



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

EDUARDO RAMOS BRAGA

**SIMULAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA E
ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA A PARTIR
DO GLICEROL**

Salvador

2023

PÚBLICA

EDUARDO RAMOS BRAGA

**SIMULAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA E
ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA A PARTIR
DO GLICEROL**

Tese submetida ao programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia - UFBA, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes

Salvador

2023

PÚBLICA

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Braga, Eduardo

Simulação e estudo da viabilidade técnica e econômica da produção de acrilonitrila a partir do glicerol / Eduardo Braga. -- Salvador, 2023.

204 f. : il

Orientador: Luiz Pontes.

Tese (Doutorado - Programa de Pós Graduação em Engenharia Química - PPEQ) -- Universidade Federal da Bahia, Escola Politécnica da UFBA, 2023.

1. Acrilonitrila. 2. Glicerol. 3. Purificação. 4. Otimização. 5. Monte Carlo. I. Pontes, Luiz. II. Título.




UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA




A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese **“SIMULAÇÃO E ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA A PARTIR DO GLICEROL”** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutorem Engenharia Química.

Salvador, 10 de agosto de 2023.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES
Data: 10/08/2023 07:33:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. LUIZ ANTONIO MAGALHAES PONTES, UFBA
Presidente


Documento assinado digitalmente
 NEWTON LIBANIO FERREIRA
Data: 10/08/2023 21:46:52-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. NEWTON LIBANIO FERREIRA, USP
Examinador Externo à Instituição


Assinado eletronicamente por:
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa
CPF: ***.470.585-**
Data: 12/08/2023 09:31:56 -03:00



Dr. FERNANDO LUIZ PELLEGRINI PESSOA, Senai
Examinador Externo à Instituição

Documento assinado digitalmente
 SILVANA MATTEDI E SILVA
Data: 10/08/2023 21:16:34-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. SILVANA MATTEDI E SILVA, UFBA
Examinadora Interna

Documento assinado digitalmente
 GEORGE SIMONELLI
Data: 10/10/2023 12:16:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. GEORGE SIMONELLI, UFBA
Examinador Interno

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter permitido mais uma concretização na minha vida.

Agradeço minha família, pois devo tudo o que sou e que conquistei a eles. Agradeço a minha mãe Vera por ser essa pessoa fantástica que sempre me deu todo amor, carinho e grandes ensinamentos; a meu pai Antônio que é um grande exemplo de pai e que me proporcionou toda a base para minha conquista, nunca poupando esforços e carinho; a meu irmão Rafael que é um grande amigo e que sempre me deu a maior força e apoio nessa caminhada; e a minha tia Cinthia que sempre acreditou no meu potencial e sempre estendeu a mão quando precisei.

Agradeço ao Professor Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes, que além de um grande profissional, é um ser humano magnífico e um grande amigo que ganhei para toda vida.

Agradeço a todos meus amigos que me acompanharam durante essa jornada.

Agradeço a Amanda, a quem devo muito por todo apoio, suporte e carinho únicos que foram extremamente fundamentais para eu chegar até aqui.

Agradeço a Flávia, um presente magnífico que o programa me deu e que sempre esteve comigo e me apoiou durante todas as dificuldades que enfrentei.

Agradeço a Alana que foi uma psicóloga para mim e um suporte maravilhoso nos momentos mais delicados.

Agradeço também ao pessoal do grupo de pesquisa (Guilherme, Alisson e Izabela) que foram sempre receptivos, amigáveis e prestativos para o que sempre precisei, e acabamos desenvolvemos uma grande amizade.

Por fim, agradeço aos professores da banca examinadora, ao CNPQ pelo suporte, e a UNIGEL pela parceria.

Muito Obrigado a todos!

RESUMO

O glicerol é o principal subproduto da indústria de biodiesel e novas rotas tecnológicas vêm sendo estudadas para o seu aproveitamento devido ao aumento da produção mundial do biocombustível. Uma das possíveis aplicações é na produção de acrilonitrila. Industrialmente, a acrilonitrila é obtida a partir da amoxidação do propeno e utilizada na obtenção de fibras sintéticas e resinas. O alto custo do propeno incentivou estudos para a obtenção da acrilonitrila via amoxidação do glicerol, que é uma matéria-prima sustentável e de mais baixo valor comercial. A acetonitrila é um coproduto de alto valor comercial que pode ser comercializada após purificação. Neste contexto, este trabalho desenvolveu um novo processo de produção da acrilonitrila (com pureza comercial de 99,5% m/m) e acetonitrila de alta pureza até o grau HPLC (pureza de 99,9% m/m) a partir do glicerol. A síntese do processo parte do glicerol bruto que foi purificado antes de alimentar o reator de desidratação. A acrilonitrila e a acetonitrila produzidas foram separadas até a especificação para comercialização. A otimização do processo foi realizada utilizando redes neurais artificiais e algoritmo genético visando as melhores condições de projeto/operação para maior economicidade. A análise de risco utilizando simulação de Monte Carlo verificou que o novo processo é economicamente viável nos cenários testados (que consideram variações simultâneas nos preços de matérias-primas, produtos e insumos), satisfazendo os critérios econômicos ($VPL/Investimento\ Total \geq 2$ e $TIR \geq 21,5\%$) em 73% dos cenários testados. Por fim, uma comparação econômica com o processo convencional (via propeno) foi realizada e constatou-se que o novo processo tem potencial para ser mais viável em termos econômicos.

Palavras-chave: Acrilonitrila, Glicerol, Purificação, Otimização, Monte Carlo.

ABSTRACT

Glycerol is the main by-product of the biodiesel industry and new technological routes have been tried for its use due to the increase in the world production of the biofuel. One of the possible applications is in the production of acrylonitrile, a product with applications in synthetic fibers and resins. The main route for obtaining acrylonitrile is through the ammoxidation of propylene. The high cost of propylene encouraged studies to obtain acrylonitrile via glycerol ammoxidation, which is a sustainable raw material of low commercial value. In this context, this work developed a new process for the production of acrylonitrile (with commercial purity of 99.5% w/w) from glycerol, passing through the purification of this glycerol to remove impurities, followed by the glycerol ammoxidation reaction and finally the purification of the acrylonitrile produced. Due to its high commercial value, the main by-product of the process, acetonitrile, was purified to HPLC grade (99.9% w/w purity). The process optimization was carried out using artificial neural networks and genetic algorithm aiming at the best design/operation conditions for greater economy. The risk analysis using Monte Carlo simulation tolerated that the new process is viable in the tested scenarios (which consider simultaneous variations in the prices of raw materials, products and inputs), experimenting with the psychological criteria (NPV/Total Investment ≥ 2 and IRR $\geq 21,5\%$) in 73% of the scenarios tested. Finally, an economic comparison with the conventional process (via propylene) was carried out and it was found that the new process has the potential to be more viable, in economics terms, than the conventional process.

Keywords: Acrylonitrile, Glycerol, Purification, Optimization, Monte Carlo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Reação de transesterificação.....	23
Figura 2-Produção de Biodiesel no Brasil	24
Figura 3-Principais matérias-primas no Brasil para a produção do biodiesel... 25	
Figura 4-Aplicações do Glicerol.....	26
Figura 5- Glicerol bruto oriundo Biodiesel	27
Figura 6-Quantidade de glicerol exportada pelo brasil nos últimos anos	28
Figura 7-Uso do glicerol como molécula plataforma	30
Figura 8-Purificação da glicerina loira por destilação	32
Figura 9-Purificação do Glicerol Utilizando Resina de Troca Iônica.....	32
Figura 10-Estrutura Química da acrilonitrila	34
Figura 11-Consumo mundial de acrilonitrila	34
Figura 12-Esquema industrial do processo SOHIO.....	36
Figura 13-Estrutura molecular da acetoneitrila.....	37
Figura 14-Produtos/Intermediários Gerados pela Desidratação do Glicerol	40
Figura 15-Configuração de Uma Rede Neural Artificial.....	45
Figura 16-Função Sigmoide	46
Figura 17-Função Tangente Hiperbólica	47
Figura 18-Função Linear	48
Figura 19-Distribuição do VPL.....	59
Figura 20-Curva de distribuição normal	60
Figura 21-Distribuição normal e desvios-padrões	61
Figura 22-Inversa da distribuição normal padrão	62
Figura 23-Interface do simulador aspen plus	65
Figura 24-Seleção do modelo termodinâmico	66
Figura 25-Interface do software MATLAB	70
Figura 26-Diagrama Ternário água/Acrilonitrila/HCN	92
Figura 27-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acrilonitrila/água - UNIQUAC.....	93
Figura 28-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acrilonitrila/água – NRTL.....	94
Figura 29-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acrilonitrila/água – UNIQUAC.....	95
Figura 30-Regressão dos dados experimentais para o binário acrilonitrila/água – NRTL.....	95
Figura 31-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acrilonitrila/acetoneitrila – UNIQUAC	97
Figura 32-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acrilonitrila/acetoneitrila – NRTL.....	98
Figura 33-Regressão dos dados experimentais para o binário acrilonitrila/acetoneitrila – UNIQUAC	99
Figura 34-Regressão dos dados experimentais para o binário acrilonitrila/acetoneitrila– NRTL.....	99

Figura 35-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acetonitrila/água – UNIQUAC.....	101
Figura 36-Comparação entre os dados teóricos e experimentais para o binário acrilonitrila/acetonitrila – NRTL.....	102
Figura 37-Regressão dos dados experimentais para o binário acetonitrila/água – UNIQUAC.....	103
Figura 38-Regressão dos dados experimentais para o binário acetonitrila/água – NRTL.....	103
Figura 39-Etapa da purificação do glicerol	106
Figura 40-Etapa de purificação da acroleína.....	107
Figura 41-Etapa inicial de purificação da acrilonitrila	109
Figura 42-Coluna de Destilação Extrativa	110
Figura 43-Etapa final de purificação da acrilonitrila.....	111
Figura 44-Purificação da acetonitrila	112
Figura 45-Respostas Obtidas pela Rede Neural para as Variáveis de Saída da Coluna de Destilação Extrativa	116
Figura 46-respostas obtidas pela rede neural para as variáveis de saída da etapa de purificação da acetonitrila.....	121
Figura 47-Respostas Obtidas pela Rede Neural para as Variáveis de Saída da Coluna de Purificação da Acroleína	127
Figura 48-Respostas Obtidas pela Rede Neural para as Variáveis de Saída da Coluna de Separação do HCN	131
Figura 49-Respostas Obtidas pela Rede Neural para as Variáveis de Saída da Coluna de produto final	136
Figura 50-Resultado das Simulações de Monte Carlo	148
Figura 51-Gráfico da Análise de Sensibilidade.....	154

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades Físico-Químicas do Glicerol	26
Tabela 2-Moléculas plataforma listadas pelo Departamento de Energia Americano	29
Tabela 3-especificação da glicerina loira	31
Tabela 4-Catalisadores utilizados na reação de desidratação do glicerol	41
Tabela 5-Catalisadores Utilizados na Reação de Amoxidação da Acroleína ...	42
Tabela 6-Variáveis manipuladas e respostas da coluna de destilação extrativa	71
Tabela 7-Variáveis manipuladas e respostas da etapa de purificação da acetoneitrila	72
Tabela 8-Variáveis manipuladas e respostas da etapa de purificação da acroleína.....	74
Tabela 9-Variáveis manipuladas e respostas da coluna de separação do HCN	74
Tabela 10-Variáveis manipuladas e respostas da coluna de produto final.....	76
Tabela 11-Funções de treinamento presentes no MATLAB.....	79
Tabela 12-Funções de transferência disponíveis no MATLAB.....	81
Tabela 13-Distribuição dos principais impostos	85
Tabela 14 - Composição da Glicerina Loira	87
Tabela 15 - Composição do óleo de soja	88
Tabela 16 - Especificação do glicerol grau usp	88
Tabela 17 - Resultados reacionais obtidos por Deleplanque et al., (2010)	89
Tabela 18 - Dados reacionais obtidos por Koltunov; Sobolev; Bondareva (2016)	90
Tabela 19-Determinação do RMSE da regressão para o binário acrilonitrila/água – UNIQUAC.....	96
Tabela 20-Determinação do RMSE da regressão para o binário acrilonitrila/água – NRTL.....	96
Tabela 21-Determinação do RMSE da regressão para o binário acrilonitrila/acetoneitrila – UNIQUAC	100
Tabela 22-Determinação do RMSE da regressão para o binário acrilonitrila/acetoneitrila – NRTL.....	100
Tabela 23-Determinação do RMSE da regressão para o binário acetoneitrila/água – UNIQUAC.....	104
Tabela 24-Determinação do RMSE da regressão para o binário acetoneitrila/água – NRTL.....	104
Tabela 25-Determinação do número de camadas ocultas da rede neural da coluna de destilação extrativa	114
Tabela 26-Número de neurônios para cada camada oculta da rede neural da coluna de destilação extrativa	115
Tabela 27-Configuração da Rede Neural Artificial para a Coluna de Destilação Extrativa	115
Tabela 28-Resultados da otimização da coluna de destilação extrativa	117

Tabela 29-Comparação entre a otimização da coluna de destilação extrativa e o modelo rigoroso.....	118
Tabela 30-Determinação do número de camadas ocultas da rede neural da purificação da acetonitrila.....	119
Tabela 31-Número de neurônios para cada camada oculta da rede neural da etapa de purificação da acetonitrila.....	120
Tabela 32-Configuração da Rede Neural Artificial para a etapa de purificação da acetonitrila.....	120
Tabela 33-Resultados da otimização da etapa de purificação da acetonitrila	122
Tabela 34-Comparação entre a otimização da etapa de purificação da acetonitrila e o modelo rigoroso	124
Tabela 35-Determinação do número de camadas ocultas da rede neural da coluna de purificação da acroleína.....	125
Tabela 36-Número de neurônios para cada camada oculta da rede neural da coluna de purificação da acroleína.....	125
Tabela 37-Configuração da Rede Neural Artificial para a Coluna de Purificação da Acroleína	126
Tabela 38-Resultados da otimização da coluna de purificação da acroleína.	128
Tabela 39-Comparação entre a otimização da coluna de purificação da acroleína e o modelo rigoroso	129
Tabela 40-Determinação do número de camadas ocultas da rede neural da coluna de separação do HCN	129
Tabela 41-Número de neurônios para cada camada oculta da rede neural da coluna de separação do HCN	130
Tabela 42-Configuração da Rede Neural Artificial para a Coluna de Separação do HCN	130
Tabela 43-Resultados da otimização da coluna de separação do HCN	132
Tabela 44-Resultados da otimização da coluna de separação do HCN	133
Tabela 45-Determinação do número de camadas ocultas da rede neural da coluna de produto final	134
Tabela 46-Número de neurônios para cada camada oculta da rede neural da coluna de produto final	135
Tabela 47-Configuração da Rede Neural Artificial para a Coluna de Produto Final	135
Tabela 48-Resultados da otimização da coluna de produto final	137
Tabela 49-Comparação entre a otimização da coluna de produto final e o modelo rigoroso.....	138
Tabela 50-Comparação entre o trabalho e a patente (coluna de destilação extrativa).....	140
Tabela 51-Comparação entre o trabalho e a patente (etapa de purificação da acetonitrila).....	141
Tabela 52-Comparação entre o trabalho e a patente (coluna de purificação da acroleína)	142
Tabela 53-Comparação entre o trabalho e a patente tal (coluna de separação do hcn)	143

Tabela 54-Comparação entre o trabalho e a patente (coluna de produto final)	144
Tabela 55-matérias-primas/insumos/produtos	145
Tabela 56-Análise Econômica	147
Tabela 57-Preço do Propeno	149
Tabela 58-Custo Variável do Processo via Propeno	150
Tabela 59-Custo de Produção da Acrilonitrila (Processo via Propeno)	151
Tabela 60-Análise de Sensibilidade em Relação a Acetonitrila	154
Tabela 61-Balanço material do reator de desidratação do glicerol	176
Tabela 62-Balanço material para o reator de amoxidação da acroleína	177
Tabela 63-Propriedades e composição das principais correntes do processo	184
Tabela 64-Dimensões e características das colunas	186
Tabela 65-Dimensões e características dos trocadores de calor	186
Tabela 66-Dimensões e características dos reatores	187
Tabela 67-Dimensões e características do forno	187
Tabela 68-Dimensões e características do compressor	187
Tabela 69-Constantes dependentes do material	191
Tabela 70-Fator dependente do Tamanho dos tubos	191
Tabela 71-Fator para cada material	194
Tabela 72-Fator para cada tipo de prato	197
Tabela 73-Fator para cada material e diâmetro interno	198
Tabela 74-Fator para cada material na fabricação da bomba	199
Tabela 75-Fator relacionado a características da bomba	199
Tabela 76-Fator relacionado a cobertura e rotação do motor	200
Tabela 77-Critérios para a determinação do investimento direto	203
Tabela 78-Critérios para o cálculo do investimento indireto	203
Tabela 79-Critérios para a determinação dos custos fixos	204

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG – Algoritmo Genético

CAPEX – Custos de Investimento

CDB – Certificado de Depósito Bancário

EVTE – Estudo de Viabilidade Técnica e Econômica

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

LHS – Hipercubo Latino Aleatório

MSE – Erro Quadrático Médio

NRTL – Non-Random Two-Liquid

OPEX – Custos de Operação

PFR – Plug Flow Reactor

RMSE – Raiz Erro Quadrático Médio

RNA – Rede Neural Artificial

TAC – Custo Anual Total

TanH – Tangente Hiperbólica

TIR – Taxa Interna de Retorno

TMA – Taxa Mínima de Atratividade

UNIQUAC – Universal Quasichemical

USP – United States Pharmacopeia

VPL – Valor Presente Líquido

LISTA DE SÍMBOLOS

R – Coeficiente de Linearidade

R^2 – Coeficiente de Determinação

C_j – Fluxo de Caixa

CO_2 – Dióxido de Carbono

CO – Monóxido de Carbono

O_2 – Oxigênio

HCN – Ácido Cianídrico

$C_3H_8O_3$ – Glicerol

C_3H_3N – Acrilonitrila

C_2H_3N – Acetonitrila

NH_3 – Amônia

H_2O – Água

C_3H_4O – Acroleína

C_3H_6 – Propeno

N_2 – Nitrogênio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO GERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 BIODIESEL	23
2.2 GLICEROL	25
2.2.1 Molécula Plataforma.....	29
2.2.2 Purificação do Glicerol.....	30
2.3 ACRILONITRILA	34
2.4 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DA ACRILONITRILA	35
2.5 PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA.....	37
2.6 OBTENÇÃO DA ACRILONITRILA A PARTIR DO GLICEROL	39
2.6.1 Desidratação do Glicerol	39
2.6.2 Amoxidação da Acroleína.....	42
2.7 REDES NEURAS ARTIFICIAIS	43
2.7.1 Funções De Ativação/Transferência.....	45
2.7.2 Processo de Aprendizagem/Treinamento de Redes Neurais Artificiais	49
2.7.3 Aplicações De Redes Neurais Artificiais.....	50
2.8 CONCEITOS DE OTIMIZAÇÃO.....	51
2.8.1 Algoritmo Evolutivo.....	52
2.8.2 Algoritmo Genético.....	52
2.8.3 Aplicações do Uso em Conjunto das Redes Neurais e Algoritmo Genético	55
2.9 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO	56
2.9.1 Simulação de Monte Carlo aplicada ao VPL	58
2.9.2 Distribuição Normal	60
2.9.3 Geração de Números Aleatórios	61
2.9.4 Aplicações da Simulação de Monte Carlo	63
3 METODOLOGIA.....	65
3.1 SIMULADOR ASPEN PLUS.....	65
3.2 SELEÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	66
3.3 BALANÇO MATERIAL DOS REATORES	66

3.4	PREMISSAS PARA O DIMENSIONAMENTO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS	67
3.5	DIMENSIONAMENTO E CUSTO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS	69
	SOFTWARE E DADOS PARA A OTIMIZAÇÃO.....	69
3.7	GERAÇÃO DAS AMOSTRAS ATRAVÉS DO MÉTODO HIPERCUBO LATINO ALEATÓRIO	70
3.8	OBTENÇÃO DOS DADOS DO ASPEN PLUS	76
3.9	CONSTRUÇÃO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS.....	77
	3.9.1 Critério de Escolha de uma Rede Neural Artificial.....	78
	3.9.2 Treinamento da Rede Neural	79
	3.9.3 Escolha da Função de Transferência	81
	3.9.4 Divisão das Amostras.....	81
3. 10	FUNÇÃO OBJETIVO.....	82
3.11	DETERMINAÇÃO DO INVESTIMENTO TOTAL, CUSTOS FIXOS, CUSTO VARIÁVEIS, CUSTO TOTAL E RECEITA	83
3.12	PRINCIPAIS CRITÉRIOS DA ANÁLISE ECONÔMICA.....	84
	3.12.1 Valor Presente Líquido	84
	3.12.2 Taxa Mínima de Atratividade e Taxa interna de Retorno	85
	3.12.3 Principais Premissas para a Análise Econômica.....	85
4	RESULTADOS	87
4.1	CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA LOIRA	87
4.2	ESPECIFICAÇÃO DO GLICEROL GRAU USP	88
4.3	BASES PARA A CARACTERIZAÇÃO DA REAÇÃO	89
	4.3.1 Desidratação do glicerol	89
	4.3.2 Amoxidação da acroleína	90
4.4	VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO	91
	4.4.1 Binário Acrilonitrila/Água	93
	4.4.2 Binário Acrilonitrila/Acetonitrila	97
	4.4.3 Binário Acetonitrila/Água	101
4.5	DESCRIÇÃO DO PROCESSO PROPOSTO	105
	4.5.1 Etapa de Purificação da Glicerina Loira	106
	4.5.2 Etapa de Purificação da Acroleína	107
	4.5.3 Etapa Inicial de Purificação da Acrilonitrila	109
	4.5.4 Coluna de Destilação Extrativa	110
	4.5.5 Etapa Final de Purificação da Acrilonitrila	111

4.5.6 Etapa de Purificação da Acetonitrila.....	112
4.6.1 Otimização da Coluna de Destilação Extrativa (T-5).....	114
4.6.2 Otimização da Etapa de Purificação da Acetonitrila.....	119
4.6.3 Otimização da Coluna de Purificação da Acroleína.....	125
4.6.4 Otimização da Coluna de Separação do HCN.....	129
4.6.5 Otimização da Coluna de Produto Final.....	134
4.7 VALIDAÇÃO/COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS COM A LITERATURA.....	139
4.7.1 Validação/Comparação da Coluna de Destilação Extrativa.....	140
4.7.2 Validação/Comparação da Etapa de Purificação da Acetonitrila.....	141
4.7.3 Validação/Comparação da Coluna de Purificação da Acroleína.....	142
4.7.4 Validação/Comparação da Coluna de Separação do HCN.....	143
4.7.5 Validação/Comparação da Coluna de Produto Final.....	144
4.8 ANÁLISE ECONÔMICA.....	145
4.8.1 Simulação de Monte Carlo.....	147
4.8.2 Comparação Econômica com o Processo Convencional via Propeno.....	149
4.9 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	153
5 CONCLUSÕES.....	156
6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS.....	157
REFERÊNCIAS.....	158
APÊNDICES.....	176
ANEXOS.....	188

1 INTRODUÇÃO

A preocupação da sociedade com o meio ambiente tem levado ao desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de produtos mais sustentáveis, com o aproveitamento de rejeitos e subprodutos industriais. Neste contexto, destacam-se os biocombustíveis como alternativa sustentável em relação aos combustíveis de origem fóssil. Os biocombustíveis são fontes de energia renováveis e emitem menor quantidade de gases poluentes na atmosfera. Dentre os biocombustíveis, o biodiesel é destaque por ser produzido através de matérias-primas renováveis, simples e abundantes, como o óleo vegetal e a gordura animal. O glicerol é um subproduto com baixo valor econômico. No processo são produzidos aproximadamente 10 kg de glicerol para cada 100 kg de biodiesel (GARGALO et al., 2016).

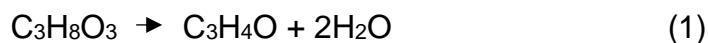
A produção de biodiesel do Brasil, em 2021, foi de 6,77 bilhões de litros, alta de 5,12% em relação a 2020 (ANP, 2022). Como consequência, houve um maior excedente de glicerol no mercado. Porém devido a pandemia de COVID-19 houve um grande aumento na demanda por produtos de higiene e limpeza, produtos nos quais o glicerol é utilizado como matéria-prima. Consequentemente, o preço do glicerol (com 75-80% de pureza) teve um grande aumento entre os anos de 2020 e 2022, saltando de U\$\$ 150/t (IGTPAN, 2020) em 2019 para U\$\$ 520/t no início de 2023 (INDEXBOX, 2023). Contudo existe a perspectiva que em 2030, devido ao aumento no número de plantas de purificação e aproveitamento do glicerol, o preço do glicerol retorne a um patamar próximo ao de 2019, atingindo o valor de U\$\$ 170/t (GMI, 2022; BUSINESSWIRE, 2022).

O glicerol também pode ser utilizado como matéria-prima em diversos processos industriais. Um desses processos é a produção da acrilonitrila. A acrilonitrila é um composto utilizado na síntese de fibras acrílicas (52% do mercado) e fibras sintéticas. As propriedades dos polímeros incluem alta resistência a solventes e elevada resistência à tração após estiramento (IGTPAN, 2020). As resinas SAN/ABS correspondem a 15% do mercado acrilonitrila. O ABS é um termoplástico constituído de acrilonitrila, butadieno e estireno com proporções variadas que atende a uma variedade de aplicações, tais como componentes de veículos de transporte, utensílios domésticos e

máquinas. A SAN, constituídas por estireno e acrilonitrila, é utilizada em equipamentos e materiais de uso doméstico como ventiladores, pratos, batedeiras, entre outros.

Atualmente, a acrilonitrila é obtida pela amoxidação do propeno, usando o processo desenvolvido pela The Standard Oil Company (Sohio) e outros similares desenvolvidos a partir deste (Asaki, Monsanto, Sinopec). Os processos diferem no catalisador e em unidades de separação. A Unigel, localizada no complexo petroquímico de Camaçari-BA, é a única empresa da América Latina que produz acrilonitrila. A empresa tem a capacidade nominal de produção de 100.000 toneladas por ano, sendo 95% dessa produção dedicada a exportação (UNIGEL, 2022). A rota utilizada pela empresa utiliza o propeno como matéria-prima.

Alguns estudos têm sido realizados (SILVA et al., 2022; CARLUCCI, 2021; BATTISTI et al., 2022) propondo um processo alternativo, no qual o glicerol é desidratado a um intermediário (acroleína), que, em um segundo reator, reage com a amônia em presença de oxigênio (amoxidação da acroleína) para a obtenção da acrilonitrila, como mostram as Equações 1 e 2.



Os catalisadores utilizados na síntese da acrilonitrila, a partir do glicerol, podem ser o WO_2/TiO_2 para a etapa de desidratação, e o $\text{Sb}-(\text{Fe}, \text{V})-\text{O}$ para a etapa de amoxidação (LIEBIG et al., 2013).

A principal atratividade do uso do glicerol como matéria-prima para a produção da acrilonitrila em relação ao uso do propeno é o preço: O preço do propeno no mercado mundial oscila bastante, podendo ultrapassar US\$ 1.000/t (STATISTA, 2022), enquanto o valor de mercado da glicerina loira (glicerol com 75 a 80% de pureza), em 2023, é de U\$\$ 520/t (INDEXBOX, 2023). Essa diferença se torna maior quando comparamos a projeção futura do preço dessas matérias-primas. Enquanto o preço de mercado projetado para a glicerina loira é de U\$\$ 170/t (GMI, 2022; BUSINESSWIRE, 2022), o preço projetado do propeno para o mesmo ano é de U\$\$ 862/t (THE BUSINESS RESEARCH COMPANY, 2023; YAHOO FINANCE, 2023), uma diferença de

cerca de U\$\$ 692/t entre os preços. Essa diferença torna muito atrativo o desenvolvimento de um processo de produção da acrilonitrila a partir do glicerol.

O processo de produção de acrilonitrila tem como principal coproduto a acetonitrila que requer um elevado grau de pureza para atingir seu maior valor comercial. Para isso, é de fundamental importância o desenvolvimento/aprimoramento de processos de purificação que permitam a essa acetonitrila bruta alcançar a máxima pureza. Outro coproduto do processo é o ácido cianídrico (HCN) que devido a seu elevado grau de toxicidade torna sua comercialização bem restrita e limitando seu uso a própria unidade ou em plantas vizinhas.

Para um projeto industrial alcançar o melhor rendimento tanto em termos técnicos quanto em termos econômicos é necessária a otimização do processo. A otimização industrial consiste em reduzir o custo de um projeto (função objetivo) manipulando as diversas variáveis chaves e obedecendo todas as restrições. A otimização é complexa para ser realizada intuitivamente sendo necessário recorrer a métodos computacionais, como os algoritmos genéticos, que trabalham com conceitos baseados na genética biológica.

Além disso, a otimização direta em modelos rigorosos pode requerer muita capacidade de processamento do computador e um longo tempo de otimização. Para simplificar, pode-se realizar a otimização em modelos substitutos (*surrogates*). Os modelos substitutos são modelos que se comportam como o modelo rigoroso, adquirindo todas as suas características e peculiaridades com a vantagem de serem muito mais simples e rápidos. Dentre os modelos substitutos, as redes neurais artificiais são as mais utilizadas e apresentam alto desempenho em problemas de engenharia. As redes neurais artificiais são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência. Assim, uma rede neural pode ser interpretada como um esquema de processamento capaz de armazenar conhecimento baseado em aprendizagem (experiência) e disponibilizar este conhecimento para a aplicação em questão (HAQ et al., 2022; RAJKOVIC et al., 2020).

Realizar a análise de risco é de fundamental importância em um projeto industrial, pois através dela se tem uma noção mais sólida da probabilidade de sucesso e de viabilidade econômica. Para isso, essa análise é realizada levando em consideração vários cenários (para se ter um resultado com menos incertezas) com a utilização de ferramentas de estatística, como a simulação de Monte Carlo que é um método simples que realiza um grande número de simulações em um período relativamente curto de tempo de computador (PALISADE, 2020).

A disponibilidade do glicerol no mercado nacional, a importância da acrilonitrila, o alto preço do propeno em relação ao preço do glicerol e a falta de estudos sobre esse processo na literatura torna um desafio o desenvolvimento de um processo inédito de produção de acrilonitrila a partir dessa matéria-prima que seja economicamente competitivo com atual processo (através do propeno). Trata-se de uma inovação na indústria. Para maximizar a competitividade com o processo atual, o uso de redes neurais artificiais e algoritmo genético para otimização do novo processo é fundamental, pois através deles as condições economicamente mais viáveis do processo serão atingidas e, resultando na melhor avaliação da viabilidade econômica, que pode ser complementada pela análise de risco, via, por exemplo a simulação de Monte Carlo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Propor e desenvolver um processo inédito de produção de acrilonitrila a partir do glicerol resultante da produção de biodiesel, realizando a otimização do processo utilizando redes neurais artificiais e algoritmo genético, e a análise de risco através da simulação estatística de Monte Carlo para verificar a economicidade do novo processo.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

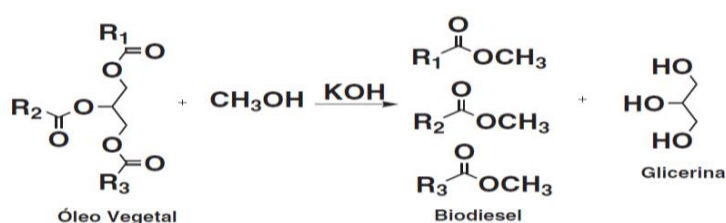
- Propor um processo de produção de acrilonitrila a partir do glicerol resultante da produção de biodiesel, incluindo os métodos de purificação tanto da acrilonitrila quanto da acetonitrila, utilizando o software ASPEN PLUS;
- Realizar a otimização do processo proposto através de redes neurais artificiais e algoritmo genético para determinar as condições de operação/projeto economicamente mais viáveis (condições ótimas);
- Avaliar economicamente e tecnicamente (EVTE), a partir das condições ótimas, o novo processo proposto com base em critérios econômicos definidos;
- Realizar a análise de risco do processo através da simulação de Monte Carlo para determinar o seu potencial econômico em diferentes cenários;
- Determinar a viabilidade econômica do novo processo em relação ao processo consolidado (via propeno) através de uma comparação econômica entre os dois;
- Verificar o grau de viabilidade econômica do processo proposto em relação a quantidade de acetonitrila produzida.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIODIESEL

A busca por fontes de energia renováveis e sustentáveis ganhou notória importância devido ao fato de os combustíveis fósseis serem mais propícios a gerar poluições e a sua possível escassez futura. Com este cenário, os biocombustíveis vêm ganhando força, pois reduzem a emissão de gases poluentes e tóxicos em relação aos combustíveis de origem fóssil. Dentre os biocombustíveis, o que chama cada vez mais a atenção no Brasil é o biodiesel, obtido a partir da reação de transesterificação de óleo vegetal ou gordura animal com um álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador básico ou ácido, formando assim um novo éster (o biodiesel) e o glicerol como subproduto. Após a reação de transesterificação, o biodiesel e o glicerol são separados e enviados ao tratamento adequado, a fim de se prover suas respectivas purificações. Os catalisadores alcalinos são mais comumente utilizados, nos quais prevalecem o hidróxido de sódio e o hidróxido de potássio. A reação utilizando catalisador alcalino, metanol e óleo vegetal é ilustrada na Figura 1.

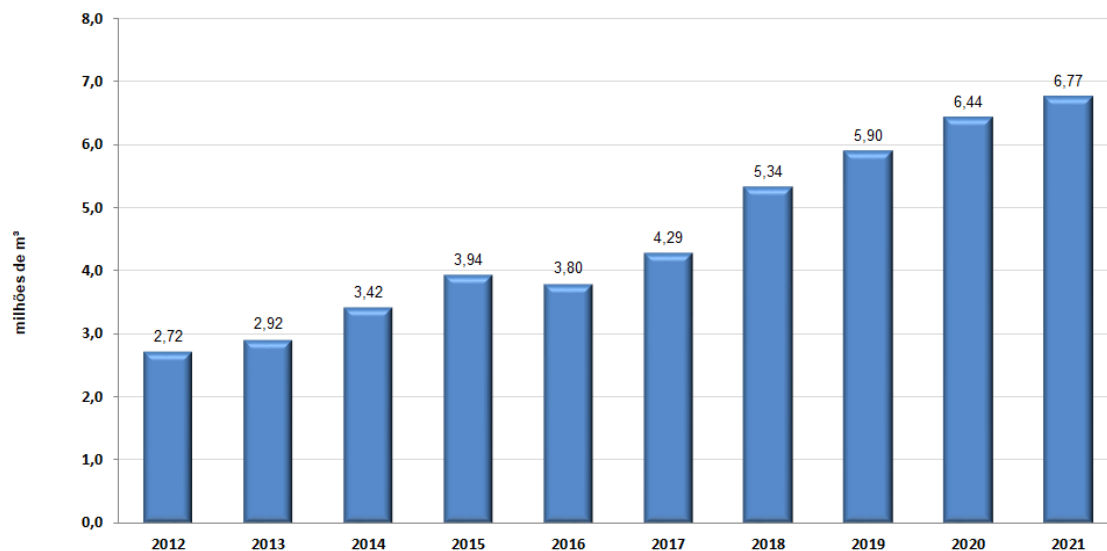
FIGURA 1-REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



O metanol é mais indicado para a produção de biodiesel em escala comercial, por ser mais reativo o que implica menor temperatura e menor tempo de reação (LOBÔ et al., 2009). O etanol possui menor toxicidade, maior dissolução em óleos vegetais, gera um biodiesel com um maior desempenho (MARJANOVIC et al., 2010) e tem caráter renovável e sustentável, pois pode ser obtido, por exemplo, a partir da fermentação da cana-de-açúcar. O etanol, entretanto, possui várias desvantagens como a maior relação álcool/óleo, produzir mais emulsões (sabão) e elevar o custo a produção.

No Brasil a produção do biodiesel é crescente, pois por lei é necessária a adição do biodiesel no diesel comercial. A Figura 2 mostra a evolução da produção de biodiesel ao longo dos anos.

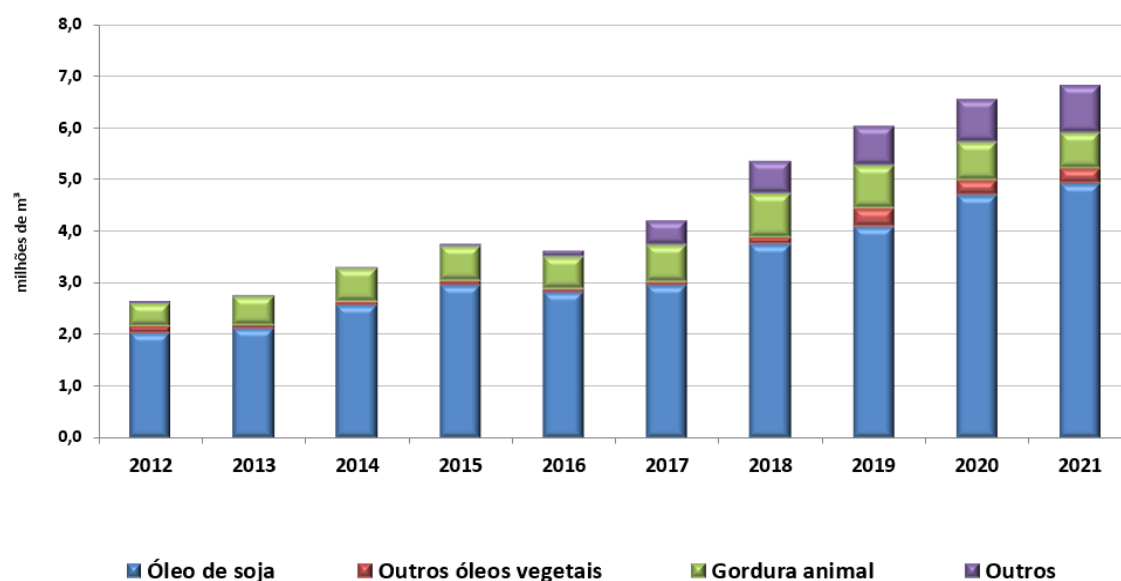
FIGURA 2-PRODUÇÃO DE BIODIESEL NO BRASIL



FONTES: ANP (2022)

A produção de biodiesel cresceu aproximadamente 2,5 vezes no período de 2012 a 2021. O governo brasileiro tem a meta de elevar o teor percentual de biodiesel misturado ao óleo diesel comercial para 15% até o ano de 2026. Aliado a isso houve uma ampliação desse teor em 2023, passando de 10% para 12% (GOVBR, 2023). Esse crescimento do teor de biodiesel no diesel comercial tende a gerar um aumento na produção nacional de biodiesel nos próximos anos. O Brasil é destaque mundial na sua produção por ser grande produtor de grãos oleosos e extensa pecuária que oferece gordura animal (GONÇALVES et al., 2009). A Figura 3 mostra as principais matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel em território nacional.

FIGURA 3-PRINCIPAIS MATÉRIAS-PRIMAS NO BRASIL PARA A PRODUÇÃO DO BIODIESEL



Fonte: ANP (2022)

O óleo de soja correspondeu a cerca de 72% da matéria-prima total do biodiesel, no ano de 2021.

No entanto, o aumento do teor de biodiesel na mistura com o diesel a partir do ano de 2023 poderá fazer com que o Brasil reduza as exportações e a produção de soja para fins alimentícios (FORBES, 2023).

2.2 GLICEROL

O glicerol é um composto orgânico de função álcool que possui três hidroxilas e fórmula molecular $C_3H_8O_3$. É um líquido que não possui cheiro mais denso e viscoso que a água (UMPIERRE; MACHADO, 2013). O termo glicerol é associado ao composto químico puro 1,2,3 – Propanotriol, enquanto o termo glicerina é aplicado a soluções de glicerol com até 95% de pureza (KNOTHE et al., 2006). Algumas das propriedades físico-químicas do glicerol (com 100% de pureza) são mostradas na Tabela 1.

