	3.536,33	3.786,08	327,88	7.650,29	1.012,07	1.453,09
mai/19	4.755,29	1.705,72	409,00	6.870,01	2.642,49	723,86
jun/19	2.820,00	2.820,00	1.012,70	6.652,70	450,40	1.626,40
jul/19	2.500,00	1.973,07	0,00	4.473,07	834,00	1.340,00
ago/19	415,00	0,00	54,70	469,70	486,00	683,40
set/19	2.400,00	3.631,00	643,00	6.674,00	880,20	1.628,70
out/19	1.645,10	4.264,00	827,00	6.736,10	1.232,00	1.543,00
nov/19	2.864,00	2.325,00	277,00	5.466,00	2.824,00	1.984,00
dez/19	2.242,00	0,00	60,00	2.302,00	366,20	1.566,00
jan/20	1.650,00	1.500,00	309,11	3.459,11	300,00	1.309,00
fev/20	401,46	3.644,70	840,00	4.886,16	757,80	1.416,10
mar/20	3.657,00	4.425,00	711,87	8.793,87	1.512,54	1.368,00
abr/20	1.436,80	0,00	75,00	1.511,80	927,04	1.533,00
mai/20	1.567,00	0,00	57,00	1.624,00	530,00	1.431,00
jun/20	2.365,00	3.566,00	254,00	6.185,00	4.284,00	2.420,00
jul/20	3.846,00	4.230,00	350,00	8.426,00	882,00	1.060,00
ago/20	4.646,00	1.677,00	0,00	6.323,00	1.674,00	815,00
set/20	4.758,00	4.537,00	278,00	9.573,00	1.267,00	993,23
out/20	3.875,00	5.564,00	1.044,00	10.483,00	1.436,00	1.503,00
nov/20	4.537,00	5.445,76	248,34	10.231,10	2.070,00	874,00
dez/20	4.727,00	4.616,00	0,00	9.343,00	2.347,00	2.039,00
jan/21	4.984,00	5.707,00	0,00	10.691,00	2.131,00	3.514,00
fev/21	5.230,00	5.149,00	0,00	10.379,00	775,80	1.253,00
mar/21	5.980,00	6.047,00	0,00	12.027,00	3.836,00	1.253,00
abr/21	6.327,00	6.230,00	0,00	12.557,00	3.090,00	1.632,00
mai/21	6.260,00	6.373,00	0,00	12.633,00	1.464,00	518,00
jun/21	3.320,00	1.660,00	0,00	4.980,00	1.439,00	518,00
jul/21	5.115,00	2.925,00	1.050,00	9.090,00	6.390,00	1.197,00
ago/21	4.000,00	5.481,00	565,00	10.046,00	545,40	1.951,60
set/21	4.270,00	6.159,00	342,00	10.771,00	2.288,00	1.685,00
out/21	3.434,00	4.578,00	1.433,00	9.445,00	454,00	1.833,00
nov/21	4.786,00	4.875,00	735,00	10.396,00	367,00	1.733,00
dez/21	4.580,00	4.580,00	568,00	9.728,00	1.400,00	889,00

Fonte: AUTORA, 2022.

Na Tabela 4.2 estão os custos mensais de gás natural e energia elétrica. Como visto no gráfico da Figura 4.7, enquanto o custo de energia elétrica se manteve em uma variação instável, com um patamar entre julho de 2017 e julho de 2019, o gás

natural apresenta uma tendência de aumento no período, havendo um grande salto em março de 2019.

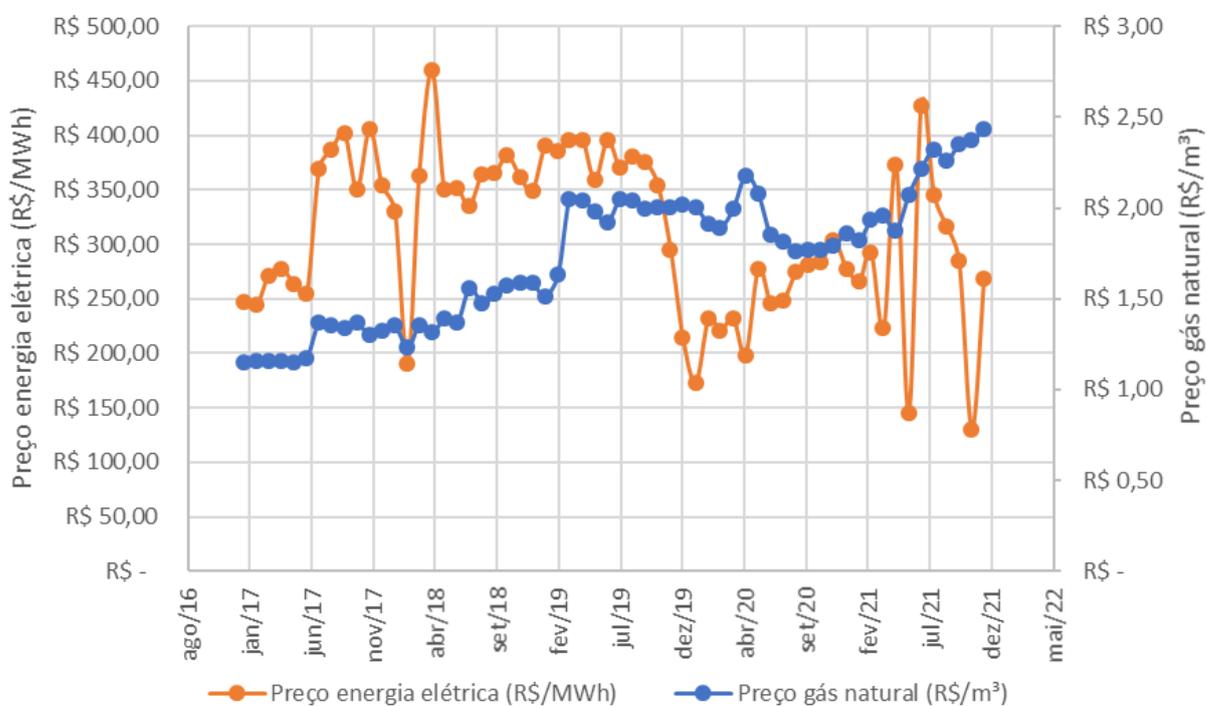
Tabela 4.2 - Custo mensal de gás natural e energia elétrica.

Mês	Preço gás natural (R\$ / M3)	Preço energia elétrica (R\$ / MWh)
jan/17	R\$ 1,15	R\$ 246,71
fev/17	R\$ 1,15	R\$ 245,21
mar/17	R\$ 1,16	R\$ 271,55
abr/17	R\$ 1,16	R\$ 277,58
mai/17	R\$ 1,15	R\$ 263,51
jun/17	R\$ 1,17	R\$ 254,59
jul/17	R\$ 1,37	R\$ 369,36
ago/17	R\$ 1,36	R\$ 387,18
set/17	R\$ 1,34	R\$ 401,47
out/17	R\$ 1,37	R\$ 350,37
nov/17	R\$ 1,30	R\$ 405,70
dez/17	R\$ 1,32	R\$ 353,63
jan/18	R\$ 1,36	R\$ 330,25
fev/18	R\$ 1,23	R\$ 190,51
mar/18	R\$ 1,36	R\$ 363,56
abr/18	R\$ 1,31	R\$ 459,51
mai/18	R\$ 1,39	R\$ 349,99
jun/18	R\$ 1,37	R\$ 351,42
jul/18	R\$ 1,56	R\$ 335,03
ago/18	R\$ 1,48	R\$ 364,84
set/18	R\$ 1,53	R\$ 365,57
out/18	R\$ 1,57	R\$ 381,32
nov/18	R\$ 1,59	R\$ 361,61
dez/18	R\$ 1,59	R\$ 349,47
jan/19	R\$ 1,52	R\$ 390,35
fev/19	R\$ 1,63	R\$ 385,02
mar/19	R\$ 2,05	R\$ 395,89
abr/19	R\$ 2,04	R\$ 396,23
mai/19	R\$ 1,98	R\$ 358,82
jun/19	R\$ 1,92	R\$ 395,56
jul/19	R\$ 2,05	R\$ 371,03
ago/19	R\$ 2,04	R\$ 380,74
set/19	R\$ 2,00	R\$ 375,72
out/19	R\$ 2,01	R\$ 354,42
nov/19	R\$ 2,01	R\$ 295,11
dez/19	R\$ 2,02	R\$ 213,77
jan/20	R\$ 2,01	R\$ 172,55
fev/20	R\$ 1,91	R\$ 231,39
mar/20	R\$ 1,89	R\$ 220,46
abr/20	R\$ 1,99	R\$ 231,73
mai/20	R\$ 2,18	R\$ 198,30