TABELA 1 – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GLICEROL

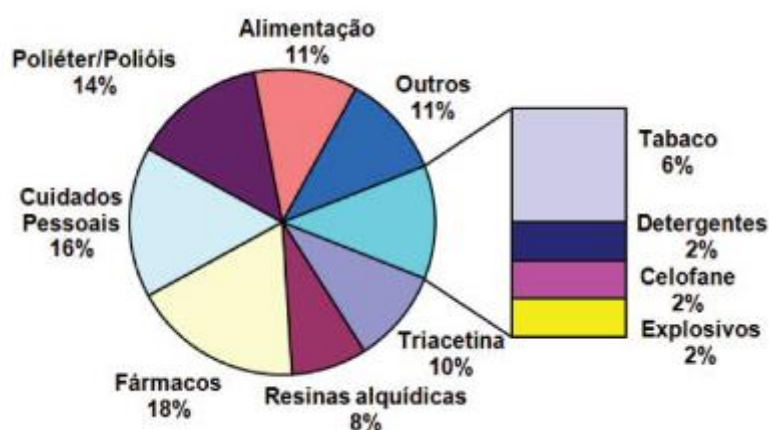
Massa molar	92,09
Massa específica (glicerol 100%) a 25°C	1262 Kg/m ³
Viscosidade (20°C)	939 cP
Ponto de ebulição (101,3 kPa)	290°C
Ponto de fusão	18°C
Ponto de inflamação	177°C
Tensão superficial (20°C)	63,4 mN/m
Calor específico (glicerol 99,94 % m/m) a 26°C	2,435 J/g
Calor de evaporação (55°C)	88,12 J/mol

Fonte: Adaptado de ARRUDA et al. (2007)

Nota-se pela Tabela 1 que o glicerol possui uma temperatura de ebulição, muito superior à da água (290°C à pressão atmosférica), o que torna viável a separação entre os dois por destilação.

O glicerol tem aplicação nos setores de cosméticos, cuidados pessoais, alimentos, fármacos, na produção de poliéster, resinas alquídicas e triacetina, dentre outras aplicações (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2021). A distribuição percentual de aplicações mais usuais do glicerol é mostrada na Figura 4.

FIGURA 4-APLICAÇÕES DO GLICEROL



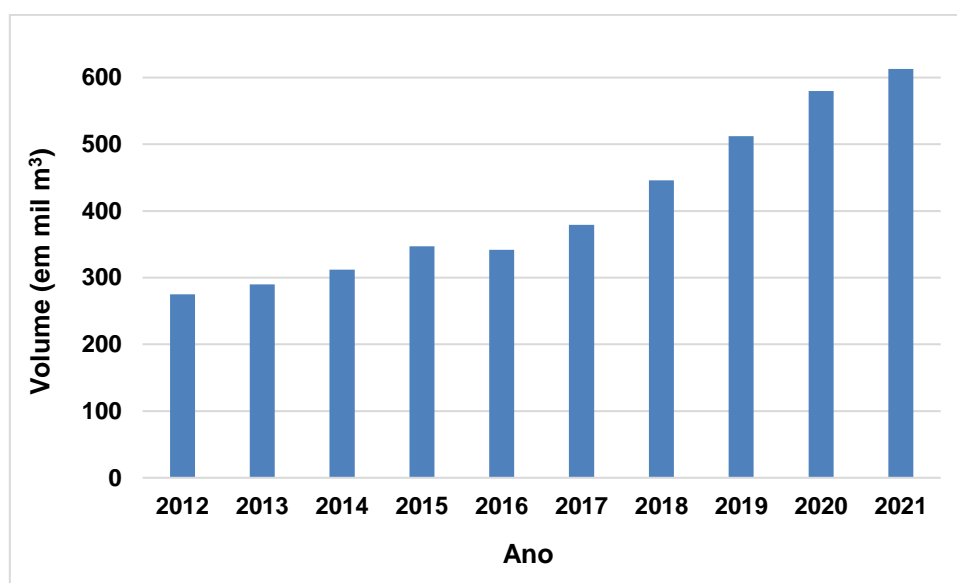
Fonte: BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA (2021)

A maior aplicação do glicerol está na indústria de cosméticos e fármacos, representando cerca de 28% da aplicação total (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2021).

Nas diversas aplicações do glicerol como em fármacos, cosméticos alimentos, resinas alquídicas, polióis e explosivos, a pureza é de fundamental importância nos processos de síntese destes derivados, requerendo-se preferencialmente teores entre 80 e 95% (m/m). Em alguns casos, como em algumas aplicações das indústrias farmacêutica e de alimentos, a pureza requerida do glicerol é em torno de 99,7% m/m, caracterizando o chamado glicerol grau USP (*United States Pharmacopeia*) (ÁVILA et al., 2006).

A produção do glicerol decorrente da produção de biodiesel, no Brasil, é mostrada pela Figura 5.

FIGURA 5- GLICEROL BRUTO ORIUNDO BIODIESEL

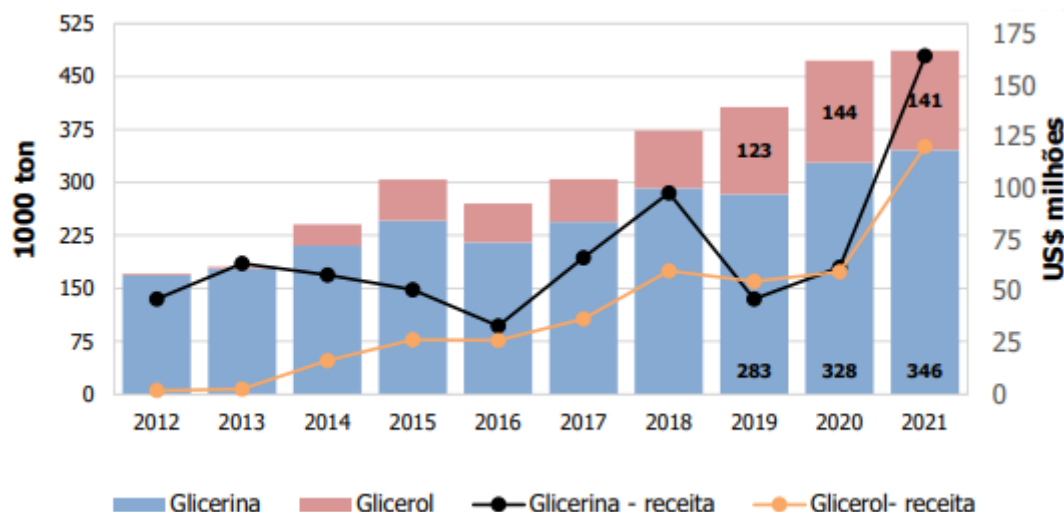


Fonte: Adaptado de ANP (2022)

Em 2021 foi gerado aproximadamente 613 mil metros cúbicos de glicerol bruto a partir do biodiesel, valor 2,23 vezes maior do que o registrado em 2012.

A Figura 6 traz a quantidade de glicerol bruto (glicerina), com pureza entre 70 e 85% m/m, e glicerol purificado, com pureza acima de 99% m/m, exportados pelo Brasil nos últimos anos, bem como a receita gerada por essas exportações.

FIGURA 6-QUANTIDADE DE GLICEROL EXPORTADA PELO BRASIL NOS ÚLTIMOS ANOS



Fonte: MME (2022)

O aumento na demanda do glicerol no mercado fez com que o Brasil atingisse seu maior valor de exportação na história em 2021, cerca de 346 mil toneladas de glicerol bruto e 141 mil toneladas de glicerol purificado, o que trouxe um faturamento de cerca de US\$ 284.600.000.

Devido a expansão e o aumento da capacidade dos processos de purificação do glicerol em território nacional, o Brasil começou a partir de 2014 a exportar não apenas o glicerol bruto, mas também o glicerol já purificado. Esse fato levou a um ganho considerável na receita proveniente da exportação devido ao preço mais elevado do glicerol purificado.

Também há de se destacar que as exportações de glicerol tiveram um considerável aumento no ano de 2020 em relação ao ano de 2019. Esse aumento pode ser explicado devido ao aumento da demanda global por produtos de higienização e limpeza, nos quais o glicerol é utilizado como matéria-prima, devido a pandemia de COVID-19. A China continua como o maior destino das exportações, sendo 71,4% do glicerol bruto e 36% do glicerol purificado (MME, 2022). Tendo isso em vista, é de fundamental importância o desenvolvimento de novos processos que aproveitem a disponibilidade de glicerol no mercado nacional, agregando assim mais valor a esse subproduto.

2.2.1 Molécula Plataforma

A molécula do glicerol apresenta possibilidades para transformações químicas. Os grupos funcionais presentes no glicerol garantem a essa substância o potencial de se transformar em novas moléculas e conseqüentemente, novos produtos químicos. Por essas características, o glicerol encontra-se entre as 12 moléculas plataforma do Departamento de Energia Americano, conforme a Tabela 2 (PERVAIZ; CORREA, 2009 e WERPY; PETERSEN, 2004).

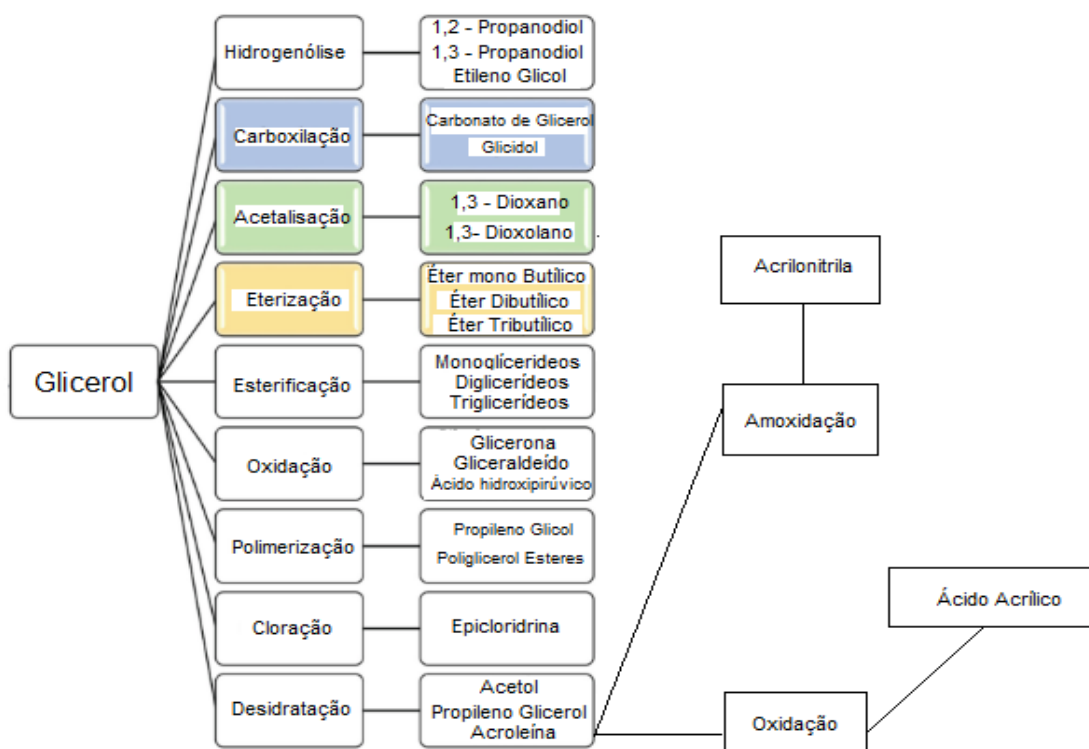
TABELA 2-MOLÉCULAS PLATAFORMA LISTADAS PELO DEPARTAMENTO DE ENERGIA AMERICANO

Precusores		Plataformas químicas
<p>Carboidratos</p> <p>Lignina</p> <p>Gorduras</p> <p>Proteínas</p>	<p>→ Rotas biorrefinaria →</p>	<p>1,4-diácidos (succínico, fumárico, málico)</p> <p>Furano 2,5-ácido dicarboxílico</p> <p>Ácido 3-hidroxipropiônico</p> <p>Ácido Aspártico</p> <p>Ácido Glucárico</p> <p>Ácido Glutâmico</p> <p>Ácido Itacônico</p> <p>Ácido Levulínico</p> <p>3-Hidroxibutirolactona</p> <p>Glicerol</p> <p>Sorbitol</p> <p>Xilitol/Arabinitol</p>

Fonte: PERVAIZ; CORREA (2009) e WERPY; PETERSEN (2004).

O glicerol pode ser convertido em várias outras moléculas por diferentes processos, conforme a Figura 7.

FIGURA 7-USO DO GLICEROL COMO MOLÉCULA PLATAFORMA



Fonte: Adaptado de DEVI; DALAI (2020)

Dentre os processos, destacam-se a formação do ácido acrílico (a partir da oxidação da acroleína) e a acrilonitrila, produto formado pela a amoxidação da acroleína.

2.2.2 Purificação do Glicerol

O glicerol obtido pelo processo de transesterificação precisa ser purificado, pois nele restam impurezas como o catalisador, o álcool, ácidos graxos, óleo residual, ésteres, sabões e sais (COSTA, 2010). O processo de purificação do glicerol é uma tecnologia já consolidada industrialmente, sendo o processo basicamente o mesmo para todas as indústrias. A glicerina bruta (nome dado a solução de glicerol com pureza de até 50% m/m) resultante do processo de produção de biodiesel, apresenta cerca de 50 % de impurezas, e são necessários complexos processos para que essa matéria-prima alcance tal grau de pureza visando aplicação industrial (MOTA et al., 2011). O processo convencional de purificação do glicerol bruto envolve inicialmente a acidulação

com ácido concentrado, até um pH 4 ou 4,5, para eliminar sabões e outras impurezas orgânicas, seguindo para a filtração dos ácidos graxos formados. A mistura glicerizada resultante da etapa anterior, composta por glicerol, água, álcool e excesso de ácido, é submetida ao processo de neutralização com NaOH até um pH de 6,5. Após isso, a solução é evaporada até atingir cerca de 80% de glicerol em massa (TAQUEDA, 2007). A evaporação é uma das operações de maior consumo energético, geralmente efetuada em 2 estágios e a baixas pressões (6,23 kPa no 1º estágio e 2,5 kPa no 2º estágio) (FERREIRA, 2009).

Com o tratamento realizado, o glicerol apresenta concentração superior a 75% m/m e é vendido como glicerina loira, termo comercial. A especificação da glicerina loira é mostrada na Tabela 3.

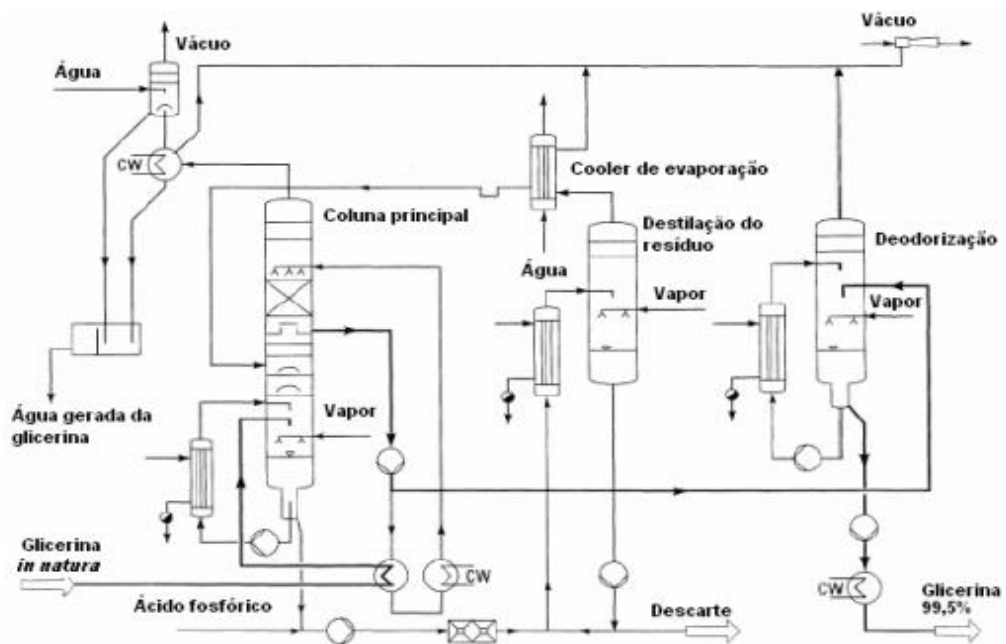
TABELA 3-ESPECIFICAÇÃO DA GLICERINA LOIRA

Características	Especificações (m/m)
Glicerol	Mín. 75%
Cloretos como NaCl	Máx. 10,00 ppm.
Cinzas	Máx. 10%
Resíduo Orgânico	Máx. 3%
Alcali Livre	Máx. 0,1%
Alcali Combinado	Máx. 0,3%
Água	Máx. 10%
Massa Específica	1,29 g/cm ³

FONTE: GRUPO BIOBRAS (2017).

Para atingir maiores purezas, a glicerina loira deve passar por um processo de refino, que geralmente é realizado por destilação. A destilação é o método mais utilizado nos processos de purificação da glicerina loira e deve ser feita a alto vácuo, de 1 a 3 kPa absoluto. A temperatura utilizada não deve ultrapassar 200 °C, pois a temperaturas superiores a esta, o glicerol começa a se polimerizar (GERVAJIO, 2005). Uma condensação controlada do vapor separa a glicerina do vapor de água. A glicerina condensada, com até 99% de pureza, sofre desodorização por sopro de vapor em um vaso sob alto vácuo, sendo finalmente clareada com carvão ativado e filtrada para se obter glicerina acima de 99% de pureza (ÁVILA et al., 2006). A Figura 8 mostra um fluxograma do tratamento de purificação da glicerina loira.

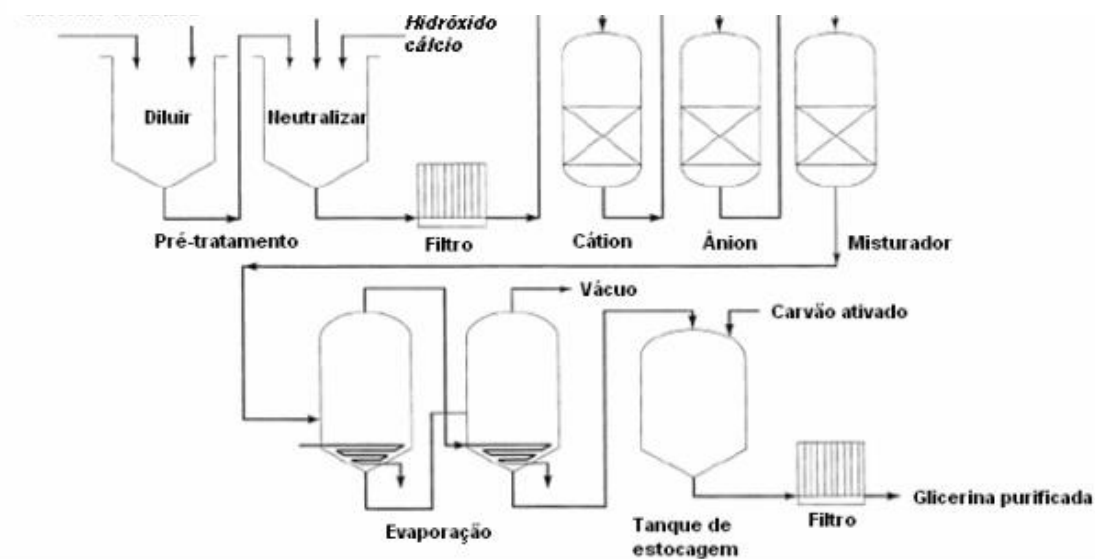
FIGURA 8-PURIFICAÇÃO DA GLICERINA LOIRA POR DESTILAÇÃO



Fonte: GERVAJIO (2005).

Em alguns casos, a purificação é realizada por processos de troca iônica (COSTENARO, 2009). A Figura 9 mostra um fluxograma do tratamento de purificação da glicerina loira utilizando resinas de troca iônica.

FIGURA 9-PURIFICAÇÃO DO GLICEROL UTILIZANDO RESINA DE TROCA IÔNICA



Fonte: GERVAJIO (2005).

Nesse caso a glicerina loira, depois de ser submetida à etapa de neutralização por hidróxido de sódio (NaOH), segue para a passagem por leitos de resinas, onde ocorre a eliminação de traços de ácidos graxos livres e outras impurezas presentes (FERREIRA, 2009). A glicerina concentrada é obtida através do processo de evaporação, utilizando evaporadores múltiplos-estágios para obter a pureza superior a 99%. No final do processo a glicerina ainda passa por um leito de carvão ativado e depois segue para uma filtração, com o objetivo de remover traços de impurezas.

O método convencional, por destilação, oferece maior flexibilidade, mas possui uma maior demanda de energia, em virtude das altas temperaturas. O método de troca iônica requer menos energia, mas não pode ser utilizado com glicerina loira que contenha cloreto, devido a uma possível contaminação na resina de troca iônica (GERVAJIO, 2005).

Na literatura são encontrados alguns trabalhos recentes que apresentam inovações em relação ao método de purificação consolidado. Pitt et al., (2019) realizaram a purificação da glicerina loira substituindo a etapa da evaporação pela etapa de filtração a vácuo para se remover os sais. No estudo, após a etapa de destilação a vácuo, a pureza máxima do glicerol atingida foi de 97,85% (m/m).

Chol et al., (2018) realizaram a purificação utilizando a ultrafiltração em membrana como etapa final de purificação. Ao final dessa etapa, a pureza do glicerol foi de 93,7% (m/m).

Mousavi et al., (2020) fizeram utilizaram a extração com solvente líquido como etapa final de purificação do glicerol. Eles testaram três diferentes solventes: éter de petróleo, tolueno e n-butanol. O melhor resultado foi obtido pela utilização de éter de petróleo, com o glicerol atingindo nesse caso a pureza de 98,4% (m/m).

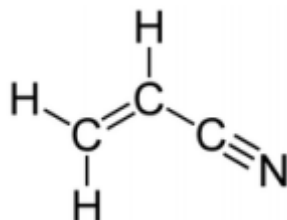
Eisenbart et al., (2017) utilizaram a cristalização em camada de fusão auxiliada por solvente como método final de purificação do glicerol. Nos experimentos, foi constatado que ao se adicionar 5-30% (em massa) de 1-butanol ao fundido, aumentou-se drasticamente o desempenho da separação de uma cristalização em camada, obtendo-se purezas do glicerol de até 99,95% (m/m).

Farid et al., (2021) combinaram o método de purificação tradicional com uma etapa de adsorção usando carvão ativado proveniente do óleo de dendê, onde obtiveram glicerol com pureza superior a 98%(m/m).

2.3 ACRILONITRILA

A acrilonitrila é um composto químico com a fórmula molecular C_3H_3N . Sua estrutura molecular consiste em um grupo vinil ligado a um grupo nitrila, como apresentado na Figura 10.

FIGURA 10-ESTRUTURA QUÍMICA DA ACRILONITRILA



A Figura 11 apresenta os principais usos da acrilonitrila

FIGURA 11-CONSUMO MUNDIAL DE ACRILONITRILA



Fonte: IGTPAN (2020)

Como pode-se ver na Figura 11, as principais aplicações da acrilonitrila é para a produção de fibras acrílicas e resinas ABS/SAN que correspondem a mais

de dois terços do consumo mundial da acrilonitrila. Outra aplicação de destaque é a produção de acrilamida.

2.4 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DA ACRILONITRILA

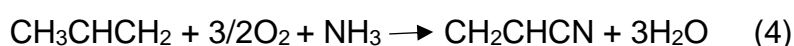
Antes da consolidação, desenvolvimento e melhoria do processo de produção da acrilonitrila a partir do propeno, a principal rota de produção era através da reação entre o acetileno e o ácido cianídrico (GROVER et al., 2012). A equação 3 mostra essa reação.



Essa reação tinha um bom rendimento, porém devido ao alto custo dos reagentes, a reação gerar impurezas de difícil remoção e, a necessidade de uma constante regeneração do catalisador, tornaram a dispendiosa a produção por essa rota. Empresas como a DuPont e a Monsanto aplicaram essa rota até 1970.

Atualmente a rota industrial consolidada para a produção da acrilonitrila é a partir da oxidação catalítica do propeno em presença de amônia e ar. Essa tecnologia é conhecida como processo SOHIO, desenvolvido pela *The Standard Oil Company*, sendo está uma tecnologia implementada industrialmente desde 1960.

A reação é conduzida em um reator de leito fluidizado sob uma pressão que pode variar entre 30-200 kPa e temperatura entre 400-500°C (BRAZDIL, 2012). A reação é mostrada na equação 4.

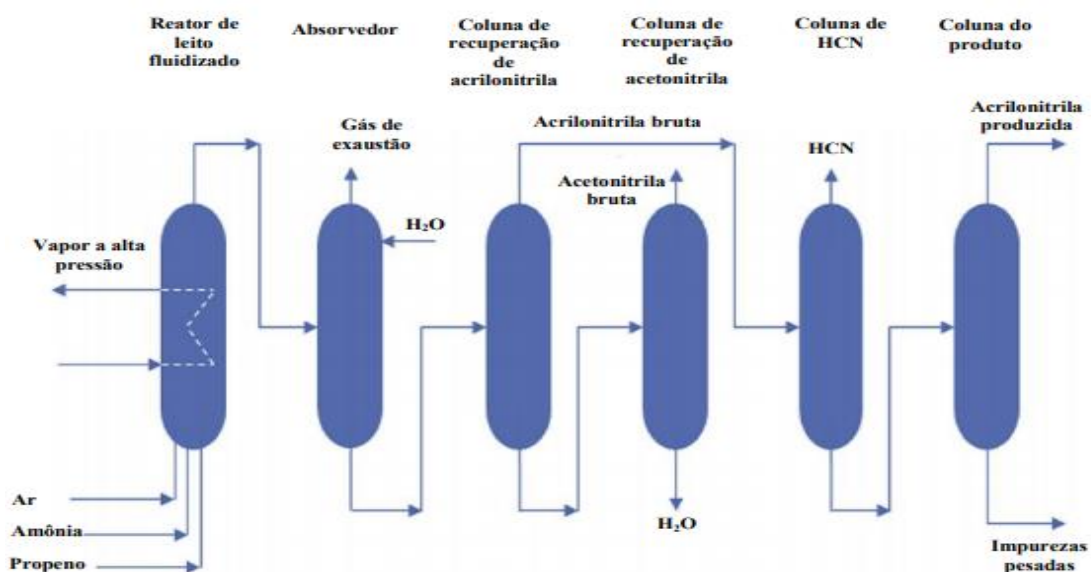


As classes de catalisadores usadas neste processo são: Molibdato Multi-Metal (MMM), composto de Mo, Bi, Fe, Ni, Co e aditivos (por exemplo, Cr, Mg, Rb, K, Cs, P, B, Ce, Sb e Mn) dispersos em sílica (50% m/m) e antimonato com estrutura rúflica, composta por cátions antimonato de quatro metais e um par redox de Fe, Ce, U e Cr (CAVANI; TELES, 2009).

Os coprodutos do processo são a acetonitrila e o ácido cianídrico (0,02-0,11 kg e 0,15-0,20 kg por kg de acrilonitrila produzida, respectivamente), que podem ser recuperados para serem usados em outras aplicações (solventes e matéria-prima).

A Figura 12 mostra o esquema do processo SOHIO.

FIGURA 12-ESQUEMA INDUSTRIAL DO PROCESSO SOHIO



Fonte: CESPI et., (2014)

O processo se inicia com a reação de amoxidação do propeno em um reator de leito fluidizado. O efluente do reator segue para uma coluna de absorção com água, na qual a acrilonitrila será absorvida e os gases mais leves (nitrogênio, oxigênio residual, dióxido de carbono etc.), que não são absorvidos pela água, são separados da acrilonitrila como efluente de topo da coluna. Em seguida, o produto de fundo da coluna de absorção segue para a etapa de recuperação, sendo separado da água utilizada na absorção dos outros produtos (acrilonitrila, ácido cianídrico e acetonitrila). Esta etapa de recuperação é dividida em 2 colunas de destilação: na primeira ocorre a separação da acetonitrila e da água do restante dos produtos. Já na segunda, ocorre a separação entre a acetonitrila e água, sendo que parte desta água pode ser reutilizada como

solvente na etapa de absorção. O produto de topo da primeira coluna de recuperação (composto de acrilonitrila, ácido cianídrico, água residual e impurezas) segue para uma coluna de destilação na qual o ácido cianídrico será separado como produto de topo. Por fim, o produto de fundo dessa coluna segue para uma última coluna de destilação na qual se produzirá acrilonitrila purificada como produto de topo.

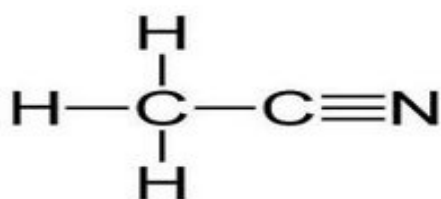
No geral, o processo atinge conversões maiores que 95% (m/m), em relação ao propeno, e seletividade em torno de 80% em relação a acrilonitrila (CESPE et al., 2014).

O grande problema dessa rota, é que o custo do propeno é elevado e corresponde a mais de 70% do custo de produção da acrilonitrila (CESPE et al., 2014). Sendo assim, é de fundamental o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de novas rotas para a produção da acrilonitrila.

2.5 PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

A Figura 13 mostra a estrutura molecular da acetonitrila.

FIGURA 13-ESTRUTURA MOLECULAR DA ACETONITRILA



A acetonitrila possui uso tais como: Na síntese orgânica como material de partida da acetofenona, ácido α -naftalenacético, tiamina, acetamidina; na remoção alcatrões, fenóis e matérias corantes dos hidrocarbonetos de petróleo; na extração de ácidos graxos dos óleos de fígado de peixe e outros óleos animais e vegetais; como solvente não aquoso para sais inorgânicos; como solvente orgânico em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC); e

facilitando reações entre substratos orgânicos e materiais inorgânicos (SIGMA ALDRICH, 2019).

Para algumas aplicações como na cromatografia, é requerida a acetonitrila de elevado grau de pureza (>99,9% m/m), pois nesse caso, as impurezas nela presente poderiam absorver parte da radiação UV.

Existem dois principais métodos de purificação inicial da acetonitrila formada como subproduto da formação de acrilonitrila. A primeira e mais comum segue as patentes U.S. Patent 4,328,075 (FITZGIBBONS; BARKO, 1982) e U.S. Patent 3,201,451 (IDOL et al., 1965), ambas pertencentes a empresa Standard Oil Company. Ela consiste inicialmente na destilação da acetonitrila bruta para assim se remover a maior parte do ácido cianídrico (HCN) como produto de topo da coluna. Em seguida, o produto de fundo da coluna (mistura de acetonitrila, água, HCN residual e outras impurezas) reage com uma mistura de base forte (geralmente hidróxido de sódio), formaldeído e água, ou com uma base forte e sulfato ferroso, para remover essencialmente todo o HCN restante na mistura. O material livre de HCN segue para uma segunda coluna de destilação, onde ele é então destilado para produzir um azeótropo acetonitrila/água contendo cerca de 25% de água, que por sua vez é misturado com cloreto de cálcio anidro para remover a maior parte da água no azeótropo e produzir uma mistura de acetonitrila/água contendo cerca de 3 a 5% de água. Esta mistura é então destilada para produzir acetonitrila (como produto lateral da coluna) com uma pureza aceitável para muitos usos. Normalmente, este material contém várias partes por milhão em peso de acrilonitrila ou outras impurezas que absorvem fortemente no espectro UV.

O segundo método é bem semelhante ao primeiro e é descrito na Patente U.S. 4,362,603 (PRESSON et al, 1982) pertencente também a empresa Standard Oil Company. Nesse método, têm-se inicialmente a primeira destilação da acetonitrila bruta em uma coluna de destilação a uma pressão igual ou superior a 1 atmosfera para remover a maior parte do HCN, passando esse azeótropo por um digestor em que o HCN restante é removido por tratamento com uma solução aquosa de base e formaldeído, realizando uma segunda destilação a uma pressão menor que 1 atmosfera para separar o material em um produto de fundo contendo água e um segundo azeótropo de acetonitrila/água

com maior concentração de acetonitrila. Têm-se então uma terceira destilação a uma pressão acima da pressão da primeira destilação para produzir acetonitrila purificada como uma corrente lateral da coluna. Neste método, é possível obter acrilonitrila com pureza superior a 99,8% (m/m).

A acetonitrila purificado por esses dois métodos pode conter até várias partes por milhão em peso de acrilonitrila, propionitrila, oxazole ou outras impurezas que absorvem UV e impossibilitam seu uso como solvente cromatográfico. Tendo isso em vista, o desenvolvimento de processos posteriores que façam a acetonitrila atingir o máximo grau de pureza torna-se de grande importância. Um desses processos, é o tratamento com resinas de troca iônica. Cessa (1997) conseguiu atingir 99,97% de pureza na acetonitrila utilizando resina de troca iônica do tipo Amberlyst-15.

Devido à escassez de estudos sobre esses processos na literatura, o desenvolvimento de novos estudos com o intuito de atingir esse elevado grau de pureza ganha ainda mais importância.

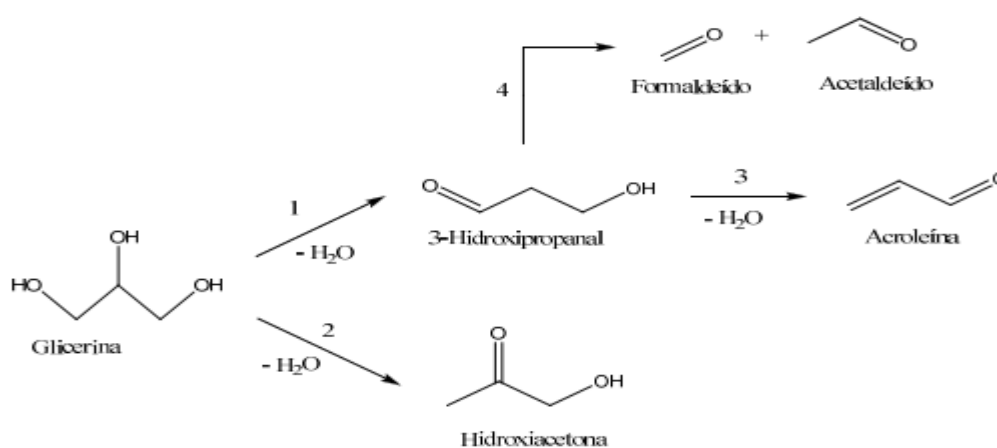
2.6 OBTENÇÃO DA ACRILONITRILA A PARTIR DO GLICEROL

2.6.1 Desidratação do Glicerol

A desidratação é a reação de eliminação de uma ou mais moléculas de água de um determinado composto orgânico. A desidratação catalítica do glicerol é uma rota alternativa para a produção de acroleína. A reação pode acontecer tanto na fase líquida quanto em fase gasosa, porém, em fase líquida apresenta menor seletividade à acroleína e menor conversão do glicerol, sendo necessárias condições mais drásticas de temperatura (350 °C) e pressão (34 MPa) (SANTOS, 2016). A reação de desidratação do glicerol em acroleína é geralmente acompanhada de reações secundárias com formação de subprodutos como hidroxiacetona, propanal, acetaldeído, formaldeído, acetona, produtos da policondensação do glicerol e ésteres cíclicos do glicerol (ARKEMA,

2006). A reação realizada na fase gasosa, e na presença de um catalisador, ocorre a uma temperatura entre 150 ° C e 500 ° C, de preferência entre 250 ° C e 350 ° C, a pressões entre 1 e 5 bar (DUBOIS, 2010). A Figura 14 mostra os possíveis produtos/intermediários formados através da desidratação do glicerol.

FIGURA 14-PRODUTOS/INTERMEDIÁRIOS GERADOS PELA DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL



Fonte: PESTANA (2014).

Assim, para se converter em acroleína, a glicerina primeiro passa pela primeira desidratação e se converte em 3-hidroxiopropanal que é então desidratado e convertido em acroleína.

Além de catalisadores ácidos serem necessários para essa etapa reacional, influenciando o desempenho e a estabilidade catalítica, elevada área superficial, poros de maior tamanho, dispersão da fase ativa e temperatura elevada garantem reações mais eficientes e seletivas a acroleína (KATRYNIOK et al., 2009).

A Tabela 4 mostra os resultados de diversos estudos e catalisadores utilizados para a reação de desidratação do glicerol.

TABELA 4-CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

Referência - Artigo/Patente	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade – Acroleína (%)	Rendimento - Acroleína (%)	Temperatura (°C)	Pressão abs (kPa)	Concentração de glicerol (%m)
Ruoppolo; Landi; Benedetto (2020)	VOP/AL	100	40	40	325	101,3	2
Cecilia et al., (2016)	WO ₃ -ZrO ₂	97,00	42,27	41,00	325,00	101,33	10
Carricho et al., (2016)	ITQ-2	58,10	76,50	44,40	320,00	101,33	35.6
Carricho et al., (2013)	MCM-22	99,75	50,05	49,92	320,00	101,33	36.6
Shen et al., (2014)	WO ₃	100,00	50,30	50,30	300,00	101,33	20
Yedla et al., (2022)	Nb ₂ O ₅	85,00	60,00	51,00	320,00	101,33	30
Yadav; Sharma; Katole (2013)	W-Zr-Al/HMS	86,00	60,00	51,60	275,00	101,33	20
Chai et al., (2014)	30WAI-800	90,00	69,00	62,10	315,00	101,33	36.2
Wang, Dubois, Ueda (2010)	VPO-8	100,00	64,00	64,00	300,00	101,33	20
Ma et al., (2020)	AIP-500	98,00	66,00	64,70	280,00	101,33	10
Wang; Liu (2021)	50HPW	96,8	69,70	67,47	300,00	101,33	20
Ulgen, Hoelderich (2011)	WO ₃ /TiO ₂	85,70	76,50	65,56	280,00	101,33	20
Liebig et al., (2013)	WO ₃ /TiO ₂	96,00	70,00	67,20	280,00	101,33	20
Katryniok et al., (2012)	STA on ZrO ₂ /SBA-15	96,00	74,00	71,00	275,00	101,33	10
Massa et al., (2013)	0.5Nb0.5WAI	100,00	71,90	71,90	305,00	101,33	20
Fernandes et al., (2021)	Zeólita HZSM-5	93,00	79,00	73,50	350,00	101,33	20
García-Sancho et al., (2018)	ZrNbP0.2-1c	100,00	74,00	74,00	350,00	101,33	10
Rosas et al., (2021)	Zeólita HY(80)	91,8	82,9	76,1	325,00	101,33	20
Magatani et al. (2015)	HPW/TiO ₂	100,00	79,00	79,00	275,00	101,33	28
Ma et al., (2020)	FeP	100,00	82,00	79,00	280,00	101,33	20
Znaiguia et al., (2014)	3.8W0.95Si-ZrO ₂ -E	100,00	80,00	80,00	300,00	101,33	20
Basu; Ken (2020)	SiO ₂ -P ₂ O ₅	100,00	80,00	80,00	220,00	101,33	40
Goyal; Samed (2017)	10.45 wt% WO/ZrO	100,00	82,00	82,00	280,00	101,33	5
Wang; Zhao; Huang (2020)	SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	94,4	89,1	84,1	210,00	101,33	30
Talebian-Kiakalaieh; Amin (2017)	SiW20-Al/Zr10	97,00	87,30	84,68	300,00	101,33	10
Tsukuda, et al. (2007)	Q6-SiW-30	98,30	86,20	84,73	275,00	101,33	10
Shan et al. (2019)	Zeólitas MFI	99	86,60	85,73	260,0	101,33	20
Talebian-Kiakalaieh; Amin; Yamani (2016)	30HZ-20 ^a	97,00	88,50	85,85	300,00	101,33	10
Liu; Wang; Jin (2014)	50%HPW/Cs-SBA	100,00	86,00	86,00	300,00	101,33	20
Talebian-Kiakalaieh; Amin (2015)	30HZ-20 ^a	98,40	88,00	86,59	300,00	101,33	10.25
Ali et al., (2020)	H-ZSM-5	100	88,00	88,00	-	101,33	-
Zhao et al., (2021)	Zeólita ZM-5(80)	100	88,00	88,00	315,00	101,33	45

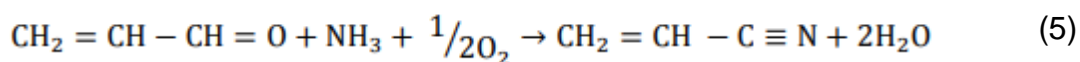
Liu et al., (2021)	MoP	100	89,00	89,00	240,00	101,33	-
Zhao et al., (2020)	Zeólita SAPO-34	-	-	89,80	345,00	101,33	-
Li et al., (2020)	MOF-808-S	100,00	91,00	91,00	260,00	101,33	10
Deleplanque, et al. (2010)	Fex(PO ₄)y	100,00	92,10	92,10	280,00	101,33	40
Lourenço; Macedo; Fernandes (2011)	SBA-SO ₃ H (1)	100,00	92,60	92,60	300,00	101,33	10
Alhanas; Kozhevnikova; Kozhevnikov (2010)	Cs ₂ .5H ₀ .5PW ₁₂ O ₄₀ (CsPW)	100,00	98,00	98,00	275,00	100,00	10

Fonte: Elaboração própria

Os catalisadores mais comumente utilizados para essa reação se dividem em três grandes grupos: as zeólitas, os heteropoliácidos e os óxidos metálicos.