Mês	Preço gás natural (R\$ / M3)	Preço energia elétrica (R\$ / MWh)
jun/20	R\$ 2,08	R\$ 277,27
jul/20	R\$ 1,85	R\$ 245,68
ago/20	R\$ 1,81	R\$ 248,23
set/20	R\$ 1,76	R\$ 274,51
out/20	R\$ 1,77	R\$ 281,24
nov/20	R\$ 1,77	R\$ 284,07
dez/20	R\$ 1,79	R\$ 303,95
jan/21	R\$ 1,86	R\$ 277,66
fev/21	R\$ 1,82	R\$ 266,42
mar/21	R\$ 1,93	R\$ 292,70
abr/21	R\$ 1,96	R\$ 222,76
mai/21	R\$ 1,87	R\$ 372,66
jun/21	R\$ 2,07	R\$ 144,77
jul/21	R\$ 2,21	R\$ 426,83
ago/21	R\$ 2,32	R\$ 345,70
set/21	R\$ 2,26	R\$ 316,21
out/21	R\$ 2,35	R\$ 284,38
nov/21	R\$ 2,37	R\$ 130,21
dez/21	R\$ 2,43	R\$ 269,09

Fonte: AUTORA, 2022.

Figura 4.7 - Gráfico da variação de preço mensal de gás natural e energia elétrica.



Fonte: AUTORA, 2022.

A partir da curva da TG2, Figura 4.8, para encontrar a equação da reta ($ax+b=y$), temos:

Vazão (t/h) Potência (kW)

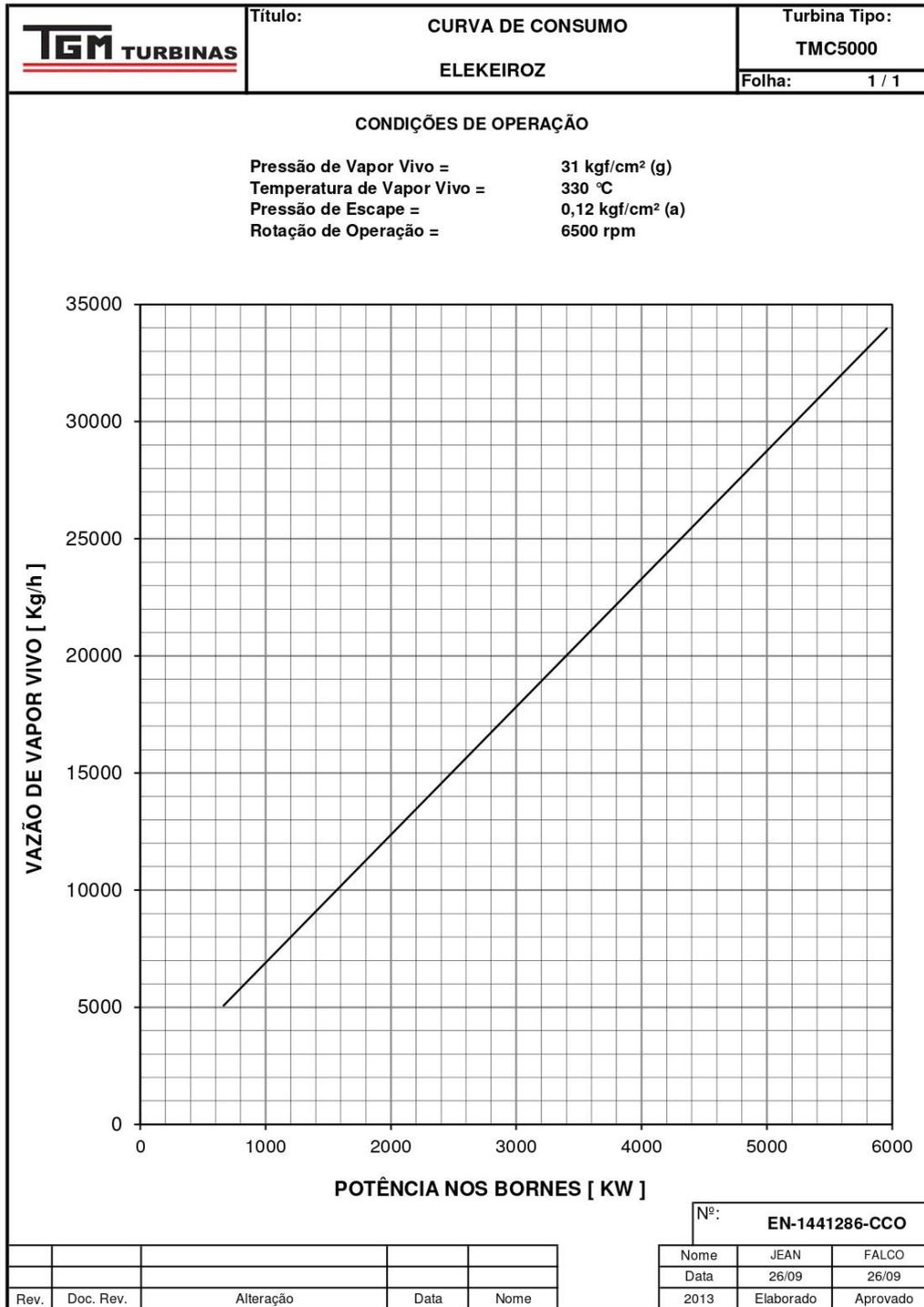
5	820
30	5200

Assim:

$$175,2x - 56 = y$$

Eq. (6)

Figura 4.8 - Curva de consumo vs geração da turbina.



Fonte: acervo interno da Elekeiroz, com autorização.

Considerando que o valor de vapor de média pressão exportado mensalmente seria uma perda de geração de energia para a fábrica, utilizaremos estes valores como

base para comparar se essa energia deveria ser transformada em energia elétrica ou ser usada como fonte de calor para as fábricas. Então:

$$m_{12\text{ kg}}[t] * L_{12\text{ kg}} \left[\frac{kJ}{kg} \right] * \frac{1000\text{ kg}}{1\text{ t}} = E_{12\text{ kg}}[kJ] \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde calor latente do vapor de 12 kgf/cm² é 1974,64 kcal/kg (TVL, 2022).

Considerando que este calor poderia ser de vapor de alta pressão, temos:

$$E_{12\text{ kg}}[kJ] = E_{30\text{ kg}}[kJ] = L_{30\text{ kg}} \left[\frac{kJ}{kg} \right] * \frac{1000\text{ kg}}{1\text{ t}} * m_{30\text{ kg}}[t] \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde calor latente do vapor de 30 kgf/cm² é 1791,15 kcal/kg (TVL, 2022).

Usando esta quantidade de vapor de alta pressão, utilizando-o na Equação 6 e considerando um rendimento de 90% da turbina, temos a geração de energia elétrica correspondente à exportação de vapor de média pressão.

$$P[MWh] = (a * m_{30\text{ kg}}[t] + b) * \frac{1000\text{ MWh}}{1\text{ kWh}} * \eta_{turbina} \quad \text{Eq. (9)}$$

Multiplicando este valor pelos preços mensais de energia elétrica da Tabela 4.2, temos os custos mensais relativos a energia elétrica.

$$\$_{EE}[R\$] = P[MWh] * \text{preço}_{EE} \left[\frac{R\$}{MWh} \right] \quad \text{Eq. (10)}$$

Agora, comparando a mesma quantidade de energia calculada pela Equação 7, podemos estimar o volume de gás natural que precisaria ser queimado para gerar o mesmo valor. É considerado um rendimento de 80% para a caldeira.

$$E_{12\text{ kg}}[kJ] = PCI_{GN} \left[\frac{kcal}{m^3} \right] * \frac{4,184\text{ kJ}}{1\text{ kcal}} * V_{GN}[m^3] * \eta_{caldeira} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde o PCI do gás natural é 8554 kcal/m³ (ELETROBRÁS, 2006).

Multiplicando este valor pelos preços mensais de gás natural da Tabela 4.2, temos os custos mensais relativos a gás natural.

$$\$_{GN}[R\$] = P[MWh] * \text{preço}_{GN} \left[\frac{R\$}{m^3} \right] \quad \text{Eq. (12)}$$

Os resultados estão na Tabela 4.3. Ao comparar a diferença de custo entre o equivalente energético em gás natural e energia elétrica, conclui-se que priorizar a produção de gás natural é preferível para a fábrica de anidrido maleico, diante das condições estabelecidas.