2.6.2 Amoxidação da Acroleína

Após a etapa de desidratação do glicerol, a acroleína formada reage com oxigênio e a amônia, em um segundo reator, para formar a acrilonitrila (equação 5).



A Tabela 5, traz os principais dados reacionais encontrados na literatura sobre essa reação.

TABELA 5-CATALISADORES UTILIZADOS NA REAÇÃO DE AMOXIDAÇÃO DA ACROLEÍNA

Referência - Artigo/Patente	Catalisador	Conversão (%)	Seletividade – Acrilnitrila (%)	Rendimento – Acrilnitrila (%)	Temperatura (°C)	Pressão abs (KPa)
Silva et al., (2021)	10.0% Mo/γ-Al ₂ O ₃	87,00	26	22,6	400,00	101,33
Liebig et al., (2013)	SbFeO (Sb/Fe 0,6)	81,00	44,00	36,00	400,00	101,33
Ghalwadkar et al., (2016)	Co ₄ .5Ni ₂ .5Fe ₃ BiK ₀ .07P ₀ .5Mo ₁₂ O ₅₅	93,00	63,00	59,00	390,00	101,33
Binh; Duboise; Kaliaguine (2017)	MoO ₃ /SiO ₂	85,00	80,00	68,00	450,00	101,33
Binh; Duboise; Kaliaguine (2016)	Bi ₂ O ₃ ·3MoO ₃ /KIT-6	84,50	97,00	81,50	450,00	101,33

Koltunov; Sobolev; Bondareva (2016)	MoVTenb óxidos	98,50	87,60	86,29	410,00	101,33
--	----------------	-------	-------	-------	--------	--------

Fonte: Elaboração própria

A reação de amoxidação da acroleína é pouco estudada, e há falta de artigos mais recentes. Os catalisadores de molibdato de bismuto são os mais simples e os candidatos mais promissores para a amoxidação da acroleína. Em geral, os dois principais fatores para obter um bom catalisador heterogêneo para a amoxidação da acroleína são uma grande superficial ativa e a composição correta produzindo não apenas alta atividade, mas também alta seletividade (Binh; Duboise; Kaliaguine, 2016).

2.7 REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS

Devido ao grande tempo e custo computacional que podem ser gerados ao se aplicar diretamente algoritmos de otimização em modelos rigorosos, a construção de modelos substitutos (surrogates) a partir de dados obtidos dos modelos rigorosos se torna de fundamental importância para a otimização de processos industriais.

Os modelos substitutos têm a grande vantagem de possuírem muito mais praticidade na otimização de processos, além deles permitirem que as técnicas de otimização sejam utilizadas diretamente neles (HAQ et al., 2022). Dentre os modelos substitutos, as redes neurais artificiais (ANN) são os modelos mais utilizados para a resolução de problemas na engenharia (RAJKOVIC et al., 2020).

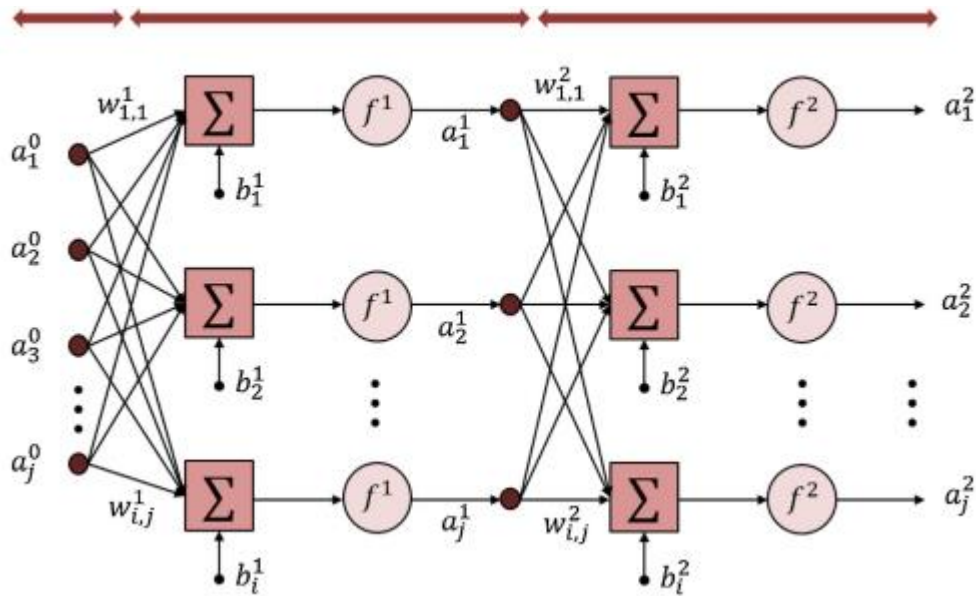
As Redes Neurais Artificiais (RNAs) são técnicas computacionais que apresentam um modelo matemático inspirado na estrutura neural de organismos inteligentes e que adquirem conhecimento através da experiência. As redes neurais artificiais são, portanto, um algoritmo computacional de uma rede de neurônios artificiais. Um neurônio artificial é por outro lado um modelo matemático inspirado em um neurônio real. Os neurônios biológicos estão conectados em uma rede complexa e dinâmica. Estas redes biológicas de interconexões apresentam características desejáveis em sistemas artificiais,

como por exemplo: exibem capacidade de aprendizado, não precisam ser programadas, possuem capacidade de ação paralela, ou seja, capaz de realizar várias funções ao mesmo tempo, são pequenas, compactas e dissipam pouca potência (NUTRIMOSAIC, 2022). Estas características podem ser desenvolvidas em algoritmos computacionais, utilizando-se de um modelo matemático que leva em conta os conexionismos para lidar com a manipulação de dados, resolvendo problemas complexos.

Uma rede neural multicamadas é tipicamente composta de camadas alinhadas de neurônios. Neste tipo de rede, as entradas da rede são apresentadas na primeira camada, que é chamada camada de entrada. Esta camada distribui as informações de entrada para a(s) camada(s) oculta(s) da rede. A última camada é a camada de saída, onde a solução do problema é obtida. A camada de entrada e a camada de saída poderão ser separadas por uma ou mais camadas intermediárias, chamadas camadas ocultas. Na grande maioria das aplicações, considera-se apenas uma, duas ou três camadas ocultas. Além disso, os neurônios de uma camada estão conectados apenas aos neurônios da camada imediatamente posterior, não havendo realimentação (comunicação unidirecional) nem conexões entre neurônios da mesma camada. Além disso, caracteristicamente, as camadas são totalmente conectadas (SANTOS et al., 2005).

A configuração da RNA mostrada na Figura 15 pode ser representada matematicamente como: $a = f^2(W^2f^1(W^1a^0 + b^1) + b^2)$ (1) Onde a^0 e a denotam os vetores das variáveis de entrada e saída; b denota o vetor de vieses e W denota a matriz de pesos. f^1 e f^2 são funções de transferência das camadas oculta e de saída, respectivamente.

FIGURA 15-CONFIGURAÇÃO DE UMA REDE NEURAL ARTIFICIAL



Em uma rede neural a função de transferência tem a função de restringir a amplitude de saída de um neurônio, limitando o intervalo de saída para um valor finito.

2.7.1 Funções De Ativação/Transferência

O processamento em cada neurônio se dá pelo que chamamos de função de ativação/transferência. A escolha das funções de ativação de uma rede neural é uma consideração importante uma vez que definem como devem ser processados os dados de entrada de cada neurônio bem modelar seus sinais de saída. Dentre as funções, as mais utilizadas são a linear, sigmoide (logaritmo) e tangente hiperbólica (TanH).

Ativação Sigmoide

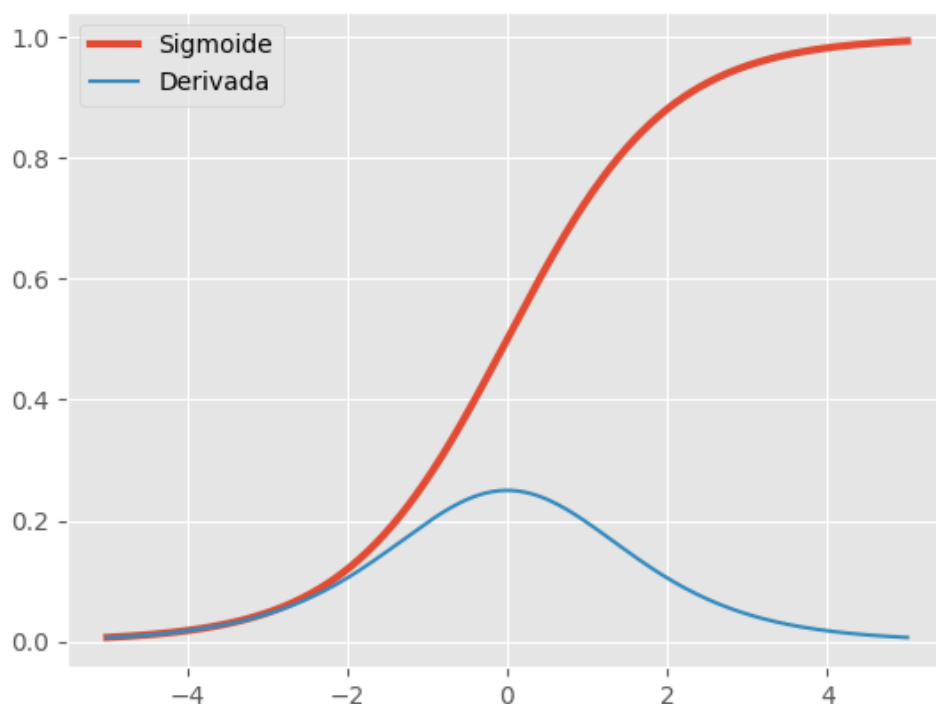
A função sigmoide ou logística e sua derivada são dadas, respectivamente, pelas equações 6 e 7.

$$\sigma(x) = \frac{1}{1+e^x} \quad (6)$$

$$\sigma'(x) = \sigma(x)(1 - \sigma(x)) \quad (7)$$

Antigamente a função sigmoide era a mais utilizada em redes neurais, por serem biologicamente mais plausíveis. Como neurônios biológicos funcionam de forma binária (ativando vs não ativando), a função sigmoide é uma boa forma de modelar esse comportamento, já que assume valores apenas entre 0 (não ativação) e 1 (ativação). No entanto, se olharmos sua derivada, podemos ver que ela satura para valores acima de 5 e abaixo de -5. Com essas derivadas tendendo a zero, a propagação do gradiente desvanece nessas regiões, causando dificuldades no treinamento. A Figura 16 representa esse comportamento (FACURE, 2017).

FIGURA 16-FUNÇÃO SIGMOIDE



Nota-se que a derivada da função sigmoide é sempre <1 . Isso é problemático pois faz com que desvaneça o produto dado pela regra da cadeia

na propagação dos gradientes. Assim, não é mais recomendado utilizar a função logística como não linearidade de ativação nas redes neurais artificiais.

Ela ainda pode ser utilizada na saída da rede neural para modelar variáveis binárias. Além disso, em alguns modelos probabilísticos, em redes neurais recorrentes e alguns modelos não supervisionados tem restrições que tornam uma função sigmoideal necessária. No geral, a função logística praticamente desapareceu dos modelos modernos de redes neurais mais convencionais.

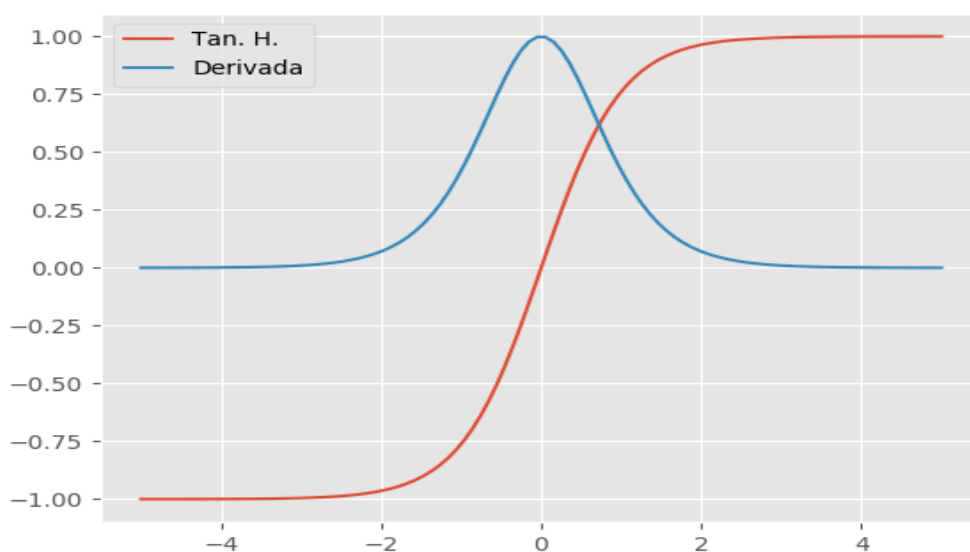
Ativação Tangente Hiperbólica

Similar a função sigmoide, a função Tangente Hiperbólica (TanH) também tem um formato de 'S', mas varia de -1 a 1, em vez de 0 a 1 como na sigmoide. A TanH se aproxima mais da identidade, sendo assim uma alternativa mais atraente do que a sigmoide para servir de ativação às camadas ocultas das redes neurais. A TanH e sua derivada são dadas, respectivamente pela Equações 8 e 9, e o comportamento da função é representado na Figura 17 (FACURE, 2017).

$$\tanh(x) = 2\sigma(2x) - 1 \quad (8)$$

$$\tanh'(x) = 1 - \tanh^2(x) \quad (9)$$

FIGURA 17-FUNÇÃO TANGENTE HIPERBÓLICA

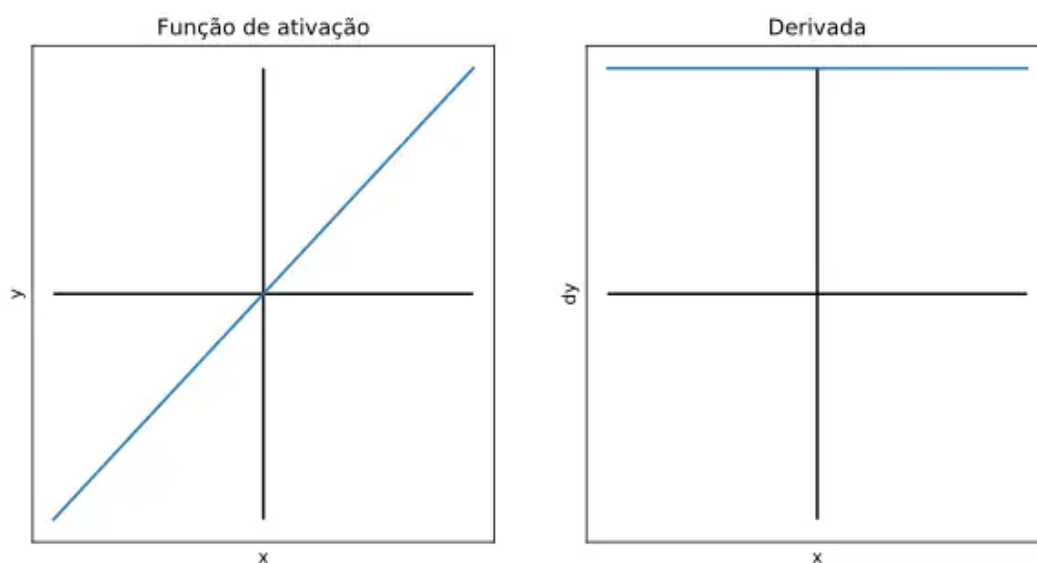


As saturações ainda estão presentes, mas o valor da derivada é maior, chegando ao máximo de 1 quando $x=0$. Por esse motivo, recomenda a TanH ao invés da sigmoide para a ativação das camadas ocultas de uma rede neural (FACURE, 2017).

Função Linear

A função linear apenas aplica um fator de multiplicação ao valor que recebe. Essa função é limitada em sua capacidade de compreender relações mais complexas entre os dados, justamente por ser linear. Além disso, sua derivada é constante, o que faz com que o gradiente a cada etapa de back-propagation seja constante, assim a etapa de descida do gradiente não tende a convergir para produzir um erro estável próximo de zero. A função Linear e sua Derivada são representados na Figura 18 (EXPERT ACADEMY, 2020).

FIGURA 18-FUNÇÃO LINEAR



Na camada de saída (última camada), a função de ativação linear pode ser utilizada em problemas de regressão, já que produz resultados em todo o domínio dos números reais (EXPERT ACADEMY, 2020).

2.7.2 Processo de Aprendizagem/Treinamento de Redes Neurais Artificiais

Em redes neurais artificiais, a aprendizagem é o processo pelo qual os parâmetros livres da rede são ajustados através do estímulo pelo ambiente no qual a rede está inserida. O tipo de aprendizagem é determinado pela maneira que a modificação dos parâmetros ocorre (MENDEL; McCLAREN, 1970).

A literatura apresenta algumas regras básicas de aprendizagem. Dentre elas, a aprendizagem por correção de erro é a mais utilizada, e foi aplicada neste trabalho. Essa regra pode ser descrita pelas seguintes etapas: (a) um nó recebe um sinal de entrada; (b) e após processá-lo; (c) gera um sinal de saída, que é comparado ao valor alvo, gerando um erro; (d) que, se insatisfatório, (e) acarreta um ajuste no peso, que é, na verdade, a origem do erro. O processo é repetido até que o erro atinja um valor pré-determinado ou satisfatório. Ao longo dos anos foram desenvolvidos vários algoritmos para a solução de problemas de aprendizagem e que diferem entre si pela forma como os pesos são ajustados (BEZERRA, 2005).

Algoritmo Back-Propagation

O algoritmo mais utilizado para a correção dos pesos é o algoritmo back-propagation, desenvolvido por Rumelhart et al., 1986. Esse algoritmo fundamenta-se em equações claras e precisas, em que a correção dos pesos começa a partir da última camada e progride em direção à camada de entrada. As equações 10 e 11 são as correções dos pesos da última e das demais camadas, respectivamente (BEZERRA, 2005).

$$\Delta\omega_{ji}^{\text{Última}} = n(\gamma_j - Saída_j^{\text{Última}})Saída_j^{\text{Última}}(1 - Saída_j^{\text{Última}})Saída_i^{\text{Última}-1} \quad (10)$$

$$\Delta\omega_{ji}^l = n(\sum_{k=1}^r \delta_k^{l+1} \omega_{kj}^{l+1})Saída_j^l(1 - Saída_j^l)Saída_i^{l-1} \quad (11)$$

Os erros correspondentes às camadas são calculados através da Equações 12 e 13.

$$\delta_j^{\acute{U}ltima} = (\gamma_j - Saída_j^{\acute{U}ltima})Saída_j^{\acute{U}ltima}(1 - Saída_j^{\acute{U}ltima}) \quad (12)$$

$$\delta_j^l = (\sum_{k=1}^r \delta_k^{l+1} \omega_{kj}^{l+1})Saída_j^l(1 - Saída_j^l)Saída_i^{l-1} \quad (13)$$

sendo $\Delta\omega_{ji}^{\acute{U}ltima}$ a diferença entre o peso anterior à correção e o novo peso, correspondente ao neurônio j e a entrada ou sinal i , na última camada, η a taxa ou parâmetro de aprendizagem, γ_j o valor desejado de saída do neurônio j , evidentemente da última camada, $Saída_j^{\acute{U}ltima}$ o valor de saída produzido pelo neurônio j na última camada, $\Delta\omega_{ji}^l$ a diferença entre peso anterior à correção e o peso novo correspondente ao neurônio j e ao sinal ou entrada i , na camada corrente l . Considera-se que l corresponde a uma camada qualquer, excluindo a última camada que foi convencionalizada como tendo índice *Última* (ZUPAN; GASTEIGER, 2003).

2.7.3 Aplicações De Redes Neurais Artificiais

São encontrados na literatura trabalhos recentes que aplicam redes neurais artificiais na engenharia. Kartal, Ozveren (2020) realizaram a modelagem para prever o equilíbrio termodinâmico e o calor de combustão do gás de síntese em um gaseificador de leito fluidizado circulante. Foi-se retirado do modelo rigoroso (aspen plus) 1 milhão de dados e conseguiu-se obter uma rede neural artificial com coeficiente de determinação (R^2) maior que 0,99, o que representa uma rede neural extremamente precisa.

Okoji et al., (2022) avaliaram a eficiência energética de um processo de pré-calcinação em forno rotativo em uma indústria de cimento. Para descobrirem o ponto de maior eficiência energética, uma rede neural artificial foi construída através dos dados provenientes da simulação no aspen plus. A rede neural construída obteve um alto coeficiente de determinação de 0,991.

Li et al., (2021) realizaram um modelo de rede neural abrangente para a previsão e otimização da produção de gás de síntese de alta qualidade, desenvolvido desde a seleção da matéria-prima até a seleção das condições operacionais. Foram aplicados 110 dados a rede neural provenientes do Aspen Plus. A rede neural apresentou alta performance com $R^2 > 0,98$.

Sezer et al., (2022) construíram um modelo de rede neural integrando a gaseificação e o sistema de células a combustível de óxido sólido para geração de energia elétrica. Os dados para a construção da rede foram obtidos via aspen plus. Os modelo de rede neural previu os parâmetros de desempenho em termos de eficiência elétrica, tensão líquida e densidade de corrente com sucesso usando condições operacionais variadas e 30 tipos diferentes de biomassa como parâmetros de entrada. A rede apresentou alta performance ($R^2 > 0,999$).

Fózer et al, (2021) avaliaram a sustentabilidade da produção de biometanol via gaseificação hidrotermal através da criação de uma rede neural artificial. Os dados para a construção da rede foram obtidos via aspen plus. A rede neural construída apresentou alta performance ($R^2 > 0,965$).

2.8 CONCEITOS DE OTIMIZAÇÃO

A otimização pode ser definida como um conjunto de procedimentos através dos quais se busca encontrar uma direção que maximize ou minimize uma função objetivo, almejando-se sempre o melhor aproveitamento dos recursos disponíveis. A estratégia adotada nessa busca é que caracteriza os diferentes métodos de otimização existentes (OLIVIERI, 2004).

A grande maioria dos problemas reais da engenharia possui um grande número de variáveis envolvidas, que devido a essa complexidade, torna-se ineficiente e impraticável a otimização desses problemas intuitivamente. Além disso, a grande maioria dos problemas reais possuem mais de um objetivo (multiobjetivo) que devem ser satisfeitas simultaneamente (sem conflitos), considerando a grande quantidade de variáveis envolvidas e as restrições do problema.

Considerando a complexidade dos sistemas, os custos envolvidos e o tempo, métodos matemáticos e computacionais são empregados para a realização da otimização multiobjetivo de forma eficiente.

2.8.1 Algoritmo Evolutivo

Algoritmos evolutivos, ou computação evolutiva, constituem um conjunto de metaheurísticas baseados nos conceitos de evolução natural e genética. Uma de suas maiores aplicações é como método de otimização global. Dentre os subgrupos dos algoritmos evolutivos estudados hoje na literatura existem as Estratégias Evolutivas (EE), Programação Evolutiva (PE), Programação Genética (PG) e os Algoritmos Genéticos (AG). Todos compartilham de características comuns: evoluir uma população em direção a um objetivo enquanto os indivíduos sofrem seleção, recombinação e mutação. Estas estratégias favorecem espécies que estão mais bem adaptadas ao ambiente de forma que venham a sobreviver e continuar a evoluir (BUZZO, 2011). A seguir é representada a estrutura básica de um algoritmo evolutivo (OLIVIERI, 2004).

Início

$t \leftarrow 0$

Inicializar a população

Avaliar a população

Enquanto (critério de parada não for satisfeito) **Faça**

$t \leftarrow t + 1$

Selecionar indivíduos

Alterar indivíduos

Avaliar indivíduos

Fim do enquanto

Fim

2.8.2 Algoritmo Genético

Os Algoritmos genéticos (GA's) possuem uma larga aplicação em muitas áreas científicas, entre as quais podem ser citados problemas de otimização de soluções, aprendizado de máquina, desenvolvimento de estratégias e fórmulas matemáticas, análise de modelos econômicos, problemas de engenharia,

diversas aplicações na Biologia como simulação de bactérias, sistemas imunológicos, ecossistemas, descoberta de formato e propriedades de moléculas orgânicas (MITCHELL, 1997).

Nos AGs as soluções candidatas do problema (indivíduos) são mantidas em uma população, que determina a característica paralela do algoritmo. No início de sua execução o AG cria uma população inicial que é submetida a um processo evolutivo composto pelas seguintes etapas (LUCENA, 2013):

- 1. Avaliação:** análise da aptidão dos indivíduos (soluções) para verificar a sua resposta ao problema;
- 2. Seleção:** seleção dos indivíduos para reprodução. São selecionados os indivíduos mais aptos para a solução;
- 3. Cruzamento:** os indivíduos selecionados são cruzados para geração de novos indivíduos;
- 4. Mutação:** características de indivíduos selecionados são alteradas para dar variedade à população;
- 5. Atualização:** os indivíduos gerados são inseridos na população para próxima geração;
- 6. Finalização:** verificação se a condição de parada do algoritmo foi atingida e o algoritmo é encerrado em caso positivo ou retorna a etapa de avaliação.

Para o entendimento do funcionamento do algoritmo genético, o conhecimento de alguns conceitos básicos é imprescindível (BACK, 1996):

Inicialização da população - A população inicial de cromossomos (indivíduos) é normalmente inicializada aleatoriamente, mas pode ser inicializada conforme algum critério proposto pelo usuário, pode-se ter um outro tipo de inicialização, mas isto não é crucial uma vez que se tem uma diversidade na população. Se o sistema a ser otimizado for explicitamente conhecido, aquela informação pode ser incluída na população inicial

A avaliação da adaptação dos cromossomos - O objetivo da função de adaptação é achar um valor numérico para a performance dos cromossomos. Nas aplicações do mundo real, a escolha da função de adaptação é a parte mais crucial dos métodos de otimização de GA's.

Seleção - Este operador seleciona os cromossomos da população para reprodução. Os de maiores *scores* de adaptação são escolhidos uma ou mais vezes para compor uma nova população, de um modo semi-aleatório. Cromossomos de baixo *score* são removidos da população. Existem vários métodos de se realizar a seleção, um dos métodos mais comuns é o método de seleção por competição binária, onde cada cromossomo da população compete por uma posição na nova população, Dois cromossomos são sorteados aleatoriamente da população atual, e o cromossomo de maior *score* de adaptação é colocado na nova população. Ambos os cromossomos são recolocados na população e uma nova competição se inicia até que a nova população seja completada. A característica deste esquema é que o pior cromossomo da população nunca será selecionado para ser incluído na nova população.

Recombinação - Aqui são utilizados os operadores de combinação e mutação. O operador combinação escolhe uma posição do cromossomo (*locus*) e muda as sequências antes e depois desta posição entre dois cromossomos para criar dois descendentes. A probabilidade (*p*) destes cromossomos serem combinados é controlada pelo usuário e geralmente é estabelecido um alto valor (por exemplo, $p_{\text{cruzamento}} = 0,95$). Se a união é permitida, o operador de combinação (cruzamento) é empregado para fazer trocas de genes entre os genitores (*parents*), para a produção de dois descendentes. Se a união não é permitida, os genitores são colocados na próxima geração sem modificações. O operador mutação troca o valor do locus (bit) de um cromossomo. Este operador pode ocorrer em cada posição do locus de um cromossomo com uma probabilidade geralmente bem pequena (ex, $p_{\text{mutação}} = 0,001$). O processo de geração de novas populações se repete até que se chegue a um número fixo de gerações. O anexo A traz o pseudocódigo geral de um algoritmo evolutivo.

Normalmente utiliza-se dois critérios de convergência para os algoritmos genéticos (BENTO; KAGAN, 2008):

1. O primeiro analisa o melhor indivíduo (incumbente). Se este não tem uma melhoria na avaliação do melhor indivíduo durante um número fixo de gerações (N_{ger}), é considerado que o processo convergiu. Caso contrário adota-

se o segundo critério;

2. O segundo é fixar um número máximo de gerações (N_{max}), onde ($N_{ger} < N_{max}$). Este critério levará o processo a continuar até atingir o melhor indivíduo.

2.8.3 Aplicações do Uso em Conjunto das Redes Neurais e Algoritmo Genético

Na literatura são encontrados alguns artigos recentes que trabalharam com a criação de redes neurais artificiais na engenharia química junto de algoritmo genético. Kherzi et al., (2020) realizaram a modelagem e otimização de um processo de conversão de gás natural em combustíveis líquidos (GPL) utilizando em conjunto rede neural artificial e algoritmo genético. Com a modelagem e a otimização eles conseguiram um aumento de 107 kg/h na produção de hidrocarbonetos parafínicos.

Yulia et al., (2021) realizaram a modelagem para a previsão de adsorção de CO_2/CH_4 em estrutura metal-orgânica utilizando rede neural artificial e posteriormente a otimização desse modelo usando algoritmo genético. Com a otimização eles determinaram que a seletividade máxima de CO_2 é de 11,01 com capacidade máxima de CO_2 de 9,97 mmol/g.

Tyagi et al., (2022) realizaram Modelagem e otimização da separação de íons de neodímio por membrana líquida usando Rede Neural Artificial acoplada a Algoritmo Genético. 0,12 mol/l de óxido de trifenilfosfina (TOPO) na membrana líquida, 4,2 mol/l de H_2SO_4 na fase de recepção e 0,5 mol/l de HCl na fase de alimentação foram os valores ótimos dos parâmetros operacionais para alcançar 100% de transporte de neodímio através da membrana líquida em 360 min de operação.

Haq et al., (2022) realizaram a otimização da produção de hidrogênio a partir do processo de gaseificação supercrítica de lodo de esgoto integrando rede neural e algoritmo genético. O modelo sugeriu que a gaseificação pode ser melhorada com alta temperatura (350–750 °C), pressão na faixa de 30–32 MPa e alto teor de umidade.

Nnanwube, Onukwuli (2020) realizaram a modelagem e otimização da dissolução da galena em uma solução binária de ácido nítrico e cloreto férrico utilizando rede neural artificial acoplada a algoritmo genético. Um rendimento ótimo de chumbo de 87,11% foi obtido com uma temperatura de lixiviação de 80,2°C, concentração de HNO₃ de 3,55 M, taxa de agitação de 498,88 rpm, tempo de lixiviação de 86,91 minutos e concentração de cloreto férrico de 0,35 M.

Ezemagu et al., (2021) realizaram a modelagem e otimização da remoção de turbidez da água produzida usando rede neural artificial e algoritmo genético. O modelo da rede neural previu a remoção de turbidez ideal de 83,01% em condições de 1 g/L, 16,5 min e 45°C.

Kalathingal, Mitra (2020) realizaram a modelagem e otimização para a determinação dos parâmetros ótimos de processo na secagem em leito fluidizado de folhas de chá verde. A vazão ótima de ar encontrada foi de 9 m/s, e a temperatura ótima encontrada foi de 80°C.

2.9 SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

A Simulação de Monte Carlo, também conhecida como Método de Monte Carlo ou uma simulação de probabilidade múltipla, é uma técnica matemática usada para estimar os possíveis resultados de um evento incerto. O Método de Monte Carlo foi inventado por John von Neumann e Stanislaw Ulam durante a Segunda Guerra Mundial para melhorar a tomada de decisão em condições incertas. Foi nomeado em homenagem a uma conhecida cidade de cassinos, chamada Mônaco, uma vez que o acaso é o principal elemento da abordagem de modelagem, semelhante a um jogo de roleta (IBM, 2023).

Desde o início, as Simulações de Monte Carlo avaliavam o impacto do risco em muitos cenários da vida real, como inteligência artificial, preços de ações, previsão de vendas, gerenciamento de projetos e precificação. Elas também proporcionam uma série de vantagens sobre os modelos preditivos com informações fixas, como a capacidade de realizar análise de sensibilidade ou calcular a correlação de entradas. A análise de sensibilidade permite que os

tomadores de decisão vejam o impacto de determinadas informações em um resultado específico e a correlação permite que eles entendam a relação entre quaisquer variáveis das informações (IBM, 2023).

A simulação de Monte Carlo efetua análise de risco por meio da construção de modelos de possíveis resultados, substituindo com um intervalo de valores – uma distribuição de probabilidade – todo fator com incerteza inerente. Em seguida, ela calcula os resultados repetidamente, cada vez com outro conjunto de valores aleatórios gerados por funções de probabilidades. Dependendo do número de incertezas e dos intervalos especificados para elas, uma simulação de Monte Carlo pode ter milhares ou dezenas de milhares de recálculos antes de terminar. A simulação de Monte Carlo produz distribuições de valores dos resultados possíveis. Ao usar distribuições de probabilidade, as variáveis podem apresentar diferentes probabilidades de ocorrência de diferentes resultados. As distribuições de probabilidade representam uma forma muito mais realista de descrever incerteza em variáveis de análises de risco. As distribuições de probabilidade mais comuns são (PALISADE, 2020):

Normal – também referida como “curva do sino”. O usuário simplesmente define a média aritmética ou o valor esperado e um desvio padrão para descrever a variações em relação à média. Os valores no meio, perto da média, são os que apresentam maior probabilidade de ocorrência. Essa distribuição é simétrica e representa muitos fenômenos naturais, como altura de pessoas. Exemplos de variáveis representadas por distribuições normais: taxas de inflação, preço de energia.

Lognormal – nessa distribuição os valores são positivamente assimétricos ou distorcidos; não são simétricos como na distribuição normal. Ela é usada para representar valores que não passam abaixo de zero, mas que têm um potencial positivo ilimitado. Exemplos de variáveis representadas por distribuições lognormal: valores de imóveis, preços de ações, reservas petrolíferas.

Uniforme – nessa distribuição todos os valores têm probabilidade igual de ocorrência; o usuário simplesmente define o mínimo e o máximo. Exemplos de

variáveis que poderiam apresentar uma distribuição uniforme: custos de fabricação, receitas de vendas futuras de um novo produto.

Triangular – o usuário define os valores mínimo, mais provável e máximo. Os valores ao redor do valor mais provável têm maior probabilidade de ocorrer. Variáveis que poderiam ser representadas por uma distribuição triangular: histórico de vendas passadas, por unidade de tempo, e níveis de estoque.

PERT – o usuário define os valores mínimo, mais provável e máximo, da mesma forma que na distribuição triangular. Os valores ao redor do valor mais provável têm maior probabilidade de ocorrer. Contudo, os valores que se encontram entre o valor mais provável e os dois extremos têm maior probabilidade de ocorrência do que na distribuição triangular, isto é, os extremos não são tão enfatizados. Exemplo do uso de uma distribuição PERT: descrever a duração de uma tarefa em um modelo de gerenciamento de projeto.

Discreta – o usuário define valores específicos que podem ocorrer e a probabilidade de cada um deles. Um exemplo poderia ser os resultados de um processo judicial: 20% de chance de decisão judicial positiva, 30% de chance de decisão judicial negativa, 40% de chance de um acordo e 10% de chance de o julgamento ser encerrado por motivo jurídico.

Durante uma simulação de Monte Carlo, as amostras dos valores são obtidas aleatoriamente das distribuições de probabilidade de inputs (entradas). Cada conjunto de amostra é chamada de iteração, e o resultado produzido a partir da amostra é registrado. A simulação de Monte Carlo faz isso centenas ou milhares de vezes, e o produto disso é uma distribuição de probabilidade dos resultados possíveis. Dessa forma, a simulação de Monte Carlo fornece um quadro muito mais abrangente do que poderá acontecer. Ela não só informa o que poderá ocorrer, mas também a probabilidade de ocorrência.

2.9.1 Simulação de Monte Carlo aplicada ao VPL

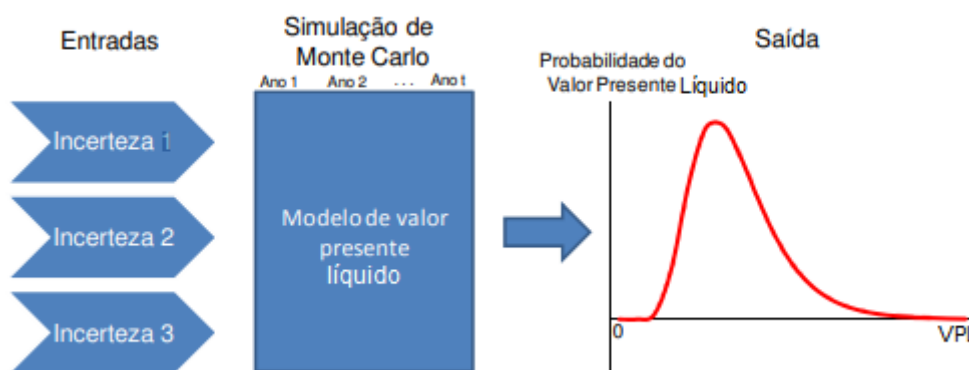
A simulação de Monte Carlo é uma ferramenta que possibilita considerar uma quantidade muito grande de alternativas possíveis, fornecendo uma estatística do VPL do projeto, contribuindo para a redução do viés do analista.

O método gera continuamente e aleatoriamente números, que estão ligados nas entradas e/ou saídas de caixa, usadas no cálculo do VPL. Tais alterações no fluxo de caixa funcionam como cenários aleatórios. Os números gerados aleatoriamente obedecem a distribuições de probabilidade pré-estabelecidas pelo analista, baseando-se em dados obtidos da análise de eventos passados ou usando projeções para o futuro.

A definição das distribuições de probabilidades é feita sobre fatores que compõe o cálculo do VPL, como demanda e custos fixos, sendo assim o ato de gerar aleatoriamente esses valores faz com que o VPL assuma diversos valores. A simulação de Monte Carlo executa o projeto muitas vezes, criando cenários aleatórios que permitem uma distribuição estatística das variáveis, permitindo uso de ferramentas da estatística descritiva como média, desvio padrão e probabilidade acumulada (ARANTES, 2010).

A Figura 19 mostra o esquema geral da simulação de Monte Carlo para a geração da distribuição de probabilidades.

FIGURA 19-DISTRIBUIÇÃO DO VPL



Fonte: Arantes (2010)

As incertezas correspondem as variáveis de entrada, como por exemplo as receitas e os custos fixos e variáveis, o valor mais provável de cada uma bem como os limites máximos e mínimos dessas variáveis. A simulação de Monte Carlo atuará na equação do VPL, realizando um dado número de interações (definido pelo analista) considerando as diversas combinações entre as variáveis de entrada. A saída resulta em uma curva contendo o valor de VPL calculado para cada iteração bem como a probabilidade de ocorrência para esses valores.

Como o VPL é modelado como um simples fluxo de caixa, a aplicação da simulação de Monte Carlo é relativamente simples, barata e rápida.

2.9.2 Distribuição Normal

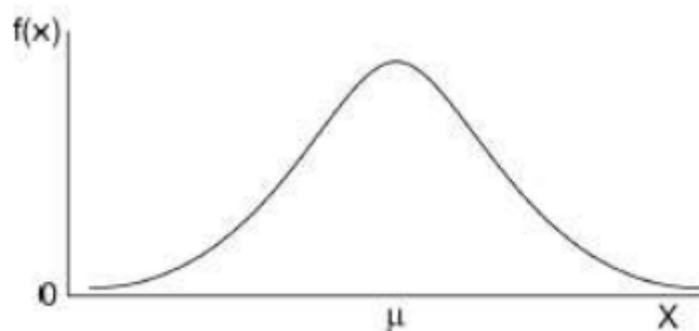
A função de distribuição normal corresponde a fenômenos probabilísticos de natureza contínua, e em algumas exceções de natureza discreta. Neste tipo de distribuição de probabilidade, os valores mais frequentes irão encontrar-se em torno da sua média, isto é, a esperança matemática da variável aleatória, em correspondência com a sua variância irá definir o intervalo de valores que a função terá. Porém, caso estejam distantes destes, serão bastante menos frequentes, e para o este caso de estudo concreto serão eliminados (MARTINS, 2014).

Uma variável x tem distribuição normal com parâmetros μ (média) e σ^2 (quadrado do desvio padrão) se sua função densidade de probabilidade é dada pela equação 14.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-1(x - \mu)/2\sigma} \quad (14)$$

A curva resultante da equação 14 é mostrada na Figura 20

FIGURA 20-CURVA DE DISTRIBUIÇÃO NORMAL



Fonte: MARTINS (2014)

Nesta distribuição normal o valor esperado de X será conforme a equação 15.