Tabela 4.3 – Comparação mensal entre custo equivalente em energia elétrica e consumo de gás natural.

Mês	Exportação 12 kgf/cm ² (t)	Energia do vapor de média exportado (kJ)	Equivalente dessa energia em vapor de 30 kgf/cm ² (t)	Geração desse vapor de alta pela curva (MWh)	Custo EE pelo vapor de 30 (R\$)	Quantidade de GN queimado para gerar a mesma energia (m ³)	Custo GN (R\$)	Diferença custo GN - geração EE (R\$)
jan/17	2.738,35	3.919.035.635,67	2.188,00	344,95	R\$ 85.101,93	136.876,31	R\$ 157.051,856	R\$ 71.949,923
fev/17	272,99	5.407.255.444,00	3.018,87	475,97	R\$ 116.711,71	188.853,91	R\$ 217.956,329	R\$ 101.244,619
mar/17	977,59	539.056.973,60	300,96	47,40	R\$ 12.872,82	18.827,11	R\$ 21.805,565	R\$ 8.932,744
abr/17	132,56	1.930.388.317,60	1.077,74	169,89	R\$ 47.158,08	67.420,78	R\$ 78.086,748	R\$ 30.928,664
mai/17	521,78	261.750.379,84	146,14	22,99	R\$ 6.058,64	9.141,90	R\$ 10.514,099	R\$ 4.455,457
jun/17	1.175,12	1.030.325.684,56	575,23	90,65	R\$ 23.079,43	35.985,17	R\$ 42.239,398	R\$ 19.159,973
jul/17	523,98	2.320.439.759,00	1.295,50	204,22	R\$ 75.432,38	81.043,72	R\$ 111.264,933	R\$ 35.832,555
ago/17	419,30	1.034.671.867,20	577,66	91,03	R\$ 35.246,64	36.136,97	R\$ 49.074,011	R\$ 13.827,367
set/17	2.143,00	827.968.526,64	462,26	72,84	R\$ 29.242,57	28.917,64	R\$ 38.735,176	R\$ 9.492,608
out/17	93,66	4.231.653.520,00	2.362,53	372,47	R\$ 130.503,81	147.794,81	R\$ 202.301,562	R\$ 71.797,755
nov/17	246,73	184.944.782,40	103,25	16,23	R\$ 6.584,78	6.459,39	R\$ 8.414,641	R\$ 1.829,865
dez/17	354,87	487.210.825,76	272,01	42,84	R\$ 15.149,50	17.016,33	R\$ 22.473,470	R\$ 7.323,967
jan/18	450,82	700.740.496,80	391,22	61,64	R\$ 20.355,81	24.474,08	R\$ 33.191,742	R\$ 12.835,936
fev/18	222,80	890.207.204,80	497,00	78,32	R\$ 14.920,22	31.091,39	R\$ 38.236,198	R\$ 23.315,982
mar/18	203,00	439.949.792,00	245,62	38,68	R\$ 14.062,31	15.365,69	R\$ 20.843,566	R\$ 6.781,258
abr/18	93,71	400.851.920,00	223,80	35,24	R\$ 16.192,01	14.000,16	R\$ 18.392,012	R\$ 2.200,001
mai/18	937,12	185.047.463,68	103,31	16,24	R\$ 5.683,86	6.462,97	R\$ 8.978,360	R\$ 3.294,500
jun/18	937,12	1.850.474.636,80	1.033,12	162,85	R\$ 57.229,80	64.629,71	R\$ 88.284,188	R\$ 31.054,388
jul/18	90,75	1.850.474.636,80	1.033,12	162,85	R\$ 54.560,33	64.629,71	R\$ 100.899,908	R\$ 46.339,582
ago/18	86,25	179.198.580,00	100,05	15,72	R\$ 5.737,10	6.258,69	R\$ 9.249,723	R\$ 3.512,626
set/18	1.375,00	170.312.700,00	95,09	14,94	R\$ 5.462,62	5.948,34	R\$ 9.079,553	R\$ 3.616,932
out/18	306,00	2.715.130.000,00	1.515,86	238,97	R\$ 91.124,47	94.828,68	R\$ 149.184,474	R\$ 58.060,005
nov/18	862,51	604.239.840,00	337,35	53,14	R\$ 19.216,74	21.103,69	R\$ 33.478,898	R\$ 14.262,153

Mês	Exportação 12 kgf/cm ² (t)	Energia do vapor de média exportado (kJ)	Equivalente dessa energia em vapor de 30 kgf/cm ² (t)	Geração desse vapor de alta pela curva (MWh)	Custo EE pelo vapor de 30 (R\$)	Quantidade de GN queimado para gerar a mesma energia (m3)	Custo GN (R\$)	Diferença custo GN - geração EE (R\$)
dez/18	612,24	1.703.146.746,40	950,87	149,88	R\$ 52.380,14	59.484,14	R\$ 94.329,943	R\$ 41.949,804
jan/19	69,10	1.208.953.593,60	674,96	106,38	R\$ 41.524,40	42.223,94	R\$ 64.003,042	R\$ 22.478,639
fev/19	429,00	136.447.624,00	76,18	11,96	R\$ 4.605,43	4.765,57	R\$ 7.790,758	R\$ 3.185,326
mar/19	1.012,07	847.120.560,00	472,95	74,52	R\$ 29.503,64	29.586,55	R\$ 60.744,144	R\$ 31.240,503
abr/19	2.642,49	1.998.475.632,61	1.115,75	175,88	R\$ 69.689,25	69.798,80	R\$ 142.619,878	R\$ 72.930,628
mai/19	450,40	5.217.966.453,60	2.913,19	459,30	R\$ 164.807,01	182.242,80	R\$ 361.132,344	R\$ 196.325,335
jun/19	834,00	889.377.856,00	496,54	78,24	R\$ 30.950,05	31.062,43	R\$ 59.652,295	R\$ 28.702,245
jul/19	486,00	1.646.849.760,00	919,44	144,93	R\$ 53.772,77	57.517,91	R\$ 117.802,437	R\$ 64.029,672
ago/19	880,20	959.675.040,00	535,79	84,43	R\$ 32.146,58	33.517,63	R\$ 68.429,591	R\$ 36.283,007
set/19	1.232,00	1.738.078.128,00	970,37	152,96	R\$ 57.469,38	60.704,15	R\$ 121.359,747	R\$ 63.890,369
out/19	2.824,00	2.432.756.480,00	1.358,21	214,11	R\$ 75.886,61	84.966,50	R\$ 170.442,797	R\$ 94.556,189
nov/19	366,20	5.576.383.360,00	3.113,30	490,85	R\$ 144.854,81	194.760,87	R\$ 390.690,317	R\$ 245.835,502
dez/19	300,00	723.113.168,00	403,71	63,61	R\$ 13.597,54	25.255,46	R\$ 50.970,578	R\$ 37.373,036
jan/20	757,80	592.392.000,00	330,73	52,10	R\$ 8.989,80	20.689,89	R\$ 41.493,585	R\$ 32.503,783
fev/20	1.512,54	1.496.382.192,00	835,43	131,68	R\$ 30.470,01	52.262,67	R\$ 99.988,946	R\$ 69.518,938
mar/20	927,04	2.986.721.985,60	1.667,49	262,88	R\$ 57.955,26	104.314,31	R\$ 197.581,736	R\$ 139.626,472
abr/20	530,00	1.830.570.265,60	1.022,01	161,10	R\$ 37.331,37	63.934,53	R\$ 127.517,424	R\$ 90.186,057
mai/20	4.284,00	1.046.559.200,00	584,29	92,08	R\$ 18.260,03	36.552,15	R\$ 79.680,026	R\$ 61.420,000
jun/20	882,00	8.459.357.760,00	4.722,86	744,65	R\$ 206.465,85	295.451,69	R\$ 613.889,516	R\$ 407.423,670
jul/20	1.674,00	1.741.632.480,00	972,35	153,27	R\$ 37.655,00	60.828,29	R\$ 112.489,749	R\$ 74.834,747
ago/20	1.267,00	3.305.547.360,00	1.845,49	290,95	R\$ 72.220,16	115.449,61	R\$ 209.310,152	R\$ 137.089,992
set/20	1.436,00	2.501.868.880,00	1.396,79	220,20	R\$ 60.446,32	87.380,32	R\$ 153.929,147	R\$ 93.482,823
out/20	2.070,00	2.835.583.040,00	1.583,11	249,57	R\$ 70.189,09	99.035,63	R\$ 174.976,139	R\$ 104.787,044
nov/20	2.347,00	4.087.504.800,00	2.282,06	359,78	R\$ 102.202,68	142.760,27	R\$ 252.328,784	R\$ 150.126,107