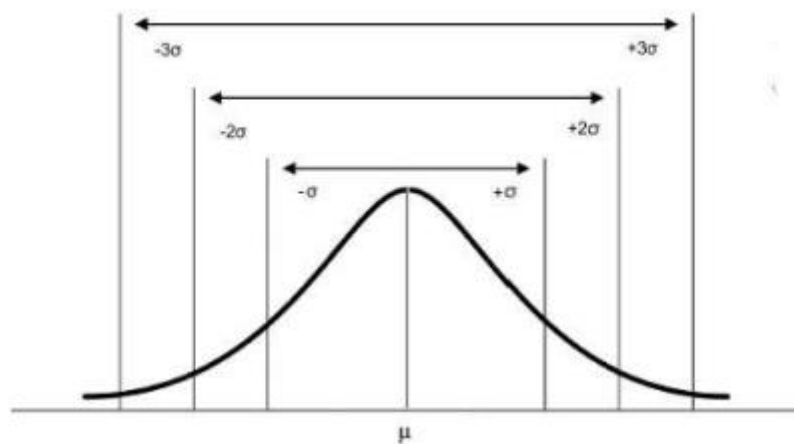
$$E(X) = \mu \quad (15)$$

E a variância corresponde a equação 16.

$$V(X) = \sigma^2 \quad (16)$$

Como se constata na figura 20, esta curva é simétrica em torno da média, além disso está-se perante uma distribuição contínua, ou assintoticamente contínua. Assim, pode-se afirmar que uma função de distribuição normal utiliza as probabilidades da variável aleatória em intervalos, e não em pontos isolados. (MURTEIRA; ANTUNES, 2012) Além do referido anteriormente, as probabilidades de ocorrência dos valores de X nos intervalos $(\mu \pm \sigma)$, $(\mu \pm 2\sigma)$, e $(\mu \pm 3\sigma)$, quando se tem subjacente uma distribuição $X \sim N(\mu, \sigma^2)$. Com isto pode-se afirmar que para uma variável aleatória com distribuição normal é pouco provável observar-se valores com afastamento superior a 3 desvios-padrões da sua média, conforme a Figura 21 (MARTINS, 2014).

FIGURA 21-DISTRIBUIÇÃO NORMAL E DESVIOS-PADRÕES



Fonte: MARTINS (2014)

2.9.3 Geração de Números Aleatórios

A base de todos os procedimentos de simulação Monte Carlo é a geração de números aleatórios. A geração desses números depende de um valor pseudo-aleatório uniforme $u(0,1)$. Muitas rotinas computacionais são disponíveis para a geração de números aleatórios uniformes (PRESS et al., 1992). Em geral, essas rotinas exigem que o usuário forneça uma “semente” que inicia o algoritmo

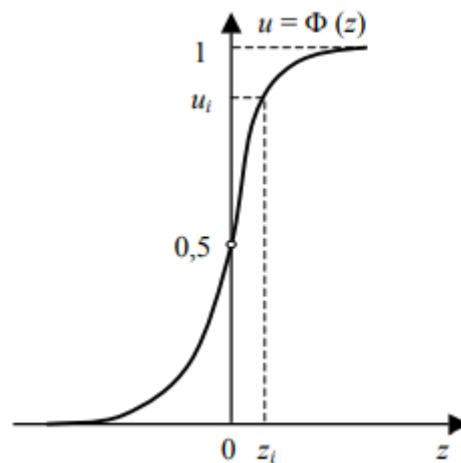
de geração de números aleatórios. Em geral, ao usar a mesma semente, a sequência de números gerados será sempre a mesma. Os números gerados são chamados de pseudoaleatórios porque são obtidos de um algoritmo construído para essa finalidade.

Tendo em vista que a distribuição Normal desempenha um importante papel na análise de confiabilidade econômica, a geração de números aleatórios normalmente distribuídos é de grande utilidade prática. Para gerar um conjunto de n números aleatórios normais padronizados z_1, z_2, \dots, z_n , é necessário primeiro gerar um conjunto de n números aleatórios uniformes u_1, u_2, \dots, u_n entre 0 e 1 (KRUGER, 2008). Em seguida, para cada u_i gera-se um valor z_i , conforme a equação 17.

$$z_i = \Phi^{-1}(u_i) \quad (17)$$

onde Φ^{-1} é a inversa da distribuição acumulada normal padrão. A Figura 22 ilustra graficamente esta relação.

FIGURA 22-INVERSA DA DISTRIBUIÇÃO NORMAL PADRÃO



Fonte: KRUGER (2008)

Para uma variável aleatória x com média μ_x e desvio padrão σ_x , a variável x_i gerada na simulação i pode ser calculada pela equação 18.

$$x_i = \mu_x + z_i \sigma_x \quad (18)$$

Um procedimento geral pode ser formulado, o qual, teoricamente, é aplicável a qualquer tipo de função distribuição. Considerando uma variável aleatória x com uma função distribuição $F_x(x)$, para gerar valores amostrais x_i para a variável aleatória, os seguintes passos podem ser seguidos (NOWAK; COLLINS, 2000):

1. Gerar um valor amostral x_i de uma variável aleatória uniforme distribuída entre 0 e 1;
2. Calcular o valor amostral x_i pela expressão $x_i = F_x^{-1}(u_i)$, onde F_x^{-1} é a função inversa de F_x .

Os resultados da simulação podem ser usados para estimar a probabilidade de ocorrência de um dado valor de VPL. É importante reconhecer que esta estimativa de probabilidade é apenas uma estimativa, contudo, a precisão aumenta com o número de simulações realizadas. A estimativa da probabilidade de ocorrência de um dado valor de VPL que está sendo simulado pelo Método Monte Carlo é dada pela equação 19.

$$P_f = \frac{n}{N} \quad (19)$$

onde N é o número total de simulações e n é o número de ocorrências de falha nas N simulações. Nos dias atuais, com a computação veloz e barata, a magnitude de N pode ser muito grande, da ordem de muitos milhares, pelo menos (KRUGER, 2008).

2.9.4 Aplicações da Simulação de Monte Carlo

Na literatura são encontrados alguns artigos recentes que trabalharam com a simulação de Monte Carlo para análises econômicas. Junior et al., (2017) realizaram a simulação de Monte Carlo em um projeto de plantio de *pinus taeda lineu* para a verificação de risco econômico. Na simulação eles encontraram uma probabilidade de 15,1% para inviabilidade do projeto, após 5.000 simulações.

Oliveira; Souza; Etges (2016) realizaram a simulação de Monte Carlo para a análise econômica de risco na substituição de equipamentos em uma

insústria do ramo químico. Para este projeto se foi verificado que a probabilidade da substituição apresentar VPL inferior ao estado inicial é de 70,5%.

Gonçalves et al., (2017) realizaram a simulação de Monte Carlo para a análise econômica da rotação florestal de povoamentos de eucalipto. Na simulação eles obtiveram um risco de 12% para o projeto ser economicamente inviável, após a realização de 10.000 simulações.

Fernandez et al., (2020) realizaram a simulação de Monte Carlo para a determinação do tempo ótimo de contratos de concessão para rodovias no estado do Rio Grande do Sul. Através das simulações eles obtiveram um tempo ótimo de 15 anos com uma probabilidade de 80% para um VPL positivo.

Wicaksono; Arshad; Sihombing (2019) utilizaram a simulação de Monte Carlo para a análise econômica de um contrato de partilha para a produção de petróleo e gás natural. O estudo teve 1.000 simulações e apresentou uma elevada propabilidade de inviabilidade (82,15%).

Caricimi; Lima (2018) utilizaram a simulação de Monte Carlo para a análise econômica da construção de uma hidro-elétrica de pequeno porte. O projeto tem uma probabilidade de 81,5% de se atingir um VPL entre U\$\$ 10.000.000 e U\$\$ 15.000.000.

3 METODOLOGIA

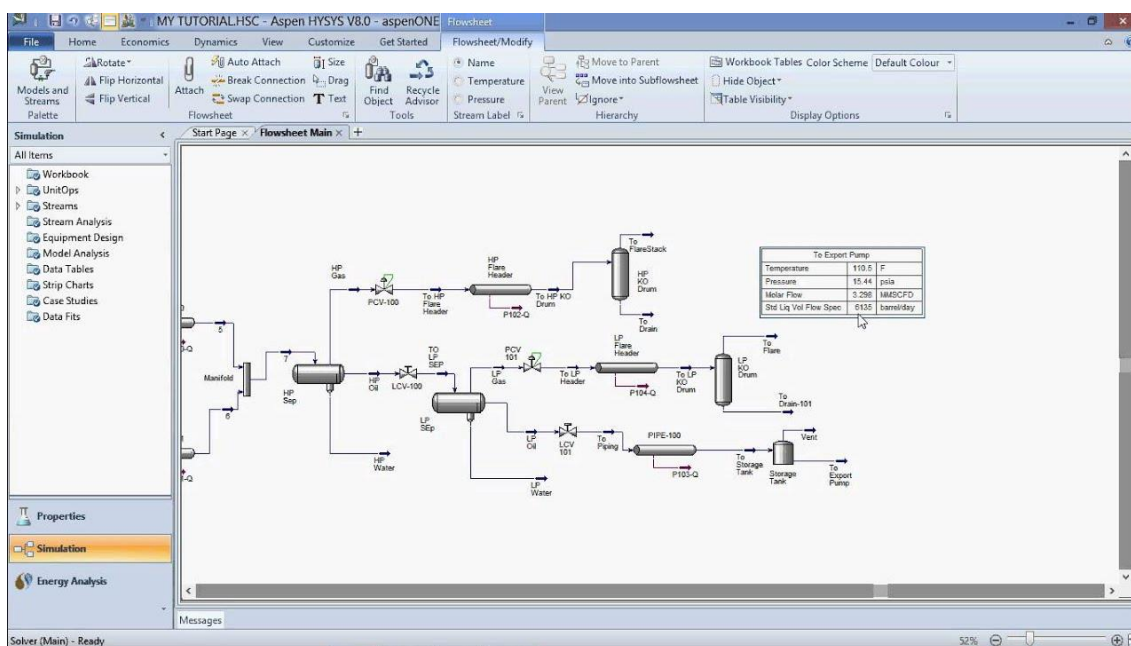
3.1 SIMULADOR ASPEN PLUS

Para a simulação do processo se utilizou como ferramenta o simulador comercial Aspen Plus v.10.0. O Aspen Plus da empresa *AspenTech* é um dos simuladores de processos industriais/químicos mais conhecidos e utilizados no mundo. O simulador permite a simulação de diversos equipamentos, bem como de reatores

O Aspen plus possui um banco de dados contendo propriedades de diversas moléculas, íons, sólidos, compostos simples e iônicos e modelos termodinâmicos para aplicação em processos de separação e reação. O simulador ainda permite a construção de compostos que não estejam presentes no banco de dados do simulador (pseudocomponentes). Para esta construção é necessário ou o desenho da própria molécula dentro do simulador ou a informação de suas propriedades físicas tais como temperatura de ebulição, massa específica, massa molecular etc.

A Figura 23 mostra a interface do simulador para a simulação de um processo industrial/químico.

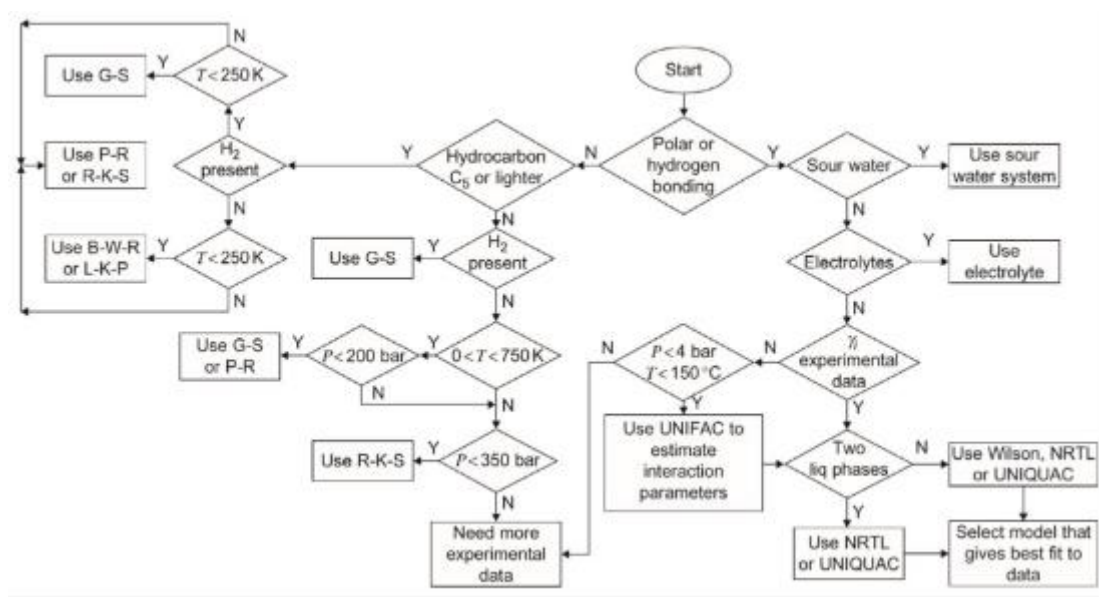
FIGURA 23-INTERFACE DO SIMULADOR ASPEN PLUS



3.2 SELEÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

Para escolha do modelo termodinâmico utilizado na simulação utilizou-se a metodologia proposta por Towler e Sinnott (2012) que é exposta no algoritmo esquemático da Figura 24.

FIGURA 24-SELEÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO



Fonte: Towler e Sinnott (2012)

O modelo termodinâmico é escolhido a partir das diversas condições do sistema, condições essas que variam desde a utilização de compostos polares até mesmo a utilização de altas pressões. Por exemplo: Pode-se perceber que os modelos mais indicados para sistemas polares, sem eletrólitos e que não possuem formação de duas fases líquidas são os modelos Wilson, NRTL ou UNIQUAC.

Entretanto, a Figura 24 apenas sugere o(s) modelo(s) que melhor se adequam a determinados tipos de sistemas (condições) de forma geral, não existindo uma análise quantitativa da precisão do modelo para um sistema específico. Sendo assim é necessária a validação do(s) modelo(s) sugeridos pela Figura 24 com dados experimentais para assim se determinar quantitativamente o modelo que melhor se adequa ao processo.

3.3 BALANÇO MATERIAL DOS REATORES

Para o estudo se considerou como a capacidade nominal anual a produção da empresa UNIGEL situada no polo industrial de Camaçari-Ba (100.000 t/ano). O fator de projeto assumido é o de 0,98, considerando assim que a planta terá operação em 98% dos dias do ano. Resultando assim o objetivo de uma produção de 11,598.00 kg/h de acrilonitrila.

Como base para os balanços materiais dos reatores, utilizou-se uma vazão molar de 100 kmol/h do principal reagente (glicerol para o reator de desidratação, com pureza de cerca de 90% m/m, e acroleína para o reator de amoxidação, com pureza de cerca de 95% m/m), a fim de se encontrar as porcentagens molares de produto, subprodutos e reagentes na saída de cada reator. Os resultados do balanço material de cada reator estão descritos no Apêndice A. Os balanços materiais foram realizados de acordo com os artigos selecionados.

3.4 PREMISSAS PARA O DIMENSIONAMENTO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

Para o dimensionamento dos principais equipamentos, adotou-se as seguintes premissas de projeto:

- A água de resfriamento (AGR) entrará nos trocadores de calor com temperatura de 31°C, que é a condição mais crítica no verão, e com temperatura de saída de no máximo 45°C, a fim de se evitar possíveis precipitações de sólidos;
- Considerou-se que o vapor que entra nos refervedores sai na forma de líquido saturado;
- Por se tratar de um fluido com maior fator de incrustação, as correntes que possuírem acrilonitrila passarão pelo lado dos tubos, no caso dos trocadores de calor do tipo casco e tubo;
- Para a seleção do material de cada equipamento, adotou-se o seguinte critério: Equipamentos que trabalham a temperaturas entre 300-500°C e/ou com fluidos corrosivos serão construídos de aço inox 316. Para temperaturas menores que 300°C e fluidos não corrosivos, utilizou-se aço carbono comercial;
- Para o cálculo das colunas de destilação e de quench, considerou-se um fator de arraste de 80%, em relação à velocidade terminal (TOWLER; SINNOTT,

2008);

- Utilizou-se como 0,5 m o espaçamento entre os pratos das colunas de destilação (SEPARATION TECHNOLOGIES, 2012);
- Para os vasos, utilizou-se uma relação L/D (comprimento/diâmetro) igual a 3 (MOSS; BASIC, 2013);
- O compressor foi projetado considerando-se uma eficiência de 75% (TURBOMACHNERY, 2016);
- O forno foi projetado considerando-se uma eficiência de 80% (ENERGY, 2018);
- O gás natural é o combustível do forno;
- Utilizou-se um excesso de 5% na vazão de oxigênio no forno, a fim de diminuir a combustão incompleta (FIIREBRIDGE, 2015);
- Os reatores foram considerados como sendo isotérmicos para que a temperatura permaneça constante e, conseqüentemente, manter constante a seletividade dos produtos gerados nas reações;
-
- A eficiência dos pratos das colunas de destilação foi calculada usando a correlação de O'Connell, conforme a Equação 20:

$$Efficiency = 0.503(\mu_L\alpha)^{-0.226} \quad (20)$$

Onde:

μ_L = Viscosidade média da fase líquida (alimentação) nas temperaturas de topo e fundo da coluna (cP)

α = Volatilidade média entre os dois componentes principais da coluna nas condições de topo e fundo.

- Para o projeto dos trocadores de calor, foi utilizado o valor médio dos valores típicos dos coeficientes de transferência de calor (U) para cada tipo de troca de calor (SLIDETODOC, 2021);
- Para o projeto de trocadores de calor, foi considerada uma eficiência de troca de calor de 85%;

- A distância entre o último/primeiro prato das colunas de absorção e destilação e a corrente de fundo/topo é de 1 m cada;
- A pressão de projeto para equipamentos que trabalham sob pressão atmosférica (e vácuo) é de 450 kPa abs;
- A pressão de projeto para a coluna de destilação T-10 (incluindo refervedor e condensador) é de 1.150 kPa abs por ser o único equipamento que opera com pressão superior à atmosférica;
- Para o cálculo da espessura das colunas, foi considerada uma eficiência de solda de 85%, tensão admissível de 108.000 kPa abs e massa específica de 7.861 kg/m³;
- Onde aplicável, a água fria entra nos condensadores a 5°C e sai a 20°C.

3.5 DIMENSIONAMENTO E CUSTO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

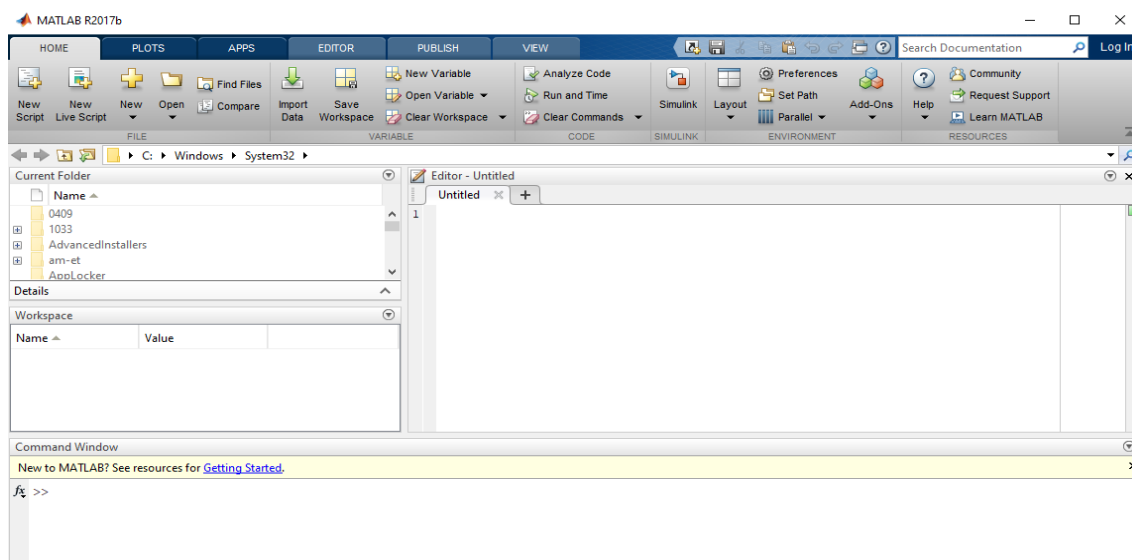
Para se dimensionar e determinar o custo dos principais equipamentos do processo, utilizou-se a metodologia proposta por Seider et al. (2009) para todos os equipamentos, sendo o custo sempre com base no dólar americano. As unidades de medida utilizadas estão de acordo com a metodologia. As equações de dimensionamento e custo dos equipamentos estão presentes no Anexo B.

3.6 SOFTWARE E DADOS PARA A OTIMIZAÇÃO

Para o projeto das redes neurais artificiais e realização da otimização se utilizou como ferramenta o *software* Matlab 2017b. O Matlab foi o primeiro e é o principal produto da empresa MathWorks, que propõe uma gama de produtos de análise e visualização de dados, desenvolvimento de aplicações, simulação, projeto e desenvolvimento de algoritmos (MATHWORKS, 2022). O Matlab possui uma linguagem intuitiva e um ambiente de computação numérico. Apresenta uma série de ferramentas gráficas para visualização e análise de dados, desenvolvimento de algoritmos e aplicações. Combina as vantagens das inúmeras funções matemáticas, estatísticas e gráficas, com uma linguagem de programação de alto nível. É um ambiente largamente utilizado no meio científico

e no mundo da engenharia (SILVA, 2011). A Figura 25 traz a interface do software Matlab.

FIGURA 25-INTERFACE DO SOFTWARE MATLAB



3.7 GERAÇÃO DAS AMOSTRAS ATRAVÉS DO MÉTODO HIPERCUBO LATINO ALEATÓRIO

Para diminuir o número de variáveis e, conseqüentemente, aumentar a precisão das redes neurais artificiais, construiu-se uma rede neural artificial para cada uma das principais colunas de destilação do processo: coluna de destilação extrativa, etapa de purificação da acetonitrila, coluna de purificação da acroleína, coluna de separação do HCN e a coluna do produto final. Como se trata de um sistema com várias variáveis de entrada e saída, uma única rede neural artificial para todo sistema possivelmente resultaria na ocorrência do chamado *overfitting*, pois as diversas variáveis de entrada e saída resultariam em inúmeros pesos e conexões entre os neurônios da rede, aumentando de forma intensa a complexidade do modelo. O aumento da complexidade pode causar uma má representação do modelo para com dados que não foram utilizados em seu conjunto de treinamento, ou seja, uma representação não precisa para dados gerais (baixa generalização) caracterizando o *overfitting*.

A geração das amostras que serão submetidas ao simulador Aspen Plus (modelo rigoroso) e, posteriormente, utilizadas como dados de entrada para a construção das redes neurais artificiais foi realizada através do método de planejamento experimental hipercubo latino aleatório (LHS). O uso deste método de amostragem garante que as amostras geradas representem bem todas as dimensões do sistema, possibilitando a construção de redes neurais artificiais mais precisas em relação ao modelo rigoroso. O código (algoritmo) do método LHS está presente no Anexo C (KHALED, 2022).

As Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 mostram o planejamento amostral para cada rede neural, indicando os limites máximos e mínimos das variáveis manipuladas (as amostras serão geradas a partir delas e dentro desses limites) e as variáveis de resposta (saída). As patentes para a determinação dos limites máximos e mínimos das variáveis manipuladas de cada rede neural foram escolhidas devido ao fato delas serem as patentes encontradas na literatura que realizaram (para o processo convencional via propeno) as etapas do processo em escala industrial, ou seja, patentes direcionadas com a proposta deste trabalho.

TABELA 6-VARIÁVEIS MANIPULADAS E RESPOSTAS DA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Variável Manipulada	Mínimo	Máximo	Variável Resposta
Número de Estágios da Coluna (NE)	30	45	Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)
Estágio da Retirada Lateral	0,5*NE	0,7*NE	Carga térmica do condensador da coluna (J/s)
Estágio de Alimentação da coluna	0,1*NE	0,3*NE	Diâmetro da coluna (m)
Vazão de Solvente (Água) (kg/h)	70.000	90.000	Vazão de acetonitrila no topo da coluna (kg/h)

Vazão de
acrilonitrila
residual na
corrente de
acetoneitrila
(kg/h)

Os limites máximos e mínimos das variáveis manipuladas presentes na Tabela 6 levaram em consideração os dados experimentais descritos na Patente US 3 328 268 (BORREL, 1967). Segundo a patente, o número de estágios da coluna fica entre 36 e 42, a vazão de água para a capacidade produtiva de acrilonitrila considerada no projeto (11,598.00 kg/h) é de 84.665 kg/h (7,3 kg de água para cada kg de acrilonitrila), o estágio de alimentação da coluna se localiza na parte superior da coluna (nos primeiros estágios da coluna) e o estágio de retirada lateral da acetoneitrila se localiza na parte inferior da coluna (número do estágio equivalente a 66,7% do número total de estágios da coluna). Para um estudo mais amplo, os limites máximos e mínimos de cada uma das variáveis manipuladas consideraram uma faixa ampla que abrangesse os valores encontrados na patente.

TABELA 7-VARIÁVEIS MANIPULADAS E RESPOSTAS DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

Variável Manipulada	Mínimo	Máximo	Variável Resposta
Número de Estágios da Coluna T-9 (NET-9)	15	30	Carga térmica do refeedor da coluna T-9 (J/s)
Número de Estágios da Coluna T-10 (NET-10)	40	55	Carga térmica do refeedor da coluna T-10 (J/s)

Estágio de Alimentação da Coluna T-9	0,2*NET-9	0,45*NET-9	Carga térmica do condensador da coluna T-9 (J/s)
Estágio de Alimentação da Coluna T-10	0,1* NET-10	0,35* NET-10	Carga térmica do condensador da coluna T-10 (J/s)
Refluxo da Coluna T-9 (kg/h)	2.500	5.500	Diâmetro da coluna T-9 (m)
Estágio da Retirada Lateral da Coluna T-10	0,4* NET-10	0,7* NET-10	Diâmetro da coluna T-10 (m)
Pressão da Coluna T-10 (kPa abs)	600	1.000	Vazão de acetonitrila na coluna T-10 (kg/h)
-	-	-	Pureza da acetonitrila na coluna T-10 (%)

Os limites das variáveis presentes na Tabela 7 levaram em consideração os dados experimentais descritos na Patente EP 1.301.471 B1 (SANJAY, 2004) da empresa Standard Oil Company. Segundo a patente, o número de estágios da coluna de destilação T-9 (primeira coluna) é em torno de 25, o número de estágios da coluna de destilação T-10 (segunda coluna) fica entre 40 e 50, a pressão de operação da coluna T-10 deve ser maior que 600 kPa abs, o estágio de alimentação da coluna T-9 se localiza na parte superior da coluna, o estágio de alimentação da coluna T-10 se localiza na parte superior da coluna (número do estágio equivalente a 28% do número total de estágios da coluna) e o estágio de retirada lateral da coluna T-10 se localiza na parte inferior da coluna (número do estágio equivalente a 66,7% do número total de estágios da coluna). Novamente os limites máximos e mínimos de cada uma das variáveis

manipuladas consideraram uma faixa ampla que abrangesse os valores encontrados na patente.

TABELA 8-VARIÁVEIS MANIPULADAS E RESPOSTAS DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA

Variável Manipulada	Mínimo	Máximo	Variável Resposta
Número de Estágios da Coluna (NE)	15	35	Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)
Estágio de alimentação da Coluna	0,4*NE	0,7*NE	Carga térmica do condensador da coluna (J/s)
-	-	-	Diâmetro da coluna (m)

Os limites das variáveis manipuladas presentes na Tabela 8 levaram em consideração os dados experimentais descritos na Patente US 6.515.187 B1 (SCHON et al., 2003) da empresa Atofina Chemicals INC. De acordo com a patente, o número de estágios da coluna é em torno de 24 e o estágio de alimentação da coluna se localiza na parte central da coluna (número do estágio equivalente a 50% do número total de estágios da coluna). Mais uma vez os limites máximos e mínimos de cada uma das variáveis manipuladas consideraram uma faixa que abrangesse os valores encontrados na patente.

TABELA 9-VARIÁVEIS MANIPULADAS E RESPOSTAS DA COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN

Variável Manipulada	Mínimo	Máximo	Variável Resposta
Número de Estágios da Coluna (NE)	25	45	Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)

Estágio de alimentação da Coluna	0,2*NE	0,7*NE	Carga térmica do condensador da coluna (J/s)
-	-	-	Diâmetro da coluna (m)
-	-	-	Vazão de HCN no topo (kg/h)
-	-	-	Pureza do HCN (%)
-	-	-	Vazão de acrilonitrila no fundo (kg/h)
-	-	-	Pureza da acrilonitrila (%)

Os limites máximos e mínimos das variáveis manipuladas presentes na Tabela 9 levaram em consideração os dados de simulação descritos na Patente EP 1.419.140 B1 (SANJAY, 2001) da empresa Ineos USA LLC. De acordo com a patente, o número de estágios da coluna é em torno de 38 e o estágio de alimentação da coluna se localiza na parte central da coluna (número do estágio equivalente a 52,6% do número total de estágios da coluna). Novamente os limites máximos e mínimos de cada uma das variáveis manipuladas consideraram uma faixa ampla que levam em conta os valores encontrados na patente.

TABELA 10-VARIÁVEIS MANIPULADAS E RESPOSTAS DA COLUNA DE PRODUTO FINAL

Variável Manipulada	Mínimo	Máximo	Variável Resposta
Número de Estágios da Coluna (NE)	15	35	Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)
Estágio de alimentação da Coluna	0,2*NE	0,4*NE	Carga térmica do condensador da coluna (J/s)
Estágio retirada produto final (acrilonitrila)	0,4*NE	0,75*NE	Diâmetro da coluna (m)

Os limites das variáveis presentes na Tabela 10 levaram em consideração os dados experimentais descritos na Patente US 4.269.667 (LANDIS, 1981) da empresa Standard Oil Company. Segundo a patente, o número de estágios da coluna é em torno de 30, o estágio de alimentação da coluna se localiza na parte superior da coluna (número do estágio equivalente a 25% do número total de estágios da coluna) e o estágio de retirada do produto final se localiza na parte inferior da coluna (número do estágio equivalente a 71% do número total de estágios da coluna). Novamente os limites máximos e mínimos de cada uma das variáveis manipuladas consideraram uma faixa ampla que levam em conta os valores encontrados na patente.

3.8 OBTENÇÃO DOS DADOS DO ASPEN PLUS

Depois de se obter as amostras através do método hipercubo latino no Matlab, o segundo passo consistiu em realizar simulações dessas amostras no software Aspen Plus, com a utilização da análise de sensibilidade dentro da ferramenta *Model Analysis Tools Sensitivity*, obtendo os dados do modelo rigoroso (variáveis respostas) para a construção das redes neurais artificiais. Por fim, tornou-se necessário avaliar as simulações que convergiram a soluções viáveis para garantir dados satisfatórios.

3.9 CONSTRUÇÃO DAS REDES NEURAS ARTIFICIAIS

Para a construção das redes neurais artificiais teve-se que realizar a normalização dos dados de entrada obtidos através da análise de sensibilidade no Aspen Plus (dados de entrada da rede neural).

A etapa de normalização tem como finalidade adaptar os dados de entrada à faixa dinâmica das funções de ativação da rede neural, neste caso, função tangente hiperbólica nas camadas ocultas. Valores muito altos podem saturar a função de ativação, prejudicando a convergência da rede neural. Assim, todos os dados foram normalizados, ou seja, enquadrados no intervalo [-1 1] (LIMA, 2010). A normalização foi realizada no *software* Microsoft Excel e foi posteriormente transferida ao Matlab. A Normalização é realizada conforme a Equação 21.

$$Y = \frac{(X - X_{\text{mín}})}{(X_{\text{máx}} - X_{\text{mín}})} (2) - 1 \quad (21)$$

Onde: X é o valor de uma variável de entrada de um determinado grupo;

Y é o valor da variável de entrada normalizado;

X_{máx} é o maior da variável de entrada de um determinado grupo;

X_{mín} é o menor da variável de entrada de um determinado grupo.

A convergência será mais rápida se o valor médio de cada entrada da rede, calculado sobre todo o conjunto de treinamento for próximo de zero. De uma forma geral, qualquer desvio do valor médio da entrada da rede em relação ao zero irá desviar o ajuste de pesos numa direção particular e assim retardar o treinamento. Para a rede neural, a informação útil da série de dados está contida em pequenas variações e não no valor médio da entrada da rede. Assim, a normalização passou por uma etapa de remoção da média de cada variável de entrada (LIMA, 2010).

3.9.1 Critério de Escolha de uma Rede Neural Artificial

Para se determinar as configurações da rede neural artificial que melhor se adequa ao modelo desejado, realizou-se o seguinte procedimento (TEHLAH et al., 2016):

- 1) Manteve-se o número de neurônios em cada camada oculta fixo;
- 2) Variou-se o número de camadas ocultas;
- 3) Repetiu-se 10 vezes o treinamento para o mesmo número de camadas ocultas, de forma a se calcular a média do erro quadrático médio (MSE);
- 4) Verificou-se com que número de camadas ocultas a rede neural apresentou o menor valor médio do MSE;
- 5) Selecionou-se como o número de camadas ocultas definitivo para a rede justamente a que apresentou o menor valor médio do MSE;
- 6) Manteve-se o número de camadas ocultas fixo (o valor selecionado anteriormente) e agora se variou-se o número de neurônios em cada camada oculta;
- 7) Repetiu-se 10 vezes o treinamento para o mesmo número de neurônios, de forma a se calcular a média do erro quadrático médio (MSE);
- 8) Verificou-se com que número de neurônios em cada camada oculta a rede neural apresentou o menor valor médio do MSE;
- 9) Selecionou-se como o número de neurônios em camada oculta definitivo para a rede justamente o que apresentou o menor valor médio do MSE;

O MSE é medido através da diferença entre o valor real e o valor de saída da rede neural. O MSE é calculado pela Equação 22:

$$MSE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i' - y_i)^2 \quad (22)$$

Onde: N é o número de valores de saída da rede neural (que é igual ao número de valores reais);

y_i' é um valor real;

y_i é um valor de saída da rede neural

O código de criação de todas as redes neurais do projeto está no apêndice A

3.9.2 Treinamento da Rede Neural

O *software* Matlab disponibiliza algoritmos *back-propagation* para o treinamento de redes neurais. Esses algoritmos são apresentados na Tabela 11.

TABELA 11-FUNÇÕES DE TREINAMENTO PRESENTES NO MATLAB

Função de Treinamento	Descrição
Traingd	Gradiente descendente básica. Apresenta resposta lenta e pode ser utilizado em treinamento de modo incremental.
Traingdm	Gradiente descendente com momentum. Geralmente é mais rápido do que o traingd. Pode ser utilizado em treinamento de modo incremental.
Traingdx	Taxa de aprendizado adaptativa. Convergência mais rápida do que traingd, porém só pode ser utilizado em treinamento por batelada.
Traincgf	Gradiente conjugado de Fletcher-Reeves. Possui os menores requisitos de memória dentre os algoritmos de gradiente conjugado.
Traingb	Gradiente conjugado de Powell-Beale. Requer um pouco mais de memória do que o traincgf, mas apresenta convergência rápida.

Trainscg	Gradiente conjugado em escala. Adapta-se com facilidade a uma grande variedade de problemas.
Trainbfg	Método quase-Newton BFGS. Necessita o armazenamento da aproximação da matriz Hessiana e requer mais recurso computacional a cada interação do que os algoritmos de gradiente conjugado, porém geralmente converge em poucas interações.
Trainoss	One Step Secant Method. Meio termo entre métodos de gradiente conjugado e quaseNewton.
Trainlm	Algoritmo de Levenberg-Marquardt. É o algoritmo de treinamento mais rápido para redes de tamanho moderado. Possui a função de redução de memória para ser utilizada quando possuir muitos dados para treinamento.
Trainbr	Regularização de Bayesian. É uma modificação do algoritmo de treinamento de Levenberg-Marquardt para gerar redes com melhor generalização. Reduz a dificuldade de se determinar a arquitetura de rede otimizada.

FONTE: (ZANATA, 2005).

Em geral, em problemas de aproximação de funções e para redes que contêm até algumas centenas de pesos, o algoritmo de Levenberg-Marquardt terá a convergência mais rápida. Essa vantagem é especialmente perceptível se for necessário um treinamento muito preciso. Em muitos casos, o trainlm é capaz de obter erros quadráticos médios mais baixos do que qualquer um dos outros algoritmos testados. No entanto, à medida que o número de pesos na rede

aumenta, a vantagem do trainlm diminui (MATHWORKS, 2021). Tendo em vista essas vantagens do treinamento trainlm, ele foi o algoritmo escolhido para a construção das redes neurais do projeto.

3.9.3 Escolha da Função de Transferência

O Matlab disponibiliza funções de transferência para a construção das redes neurais, descritas na Tabela 12.

TABELA 12-FUNÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DISPONÍVEIS NO MATLAB

Função de Transferência	Descrição
Hardlim	Função degrau
Harlims	Função degrau simétrica
Satlin	Função linear com saturação
Satlins	Função linear simétrica com saturação
Logsig	Função logística sigmoidal
Tansig	Função tangente sigmoidal (Tangente Hiperbólica)
Poslin	Função linear positiva
Purelin	Função Linear

Fonte: (ZANATA, 2005)

No geral o indicado é a utilização da função Tansig (TanH) nas camadas ocultas e a função Purelin na camada de saída para assim se obter uma resposta linear e um menor range de saturação (MATHWORKS, 2021). Tendo em vista essa consideração, esse arranjo foi o selecionado para o projeto das redes neurais.

3.9.4 Divisão das Amostras

Normalmente, os dados coletados são separados em duas categorias: dados de treinamento que serão utilizados para o treinamento e construção da rede, e dados de teste que serão utilizados para verificar sua performance sob condições reais de utilização, ou seja, verificar o desempenho da rede com dados diferentes dos que foram usados no treinamento.

Além dessa divisão, pode-se usar também uma subdivisão do conjunto de treinamento criando um conjunto de validação que é utilizado para ativação da técnica de parada precoce (*early stopping*). Esta técnica garante que a rede neural não entre em *overfitting* que ocorre quando a rede neural fica superdimensionada e acaba simplesmente decorando os dados utilizados no treinamento, apresentando respostas ruins para dados fora do conjunto de treinamento. A parada precoce termina o treinamento da rede neural quando o erro do conjunto de dados de validação cresce consecutivamente por um determinado número de iterações seguidas (VILLAR, 2016). Neste trabalho o número de iterações seguidas considerado foi de 6 (MATHWORKS, 2020).

Para este projeto se considerou o conjunto de validação, além dos conjuntos de treinamento e teste, para assim evitar a ocorrência de *overfitting* nas redes neurais artificiais. A divisão dos conjuntos considerada é a seguinte (MATHWORKS, 2020):

Dados para o treinamento da rede neural = 75% do total de amostras;

Dados para o teste da rede neural = 15% do total de amostras;

Dados para a validação da rede neural = 10% do total de amostras.

O código geral de construção das redes neurais artificiais está presente no Apêndice B.

3. 10 FUNÇÃO OBJETIVO

A otimização foi realizada através do *toolbox* de otimização do *software* Matlab 2017b utilizando a função de algoritmo genético. A função objetivo é o TAC (Custo Anual Total) que inclui os custos operacionais (OPEX) e o custo de investimento (CAPEX). O TAC é mostrado na Equação 23.

$$TAC = OPEX + \frac{CAPEX}{10} \quad (23)$$

A Equação 23 considera 10 anos de operação do processo.

O custo de investimento considera o custo combinado dos equipamentos envolvidos (coluna de destilação, refeedor e condensador).

O custo operacional considera o custo combinado dos insumos (água fria, gás natural e água de resfriamento).

O objetivo da otimização é determinar as condições de cada coluna que chegam ao menor valor do TAC.

O código geral de otimização das colunas de destilação está presente no Apêndice C.

3.11 DETERMINAÇÃO DO INVESTIMENTO TOTAL, CUSTOS FIXOS, CUSTO VARIÁVEIS, CUSTO TOTAL E RECEITA

Para o cálculo do investimento total da planta estimou-se os valores do investimento direto, do investimento indireto e do capital de giro. O investimento direto corresponde aos aplicados diretamente ao processo produtivo como equipamentos, tubulações, montagens, instrumentação etc. Já o investimento indireto corresponde aos investimentos aplicados indiretamente ao processo produtivo como sistema de geração de vapor, sistema de geração de água de resfriamento e água fria, sistema de combate a incêndio, sistema de tratamento de efluentes etc. O capital de giro corresponde ao valor que deve estar disponível em caixa para suprir os custos de operação enquanto a receita é gerada. O investimento total é então a soma entre os investimentos direto e indireto mais o capital de giro. Os custos fixos independem da quantidade de produção como por exemplo, mão de obra de operação, laboratório e manutenção. Os critérios utilizados para a estimativa dos investimentos direto e indireto, e posteriormente os custos fixos, foram baseados na metodologia proposta por Peters; Timmerhaus; West (2003) e estão detalhados no Anexo D. Já os custos variáveis dependem do volume e quantidade de produção. Para a determinação deste custo, leva-se em consideração os custos com a aquisição das matérias-primas e insumos industriais. Para o processo em estudo, as matérias-primas são a glicerina loira (glicerol com cerca de 75-80% de pureza) e a amônia. Já os

principais insumos são o vapor, água de resfriamento, energia elétrica e gás natural.

O custo total anual de operação é a soma entre o custo fixo e o custo variável. A receita anual é o valor gerado na venda dos produtos, que no caso deste estudo é a soma da receita gerada pela venda da acrilonitrila com a receita gerada pela venda da acetonitrila.

3.12 PRINCIPAIS CRITÉRIOS DA ANÁLISE ECONÔMICA

3.12.1 Valor Presente Líquido

O valor presente líquido (VPL) é a soma, a partir de uma data inicial, dos saldos dos fluxos de caixa descontando a taxa de juros, conforme a Equação 24.

$$VPL = -I + \sum_1^n \frac{C_j}{(1+i)^n} \quad (24)$$

Onde: C_j : Fluxo de Caixa;
i: Taxa de desconto;
n: Número de períodos de tempo utilizado para a análise econômica;
I: Investimento Total.

O fluxo de caixa é a diferença entre a receita e os custos do processo, incluindo os impostos e a depreciação.

A taxa de desconto se refere ao valor da taxa mínima de atratividade (TMA).

Para se determinar a viabilidade de um empreendimento, pode-se considerar que a razão VPL/Investimento total deve ser maior ou igual a 2 (MUSTAFA, 2010).

3.12.2 Taxa Mínima de Atratividade e Taxa interna de Retorno

A taxa interna de retorno (TIR) é o valor da taxa de desconto que torna o valor das despesas iguais aos valores das receitas, ou seja, que torna o fluxo de caixa igual a zero, ou em outras palavras, o termo da esquerda da Equação 24 igual a zero. Baseado nisso, a TIR é então a taxa de retorno (rentabilidade) de um empreendimento em relação ao capital investido. Para um investimento ser atrativo, o valor da TIR deve ser maior ou igual ao valor da taxa mínima de atratividade (TMA). No Brasil, a TMA considerada pelas empresas é a rentabilidade de um investimento de baixo risco, no caso o CDB (Certificado de Depósito Bancário), adicionada de uma folga (neste projeto de 5% a mais) para evitar o risco de se ter um retorno menor que o CDB. A consideração da TMA é importante para verificar se o projeto apresenta uma oportunidade de capital maior do que a oportunidade de capital que foi renunciada ao se tomar a decisão pelo empreendimento.

Considerando que a taxa de retorno dos CDBs chega a 120% da taxa SELIC e a taxa SELIC atual é de 13,75% a.a. (INFOMONEY, 2023), a TMA do projeto foi considerada de 21,5% a.a., sendo esse valor a taxa de desconto considerada no fluxo de caixa.

3.12.3 Principais Premissas para a Análise Econômica

Para a análise econômica do projeto, levou-se em consideração as seguintes premissas (considerando uma planta situada no Brasil):

- 1) A soma dos impostos foi considerada de 34% em relação ao lucro bruto (HERITAGE, 2022). Esses impostos possuem a distribuição conforme a Tabela 13.

Tabela 13-Distribuição dos principais impostos

Impostos	Porcentagem do total (%)
ICMS	37,3
PIS/Cofins	21,7
INSS	13,2
IPI	7
IRPJ	5,1

CSLL	2,5
Outros	13,2

- 2) O valor residual da planta foi considerado de 10% em relação ao investimento total. Esse valor corresponde ao capital que pode ser adquirido após a inatividade da planta, como por exemplo, venda de alguns equipamentos para o aproveitamento do metal de construção (TOTVS, 2019);
- 3) A depreciação linear anual da planta foi considerada sendo a diferença entre o investimento total e o valor residual, dividido pelo tempo de análise da avaliação econômica. Esse termo se refere à defasagem da tecnologia utilizada no processo ao longo dos anos (TOTVS, 2019).
- 4) Os preços dos equipamentos foram corrigidos de acordo com a taxa média de inflação americana (para equipamentos industriais) entre dezembro de 2009 e dezembro de 2021, sendo considerado o valor de 2,63% ao ano (BLS, 2022);
- 5) O preço dos equipamentos foi acrescido em 70%, sendo esse acréscimo a soma da taxa de internalização no Brasil (custos alfandegários, impostos de importação etc.) e custos de logística (MUSTAFA, 2010).

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA GLICERINA LOIRA

A especificação da glicerina loira, usada como matéria-prima para a produção de acrilonitrila neste estudo, é encontrada na Tabela 14. A utilização da glicerina loira como matéria-prima se deve ao fato de que esse é o tipo de glicerol vendido pelas usinas de biodiesel após uma purificação preliminar, para assim obterem um produto com maior valor de mercado em relação a glicerol bruto convencional (que contém no máximo 50% de glicerol m/m).

TABELA 14 - COMPOSIÇÃO DA GLICERINA LOIRA

Características	Especificação (m/m)
Glicerol	Min. 80%
Cinzas	Max. 3%
Ácidos Graxos	Max. 1,5%
Metanol	Max. 0,1%
Matéria orgânica - Exceto glicerol	Max. 3,5%

Fonte: Adaptado de BIOETON (2015).

As cinzas referem-se ao sulfato de sódio resultante da acidificação do glicerol feita na usina de biodiesel, onde o sulfato de sódio é produto resultante da reação entre o ácido sulfúrico e os ácidos graxos. Essa reação é necessária para a conversão dos ácidos graxos em sabões e assim serem removidos do glicerol por decantação. A matéria orgânica - exceto glicerol corresponde principalmente aos sais de ácidos graxos (sabões) e aos ésteres de ácidos graxos. Os ácidos graxos correspondem ao óleo residual que não foi reagido durante a transesterificação. Para uma usina de biodiesel que utiliza óleo de soja como matéria-prima, a composição dos ácidos graxos é indicada na Tabela 15, considerando os principais constituintes do óleo de soja.

TABELA 15 - COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

(m/m %)	
Ácido Linoleico	61,6
Ácido Oleico	23,0
Ácido Palmítico	11,0
Ácido Mirístico	0,4
Ácido Esteárico	4,00

Fonte: Adaptado de CAMPESTRE (2018)

4.2 ESPECIFICAÇÃO DO GLICEROL GRAU USP

A avaliação da produção do glicerol em seu mais alto grau de pureza (grau USP) é importante porque garante que a planta se adeque ao mercado: Em casos de alta no preço do glicerol purificado e baixa no preço da acrilonitrila, a planta pode focar na produção e venda do glicerol purificado, dando assim mais uma vantagem de mercado já que o glicerol a esse grau possui um bom valor de mercado chegando a custar U\$\$ 860/t (COMEX STAT, 2022). A especificação do glicerol no grau USP é mostrada na Tabela 16.

TABELA 16 - ESPECIFICAÇÃO DO GLICEROL GRAU USP

Glicerol (% m/m)	Mínimo de 99,5
Água (% m/m)	Máximo de 0,5
Cloretos (% m/m)	Máximo de 0,0001
Massa específica a 25°C (g/cm ³)	Mínimo de 1,25

Fonte: ALMAD (2018).

4.3 BASES PARA A CARACTERIZAÇÃO DA REAÇÃO

4.3.1 Desidratação do glicerol

Para a caracterização da reação de desidratação do glicerol, fez-se a seleção dos melhores catalisadores de acordo com a Tabela 4. Dentre os trabalhos listados na Tabela 4, apenas os trabalhos de Deleplanque et al., (2010), de Li et al., (2020), de Lourenço; Macedo; Fernandes (2011) e o de Alhanas; Kozhevnikova; Kozhevnikov (2010) apresentaram a reação com rendimento em acroleína superior a 90%. No entanto, por trabalhar com uma concentração de glicerol muito superior ao dos outros três trabalhos (40% m/m x 10% m/m) o trabalho de Deleplanque et al., (2010) possui vantagem na aplicação em larga escala, pois com uma maior concentração de glicerol têm-se reduzido os custos de armazenamento, transporte e de energia do processo, junto com a redução nas dimensões dos equipamentos (DUBOIS et al., 2006), e foi selecionado como base para a realização do balanço material do reator de desidratação do glicerol. Os resultados obtidos por Deleplanque et al., (2010) são mostrados na Tabela 17.

TABELA 17 - RESULTADOS REACIONAIS OBTIDOS POR DELEPLANQUE ET AL., (2010)

Conversão do Glicerol (%)	100 mol
Balanço de Carbono (%)	96,5
Velocidade Espacial Volumétrica Gás do Reator (GHSV)	600 h ⁻¹
Seletividade dos produtos formados (% mol/mol)	
Acroleína	92,1
Acetaldeído	1,3
Propanal	0,1
Outros	3

De acordo com Deleplanque et al., (2010), os outros produtos formados incluem formaldeído, ácido fórmico, álcool alílico, ácido propanoico, fenol e ácido acético. Devido à falta de informações quantitativas sobre a formação desses outros produtos, considerou-se no balanço material do reator quantidades

mássicas iguais para cada um deles com base na seletividade de 3%. O balanço de carbono significa a porcentagem de carbono no glicerol que foi convertido em produtos líquidos, com o carbono restante convertido em monóxido de carbono e dióxido carbono.

4.3.2 Amoxidação da acroleína

Para a caracterização da reação de amoxidação da acroleína, fez-se a seleção dos melhores catalisadores de acordo com a tabela 5. Existem atualmente poucos estudos relacionados a reação de amoxidação da acroleína em relação a quantidade de estudos já existentes sobre a desidratação do glicerol, sendo a amoxidação possivelmente uma reação ainda pouco explorada pelos pesquisadores. Dentre os trabalhos apresentados na Tabela 5, o de Koltunov; Sobolev; Bondareva (2016) é o que apresenta tanto maior conversão da acroleína quanto maior rendimento na formação da acrilonitrila. Esse trabalho ainda tem como vantagem o fato de a reação utilizar o ar (ao invés de oxigênio puro diluído em nitrogênio puro) e a não utilização de água, o que reduz os custos em uma aplicação em larga escala. Tendo em vista o maior rendimento e as vantagens de custo, o trabalho de Koltunov; Sobolev; Bondareva citar corretamente foi selecionado como base para o balanço material do reator de amoxidação da acroleína e os resultados reacionais obtidos são apresentados na Tabela 18.

TABELA 18 - DADOS REACIONAIS OBTIDOS POR KOLTUNOV; SOBOLEV; BONDAREVA (2016)

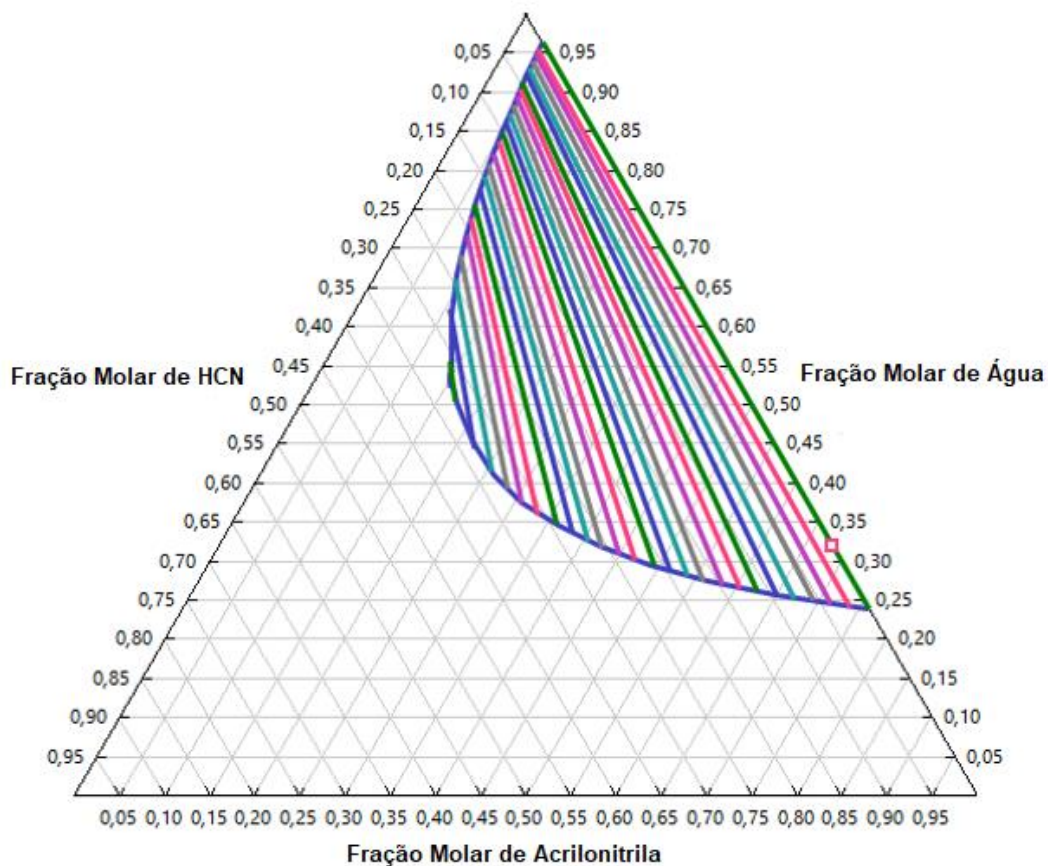
Conversão da acroleína (%)	98,4 %mol
Velocidade especial volumétrica do reator (GHSV)	18.000 h ⁻¹
Seletividade dos produtos formados (% mol/mol)	
Acrilonitrila	87,6
Cianeto de Hidrogênio (HCN)	7,2
Acetonitrila	2,5
CO	1,35
CO ₂	1,35

A seletividade para o HCN, para a acetonitrila, e para o CO/CO₂ não foram informadas quantitativamente no artigo. O artigo apenas informa que esses são os subprodutos da reação. Então considerou-se como valores de seletividade desses componentes (como descrito na Tabela 18) os valores de seletividade usuais e comuns no processo tradicional de amoxidação do propeno, bem como as proporções de cada um deles (CALLAHAM et al., 1970). Tendo em vista essa limitação na quantificação dos subprodutos, irá se realizar uma análise de sensibilidade em relação a quantidade formada do principal subproduto do processo, a acetonitrila, para assim se verificar a viabilidade econômica do processo em relação a quantidade de acetonitrila produzida, visto que para este estudo a acetonitrila é considerada como o único coproduto comercializado.

4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

Os melhores modelos indicados são o NRTL (Non-Random Two-Liquid) e UNIQUAC (universal quasichemical) pois funcionam bem em sistemas não eletrolíticos, que trabalham com moléculas polares e que contenham equilíbrio líquido-líquido (formação de duas fases líquidas distintas) (Figura 24). A formação de duas fases líquidas distintas no ternário formado por água, acrilonitrila e HCN é representada na Figura 26 (ternário gerado no modelo NRTL).

FIGURA 26-DIAGRAMA TERNÁRIO ÁGUA/ACRILONITRILA/HCN



Existe uma grande tendência de formação de uma segunda fase líquida (região bifásica) quando a concentração molar de água na mistura atinge valores entre 25% e 95%. Com essa ampla faixa de concentrações molares prevê-se a alta possibilidade de formação de duas fases líquidas distintas no sistema, motivo pelo qual o modelo termodinâmico selecionado deve prever bem essa ocorrência para obter uma boa representação do sistema.

Com os modelos selecionados realizou-se a validação dos modelos através da análise gráfica entre os valores de equilíbrio vapor-líquido teóricos e experimentais (retirados do próprio banco de dados do simulador) dos três principais binários do processo: acrilonitrila/água, acetonitrila/acrilonitrila e acetonitrila/água. A validação foi realizada a fim de se encontrar o modelo, entre os previamente selecionados, que melhor se adequa ao processo.

4.4.1 Binário Acrilonitrila/Água

As Figuras 27 e 28 mostram a comparação entre os dados experimentais (HAN; GONGCHENG, 1980) e os dados teóricos do binário acrilonitrila/água para os modelos UNIQUAC e NRTL.

FIGURA 27-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ÁGUA - UNIQUAC

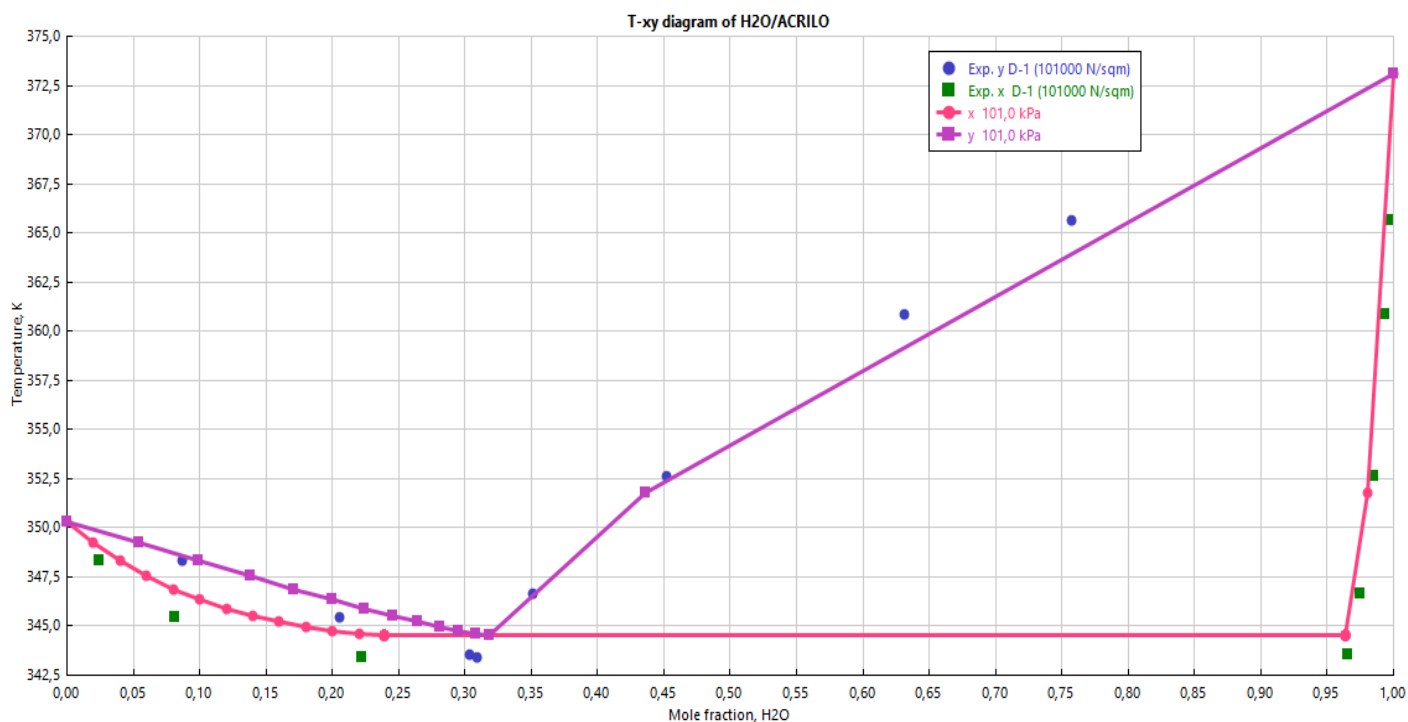
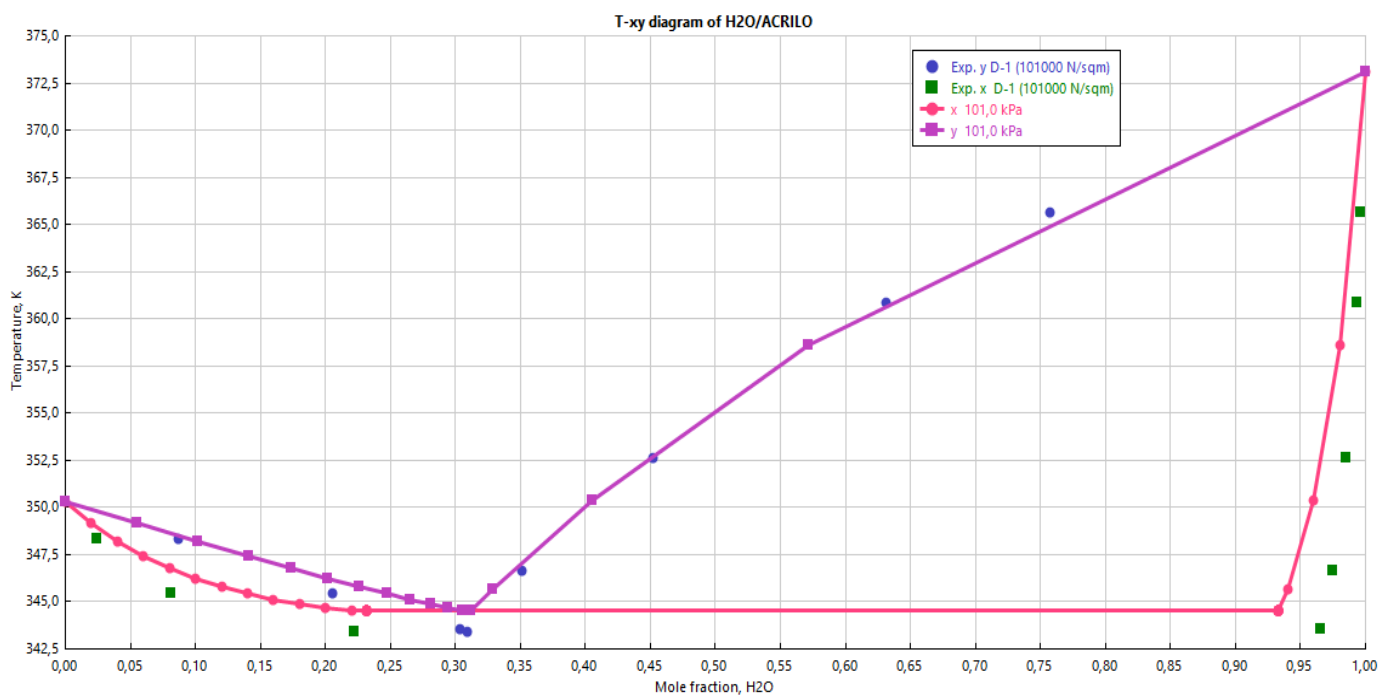


FIGURA 28-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ÁGUA – NRTL



Nota-se que a temperatura nos modelos UNIQUAC e NRTL apresentaram um desvio considerável (de cerca de 1,25°C) na região do azeótropo em relação aos dados experimentais. Tendo em vista que o processo opera, em algumas etapas, em regiões bem próximas a azeotrópica, foi-se realizada a regressão dos dados experimentais para os dois modelos visando diminuir o desvio nessa região, conforme as Figuras 29 e 30.

FIGURA 29-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ÁGUA – UNIQUAC

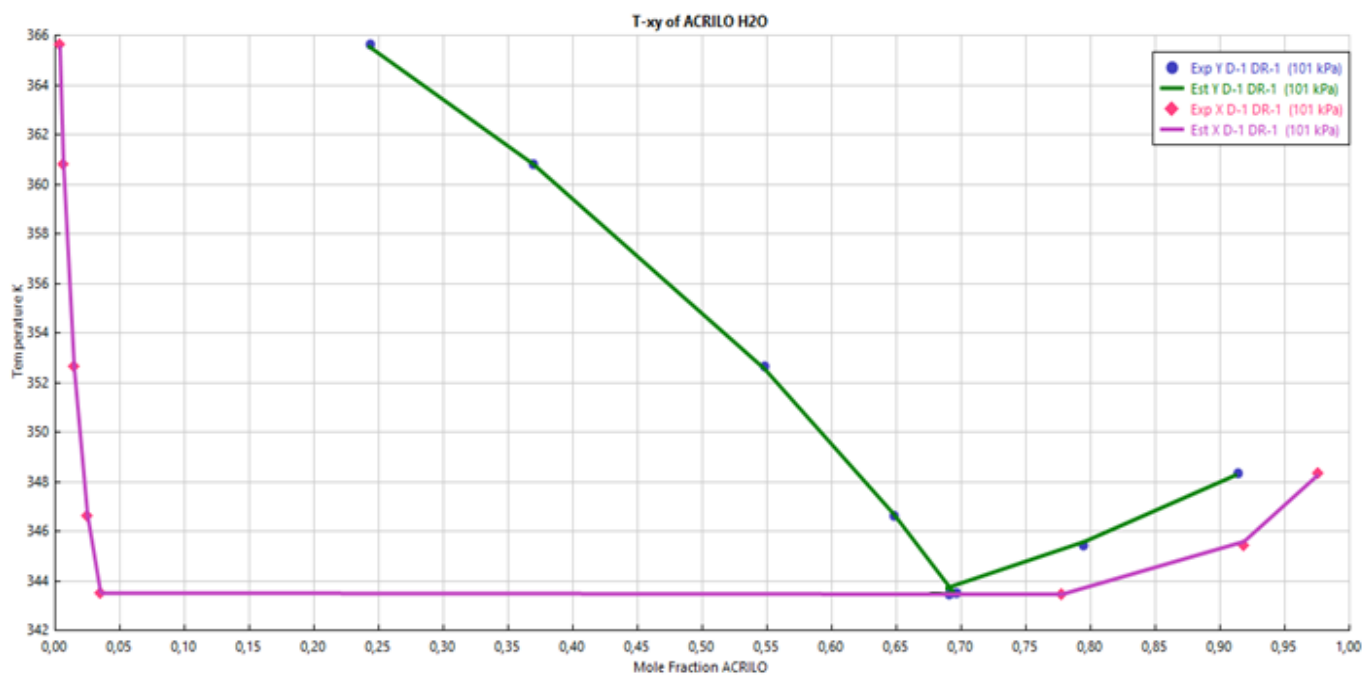
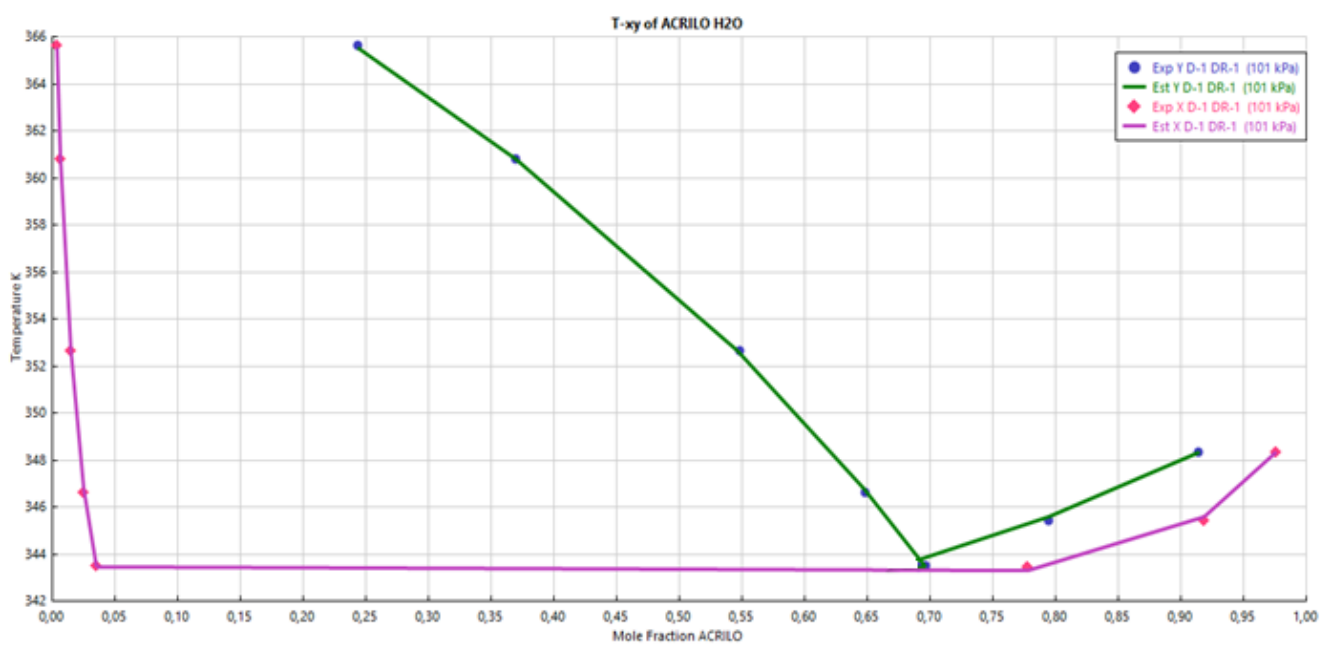


FIGURA 30-REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ÁGUA – NRTL



As regressões realizadas eliminaram a quase totalidade o desvio na região do azeótropo fazendo assim o binário ser mais condizente com os valores reais e, conseqüentemente, gerar uma melhor representação do sistema. As Tabelas 19 e 20 mostram o cálculo do erro quadrático médio (RMSE) para a regressão do binário acrilonitrila/água para cada um dos dois modelos a fim de se verificar o desvio entre o modelo obtido por regressão e os dados experimentais.

TABELA 19-DETERMINAÇÃO DO RMSE DA REGRESSÃO PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ÁGUA – UNIQAC

Temperatura experimental (°C)	Temperatura obtida pela regressão (°C)	Diferença	Quadrado da diferença
75,18	75,12	-0,06	0,0036
72,28	72,44	0,16	0,0256
70,28	70,33	0,05	0,0025
70,38	70,38	0	0
73,48	73,55	0,07	0,0049
79,48	79,40	-0,08	0,0064
87,68	87,67	-0,01	0,0001
92,48	92,45	-0,03	0,0009
RMSE	0,074		

TABELA 20-DETERMINAÇÃO DO RMSE DA REGRESSÃO PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ÁGUA – NRTL

Temperatura experimental (°C)	Temperatura obtida pela regressão (°C)	Diferença	Quadrado da diferença
75,18	75,18	0	0
72,28	72,45	0,17	0,0289
70,28	70,16	-0,12	0,0144
70,38	70,32	-0,06	0,0036
73,48	73,61	0,13	0,0169
79,48	79,50	0,02	0,0004
87,68	87,67	-0,01	0,0001
92,48	92,40	-0,08	0,0064
RMSE	0,094		

O modelo UNIQUAC e o modelo NRTL apresentaram valores de RMSE de 0,074 e 0,094 respectivamente. Esses valores de RMSE indicam que o modelo gerado na regressão possui um desvio médio na temperatura de 0,074°C no modelo UNIQUAC e um desvio médio na temperatura de 0,094°C no modelo NRTL. Ambos os modelos possuíram desvios médios menores que 0,1°C em relação aos dados experimentais, o que garante boa precisão dos modelos gerados pela regressão.

4.4.2 Binário Acrilonitrila/Acetonitrila

As Figuras 31 e 32 mostram a comparação entre os dados experimentais (SOKOLOV et al., 1967) e os dados teóricos do binário acrilonitrila/acetonitrila para os modelos UNIQUAC e NRTL.

FIGURA 31-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA – UNIQUAC

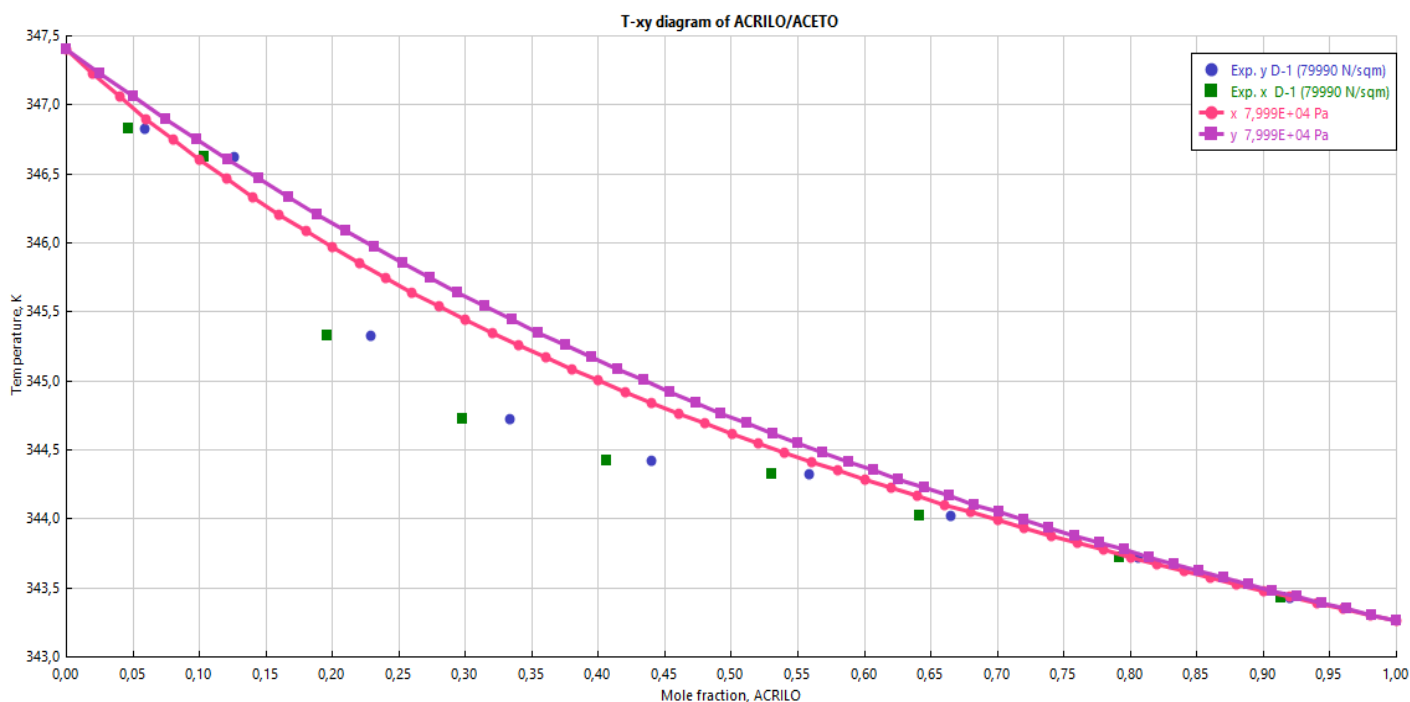
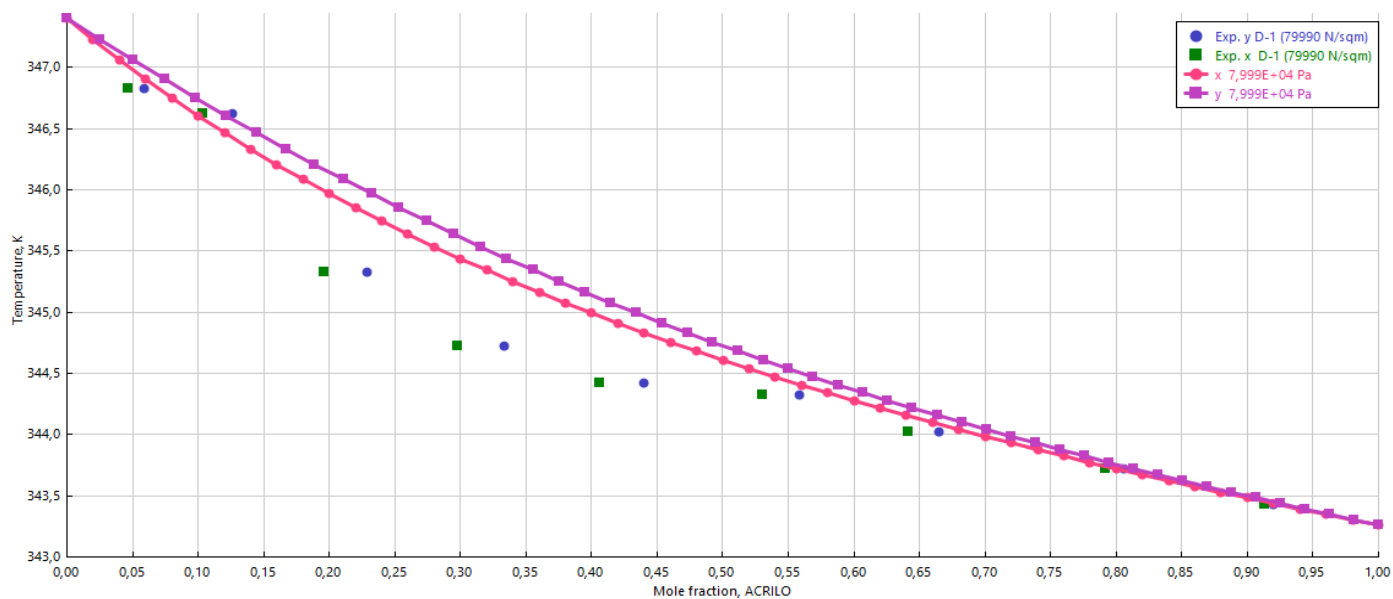


FIGURA 32-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA – NRTL



Se percebe que os dois modelos apresentaram um desvio não tão grande, mas ainda considerável, em relação aos dados experimentais. Em alguns pontos (como no caso da fração molar de acrilonitrila igual a 30%) o desvio entre as temperaturas teóricas e experimentais chega a ser de 0,8 °C. Para tornar esses desvios ainda menores e causar um incremento na representatividade do sistema, foi-se realizada novamente a regressão dos dados experimentais para os dois modelos conforme as Figuras 33 e 34.