Mês	Exportação 12 kgf/cm² (t)	Energia do vapor de média exportado (kJ)	Equivalente dessa energia em vapor de 30 kgf/cm² (t)	Geração desse vapor de alta pela curva (MWh)	Custo EE pelo vapor de 30 (R\$)	Quantidade de GN queimado para gerar a mesma energia (m3)	Custo GN (R\$)	Diferença custo GN - geração EE (R\$)
dez/20	2.131,00	4.634.480.080,00	2.587,43	407,94	R\$ 123.990,63	161.863,94	R\$ 290.027,813	R\$ 166.037,187
jan/21	775,80	4.207.957.840,00	2.349,31	370,39	R\$ 102.843,46	146.967,22	R\$ 272.976,917	R\$ 170.133,453
fev/21	3.836,00	1.531.925.712,00	855,27	134,81	R\$ 35.915,49	53.504,07	R\$ 97.591,415	R\$ 61.675,924
mar/21	3.090,00	7.574.719.040,00	4.228,97	666,77	R\$ 195.163,75	264.554,78	R\$ 511.252,137	R\$ 316.088,386
abr/21	1.464,00	6.101.637.600,00	3.406,55	537,09	R\$ 119.642,83	213.105,91	R\$ 417.453,170	R\$ 297.810,338
mai/21	1.439,00	2.890.872.960,00	1.613,98	254,44	R\$ 94.820,51	100.966,69	R\$ 189.201,463	R\$ 94.380,953
jun/21	6.390,00	2.841.506.960,00	1.586,41	250,10	R\$ 36.206,45	99.242,53	R\$ 205.739,685	R\$ 169.533,234
jul/21	545,40	12.617.949.600,00	7.044,61	1.110,74	R\$ 474.093,83	440.694,75	R\$ 976.050,720	R\$ 501.956,892
ago/21	2.288,00	1.076.968.656,00	601,27	94,76	R\$ 32.758,34	37.614,23	R\$ 87.370,331	R\$ 54.611,995
set/21	454,00	4.517.976.320,00	2.522,39	397,68	R\$ 125.749,32	157.794,93	R\$ 357.011,026	R\$ 231.261,705
out/21	367,00	896.486.560,00	500,51	78,87	R\$ 22.429,07	31.310,71	R\$ 73.580,161	R\$ 51.151,093
nov/21	1.400,00	724.692.880,00	404,60	63,75	R\$ 8.300,16	25.310,64	R\$ 60.036,831	R\$ 51.736,667
dez/21	1400	2.764.496.000,00	1.543,42	243,32	R\$ 65.474,31	96.552,84	R\$ 234.768,234	R\$ 169.293,921

Fonte: AUTORA, 2022.

5 CONCLUSÃO

Considerando a fábrica de anidrido maleico isoladamente do *site* de Várzea Paulista da Elekeiroz e considerando os valores de exportação de vapor de média pressão para o *header* como uma perda, pela comparação de custo entre transformar esta energia térmica em energia elétrica ou mantê-la para aquecimento de equipamentos, nota-se que o custo equivalente para gerar este valor sempre será maior ao queimar gás natural na caldeira. Com isso, uma solução seria trabalhar de forma flexível com pressão gerada pelo incinerador da fábrica, mantendo os reatores alinhados para a TG2 gerando vapor de alta pressão para geração de energia elétrica, enquanto o incinerador pode trabalhar gerando vapor de média pressão para suprir demandas.

Na realidade da fábrica, porém, a situação é muito mais complexa. A manutenção da pressão no *header* de 12 kgf/cm² da fábrica dependerá de muitos fatores, como a carga das fábricas geradoras de vapor de média pressão – com paradas de fábricas impactando mais ainda -, demandas momentâneas dos processos, vazamentos em linhas de vapor e condensado ou até mesmo a previsão do tempo, visto que durante chuvas há uma perda maior de temperatura nas linhas.