FIGURA 33-REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA – UNIQUAC

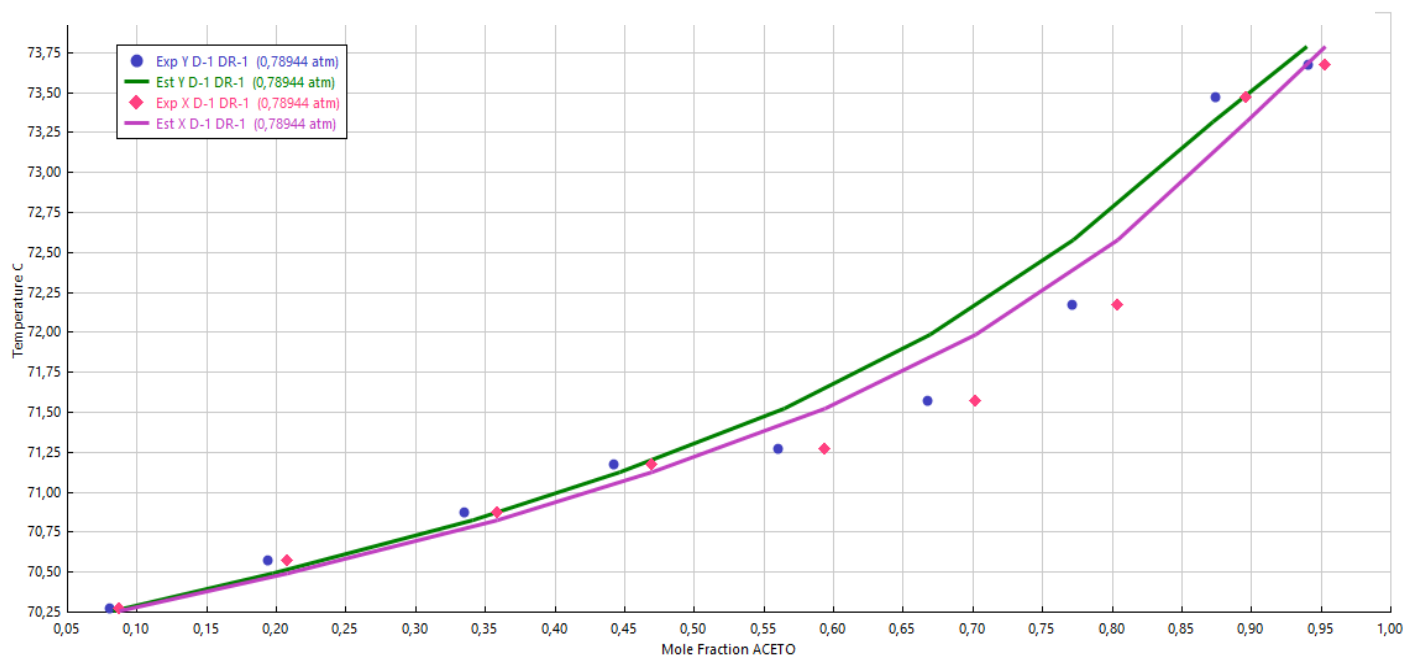
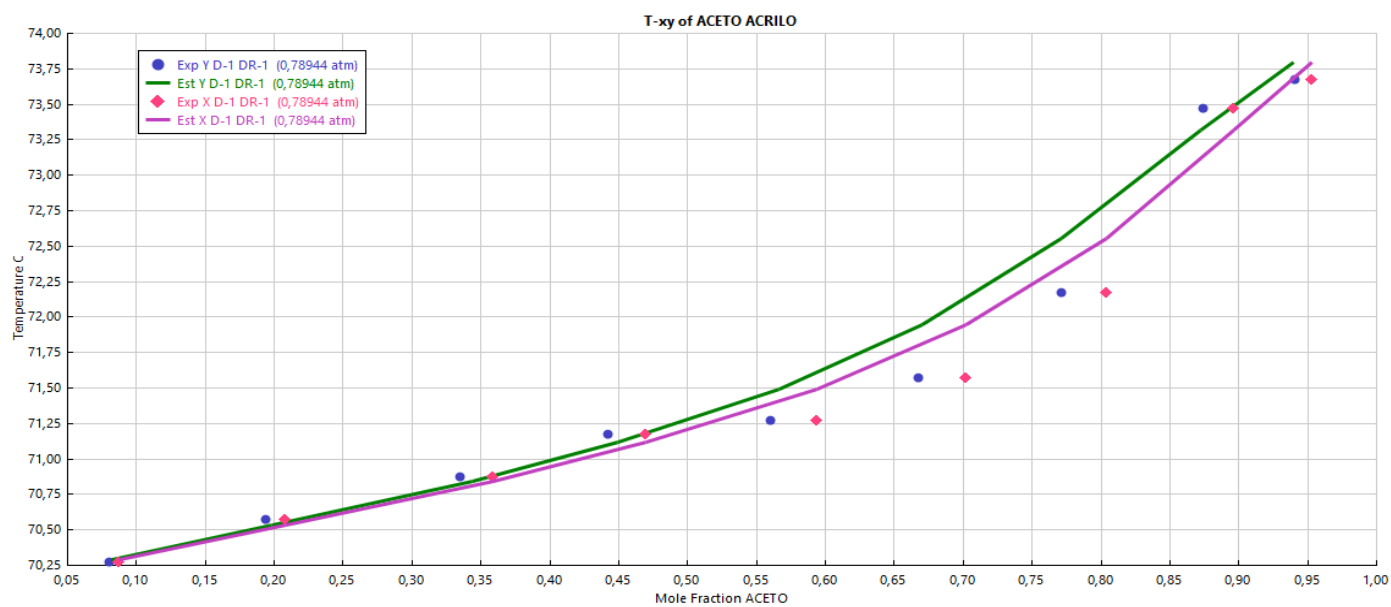


FIGURA 34-REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA– NRTL



Com a regressão, o desvio para o ponto com fração molar de acrilonitrila igual a 30% caiu de 0,8°C para 0,4°C, ou seja, reduziu-se o desvio pela metade.

As tabelas 21 e 22 mostram o cálculo do RMSE para a regressão do binário acrilonitrila/acetonitrila para cada um dos dois modelos

TABELA 21-DETERMINAÇÃO DO RMSE DA REGRESSÃO PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA – UNIQUAC

Temperatura experimental (°C)	Temperatura obtida pela regressão (°C)	Diferença	Quadrado da diferença
73,67	73,79	0,12	0,0144
73,47	73,32	-0,15	0,0225
72,17	72,58	0,41	0,1681
71,57	71,99	0,42	0,1764
71,27	71,53	0,26	0,0676
71,17	71,13	-0,04	0,0016
70,87	70,82	-0,05	0,0025
70,57	70,49	-0,08	0,0064
70,27	70,26	-0,01	0,0001
RMSE	0,226		

TABELA 22-DETERMINAÇÃO DO RMSE DA REGRESSÃO PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA – NRTL

Temperatura experimental (°C)	Temperatura obtida pela regressão (°C)	Diferença	Quadrado da diferença
73,67	73,80	0,13	0,0169
73,47	73,32	-0,15	0,0225
72,17	72,55	0,38	0,1444
71,57	71,95	0,38	0,1444
71,27	71,49	0,22	0,0484
71,17	71,12	-0,05	0,0025
70,87	70,84	-0,03	0,0009
70,57	70,53	-0,04	0,0016
70,27	70,29	0,02	0,0004
RMSE	0,206		

Os desvios médios na temperatura encontrados foram de $0,226^{\circ}\text{C}$ para o modelo UNIQUAC e de $0,206^{\circ}\text{C}$ para o modelo NRTL. Os desvios encontrados para ambos os modelos são relativamente pequenos, inferiores a $0,5^{\circ}\text{C}$, que indicam uma boa representatividade do modelo obtido por regressão para ambos os modelos.

4.4.3 Binário Acetonitrila/Água

As Figuras 35 e 36 mostram a comparação entre os dados experimentais (NAGAHAMA; HIRATA, 1976) e os dados teóricos do binário acetonitrila/água para os modelos UNIQUAC e NRTL. Como no banco de dados do simulador não se encontram dados experimentais a pressões mais elevadas, realizou-se a validação do binário na pressão máxima encontrada no banco de dados do simulador ($484,8\text{ kPa}$), visto que a separação entre a acetonitrila e a água ocorre no processo a pressões entre 500 e 1.000 kPa .

FIGURA 35-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACETONITRILA/ÁGUA – UNIQUAC

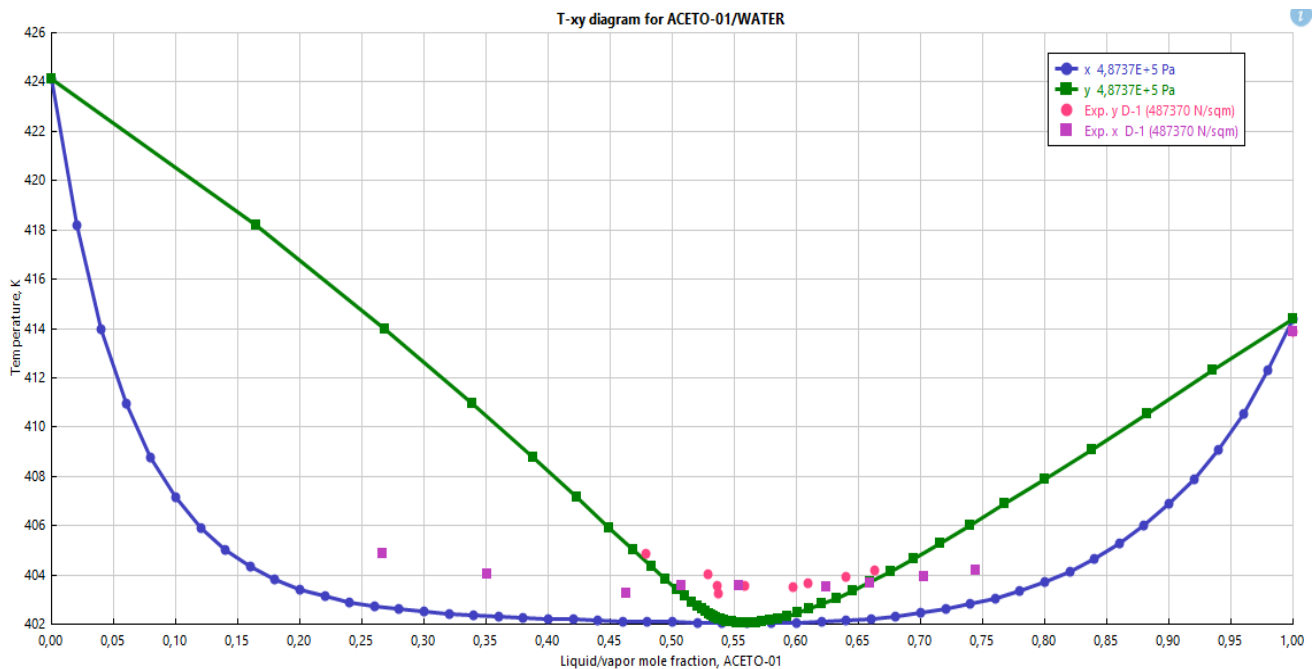
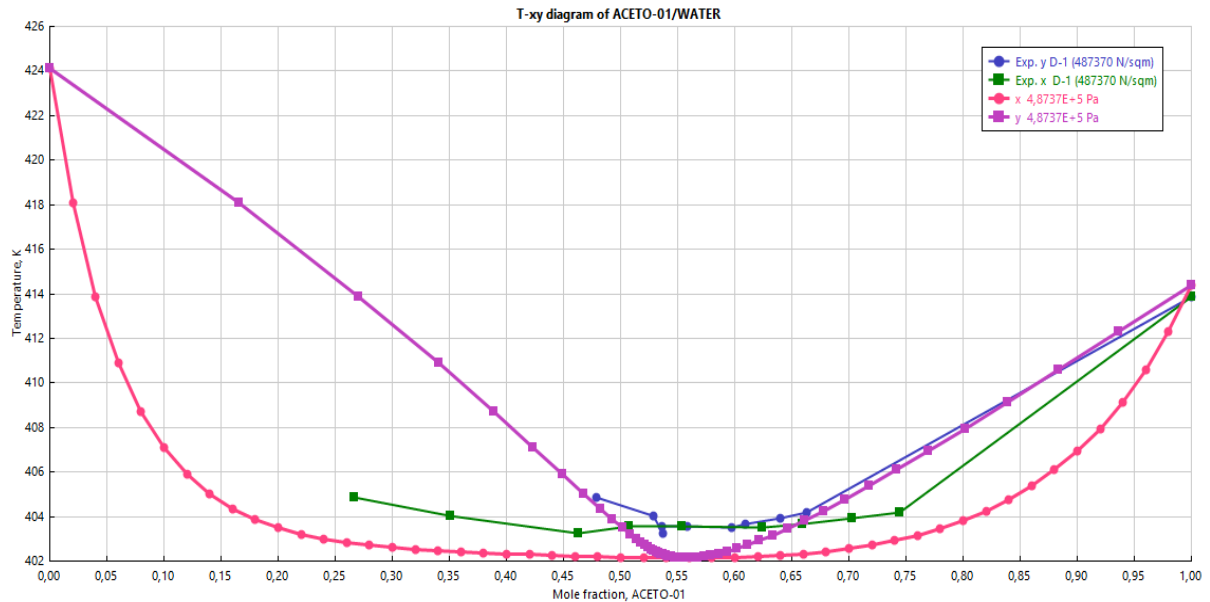


FIGURA 36-COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS TEÓRICOS E EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACRILONITRILA/ACETONITRILA – NRTL



Os modelos apresentaram um alto desvio na temperatura na região do azeótropo (cerca de 2°C). Além disso, diversos desvios superiores a 1,5°C são encontrados em diversas regiões do sistema. Esse comportamento é um indício de que os modelos UNIQUAC e NRTL perdem muita precisão e representatividade em sistemas que operam em pressões mais elevadas. Devido a esses desvios muito consideráveis em toda região do sistema, a regressão dos modelos foi realizada. As regressões estão presentes nas Figuras 37 e 38.

FIGURA 37-REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACETONITRILA/ÁGUA – UNIQUAC

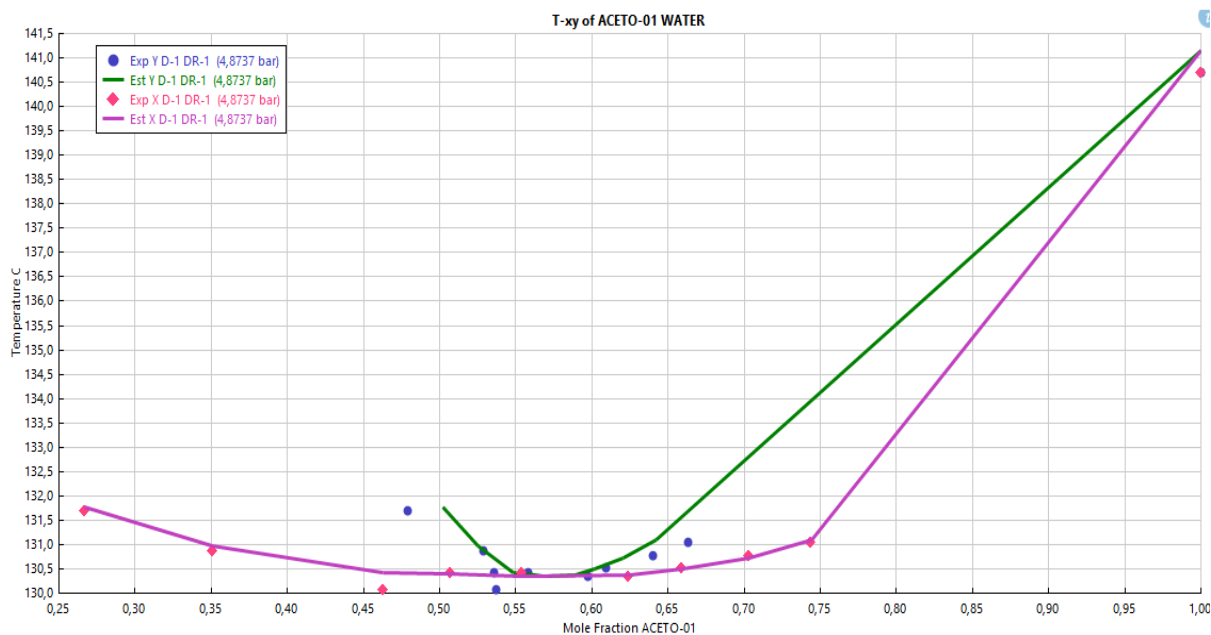
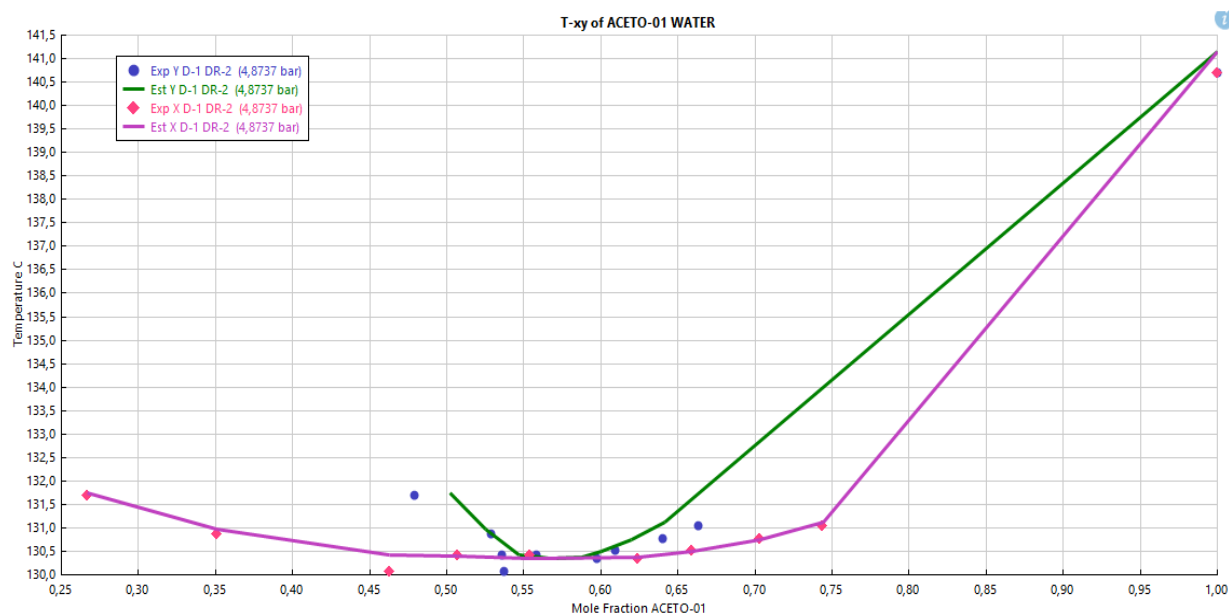


FIGURA 38-REGRESSÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA O BINÁRIO ACETONITRILA/ÁGUA – NRTL



O desvio na região do azeótropo para ambos os modelos praticamente desapareceu, e o desvio máximo encontrado nas regressões caiu para apenas 0,5°C. A representatividade dos modelos da regressão se tornou muito superior em relação aos modelos teóricos. As Tabelas 23 e 24 mostram o cálculo do

RMSE para a regressão do binário acetonitrila/água para cada um dos dois modelos.

TABELA 23-DETERMINAÇÃO DO RMSE DA REGRESSÃO PARA O BINÁRIO ACETONITRILA/ÁGUA – UNIQUAC

Temperatura experimental (°C)	Temperatura obtida pela regressão (°C)	Diferença	Quadrado da diferença
131,69	131,77	0,08	0,0064
130,87	130,98	0,11	0,0121
130,08	130,43	0,35	0,1225
130,42	130,40	-0,02	0,0004
130,42	130,35	-0,07	0,0049
130,35	130,37	0,02	0,0004
130,53	130,49	-0,04	0,0016
130,77	130,73	-0,04	0,0016
131,05	131,09	0,04	0,0016
140,71	141,15	0,44	0,1936
RMSE	0,186		

TABELA 24-DETERMINAÇÃO DO RMSE DA REGRESSÃO PARA O BINÁRIO ACETONITRILA/ÁGUA – NRTL

Temperatura experimental (°C)	Temperatura obtida pela regressão (°C)	Diferença	Quadrado da diferença
131,69	131,76	0,07	0,0049
130,87	130,96	0,09	0,0081
130,08	130,43	0,35	0,1225

130,42	130,39	-0,03	0,0009
130,42	130,34	-0,08	0,0064
130,35	130,37	0,02	0,0004
130,53	130,50	-0,03	0,0009
130,77	130,75	-0,02	0,0004
131,05	131,11	0,06	0,0036
140,71	141,15	0,44	0,1936
<hr/>			
RMSE	0,185		
<hr/>			

Tanto o modelo UNQUAC quanto o modelo NRTL obtiveram bons resultados na regressão, obtendo valores baixos de RMSE (0,186 e 0,185 respectivamente). Os valores do RMSE indicam que as temperaturas obtidas na regressão foram próximas das temperaturas experimentais, com desvio de 0,19 °C.

Por apresentar um menor valor de RMSE em 2 dos 3 binários avaliados, o modelo NRTL foi o modelo termodinâmico escolhido para a simulação do processo de produção da acrilonitrila através do glicerol.

4.5 DESCRIÇÃO DO PROCESSO PROPOSTO

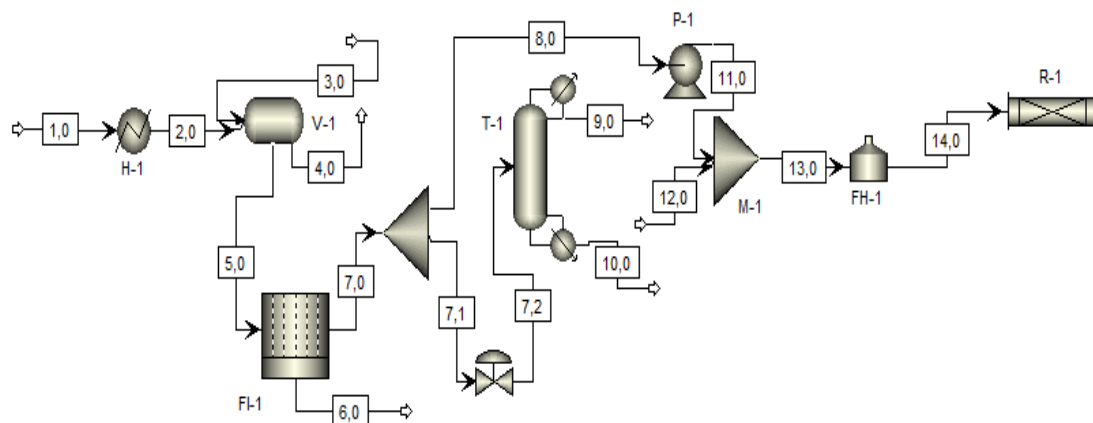
O processo de produção de acrilonitrila através do glicerol proveniente da produção de biodiesel se inicia com a etapa de purificação desse glicerol (já com a especificação da chamada glicerina loira, com cerca de 75% m/m de glicerol) até alcançar a pureza de cerca de 90% m/m, removendo assim contaminantes como ácidos graxos, sabões e cinzas. O glicerol purificado segue para o reator de desidratação formando acroleína, que é purificada a 95% m/m com remoção dos contaminantes mais pesados como ácido acrílico, ácido acético e do excesso de água. A acroleína purificada segue para o reator de amoxidação, onde são formados a acrilonitrila, e os coprodutos (acetonitrila e HCN).

Os gases mais leves são removidos da acrilonitrila em uma coluna de absorção. A separação entre a acrilonitrila e a acetonitrila é realizada numa coluna de destilação extrativa que utiliza água como solvente. A acetonitrila segue para um sistema de destilação com oscilação na pressão (uma coluna operando a pressão atmosférica e a outra operando a pressão superior a atmosférica) onde será purificada até seu grau HPLC (99,9% m/m). Já a acrilonitrila segue para uma coluna de remoção do HCN (que é purificado até em torno de 99,5% m/m para ser utilizado como matéria-prima em outros processos) e da água residual. Por fim, a acrilonitrila segue para uma última coluna de destilação onde é purificada até sua especificação comercial de 99,5% m/m.

A descrição detalhada de cada etapa do processo é apresentada nos subtópicos a seguir.

4.5.1 Etapa de Purificação da Glicerina Loira

FIGURA 39-ETAPA DA PURIFICAÇÃO DO GLICEROL



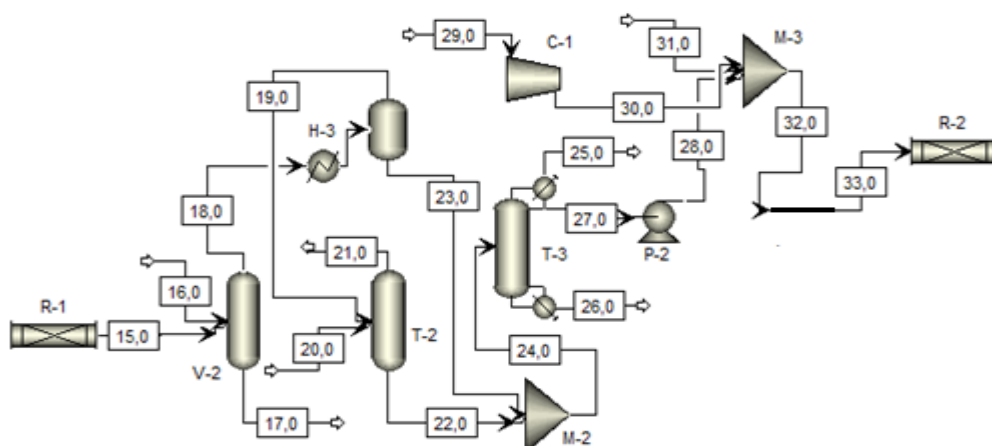
Esta etapa foi desenvolvida nesse trabalho utilizando como base o trabalho de Gervajio (2005). Ela é essencial para a purificação da glicerina loira e, conseqüentemente, viabilizar seu uso como matéria-prima para a produção da acrilonitrila. A glicerina loira proveniente da usina de biodiesel (corrente 1,0) passa pelo trocador de calor (H-1) para ser pré-aquecida (cerca de 70-90°C) e então é enviada para o vaso de decantação (V-1). Neste vaso é adicionada uma corrente de ácido sulfúrico 98% m/m (corrente 3,0 – Vazão: 95,86 kg/h) para

reagir com os sabões presentes na glicerina loira, formando ácidos graxos e sulfatos. Como os ácidos graxos não são miscíveis na solução de glicerina e formam com ela duas fases líquidas, eles podem ser removidos na fase superior do V-1 (corrente 4,0). Os sais e as cinzas são removidos da solução de glicerina pelo filtro FI-1. A solução de glicerina (corrente 7,0) segue para o misturador M-1, onde será diluída com uma corrente de água (corrente 12,0) até atingir concentração mássica de 40%. Esta corrente de glicerina diluída (corrente 13,0) segue para o forno FH-1 para atingir a temperatura de reação (280°C) e então segue para o reator R-1 onde ocorrerá a reação de desidratação com dados de estequiometria obtidos de Deleplanque et al.,2010.

Em um cenário de mercado em que o preço do acrilonitrila está baixo, uma alternativa é purificar a glicerina loira até seu grau alimentício (99,7% m/m), pois se trata de um produto de alto valor comercial que chega a custar US\$ 860/t (COMES STAT, 2022). Neste cenário, a solução de glicerina (corrente 7,0) seguirá para a coluna de destilação a vácuo (T-1). Esta coluna opera sob vácuo de 1 a 3 kPa abs e nela a água e o metanol são removidos como produto de topo (corrente 9,0), e o glicerol em seu grau alimentício (99,7% m/m) é o produto de fundo da coluna (corrente 10,0). Esta alternativa confere ao processo um elevado grau de versatilidade, podendo adaptar o tipo de produção de acordo com as exigências do mercado.

4.5.2 Etapa de Purificação da Acroleína

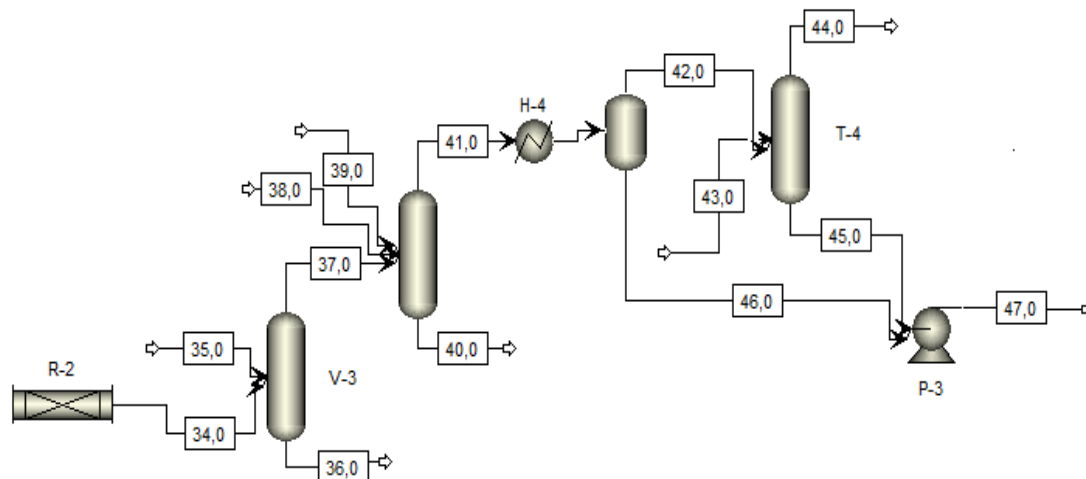
FIGURA 40-ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA



Esta etapa foi desenvolvida nesse trabalho utilizando como base o trabalho de Schon et al., (2003). Ela visa purificar a acroleína que se forma no reator de desidratação para utilizá-la como reagente no reator de amoxidação. Os produtos da reação de desidratação do glicerol (corrente 15,0), formado principalmente por água e acroleína, seguem para a torre de *queench* V-2 onde esta corrente (toda no estado de vapor) será resfriada através do contato com uma corrente de água à temperatura ambiente (corrente 16,0 – Vazão: 10.500 kg/h) seguindo depois para um separador vapor-líquido (H-3) onde a fase vapor (corrente 19,0) irá para a coluna de absorção T-2 e a fase líquida irá diretamente para a coluna de destilação T-3. A coluna de absorção T-2 utiliza a água como agente de absorção (corrente 20,0 – Vazão: 14.000 kg/h), e nela os gases mais leves e menos solúveis como CO e CO₂ são removidos no topo da coluna (corrente 21,0). A corrente de fundo da coluna T-2 (corrente 22,0) junta-se à corrente 23,0 e vão para a coluna de destilação a vácuo T-3. Esta coluna opera com um vácuo de 90 kPa e tem acroleína purificada (cerca de 95% de pureza m/m) como produto de topo. Como produto de fundo (corrente 26,0) há uma pequena quantidade de compostos orgânicos mais pesados formados durante a reação de desidratação e principalmente água. Esta etapa de purificação da acroleína é importante porque evita que uma quantidade considerável de contaminantes contaminem o catalisador do reator de amoxidação e/ou interfiram no rendimento e nas características da reação. A corrente de acroleína purificada (corrente 28,0) é misturada com uma corrente de ar atmosférico (corrente 30,0 – Vazão: 99.483,8 kg/h) e uma corrente de amônia (corrente 31,0 – Vazão: 5.519,2 kg/h) para então seguirem para o reator R-2 onde ocorrerá a reação de amoxidação da acroleína conforme estudo de Koltunov; Sobolev; Bondareva, 2016.

4.5.3 Etapa Inicial de Purificação da Acrilonitrila

FIGURA 41-ETAPA INICIAL DE PURIFICAÇÃO DA ACRILONITRILA

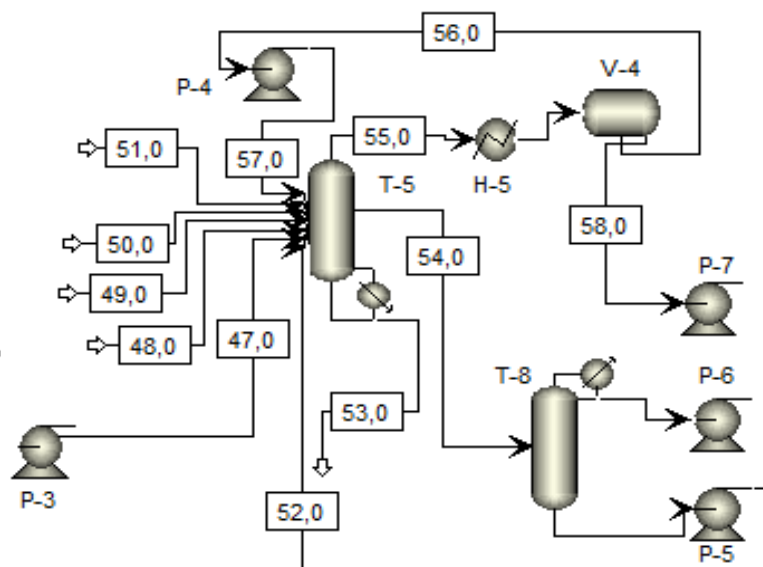


Esta etapa foi desenvolvida nesse trabalho utilizando como base o projeto da empresa Intratec (INTRATEC, 2019) que desenvolveu essa etapa para o processo via propeno. O objetivo desta primeira parte da etapa de purificação é promover a remoção dos gases mais leves presentes na acrilonitrila. A corrente de produtos da reação de amoxidação da acroleína (corrente 34,0) é então enviada para a torre de *Queench* (V-3) que contém duas etapas: Na primeira etapa, a corrente 34,0 é resfriada através do contato com uma corrente de água em temperatura ambiente (corrente 35,0 – Vazão: 10.500 kg/h). Na segunda etapa, a corrente de produto é tratada com a adição de ácido sulfúrico 98% (m/m) (corrente 39,0 – Vazão: 2.235 kg/h). O ácido sulfúrico reagirá com a amônia residual presente na corrente de produto, formando o sulfato de amônio. A remoção da amônia é de fundamental importância, pois o grau de polimerização da acrilonitrila aumenta em meios básicos que é reforçado pela presença da amônia. Após o tratamento, os produtos (corrente 41,0) seguem para o separador vapor-líquido H-4 onde a parte da corrente que foi condensada vai diretamente para a coluna de destilação T-5 (corrente 46,0), enquanto a fase vapor vai para a coluna de absorção T-4. Esta coluna utiliza água fria (10°C) (corrente 43,0 – Vazão: 184.700 kg/h) como líquido absorvente para absorver toda a acrilonitrila presente na corrente de alimentação. Os gases não

absorvidos (nitrogênio, oxigênio, CO, CO₂ etc.) são removidos na corrente 44,0. A corrente líquida contendo acrilonitrila (corrente 45,0) segue então para a coluna de destilação T-5.

4.5.4 Coluna de Destilação Extrativa

FIGURA 42-COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

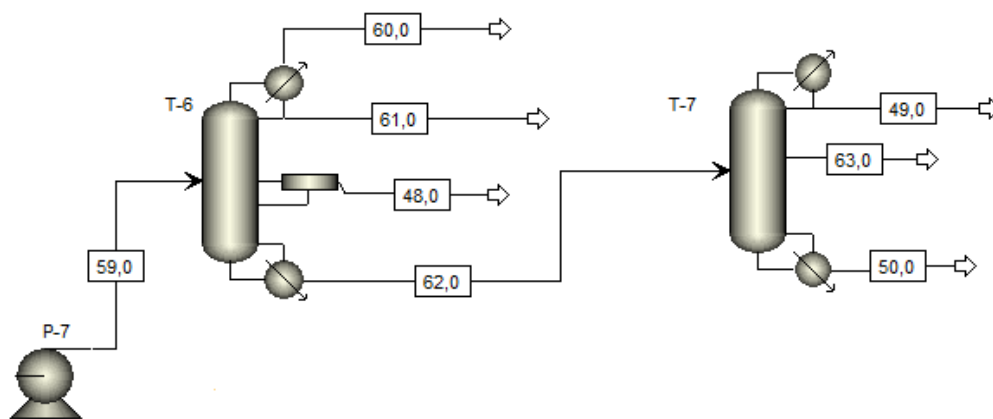


Esta etapa foi desenvolvida nesse trabalho utilizando, novamente, como base o projeto da empresa Intratec (INTRATEC, 2019) que desenvolveu essa etapa para o processo via propeno. Ela promove a separação entre a acrilonitrila e a acetonitrila. A coluna de destilação T-5 é uma coluna de destilação extrativa, na qual é utilizada água (corrente 51,0) como agente extrator que quebrará o azeótropo formado entre acrilonitrila e acetonitrila, permitindo assim a separação dos dois. Com a destilação extrativa, uma corrente mais concentrada em acetonitrila e praticamente isenta de acrilonitrila (corrente 54,0) é retirada lateralmente da coluna. O produto principal desta coluna é uma corrente de acrilonitrila concentrada (corrente 58,0) que seguirá para a coluna de destilação T-6. Esta coluna ainda recebe os produtos de topo e fundo da coluna de destilação T-7 (correntes 49,0 e 50,0), a corrente de fundo da coluna de destilação T-6 (corrente 48,0) e a corrente de fundo da coluna de destilação T-8 (corrente 52,0). O retorno dessas correntes serve para aumentar o rendimento e

a produtividade do processo. A corrente mais concentrada em acetonitrila da coluna de destilação extrativa T-5 (corrente 54,0) segue para a coluna de destilação T-8 onde ocorre a concentração da acetonitrila (entre 25 a 50% m/m) na corrente de topo da coluna. Esta corrente concentrada em acetonitrila do topo da coluna T-8 segue para a coluna de destilação T-9.

4.5.5 Etapa Final de Purificação da Acrilonitrila

FIGURA 43-ETAPA FINAL DE PURIFICAÇÃO DA ACRILONITRILA

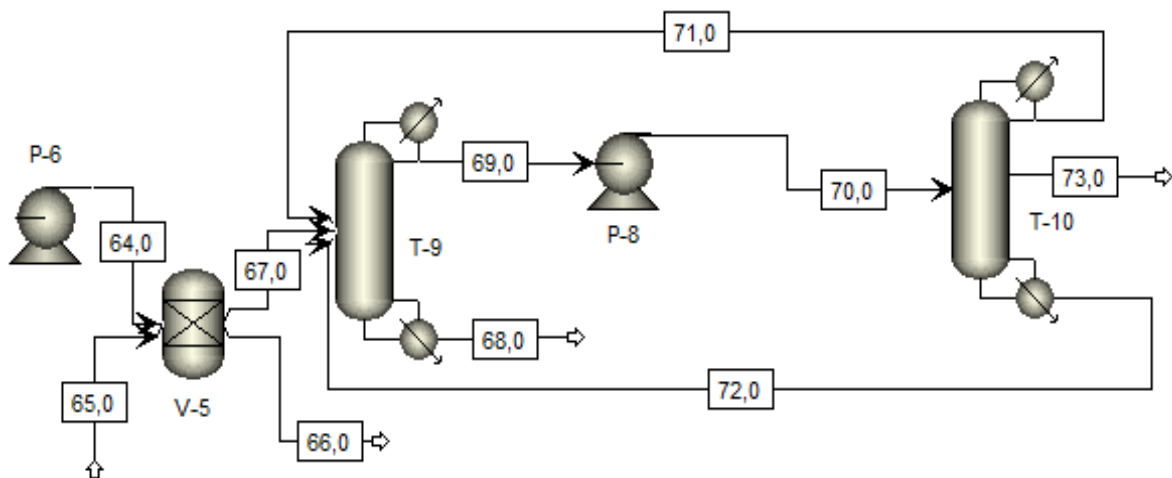


Esta etapa foi desenvolvida nesse trabalho utilizando, mais uma vez, o projeto da empresa Intratec (INTRATEC, 2019) como base. É nela que se promove a separação da acrilonitrila de outras impurezas e obtê-la na especificação comercial. A corrente concentrada em acrilonitrila vinda da coluna de destilação extrativa T-5 (corrente 59,0) segue para a coluna de destilação T-6, onde o HCN em sua especificação comercial ($\geq 99,5\%$ m/m) é obtido como produto de topo na corrente 61,0, enquanto a água é retirada através de um vaso de decantação acoplado a lateral da coluna. Como a água e a acrilonitrila formam duas líquidas fases distintas, essa separação é possibilitada e a água é retirada como fase pesada da decantação (corrente 48,0). Como a corrente 48,0 ainda tem uma quantidade considerável de acrilonitrila, ela segue para a coluna de destilação T-5. A purificação do HCN para 99,5% (m/m) é fundamental para que

ele possar ser utilizado como matéria-prima, principalmente para a produção de NaCN. A corrente 62,0 (já muito concentrada em acrilonitrila) segue para a coluna de destilação T-7 para atingir sua especificação comercial. Contaminantes mais leves como água residual são removidos como produto de topo (corrente 49,0), enquanto contaminantes mais pesados, como o propanal, são removidos fundo da coluna (corrente 50,0). Como essas correntes de fundo e de topo possuem uma quantidade considerável de acrilonitrila, elas retornam à coluna de destilação T-5 para a recuperação dessa acrilonitrila. A corrente de produto final (corrente 63,0) é uma corrente que apresenta acrilonitrila com pureza de 99,5% (m/m), pureza que atende aos requisitos comerciais.

4.5.6 Etapa de Purificação da Acetonitrila

FIGURA 44-PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA



Esta etapa foi desenvolvida nesse trabalho utilizando como base a patente de Sanjay (2004) que realizou essa etapa para o processo via propeno. A purificação da acetonitrila até o grau HPLC ocorre nesta etapa. A corrente concentrada em acetonitrila vinda da coluna de destilação T-8 (corrente 64,00) segue para o vaso (V-5) onde será adicionada uma solução de hidróxido de sódio a 50% (m/m) (corrente 65,0). O hidróxido de sódio irá reagir com o HCN residual presente na corrente de topo da coluna T-8, formando o cianeto de sódio (NaCN)

que é removido no fundo da coluna de destilação T-9 (corrente 68,0). Na coluna T-9, a acetonitrila é concentrada a aproximadamente 70% m/m, (concentração próxima à azeotrópica formada entre ela e a água) e sai como o produto de topo desta coluna (corrente 69,0). Na corrente 68,0 também são removidas impurezas como água, propionitrila e oxazole. A corrente 69,0 segue para a coluna de destilação T-10. A coluna T-10 opera sob pressões que variam de 600 a 1.000 kPa abs, pois o azeótropo entre água e acetonitrila é quebrado por esse aumento de pressão, possibilitando a obtenção de acetonitrila com pureza de 99,9% m/m como produto lateral coluna (corrente 73,0). Os produtos de topo e fundo da coluna T-10 (correntes 71,0 e 72,0) retornam para a coluna de destilação T-9 para aumentar o rendimento do processo.

A composição e as propriedades das principais correntes resultante da simulação estão descritas no Apêndice D.

4.6 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

Com a finalidade de se reduzir o custo total (considerando os custos de investimento e os custos operacionais) e gerar assim uma maior viabilidade econômica ao processo, a otimização foi realizada através da criação de uma rede neural artificial para cada coluna de destilação do processo, tendo em vista que são as etapas de maior consumo energético da planta. Para evitar que o resultado da otimização de uma etapa interfira negativamente na otimização de uma etapa seguinte (criando dificuldades técnicas e aumento de custos), restrições a serem satisfeitas foram colocadas na otimização das colunas. As restrições servem justamente para o resultado de uma coluna satisfazer as condições básicas de operação/projeto de uma outra coluna.

Para a construção das redes neurais artificiais gerou-se as amostras no modelo rigoroso (Aspen Plus). A quantidade de amostras para cada etapa de purificação (rede neural) é a seguinte:

- 1) Coluna de Destilação Extrativa (T-5) – 1.000 amostras (variáveis de entrada (manipuladas) e de saída (respostas) estão de acordo com a Tabela 6)

- 2) Etapa de Purificação da Acetonitrila (T-9 e T-10) - 700 amostras (variáveis de entrada e de saída estão de acordo com a Tabela 7).
- 3) Coluna de Purificação da Acroleína (T-3) - 100 amostras (variáveis de entrada e de saída estão de acordo com a Tabela 8).
- 4) Coluna de Separação do HCN (T-6) - 100 amostras (variáveis de entrada e de saída estão de acordo com a Tabela 9).
- 5) Coluna de Produto Final (T-7) - 250 amostras (variáveis de entrada e de saída estão de acordo com a Tabela 10).

4.6.1 Otimização da Coluna de Destilação Extrativa (T-5)

Para se definir a configuração da rede neural, foram-se testados alguns arranjos em relação ao número de camadas ocultas da rede conforme a tabela 25.

TABELA 25-DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS OCULTAS DA REDE NEURAL DA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Número de Camadas Ocultas	Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
1	10	0,000107
2	10	0,0000432
3	10	0,0000311
4	10	0,0000282
5	10	0,0000233
6	10	0,0000262

Embora a configuração com 5 camadas resultou em um menor valor de MSE, a magnitude do erro é basicamente a mesma a partir do uso de 3 camadas ocultas. A utilização de três camadas ocultas tem a vantagem da maior velocidade em seu treinamento, pois um número alto de camadas contribui significativamente para um treinamento mais lento. Devido essa vantagem e foi-se selecionado o número de 3 camadas ocultas para a construção da rede neural.

Com o número de 3 camadas determinado, restou-se decidir o número de neurônios para cada camada. Então foram-se testados alguns arranjos em relação ao número de neurônios mantendo o número de camadas ocultas em 3 conforme a Tabela 26.

TABELA 26-NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA CADA CAMADA OCULTA DA REDE NEURAL DA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
5	0,000175
15	0,0000226
20	0,0000173
25	0,0000146
30	0,0000223

Conforme a Tabela 26, o número de neurônios em cada camada oculta que resultou em um menor valor do MSE foi o de 25, sendo este selecionado como o número de neurônios para cada camada oculta da rede.

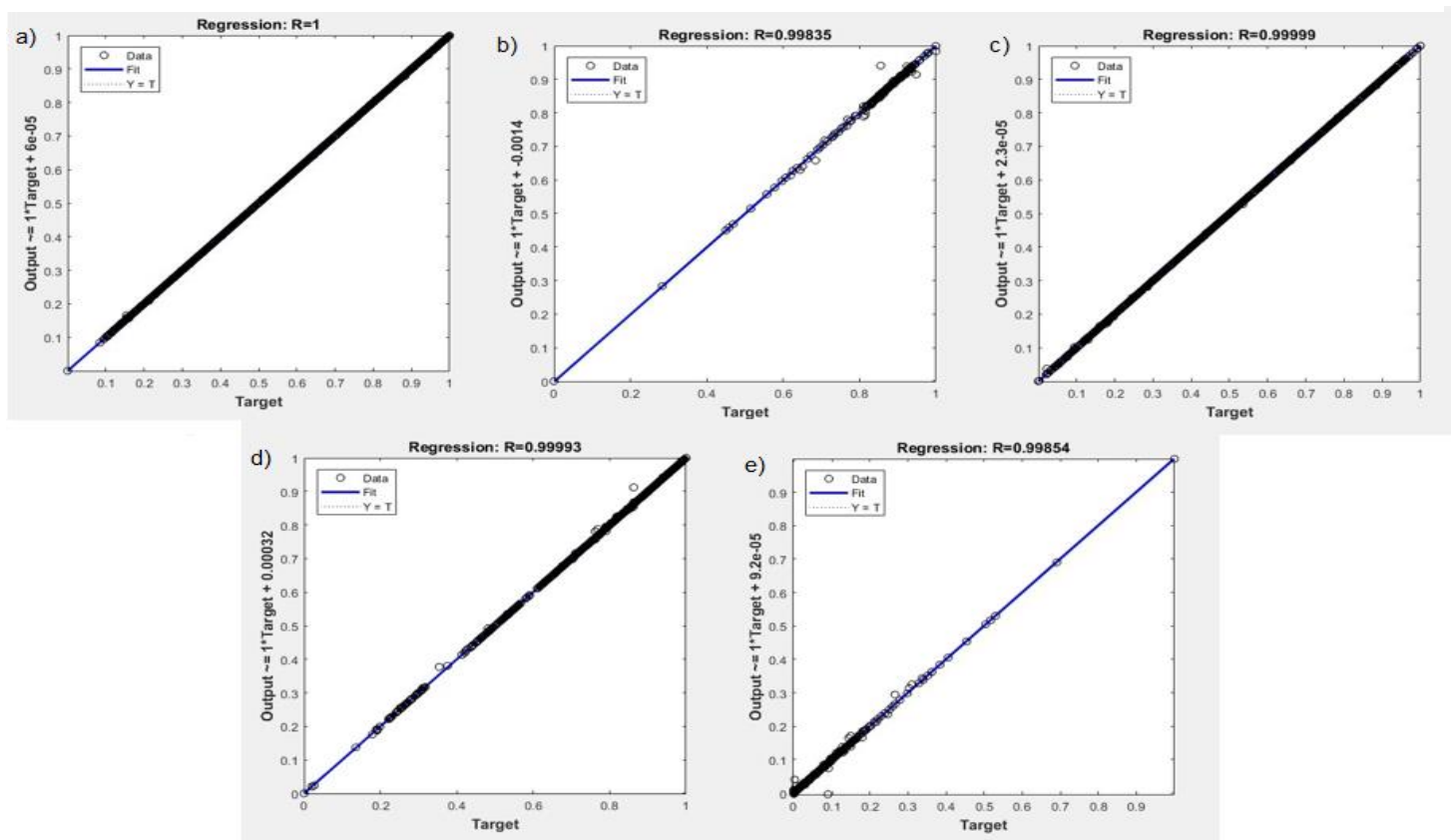
A configuração da rede neural artificial para a coluna de destilação extrativa está de acordo com a Tabela 27.

TABELA 27-CONFIGURAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA A COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Número de Camadas Ocultas	3
Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	25
MSE	0,0000146

As respostas obtidas pela rede neural para cada uma das variáveis de saída (output) e sua relação com as variáveis de saída obtidas pelo modelo rigoroso (target) estão de acordo com a Figura 45. Os valores de R levam em consideração os conjuntos de treinamento, de teste e de validação (fez-se o mesmo para todas as outras redes neurais artificiais do projeto).

FIGURA 45-RESPOSTAS OBTIDAS PELA REDE NEURAL PARA AS VARIÁVEIS DE SAÍDA DA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA



Onde:

a) Carga térmica do refeedor da coluna de destilação extrativa; b) Carga térmica do condensador da coluna; c) Diâmetro da coluna; d) Vazão de acetonitrila no topo da coluna; e) Vazão de acrilonitrila residual na corrente de acetonitrila

Todos os valores de R encontrados para as variáveis de saída são elevados (maiores que 0,998), nas variáveis mais sensíveis há pequenas variações como a vazão de acrilonitrila residual na corrente de acetonitrila (pois seu valor é normalmente abaixo de 0,5 kg/h). Destaque para a representação da carga térmica do refeedor da coluna que apresentou um valor de $R = 1$ indicando assim uma representação perfeita do modelo sobre essa variável. Os altos valores de R obtidos indicam que a rede neural artificial é extremamente

eficiente até mesmo na representação de sistemas altamente não-lineares e complexos, como é o caso de uma coluna de destilação extrativa.

A otimização da coluna de destilação extrativa por algoritmo genético levou de acordo as variáveis de entrada (manipuladas) e seus limites máximos e mínimos conforme a Tabela 6.

Foi-se considerada na otimização a restrição de que a vazão de acrilonitrila residual na corrente de acetoneitrila não poderia ser maior que 0,3 kg/h para assim não comprometer a etapa de purificação da acetoneitrila, visto que a acrilonitrila é um dos principais contaminantes nessa corrente e seu alto teor pode impedir a produção da acetoneitrila grau HPLC.

A otimização atingiu os resultados expostos na Tabela 28.

TABELA 28-RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA

Iterações	87
Número de Estágios	32
Estágio de Retirada Lateral da Acetonitrila	22
Estágio de Alimentação	12
Vazão de Solvente (kg/h)	71.405
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	26.995.000
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	3.838.000
Diâmetro da coluna (m)	3,5112
Vazão de acetoneitrila na corrente lateral (kg/h)	463,03
Vazão de acrilonitrila residual na corrente lateral (kg/h)	0,2804
Custo de Energia (U\$\$/ano)	3.719.200
Custo Fixo (U\$\$/ano)	625.540
TAC (U\$\$/ano)	4.344.800

Conforme a Tabela 28 o menor valor do TAC obtido no processo de otimização foi de U\$\$ 4.344.800 por ano e as condições otimizadas satisfizeram o critério de restrição da vazão mássica de acrilonitrila residual na corrente de acetoneitrila, obtendo uma vazão de acrilonitrila menor (0,28 kg/h) do que o valor da vazão limite para se satisfazer a restrição (0,3 kg/h). Com a restrição da vazão mássica de acrilonitrila residual satisfeita, a otimização dessa etapa pode gerar ganhos econômicos diretos na etapa de purificação da acetoneitrila, visto que menor energia é necessária para a obtenção da acetoneitrila grau HPLC.

Para se dimensionar a precisão da rede neural realizou-se a comparação entre as variáveis de saída encontradas na otimização e as variáveis de saída encontradas no modelo rigoroso sob as variáveis de entrada ótimas determinadas pela otimização. Os resultados são expostos na tabela 29.

TABELA 29-COMPARAÇÃO ENTRE A OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA E O MODELO RIGOROSO

Variável de Saída	Otimização	Modelo Rigoroso	Diferença Relativa (%)
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	26.995.000	26.994.300	0,0026
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	3.838.000	3.837.950	0,0013
Diâmetro da coluna (m)	3,5112	3,65266	3,873
Vazão de acetoneitrila no topo da coluna (kg/h)	463,03	463,099	0,015
Vazão de acrilonitrila residual na corrente de acetoneitrila (kg/h)	0,2804	0,2603	7,72

A otimização da coluna de destilação extrativa apresentou um grau de precisão bastante satisfatório visto que a diferença entre os valores das variáveis

de saída obtidos pela otimização e os valores obtidos no método rigoroso é pequena. O erro relativo da variável vazão de acrilonitrila residual na corrente de acetonitrila apresentou um valor consideravelmente maior que as outras variáveis. Isso pode ser explicado pelo fato dessa variável apresentar uma faixa de variação muito estreita e valor numérico baixo, o que faz com o que, no geral, qualquer variação se reflita significativamente na diferença relativa enquanto a diferença absoluta se mantém baixa.

4.6.2 Otimização da Etapa de Purificação da Acetonitrila

Foram-se testados alguns arranjos em relação ao número de camadas ocultas da rede conforme a tabela 30.

TABELA 30-DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS OCULTAS DA REDE NEURAL DA PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

Número de Camadas Ocultas	Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE x10 ⁻³
1	10	0,0018
2	10	0,0019
3	10	0,0017
4	10	0,0017
5	10	0,0019

Tem-se que os menores valores de MSE foram encontrados se utilizando 3 ou 4 camadas ocultas. Por se tratar de um número de camadas menor e, conseqüentemente, um treinamento mais rápido, foi-se selecionado o número de 3 camadas ocultas para a construção da rede neural.

Com o número de 3 camadas determinado, decidiu-se o número de neurônios para cada camada. Foram-se testados alguns arranjos em relação ao número de neurônios mantendo o número de camadas ocultas em 3 conforme a Tabela 31.

TABELA 31-NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA CADA CAMADA OCULTA DA REDE NEURAL DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
5	0,0018
10	0,0017
15	0,0019
20	0,0019

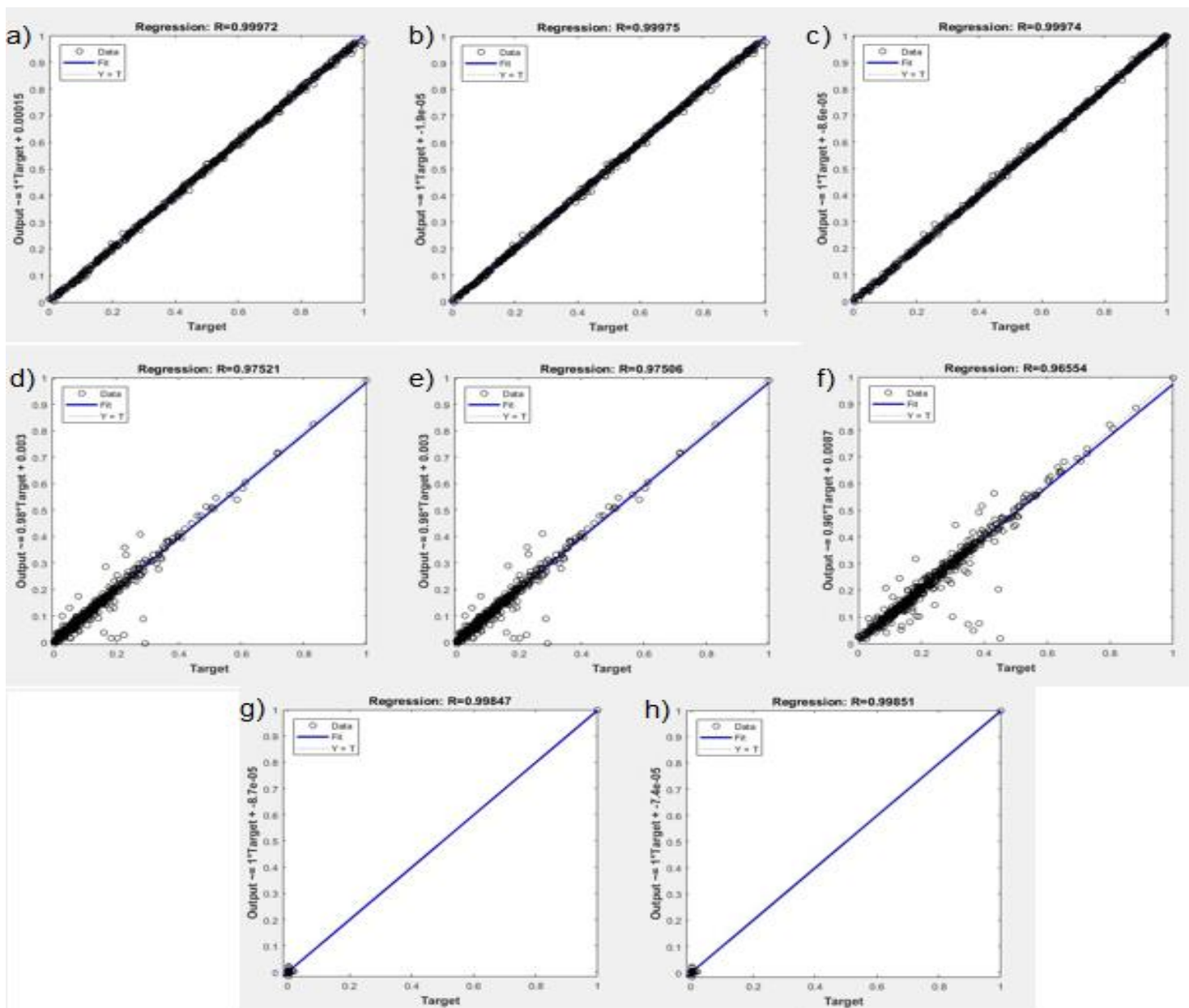
O número de neurônios em cada camada oculta que resultou em um menor valor do MSE foi o de 10, sendo este selecionado como o número de neurônios para cada camada oculta da rede. A configuração da rede neural artificial para a etapa de purificação da acetonitrila está de acordo com a Tabela 32.

TABELA 32-CONFIGURAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA A ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

Número de Camadas Ocultas	3
Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	10
MSE	0,0017

As respostas obtidas pela rede neural para cada uma das variáveis de saída (output) e sua relação com as variáveis de saída obtidas pelo modelo rigoroso (target) estão de acordo com a Figura 46.

FIGURA 46-RESPOSTAS OBTIDAS PELA REDE NEURAL PARA AS VARIÁVEIS DE SAÍDA DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA



Onde:

- a) Carga térmica do refeedor da coluna T-9; b) Carga térmica do condensador da coluna T-9; c) Diâmetro da coluna T-9; d) Carga térmica do refeedor da coluna T-10; e) Carga térmica do condensador da coluna T-10;

f) Diâmetro da coluna T-10; g) Vazão de acetonitrila na coluna T-10; h) Pureza da acetonitrila na coluna T-10.

Os valores de R encontrados para todas as variáveis de saída são elevados (todos maiores que 0,96). As variáveis carga térmica do refeedor da coluna T-10 ($R = 0,975$), carga térmica do condensador da coluna T-10 ($R = 0,975$) e diâmetro da coluna T-10 ($R = 0,965$) embora apresentarem altos valores de R possuem valores consideravelmente menores em relação as demais variáveis (que possuem valores de R superiores a 0,998). Uma possível explicação para isso é que essa rede neural possui uma maior quantidade tanto de variáveis de entrada quanto de variáveis respostas, o que ocasiona uma possível maior imprecisão nessa rede como um todo.

A otimização da etapa de purificação da acetonitrila levou de acordo as variáveis de entrada (manipuladas) e seus limites máximos e mínimos conforme a Tabela 7.

A otimização atingiu os resultados expostos na Tabela 33.

TABELA 33-RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA

Iterações	79
Número de Estágios da coluna T-9	27
Número de Estágios da coluna T-10	51
Estágio de Retirada Lateral da Acetonitrila da coluna T-10	31
Estágio de Alimentação da coluna T-9	11
Vazão de Refluxo da Coluna T-9 (kg/h)	4.543
Estágio de Alimentação da coluna T-10	13

Pressão da coluna T-10 (kPa abs)	700
Carga térmica do refeedor da coluna T-9 (J/s)	1.473.500
Carga térmica do refeedor da coluna T-10 (J/s)	309.540
Carga térmica do condensador da coluna T-9 (J/s)	1.519.400
Carga térmica do condensador da coluna T-10 (J/s)	225.580
Diâmetro da coluna T-9 (m)	0,9825
Diâmetro da coluna T-10 (m)	0,3347
Vazão de acetonitrila na coluna T-10 (kg/h)	434,5656
Pureza da acetonitrila na coluna T-10 (%)	0,999
Custo de Energia (U\$\$/ano)	261.320
Custo Fixo (U\$\$/ano)	283.310
TAC (U\$\$/ano)	544.630

O TAC encontrado pela otimização foi de U\$\$ 544.630 por ano. Destaca-se a pressão ótima de operação da coluna T-10, 700 kPa, que mostra um melhor desempenho, em termos econômicos, em relação a pressões maiores mantendo as especificações requeridas na coluna, como por exemplo, a pureza da acetonitrila em 99,9% (m/m).

Comparou-se os resultados da otimização com os resultados obtidos no modelo rigoroso sob as mesmas condições. Os resultados são expostos na tabela 34.

TABELA 34-COMPARAÇÃO ENTRE A OTIMIZAÇÃO DA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA E O MODELO RIGOROSO

Variável de Saída	Otimização	Modelo Rigoroso	Diferença Relativa (%)
Carga térmica do refeedor da coluna T-9 (J/s)	1.473.500	1.466.550	0,474
Carga térmica do refeedor da coluna T-10 (J/s)	309.540	284.132	8,94
Carga térmica do condensador da coluna T-9 (J/s)	1.519.400	1.507.480	0,79
Carga térmica do condensador da coluna T-10 (J/s)	225.580	216.388	4,25
Diâmetro da coluna T-9 (m)	0,9825	0,955	2,88
Diâmetro da coluna T-10 (m)	0,3347	0,307	9
Vazão de acetonitrila na coluna T-10 (kg/h)	434,5656	435	0,1
Pureza da acetonitrila na coluna T-10 (%)	99,9	99,9	0

Percebe-se que a otimização da etapa de purificação da acetonitrila apresentou um grau de precisão satisfatório visto que, por se tratar de um sistema complexo e ser um modelo acoplado 2 colunas de destilação (incluindo destilação azeotrópica), a diferença entre os valores das variáveis de saída obtidos pela otimização e os valores obtidos no método rigoroso é relativamente

baixa, só encontrando valores um pouco maiores (entre 5 e 10%) na minoria das variáveis.

4.6.3 Otimização da Coluna de Purificação da Acroleína

Se testou alguns arranjos em relação ao número de camadas ocultas da rede conforme a tabela 35.

TABELA 35-DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS OCULTAS DA REDE NEURAL DA COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA

Número de Camadas Ocultas	Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
1	10	0,0029
2	10	0,0027
3	10	0,0028
4	10	0,0031
5	10	0,0028

A configuração com 2 camadas ocultas foi a que ofereceu o menor valor do MSE, sendo então a quantidade de camadas ocultas escolhida para esta rede neural.

Com o número de 2 camadas determinado, foi decidido o número de neurônios para cada camada. Foram então testados alguns arranjos em relação ao número de neurônios mantendo o número de camadas ocultas em 2 conforme a Tabela 36.

TABELA 36-NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA CADA CAMADA OCULTA DA REDE NEURAL DA COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA

Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
5	0,003
10	0,0027
15	0,003

20	0,0026
25	0,0033

O número de neurônios em cada camada oculta que resultou em um menor valor do MSE foi o de 20, sendo este selecionado como o número de neurônios para cada camada oculta desta rede.

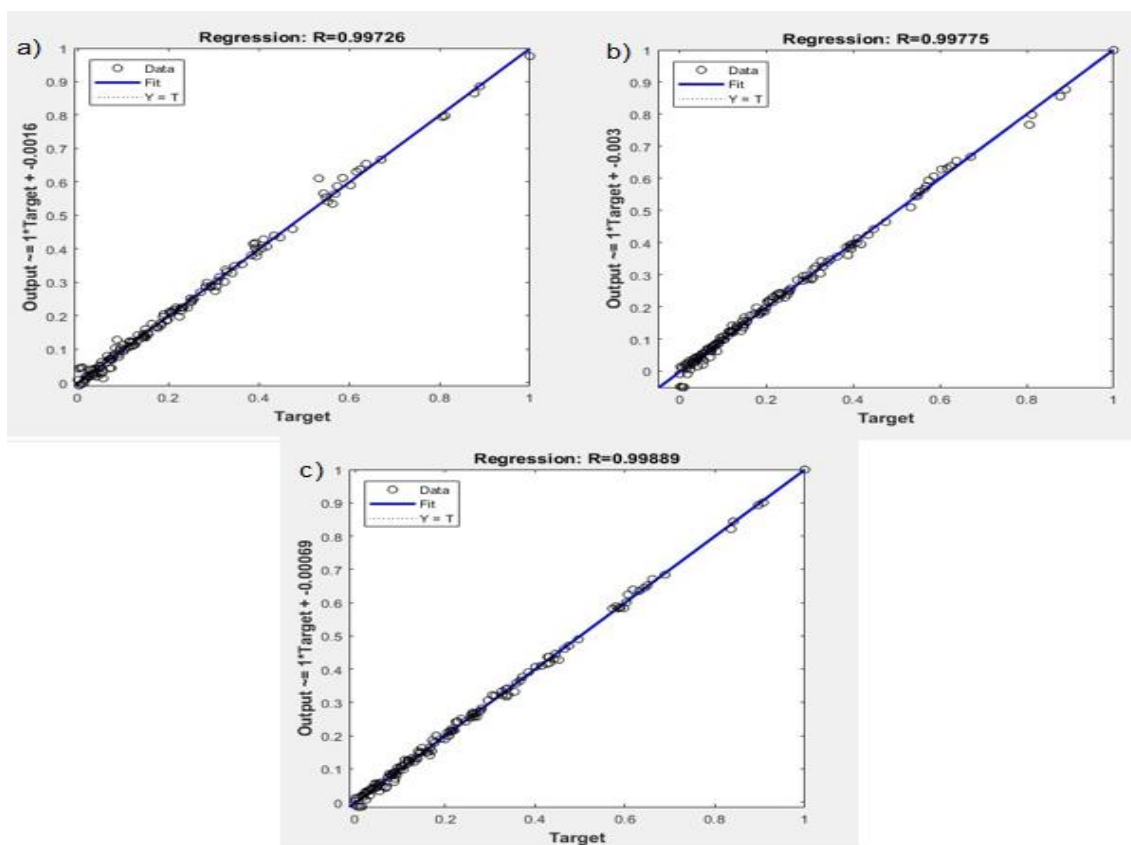
A configuração da rede neural artificial para a coluna de purificação da acroleína está de acordo com a Tabela 37.

TABELA 37-CONFIGURAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA A COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA

Número de Camadas Ocultas	2
Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	20
MSE	0,0026

As respostas obtidas pela rede neural para cada uma das variáveis de saída (output) e sua relação com as variáveis de saída obtidas pelo modelo rigoroso (target) estão de acordo com a Figura 47.

FIGURA 47-RESPOSTAS OBTIDAS PELA REDE NEURAL PARA AS VARIÁVEIS DE SAÍDA DA COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA



Onde:

- a) Carga térmica do refeedor da coluna; b) Carga térmica do condensador da coluna; c) Diâmetro da coluna.

Os valores de R encontrados para todas as variáveis de saída são elevados (maiores que 0,997). A alta performance desta rede neural em todas as variáveis é muito devido ao número reduzido de variáveis de entrada e resposta em relação as outras redes, o que facilita a alta precisão da rede.

A otimização da coluna de purificação da acroleína por algoritmo genético levou de acordo as variáveis de entrada (manipuladas) e seus limites máximos e mínimos conforme a Tabela 8.

A otimização atingiu os resultados expostos na Tabela 38.

TABELA 38-RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA

Iterações	53
Número de Estágios	26
Estágio de Alimentação	20
Pureza da Acroleína (% m/m)	95
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	8.153.600
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	5.044.100
Diâmetro da coluna (m)	2,1323
Custo de Energia (U\$\$/ano)	1.070.900
Custo Fixo (U\$\$/ano)	367.520
TAC (U\$\$/ano)	1.438.500

Para a otimização considerou-se a restrição de que a pureza da acroleína purificada na coluna deve ser igual a 95% m/m (limite devido ao azeótropo formado entre a acroleína e a água). Essa pureza é necessária para evitar a ida de um teor maior de contaminantes para as outras etapas do processo. O menor TAC obtido pela otimização foi de U\$\$ 1.438.500 por ano. Destaca-se aqui o estágio ótimo de alimentação que se localiza na parte inferior da coluna (equivalente a aproximadamente 77% do número de estágios totais da coluna). Isto pode ser explicado pelo fato de a alimentação da coluna possuir majoritariamente água que é o principal produto de fundo da coluna.

Novamente comparou-se as respostas obtidas pela otimização com as respostas obtidas pelo modelo rigoroso. Os resultados são expostos na tabela 39.

TABELA 39-COMPARAÇÃO ENTRE A OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA E O MODELO RIGOROSO

Variável de Saída	Otimização	Modelo Rigoroso	Diferença Relativa (%)
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	8.153.600	8.345.300	2,3
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	5.044.100	5.341.580	5,57
Diâmetro da coluna (m)	2,1323	2,21857	3,89

A otimização da coluna de purificação da acroleína apresentou um bom grau de precisão. A variável carga térmica do condensador da coluna apresentou um erro relativo um pouco maior que as outras duas variáveis. Este acontecimento pode ser explicado pelo fato de que a coluna de purificação da acroleína possui um condensador de condensação parcial (devido a presença de uma quantidade considerável de leves como CO₂, O₂ entre outros) ao invés de um condensador de condensação total (que é mais simples). Esse fato pode ter elevado um pouco a complexidade do condensador que pode ter acabado resultando nessa imprecisão um pouco maior qualitativo em relação as outras variáveis.

4.6.4 Otimização da Coluna de Separação do HCN

Testou-se alguns arranjos em relação ao número de camadas ocultas da rede conforme a tabela 40.

TABELA 40-DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS OCULTAS DA REDE NEURAL DA COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN

Número de Camadas Ocultas	Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
1	10	0,0191
2	10	0,004
3	10	0,0026
4	10	0,0037

A configuração com 3 camadas ocultas foi a que resultou o menor valor do MSE, sendo então a quantidade de camadas ocultas escolhida para esta rede neural.

Com o número de camadas determinado, foram-se testados 4 arranjos em relação ao número de neurônios, mantendo o número de camadas ocultas em 3 conforme a Tabela 41.

TABELA 41-NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA CADA CAMADA OCULTA DA REDE NEURAL DA COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN

Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
5	0,0083
10	0,0026
15	0,002
20	0,0034

O número de neurônios em cada camada oculta que resultou em um menor valor do MSE foi o de 15, sendo este selecionado como o número de neurônios para cada camada oculta desta rede.

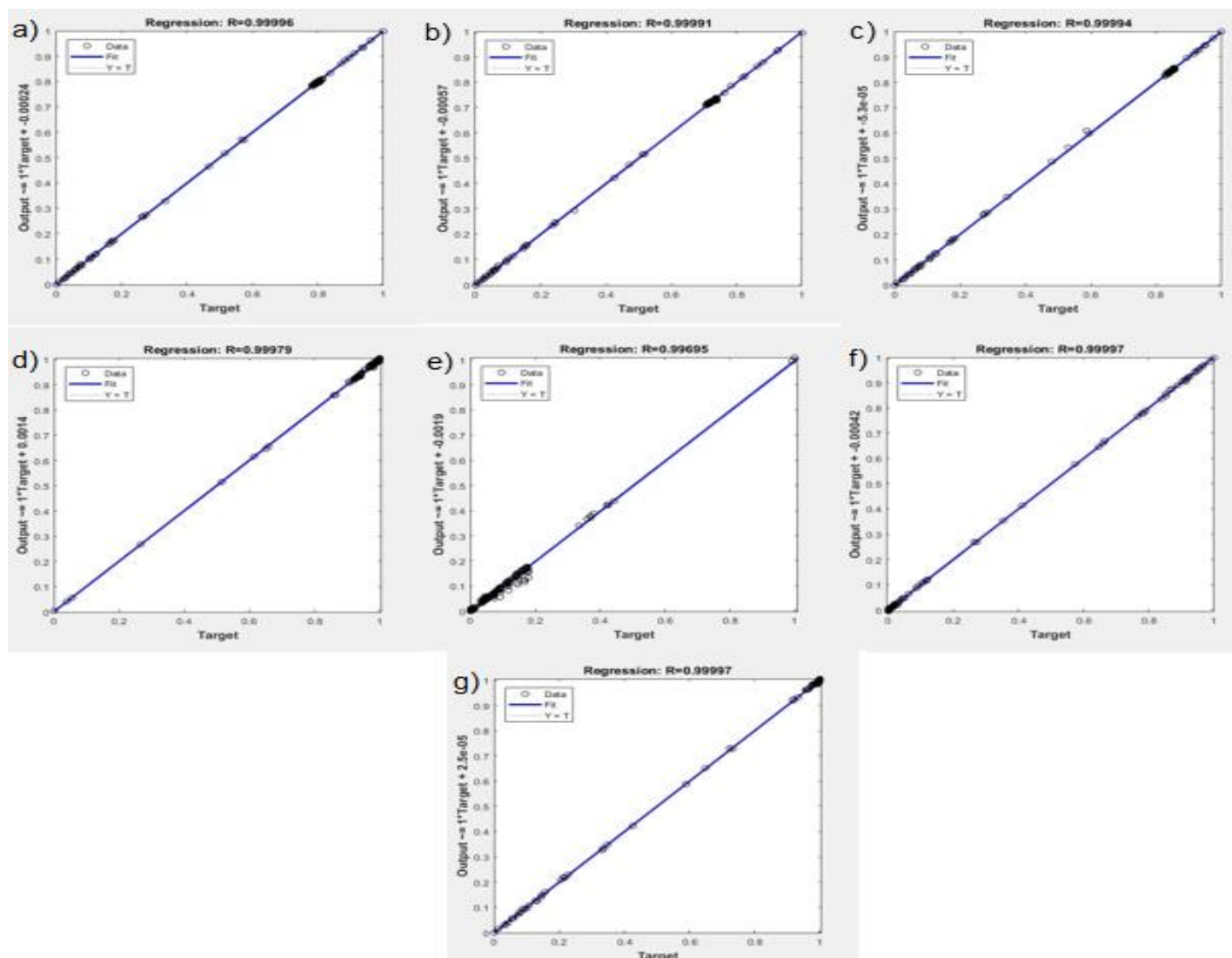
A configuração da rede neural artificial para a coluna de separação do HCN está de acordo com a Tabela 42.

TABELA 42-CONFIGURAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA A COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN

Número de Camadas Ocultas	3
Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	15
MSE	0,002

As respostas obtidas pela rede neural para cada uma das variáveis de saída (output) e sua relação com as variáveis de saída obtidas pelo modelo rigoroso (target) estão de acordo com a Figura 48.

FIGURA 48-RESPOSTAS OBTIDAS PELA REDE NEURAL PARA AS VARIÁVEIS DE SAÍDA DA COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN



Onde:

- a) Carga térmica do refeedor da coluna; b) Carga térmica do condensador da coluna; c) Diâmetro da coluna; d) Vazão de HCN no topo da coluna; e) Pureza do HCN; f) Vazão de acrilonitrila no fundo da coluna; g) Pureza da acrilonitrila

Os valores de R encontrados para todas as variáveis de saída são elevados (maiores que 0,996). Dentre as variáveis, a Pureza do HCN ($R = 0,996$) foi a que

apresentou o menor valor de R. Uma possível explicação para isso é que essa variável apresenta pouca variação, ou seja, possui uma faixa de valores bem estreita o que a torna mais sensível a variações.

A otimização da coluna de separação do HCN por algoritmo genético levou de acordo as variáveis de entrada (manipuladas) e seus limites máximos e mínimos conforme a Tabela 9.

Foi-se considerada na otimização duas restrições: A primeira é que a pureza da acrilonitrila no fundo tem que ser maior ou igual a 99,2% (m/m). Essa condição é necessária para não sobrecarregar a coluna de produto final (pois se acrilonitrila chegar mais impura nessa coluna, resultará num aumento de energia para promover sua purificação ao grau comercial e, conseqüentemente, um aumento de custo) e garantir o produto dentro das especificações. A segunda restrição é que a pureza do HCN deve ser maior ou igual a 99,5% (m/m) para garantir a produção desse produto intermediário dentro das especificações.

A otimização atingiu os resultados expostos na Tabela 43.

TABELA 43-RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN

Iterações	54
Número de Estágios	31
Estágio de Alimentação	12
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	3.272.500
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	2.241.900
Diâmetro da coluna (m)	1,5473
Vazão de HCN no topo (kg/h)	555,512
Pureza do HCN (%)	99,57
Vazão de acrilonitrila no fundo (kg/h)	11.873
Pureza da acrilonitrila (%)	0,9933
Custo de Energia (U\$\$/ano)	513.190

Custo Fixo (U\$\$/ano)	249.660
TAC (U\$\$/ano)	762.850

O menor valor do TAC encontrado foi de U\$\$ 762.850 por ano. Destaca-se as altas purezas da acrilonitrila e do HCN encontradas pelas condições otimizadas (99,33% e 99,57% m/m respectivamente), satisfazendo completamente as restrições impostas a otimização.

Realizou-se novamente a comparação entre as respostas obtidas pela otimização com as repostas obtidas pelo modelo rigoroso sob as mesmas condições. Os resultados são expostos na tabela 44.

TABELA 44-RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN

Variável de Saída	Otimização	Modelo Rigoroso	Diferença Relativa (%)
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	3.272.500	3.272.890	0,012
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	2.241.900	2.241.770	0,006
Diâmetro da coluna (m)	1,5473	1,646	6
Vazão de HCN no topo (kg/h)	555,512	557,93	0,44
Pureza do HCN (%)	99,57	99,56	0,01
Vazão de acrilonitrila no fundo (kg/h)	11.873	11.873	0
Pureza da acrilonitrila (%)	0,9933	0,9933	0

Tem-se que a otimização da coluna de separação do HCN apresentou um grau de precisão muito satisfatório. A variável diâmetro da coluna apresentou uma diferença relativa consideravelmente maior que as outras variáveis. Esse fato pode ser explicado novamente por se tratar de uma variável que trabalha em uma faixa estreita de operação e que possui um valor numérico relativamente baixo, o que faz com o que, no geral, qualquer variação se reflita

significativamente na diferença relativa enquanto a diferença absoluta se mantém baixa.

A comercialização do HCN é extremamente complicada devido as regulações e altos custos logísticos pelo fato de ser um composto extremamente perigoso e tóxico. Com isso, uma opção possivelmente mais viável é a utilização do HCN na própria unidade industrial (ou em plantas vizinhas), visto que ele pode ser utilizado como matéria-prima na obtenção, por exemplo, do cianeto de sódio e do cianeto de potássio que são usados principalmente na mineração de ouro e prata e na galvanoplastia desses metais. Através da intermediação de cianoidrinas, uma variedade de compostos orgânicos é preparada a partir de HCN, incluindo o monômero metil metacrilato, a partir de acetona, o aminoácido metionina, através da síntese de Strecker, e os agentes quelantes EDTA e NTA. Através do processo de hidrocianação, o HCN é adicionado ao butadieno para dar adiponitrila, um precursor do Nylon-6,6 (GALI et al., 2004).

4.6.5 Otimização da Coluna de Produto Final

Foram-se testados alguns arranjos em relação ao número de camadas ocultas da rede conforme a tabela 45.

TABELA 45-DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE CAMADAS OCULTAS DA REDE NEURAL DA COLUNA DE PRODUTO FINAL

Número de Camadas Ocultas	Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
1	10	0,0011
2	10	0,000854
3	10	0,001
4	10	0,00856
5	10	0,0016

A configuração com 2 camadas ocultas foi a que ofereceu o menor valor do MSE, sendo então a quantidade de camadas ocultas escolhida para esta rede neural.

Foram-se testados alguns arranjos em relação ao número de neurônios mantendo o número de camadas ocultas em 2 conforme a Tabela 46.

TABELA 46-NÚMERO DE NEURÔNIOS PARA CADA CAMADA OCULTA DA REDE NEURAL DA COLUNA DE PRODUTO FINAL

Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	MSE
5	0,00062
10	0,00085
15	0,00096
20	0,0035

O número de neurônios em cada camada oculta que resultou em um menor valor do MSE foi o de 5, sendo este selecionado como o número de neurônios para cada camada oculta desta rede.