Como o controle das utilidades da fábrica é feito pelo operador de termoelétrica, que opera as turbinas, a operação de praxe para atender a uma maior demanda de vapor de média pressão é aumentar a extração da TG2, gerando um pouco menos de energia elétrica e mais vapor de média, o que corrobora com os resultados avaliados neste trabalho. O operador tenta avaliar com as fábricas seus consumos e gerações para fazer uma avaliação da situação e tomar a melhor decisão para a operação, evitando o uso da caldeira para não consumir gás natural.

A partir deste trabalho é possível expandir a compreensão da complexidade da distribuição de vapores no *site* da Elekeiroz, visando levantar pontos de perda e planejar pontos ótimos de trabalho para evitar custos desnecessários à produção.

6 REFERÊNCIAS

- BRANDSTÄDTER, Willi Michael. **Partial oxidation of Raffinate II and other mixtures of n-Butane and n-Butenes to maleic anhydride in a fixed-bed reactor**. Karlsruhe, Alemanha: Kit Scientific Publishing, 2008. Disponível em: <https://directory.doabooks.org/handle/20.500.12854/55713>.
- CONTRACTOR, R.M.; SLEIGHT, A.W.. **Maleic anhydride from C-4 feedstocks using fluidized bed reactors**. Catalysis Today, [S.L.], v. 1, n. 5, p. 587-607, jan. 1987. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861\(87\)85006-x](http://dx.doi.org/10.1016/0920-5861(87)85006-x).
- COSTA, Alexandre Andrade de Souza. **Copolímeros à base de estireno e anidrido maleico: caracterização e estudo viscosimétrico**. 2014. Dissertação (Mestrado em Química ambiental; Polímeros) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- ELEKEIROZ (Várzea Paulista). **Anidrido Maleico**. 2016. Disponível em: <https://www.elekeiroz.com.br/work/anidrido-maleico/>. Acesso em: 15 fev. 2022.
- ELEKEIROZ. **Descritivo de Processo - Anidrido Maleico**. Várzea Paulista, 2022. Documento interno da empresa, uso com autorização.
- ELETROBRÁS (org.). **Conservação de Energia: eficiência energética de equipamentos e instalações**. 3. ed. Itajubá: Eletrobrás / Procel Educação, 2006. Disponível em: http://arquivos.portaldaindustria.com.br/app/conteudo_18/2014/04/22/6281/Livro_Conservacao_de_Energiaed3.pdf. Acesso em: 28 maio 2022.
- FELTHOUSE, Timothy R.; BURNETT, Joseph C.; HORRELL, Ben; MUMMEY, Michael J.; KUO, Yeong-Jen. **MALEIC ANHYDRIDE, MALEIC ACID, AND FUMARIC ACID**. In: KIRK-OTHMER Encyclopedia of Industrial Chemistry. 4. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 2001. Cap. 15. p. 449-466. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471238961>.
- KOWALSKY, Xaqueline K. Oliva. **Aspen HYSYS Simulation of Maleic Anhydride Production from n-Butane via Partial Oxidation**. 2017. 73 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Department Of Chemical And Environmental Engineering, University Of Seville, Seville, 2017.
- LOHBECK, Kurt; HAFERKORN, Herbert; FUHRMANN, Werner; FEDTKE, Norbert. **Maleic and Fumaric Acids**. In: Ullmann'S Encyclopedia Of Industrial Chemistry, [S.L.], v. 22, n. 0, p. 145-155, 15 jun. 2012. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a16_053.

PUBCHEM. **Fumaric acid.** Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Fumaric-acid>. Acesso em: 8 ago. 2022.

PUBCHEM. **Maleic acid.** Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Maleic-acid>. Acesso em: 8 ago. 2022.

PUBCHEM. **Malic acid.** Disponível em:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Malic-acid>. Acesso em: 8 ago. 2022.

TECNON ORBICHEM (USA) (org.). **MALEIC ANHYDRIDE: a comprehensive world database, forecast & analysis.** Nova York: Tecnon Orbichem Ltd., 2012.

TRIVEDI, B. C.. **Maleic Anhydride.** New York: Springer Science+Business Media, 1982. 883 p.

TVL. **Calculadora: tabela de vapor saturado por pressão.** Tabela de vapor saturado por pressão. 2022. Disponível em:
<https://www.tlv.com/global/BR/calculator/steam-table-pressure.html>. Acesso em: 14 maio 2022.