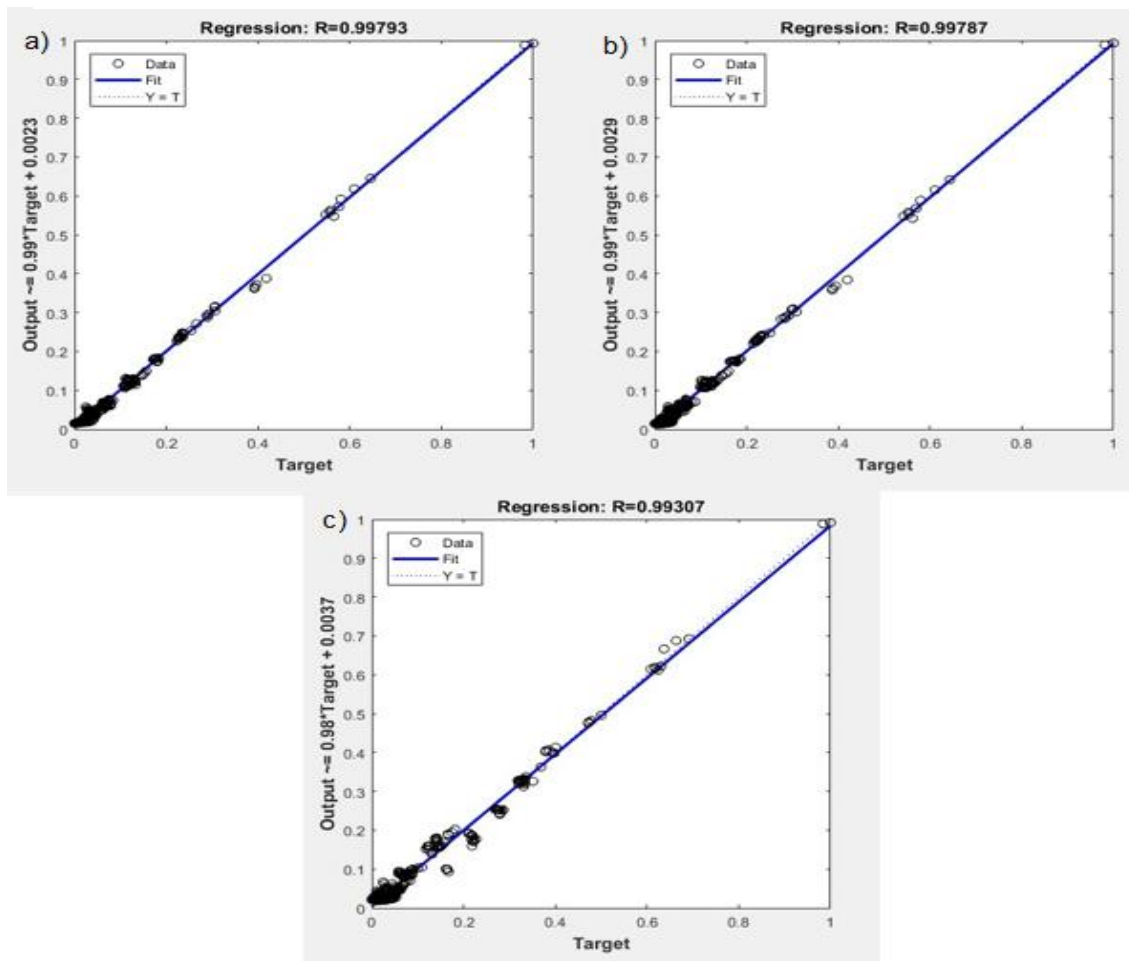
A configuração da rede neural artificial para a coluna de produto final está de acordo com a Tabela 47.

TABELA 47-CONFIGURAÇÃO DA REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA A COLUNA DE PRODUTO FINAL

Número de Camadas Ocultas	2
Número de Neurônios em Cada Camada Oculta	5
MSE	0,00062

As respostas obtidas pela rede neural para cada uma das variáveis de saída (output) e sua relação com as variáveis de saída obtidas pelo modelo rigoroso (target) estão de acordo com a Figura 49.

FIGURA 49-RESPOSTAS OBTIDAS PELA REDE NEURAL PARA AS VARIÁVEIS DE SAÍDA DA COLUNA DE PRODUTO FINAL



Onde:

- a) Carga térmica do refeedor da coluna; b) Carga térmica do condensador da coluna; c) Diâmetro da coluna.

Tem-se que os valores de R encontrados para todas as variáveis de saída são elevados (todos maiores que 0,993). Os altos valores de R obtidos por essa rede são um forte indicativo de que o modelo conseguirá satisfazer de forma precisa a principal restrição para a otimização dessa etapa que é produzir a acrilonitrila com pureza igual ou superior a 99,5% (m/m), pois obter a acrilonitrila com essa pureza é fundamental para o sucesso econômico do processo visto que é a partir deste valor que a acrilonitrila adquire seu maior grau de valor comercial.

A otimização da coluna de produto final por algoritmo genético levou de acordo as variáveis de entrada (manipuladas) e seus limites máximos e mínimos conforme a Tabela 10.

A otimização atingiu os resultados expostos na Tabela 48.

TABELA 48-RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE PRODUTO FINAL

Iterações	75
Número de Estágios	16
Estágio de Alimentação	5
Estágio de retirada do produto final	7
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	492.180
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	566.180
Diâmetro da coluna (m)	0,6431
Custo de Energia (U\$\$/ano)	71.999
Custo Fixo (U\$\$/ano)	91.480
TAC (U\$\$/ano)	163.480

Nota-se que o menor valor encontrado no processo de otimização foi de U\$\$ 163.480 por ano. As condições otimizadas encontraram uma proximidade entre o estágio de alimentação da coluna e o estágio de retirada do produto final (acrilonitrila). Essa proximidade acontece devido a alimentação da coluna já se encontrar em uma pureza próxima a pureza do produto final da coluna (99,33% e 99,5% m/m respectivamente).

Por fim, comparou-se os resultados obtidos pela otimização com os resultados obtidos pelo modelo rigoroso sob as mesmas condições. A Tabela 49 mostra os resultados dessa comparação.

TABELA 49-COMPARAÇÃO ENTRE A OTIMIZAÇÃO DA COLUNA DE PRODUTO FINAL E O MODELO RIGOROSO

Variável de Saída	Otimização	Modelo Rigoroso	Diferença Relativa (%)
Carga térmica do refeedor da coluna (J/s)	492.180	508.967	3,3
Carga térmica do condensador da coluna (J/s)	566.180	586.364	3,44
Diâmetro da coluna (m)	0,6431	0,672	4,3

Tanto as diferenças relativas quanto as diferenças absolutas são baixas em todas as variáveis da coluna. O fato de a coluna já apresentar na carga uma acrilonitrila já bem purificada e um menor número de contaminantes contribui significativamente para a boa precisão do modelo visto o menor número de interferências.

A coluna de destilação extrativa (T-5) é a etapa do processo que a apresenta o maior TAC (U\$\$ 4.344.800/ano) e corresponde sozinha a aproximadamente 59,9% do custo total do processo de purificação. O elevado custo desta etapa se deve a dois fatores principais:

- 1) A alimentação principal da coluna possuiu uma grande quantidade de água (devido a etapa antecessora, a coluna de absorção T-4);
- 2) A vazão de água adicionada a coluna (cerca de 71.405 kg/h) para promover a separação da acrilonitrila da acetonitrila.

Esses dois fatores causam uma elevação na vazão total que passa internamente na coluna (e também no refeedor) que causa, conseqüentemente, um aumento na energia requerida no refeedor da coluna (na forma de um maior consumo de vapor e, conseqüentemente, de gás natural utilizado na geração deste vapor) e um maior diâmetro requerido pela coluna. Com isso é gerado tanto um maior custo energético quanto um maior custo de projeto.

Para atenuar esses custos, existem dois pontos chaves:

- 1) Encontrar a vazão ótima de água de absorção na coluna T-4 (de acordo com a vazão de acrilonitrila na alimentação da coluna) para absorver o máximo possível de acrilonitrila e ao mesmo tempo evitar um excesso de água que seguirá para a coluna de destilação extrativa;
- 2) Encontrar a vazão ótima de água de extração na própria coluna T-5 (em conjunto com a determinação do prato ótimo de retirada do produto lateral da coluna) para assim se obter uma corrente lateral com o maior rendimento em acetonitrila e procurando minimizar a quantidade de água utilizada na extração.

Com isso, além de um menor consumo de energia e redução do diâmetro da coluna causados pela diminuição da vazão interna na coluna e no refeedor, também ocorrerá uma diminuição na energia consumida devido a operação no ponto ótimo de retirada do produto lateral que facilita a separação entre a acrilonitrila e a acetonitrila e que conseqüentemente leve a uma redução de custos no processo.

4.7 VALIDAÇÃO/COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS COM A LITERATURA

Para a validação dos dados obtidos nesse trabalho, comparou-se estes dados com os dados consolidados da literatura (patentes). Foram-se selecionadas cinco patentes, uma para cada etapa do processo de purificação da acrilonitrila/acetonitrila. As patentes selecionadas realizaram a purificação conforme o processo convencional, todas em escala industrial, utilizando propeno como matéria-prima. Sendo assim, essa validação/comparação tem como principal objetivo verificar o desempenho técnico do processo proposto (utilizando glicerol como matéria-prima) em relação ao processo convencional.

4.7.1 Validação/Comparação da Coluna de Destilação Extrativa

A Tabela 50 mostra a comparação dos dados obtidos na coluna de destilação extrativa deste trabalho com os dados experimentais obtidos na patente US 3.328.268 (BORREL, 1967).

TABELA 50-COMPARAÇÃO ENTRE O TRABALHO E A PATENTE (COLUNA DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA)

Dados	Presente Trabalho	Patente US 3.328.268
Número de Estágios da Coluna	32	36
Vazão de Solvente (água) (kg/h)	71.405	84.680
Pureza da Acrilonitrila no Topo da Coluna (m/m %)	90,4	91,8
Acetonitrila Residual no Topo da Coluna (m/m %)	0,03	3,8
Acetonitrila na Corrente de Retirada Lateral (m/m %)	11,72	7

Embora a coluna de destilação projetada neste trabalho possuir um menor número de estágios e utilizar uma menor vazão de solvente (água) em relação a coluna apresentada na patente, verificou-se que a coluna deste trabalho obteve um menor valor de acetonitrila residual no topo. Tal desempenho se deve ao processo de otimização no qual a seleção dos estágios ótimos de retirada lateral (acetonitrila) e de alimentação da coluna fizeram com que uma menor quantidade de acetonitrila fosse arrastada no topo da coluna.

Outro destaque deste trabalho em relação ao processo SOHIO é a concentração da acetonitrila na corrente de retirada lateral. Enquanto no processo convencional a concentração encontrada foi de 7% (m/m), na otimização foi-se encontrada uma concentração de 11,72% (m/m). Essa elevação da concentração é de fundamental importância para a etapa de purificação da acetonitrila, pois uma acetonitrila mais concentrada tende a resultar em um menor consumo de energia na etapa, reduzindo assim custos de purificação.

4.7.2 Validação/Comparação da Etapa de Purificação da Acetonitrila

A comparação entre os dados obtidos na etapa de purificação da acetonitrila deste trabalho com os dados experimentais obtidos na Patente EP 1.301.471 B1 (SANJAY, 2004), da empresa Standard Oil Company, estão de acordo com a Tabela 51.

TABELA 51-COMPARAÇÃO ENTRE O TRABALHO E A PATENTE (ETAPA DE PURIFICAÇÃO DA ACETONITRILA)

Dados	Presente Trabalho	Patente EP 1.301.471 B1
Número de Estágios da Coluna T-9	27	30
Número de Estágios da Coluna T-10	51	57
Pressão da Coluna T-10 (kPa abs)	700	610
Razão de Refluxo da Coluna T-9	2,84	30
Pureza da Acetonitrila Produzida (m/m %)	99,9	99,9

Os resultados encontrados neste trabalho foram bem semelhantes aos resultados da Patente EP 1.301.471 B1. A diferença mais notável é o menor consumo de energia, pois a coluna T-9 deste trabalho utiliza uma razão de refluxo muito menor em relação a razão de refluxo utilizada na patente. Este resultado também é decorrente do processo de otimização que achou o valor ótimo para o estágio de retirada da acetonitrila que é uma variável chave tanto em relação a pureza quanto em relação ao gasto de energia para se atingir o grau HPLC.

4.7.3 Validação/Comparação da Coluna de Purificação da Acroleína

Foi realizada a comparação entre os dados obtidos na coluna de purificação da acroleína deste trabalho e os dados experimentais obtidos na Patente US 6.515.187 B1 (SCHON et al., 2003) da empresa Atofina Chemicals INC. O resultado da comparação segue na Tabela 52.

TABELA 52-COMPARAÇÃO ENTRE O TRABALHO E A PATENTE (COLUNA DE PURIFICAÇÃO DA ACROLEÍNA)

Dados	Presente Trabalho	Patente US 6.515.187 B1
Número de Estágios da Coluna T-9	26	16
Razão de Refluxo da Coluna	0,96	2,69
Pureza da Acroleína no Topo da Coluna (m/m %)	95	94,15
Recuperação da Acroleína no Topo (m/m %)	99,22	99,36

Embora a coluna projetada neste trabalho tenha um maior número de estágios em relação a coluna utilizada na patente US 6.515.187 B1, ela apresenta maior pureza da acroleína e trabalha com uma razão de refluxo muito

menor, que é um fator crucial na redução do consumo de energia na forma de vapor/gás natural. Além do maior número de estágios, esse menor consumo de energia se deve ao processo de otimização que encontrou o valor ótimo para o estágio de alimentação.

O menor consumo de energia obtido tende a gerar, em médio e longo prazo, uma maior viabilidade econômica para o processo utilizando glicerol como matéria-prima em relação ao processo SOHIO pois os custos reduzidos com energia tendem a gerar um grande impacto positivo no fluxo de caixa de uma empresa com o passar dos anos.

4.7.4 Validação/Comparação da Coluna de Separação do HCN

Tem-se então a comparação entre os dados obtidos na coluna de separação do HCN deste trabalho e os dados obtidos por simulação na Patente EP 1.419.140 B1 (SANJAY, 2001) da empresa Ineos USA LLC. O resultado desta comparação segue de acordo com a Tabela 53.

TABELA 53-COMPARAÇÃO ENTRE O TRABALHO E A PATENTE TAL (COLUNA DE SEPARAÇÃO DO HCN)

Dados	Presente Trabalho	Patente EP 1.419.140 B1
Número de Estágios da Coluna	31	38
Razão de Refluxo da Coluna	13	4,3
Pureza do HCN Produzido no Topo da Coluna (m/m %)	99,58	99,8

O presente trabalho encontra uma pureza de HCN semelhante a encontrada na patente 1.419.140 B1. A diferença aqui é que na patente não se utilizou um vaso de decantação acoplado a coluna para a remoção da água, sendo que a água sai no fundo da coluna junto com a acrilonitrila. Por não conter esse estágio de separação da água, a coluna apresentada pela patente

necessitou de menos energia (na forma de razão de refluxo), enquanto a coluna apresentada nesse trabalho necessitou de mais energia justamente para promover a separação da água da corrente de acrilonitrila nessa coluna.

4.7.5 Validação/Comparação da Coluna de Produto Final

A Tabela 54 mostra a comparação dos dados obtidos na coluna de purificação do produto final (acrilonitrila) deste trabalho com os dados obtidos por simulação na Patente US 4.269.667 (LANDIS, 1981) da empresa Standard Oil Company.

TABELA 54-COMPARAÇÃO ENTRE O TRABALHO E A PATENTE (COLUNA DE PRODUTO FINAL)

Dados	Presente Trabalho	Patente US 4.269.667
Número de Estágios da Coluna	16	45
Estágio de Retirada do Produto Lateral (Acrilonitrila)	7	35
Estágio de Alimentação da Coluna	5	1
Pureza da Acrilonitrila Produzida (m/m %)	99,5	>99,9

Devido a otimização a coluna projetada nesse trabalho possui um número de estágios muito menor que a coluna utilizada na patente 1.419.140 B1, devido a operação no valor ótimo dos estágios de alimentação e retirada do produto lateral (acrilonitrila).

A patente encontra uma pureza maior da acrilonitrila pelo fato de o estudo ter sido conduzido com uma menor quantidade de contaminantes na entrada da coluna (apenas acrilonitrila e água), resultando numa pureza maior da acrilonitrila.

Além disso, esse acréscimo da pureza obtido no processo convencional pode não ser significativo em termos de mercado, pois produtos super especificados não possuem valor de mercado significativamente maiores do que os produtos dentro das especificações requeridas. Essa super especificação apenas acarreta um maior gasto com as dimensões da coluna (número de estágios) e com energia.

4.8 ANÁLISE ECONÔMICA

Realizou-se a análise econômica do processo nas condições otimizadas para se determinar a viabilidade econômica do projeto. Para isso, fez-se a análise de viabilidade econômica considerando o ano de 2030, pois até 2030 a nova planta estaria construída e em plena operação. Isto se deve ao fato de que é no curto/médio prazo o tempo em que a planta entraria/estaria em plena operação. Com isso, o preço dos principais custos variáveis (glicerina loira, amônia, gás natural e ácido sulfúrico) bem como o preço da principal receita (acrilonitrila) foram projetados para o ano de 2030. Os preços de todos as matérias-primas, produtos e insumos estão de apresentados na Tabela 55, bem como o consumo/geração de cada um no processo. Os preços para 2030 foram projetados de acordo com a literatura de mercado, considerando a projeção da taxa de crescimento anual composta (CARG).

TABELA 55-MATÉRIAS-PRIMAS/INSUMOS/PRODUTOS

Matéria-Prima/Insumo/Produto	Preço (U\$\$/Unidade)	Referências	Consumo/Geração (unidade/ano)	Custo/Receita (U\$\$/Ano)
		GMI, 2022 e		
Glicerina Loira	170/t	BUSINESSWIRE, 2022	285.392 t/ano	48.516.640
		STATISTA, 2021 e		
Amônia	430/t	POLARIS, 2022	47.625 t/ano	20.478.750
		GLOBENEWSWIRE, 2022b e		
Ácido Sulfúrico	123/t		19.284 t/ano	2.371.932

GLOBENEWSWIRE, 2022c				
Gás Natural	267/t	KNOEMA, 2022	58.855 t/ano	15.714.285
Energia	0,064/Kw	EIA, 2022	28.171.066 kW/ano	1.803.000
Água Fria (Produção)	0,0544/t	CSEMAG, 2020	2.675.808 t/ano	145.564
Água de Resfriamento (Produção)	0,0148/t	TURTON et al., 2003	12.960.000 t/ano	191.808
Acrilonitrila	2.300/t	MARKET RESEARCH FUTURE, 2022 e GLOBENEWSWIRE, 2022a	100.000 t/ano	230.000.000
Acetonitrila	2.985/t	CHEMANALYST, 2022	3.759 t/ano	11.220.615

Não foi considerado o preço e a receita gerada pela comercialização do HCN. Isto se deve ao fato de que, por se tratar de um composto que apresenta elevadíssimo grau de toxicidade, seu comércio é extremamente restringido, sendo seu uso na maioria das vezes limitado a própria unidade de processo. Logo, a receita gerada pelo HCN advém de um outro processo produtivo (geralmente do processo de produção de cianeto de sódio). Além disso, temos que cerca de 97,6% do custo variável total vem da soma entre glicerina loira, amônia, gás natural e ácido sulfúrico, enquanto 95,35% da receita é proveniente apenas da acrilonitrila.

O dimensionamento e características dos principais equipamentos do processo estão presentes no Apêndice E (SEIDER et al., 2009).

Com a caracterização dos principais equipamentos, do consumo de matérias-primas e insumos, e geração dos produtos, pode-se realizar o cálculo do VPL do processo, conforme a Tabela 56.

TABELA 56-ANÁLISE ECONÔMICA

Custo Total dos Principais	22.740.992
Equipamentos (U\$\$)	
Investimento Total (U\$\$)	132.196.772
Depreciação Anual (U\$\$)	5.234.992
Valor Residual (U\$\$)	1.321.967
Custo Fixo Anual (U\$\$)	12.909.409
Custo Variável Anual (U\$\$)	93.146.822
Receita Anual (U\$\$)	241.218.824
Tempo para atingir os Critérios	8 anos
Econômicos	
VPL	265.022.889
VPL/Investimento Total	2
TIR (% a.a.)	38

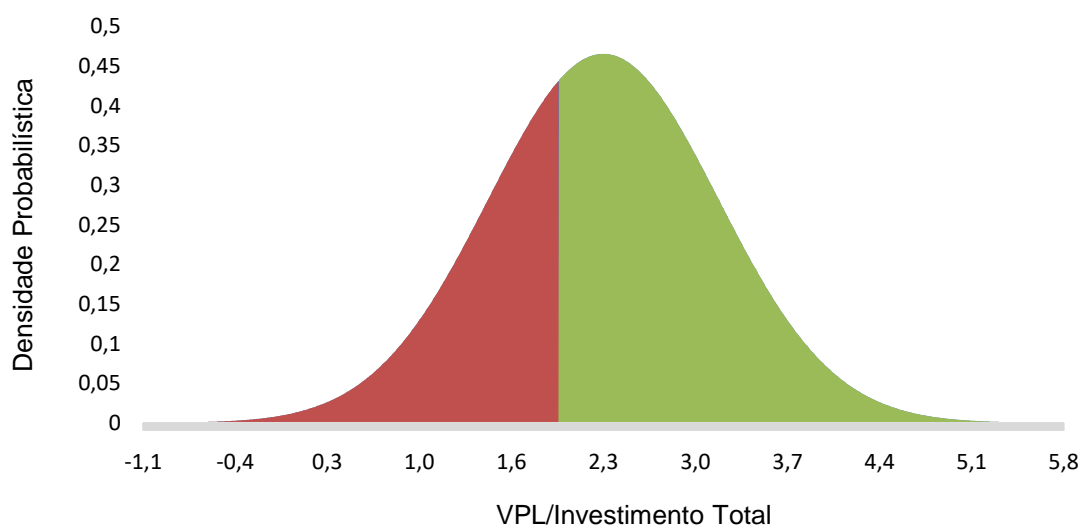
O processo atinge os principais critérios econômicos (TIR \geq 21,5% a.a. e VPL/Investimento Total \geq 2) em um período de operação de 8 anos, atingindo inclusive nesse período uma TIR de 38% a.a. (valor consideravelmente acima da TMA de 21,5% a.a. considerada no projeto) que mostra a grande rentabilidade do empreendimento. O tempo de 8 anos para se atingir os critérios indica o grande potencial econômico do novo processo pois o retorno financeiro do projeto é atingido em médio prazo.

4.8.1 Simulação de Monte Carlo

Como os preços de matérias-primas, produtos e insumos não são fixos e tendem a variar até mesmo de um dia para o outro, para verificar a tendência de viabilidade econômica do processo considerando vários cenários econômicos (variações no preço das matérias-primas, insumos e produto), realizou-se 1.000 simulações de Monte Carlo (cenários) no software EXCEL considerando uma variação de 25% (para mais e para menos) no preço padrão (Tabela 55) das matérias-primas (glicerina loira e amônia), dos principais insumos (gás natural e ácido sulfúrico), e do principal produto (acrilonitrila). A variação de 25% é importante para se analisar e prever pequenas e médias variações nos preços

de mercado, fazendo assim a análise ter representatividade em uma faixa considerável. Para a simulação de Monte Carlo foi considerado um tempo padrão de operação de 10 anos para o processo. O resultado das simulações de Monte Carlo é mostrado na Figura 50 em uma distribuição normal dos resultados das 1.000 simulações.

FIGURA 50-RESULTADO DAS SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO



O valor médio da razão VPL/Investimento Total é de 2,53, valor que indica uma boa tendência de viabilidade econômica. A probabilidade de o processo apresentar uma razão VPL/Investimento Total menor que 2 é de 27% (área vermelha da Figura 50), ou seja, o processo apresenta 73% de chance de ter viabilidade econômica mesmo considerando distintos cenários com variação de 25%. O processo assim apresentou grande robustez econômica tendo atingido/superado o critério econômico principal em 73% dos possíveis cenários, mais um forte indicativo da viabilidade econômica deste novo processo, resultado que mostra a considerável maior probabilidade de sucesso do empreendimento em relação a chance de insucesso mesmo considerando cenários mais pessimistas e desfavoráveis.

4.8.2 Comparação Econômica com o Processo Convencional via Propeno

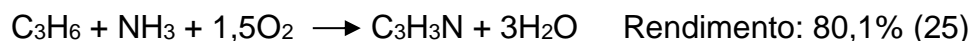
Para verificar a competitividade do novo processo com glicerol como matéria-prima com o processo SOHIO, realizou-se uma comparação econômica. Para a comparação, levou-se em conta como indicador o custo de produção por tonelada de acrilonitrila obtida na pureza comercial de 99,5% m/m, sendo que o custo de produção avaliado é apenas o custo variável.

Para a análise do custo de produção do processo via propeno, fez-se primeiramente um levantamento do preço do propeno (FOB) nos últimos 6 anos (STATISTA, 2022) para se avaliar a produção nos anos mais recentes e se ter um histórico de tendência, e do preço projetado do propeno (FOB) no mercado internacional para o ano de 2030 para se avaliar a tendência futura da viabilidade da produção (THE BUSINESS RESEARCH COMPANY, 2023; YAHOO FINANCE, 2023).

TABELA 57-PREÇO DO PROPENO

Ano	Preço do Propeno (U\$\$/t)
2017	829
2018	974
2019	858
2020	778
2021	983
2022	1.133
2030	862

Analisou-se a reação de amoxidação do propeno para formação da acrilonitrila e seu rendimento (que é o percentual molar do propeno reagente que é destinado a reação de formação de acrilonitrila, visto que o propeno reagente também é consumido nas diversas reações paralelas que ocorrem, como por exemplo, a formação de acetonitrila, a formação de HCN, e a formação de CO₂) conforme a Equação 25 (BILDEA, 2008) que leva em consideração a reação de amoxidação do propeno em catalisador de molibdato de bismuto, catalisador usual no processo convencional.



Conforme a estequiometria apresentada na Equação 25 e o rendimento da reação em acrilonitrila, têm-se que são necessárias 0,99 toneladas de propeno e 0,4 toneladas de amônia para se produzir 1 tonelada de acrilonitrila. Com essa informação calculou-se o custo variável (levando em consideração apenas o custo do propeno e da amônia) de produção de acrilonitrila via propeno. Para esses cálculos, considerou-se o preço do propeno dos últimos 6 anos e o preço projetado para 2030 conforme a Tabela 57. O preço da amônia foi mantido de acordo com a Tabela 55 e a produção considerada foi de 100.000 t/ano de acrilonitrila. Os resultados são apresentados na Tabela 58. O preço da amônia é de U\$\$ 430/t.

TABELA 58-CUSTO VARIÁVEL DO PROCESSO VIA PROPENO

Ano	Preço do Propeno (U\$\$/t)	Custo Variável Anual (U\$\$)
2017	829	99.271.000
2018	974	113.626.000
2019	858	102.142.000
2020	778	94.222.000
2021	983	114.517.000
2022	1.133	129.367.000
2030	862	103.223.000

Com os resultados da Tabela 58, pode-se calcular o custo de produção por tonelada de acrilonitrila do processo via propeno. Os resultados são apresentados na Tabela 59.

TABELA 59-CUSTO DE PRODUÇÃO DA ACRILONITRILA (PROCESSO VIA PROPENO)

Ano	Preço do Propeno (U\$\$/t)	Custo Variável Anual (U\$\$)	Custo de Produção (U\$\$/t de acrilonitrila)
2017	829	99.271.000	992,71
2018	974	113.626.000	1.136,26
2019	858	102.142.000	1.021,42
2020	778	94.222.000	942,22
2021	983	114.517.000	1.145,17
2022	1.133	129.367.000	1.293,67
2030	862	103.223.000	1.032,23

Através do resultado do custo variável apresentado na Tabela 56 para o processo de produção da acrilonitrila a partir do glicerol (U\$\$ 93.146.822/ano), calculou-se o custo de produção por tonelada de acrilonitrila desse processo. O valor encontrado é de U\$\$ 931,46/t de acrilonitrila. Comparando esse valor com os resultados encontrados na Tabela 59, têm-se que o custo de produção da acrilonitrila para o processo via glicerol é menor do que o custo de produção via propeno em todos os casos avaliados, tendo um custo de produção de U\$\$ 11/t de acrilonitrila a menos do que o processo consolidado com o menor preço do propeno (U\$\$ 778/t). Essa diferença na prática tende ser ainda maior, pois no caso do processo via glicerol se considerou todos os custos variáveis do processo e não apenas o custo das matérias-primas principais.

Pela estequiometria (Equações 1 e 2) a massa de glicerol necessária para se produzir 1 kg de acrilonitrila é de aproximadamente 1,6 kg (considerando 100% de rendimento), enquanto considerando somente a estequiometria (Equação 25) a massa de propeno necessária para se produzir 1 kg de acrilonitrila é de aproximadamente 0,8 kg (considerando novamente 100% de rendimento), ou seja, quantidade equivalente à metade da massa de glicerol requerida para se produzir a mesma quantidade de acrilonitrila. Porém mesmo com essa desvantagem o preço mais baixo do glicerol faz com que a produção nessa rota seja mais viável em termos econômicos, ainda mais levando em consideração que a disponibilidade do glicerol no mercado tende a crescer cerca de 6,75% ao

ano (até 2030) devido ao crescimento global da produção de biodiesel (BUSINESS WIRE, 2022).

Embora seja necessário o desenvolvimento de estudos mais detalhados como o estudo de novos catalisadores para as reações de desidratação do glicerol e amoxidação da acroleína em escala industrial, e uma quantificação plena de todos os subprodutos gerados, o processo de produção da acrilonitrila via glicerol possui, além da indicada vantagem econômica já descrita, a vantagem de seguir basicamente as mesmas etapas de purificação do processo via propeno (adicionando as etapas de purificação do glicerol, purificação da acroleína e alterando os catalisadores/reatores), ou seja, é um processo que pode ser adaptativo as plantas atualmente existentes, fator que pode gerar um menor gasto em investimentos e um menor tempo para se iniciar a operação com a nova matéria-prima. Aliado a isso, a implantação da etapa de purificação do glicerol permite ainda que o processo via glicerol possa gerar mais um novo produto, o glicerol purificado (USP), que pode gerar uma receita adicional ao processo visto que o glicerol purificado possui uma boa demanda de mercado, agregando mais valor ao processo como um todo.

Como o processo via glicerol tende a ser competitivo economicamente que o processo convencional e tem-se atualmente uma demanda maior das pessoas por produtos de origem sustentável, o processo via glicerol também ganha do convencional nesse quesito, pois parte do público consumidor vai demandar por produtos feitos com a acrilonitrila resultante deste processo de origem sustentável, capturando assim uma demanda cativa para a produção.

Levando em consideração as vantagens mencionadas anteriormente, tem-se um bom indício que o processo de produção da acrilonitrila através do glicerol tem potencial de ser competitivo e mais viável economicamente que o processo consolidado via propeno.

4.9 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

A fim de tentar diminuir as incertezas da viabilidade econômica do processo por conta da imprecisão na quantificação dos coprodutos/subprodutos gerados na reação de amoxidação da acroleína, uma análise de sensibilidade em relação a quantidade do principal coproduto da reação, a acetonitrila, foi conduzida. Um ponto a destacar é que devido a acetonitrila ser o único coproduto considerado comercializado no projeto possuir um valor comercial superior ao da acrilonitrila, a quantificação de sua formação torna-se fundamental para um estudo mais detalhado da viabilidade econômica do processo como um todo, pois seu alto valor comercial tem impacto significativo na receita gerada pelo processo.

Para a realização da análise de sensibilidade fez-se os seguintes passos:

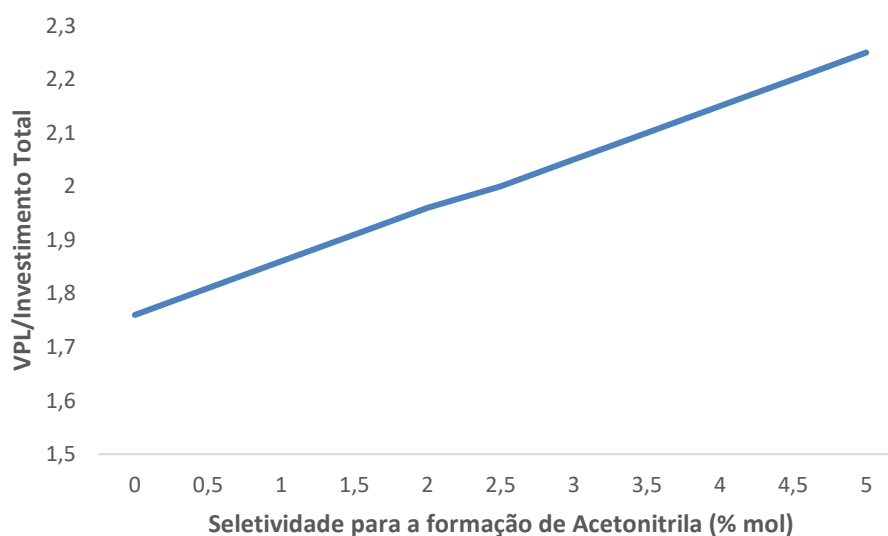
- 1) Considerou-se inicialmente a seletividade nula (0% mol/mol) para formação da acetonitrila;
- 2) Foram realizadas análises de viabilidade econômica (considerando o tempo de 8 anos obtido na análise de viabilidade econômica) para diversos cenários, aumentando-se a seletividade para a formação da acetonitrila em 0,5% mol por etapa (até chegar em 5% e mantendo a mesma proporção nos demais coprodutos/subprodutos) em cada cenário. O resultado da análise econômica para cada um dos cenários está presente na Tabela 60.

TABELA 60-ANÁLISE DE SENSIBILIDADE EM RELAÇÃO A ACETONITRILA

Seletividade para a formação de Acetonitrila (% mol)	VPL/Investimento Total
0	1,76
0,5	1,81
1	1,86
1,5	1,91
2	1,96
2,5	2,00
3	2,05
3,5	2,10
4	2,15
4,5	2,20
5	2,25

O resultado da análise de sensibilidade é mostrado na Figura 51.

FIGURA 51-GRÁFICO DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE



A quantidade de acetonitrila formada na reação se mostrou uma variável fundamental para o estudo, pois seu alto valor de mercado gera um impacto

significativo no VPL obtido pelo processo, sendo que a relação entre a razão VPL/Investimento Total e a seletividade tem comportamento igual a de uma função afim de primeiro grau com coeficiente linear igual a 0,0486, conforme a Equação 26.

$$\frac{VPL}{Investimento\ Total} = 0,0486 * Seletividade\ (\% \ mol) + 1,7127 \quad (26)$$

Com isso tem-se que para cada 1% de aumento na seletividade em acetonitrila consegue-se um aumento significativo de 0,0486 na razão VPL/Investimento total, valor que representa algo em torno de U\$\$ 13.017.014, o que traz um forte aumento nas finanças e lucratividade do projeto como um todo. Devido a isso, o desenvolvimento e estudos de técnicas para aumentar o rendimento em acetonitrila no reator de amoxidação, como por exemplo a adição de etanol ao reator, tornam-se de fundamental importância para maximizar o potencial econômico do novo processo.

5 CONCLUSÕES

Conclui-se que produção de acrilonitrila utilizando como matéria-prima o glicerol resultante da produção de biodiesel, é viável técnica e economicamente. Com o aumento anual na produção de biodiesel, particularmente no Brasil, uma maior quantidade de glicerol será disponibilizada no mercado com perspectiva de diminuição do preço do glicerol devido ao surgimento de novas plantas de purificação e aproveitamento do glicerol, viabilizando ainda mais seu uso como matéria-prima para a produção da acrilonitrila.

Através da simulação de Monte Carlo viu-se que o processo se apresentou viável economicamente em cerca de 73% dos cenários testados, considerando a previsão de variação no preço das matérias-primas e insumos, indicando uma solidez economicamente forte para o novo processo.

Além disso, o processo via glicerol apresentou um custo de produção menor do que o processo convencional, indicando competitividade futura com o processo consolidado.

Por fim, verificou-se técnicas para o aumento da produção da acetonitrila no reator de amoxidação são de fundamentais importância visto que seu elevado valor comercial causa um impacto extremamente significativo no retorno econômico do processo.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

- 1) Estudos em escala piloto da reação de amoxidação da acroleína, incluindo a análise quantitativa dos coprodutos/subprodutos gerados;
- 2) Estudos sobre novas técnicas e condições para o aumento da produção de acetonitrila no reator de amoxidação.

REFERÊNCIAS

AAMMER, H.; SHAKOR, Z. M.; SHEIKH, F. A.; NAIMI, S. A. A.; ANDERSON, W. A. Simulation and Optimization of the Ethane Cracking Furnace Using ASPEN PLUS and MATLAB: A Case Study from Petrochemical Complexes. **Combustion Science and Technology**. No prelo 2022.

ANP. **Anuário Estatístico**, 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuuario-estatistico/anuuario-estatistico-2022>>. Acesso em: 01 de outubro de 2022.

ALHANASH, A.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein catalysed by caesium heteropoly salt. **Applied Catalysis A: General**, v. 378, p. 11-18, 2010.

ALI, B.; LAN, X.; ARSLAN, M. T.; GILANI, S. Z. A.; WANG, H.; WANG, T. Controlling the selectivity and deactivation of h-zsm-5 by tuning *b*-axis channel length for glycerol dehydration to acrolein. **Journal of industrial and engineering chemistry**, v. 88, p. 127-136, 2020.

ALMAD. **Informações técnicas de glicerina bi-destilada**, 2017. Disponível em: <http://labmixquimica.com.br/wp-content/uploads/2016/07/009-b_informacoes_tecnicas_glicerina-bi-destilada-1.pdf>. Acesso em: 10 de janeiro de 2020.

ÁLVAREZ, V. M.; POPESCU, A. E. P.; RUIZ, J. B.; CURCÓ, B. WANG, H. Genetic Algorithm for Pressure-Swing Distillation Optimisation: Ethanol and Ethyl Acetate Mixture. **Chemical engineering transactions**, v. 88, p. 205-210, 2021.

ARANTES, E. N. Opções reais aplicadas a projetos de investimento em telecomunicações com uso de modelo binomial e simulação de Monte Carlo. **Dissertação de mestrado, Universidade Católica de São Paulo**, 2010

ARKEMA, DUBOIS, J.L.; DUQUENNE, C.; HOLDERICH, W., Procède de Preparation D'Acide Acrylique a partir de Glycerol, **FR 2 884 818 A1**, 2006.

ARRUDA, P. V. de; RODRIGUES, R. de C. L. B.; FELIPE, M. das G. de A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n. 26, p. 56–62, 2007.

ÁVILA FILHO, S; MACHADO, A. S; SANTOS, E. P. Purificação da Glicerina Bruta Vegetal. **I Congresso da rede brasileira de Tecnologia do Biodiesel**. Disponível em: <www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/co-Produtos/Purificacao4.pdf>. Acesso em: 14 de setembro de 2017.

BACK, T. Evolutionary algorithms in theory and practice: evolution strategies, evolutionary programming, genetic algorithms. New York: **Editora Oxford University Press**, 314p, 1996

BAÑARES, M. A.; PÉREZ, M. O. G. New Reaction: Conversion of Glycerol into Acrylonitrile. **ChemSusChem**, v. 1, p. 511-513, 2008.

BASU, S.; SEN, A. K. Dehydration of glycerol with silica–phosphate-supported copper catalyst. **Research on chemical intermediates**

BATTISTI, M.; PALKOVITS, R. Challenges and state of the art of glycerol conversion to acrylonitrile. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 94, p. 1231, 2022.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Química Nova**, v. 34, p. 306-319, 2021.

BENTO, E. P; KAGAN, N. Algoritmos genéticos e variantes na solução de problemas de configuração de redes de distribuição. **Sba Controle & Automação**, v. 3, p. 302-315, 2008.

BEZERRA, D. M. Redes neurais artificiais e redes complexas: Aplicações em processos químicos. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará**, 2005.

BIHN, N. T.; DUBOIS, J. L.; KALIAGUINE, S. Ammoxidation of acrolein to acrylonitrile over bismuth molybdate catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 520, p. 7-12, 2016.

BIHN, N. T.; DUBOIS, J. L.; KALIAGUINE, S. Molybdate/Antimonate as Key Metal Oxide Catalysts for Acrolein Ammoxidation to Acrylonitrile. **Catalysis Letters**, v. 147, p. 2826-2834, 2017.

BILDEA, C. S.; DIMIAN, A. C. Chemical Process Design: Computer-Aided Case Studies. Wiley, 1^o edição, 2008.

BIOETON. **Specification Glycerin 80**, 2015. Disponível em: <www.bioeton.de/wp-content/uploads/2015/12/Productspecification_glycerin_80.pdf>. Acesso em: 1 de abril de 2020.

BORREL, M. Continuous recovery of acrylonitrile and acetonitrile from mixtures by plural extractive distillation with water. United States patent US 3 328 268. 1967.

BLS. Industrial Machinery Mechanics, Machinery Maintenance Workers, and Millwrights, 2022. Disponível em: <<https://www.bls.gov/ooh/installation-maintenance-and-repair/industrial-machinery-mechanics-and-maintenance-workers-and-millwrights.htm>>. Acesso em: 15 de maio de 2022.

BRAZDIL, J.F. **Acrylonitrile**. In: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 2012. Disponível em: <https://www.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/14356007.a01_177.pu>. Acesso em: 5 de julho de 2019.

BUSINESSWIRE. Global Biodiesel Market Analysis to 2030 - by Application, Product Type, Sales Channel and Region - ResearchAndMarkets.com, 2022. Disponível em: <<https://www.businesswire.com/news/home/20220421005642/en/Global-Biodiesel-Market-Analysis-to-2030---by-Application-Product-Type-Sales-Channel-and-Region---ResearchAndMarkets.com>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

BUZZO, A. V. Estudo de algoritmo evolutivo com codificação real na geração de dados de teste estrutural e implementação de protótipo de ferramenta de apoio. **Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas**, 2011.

CALLAHAM, J. L.; GRASSELLI, R. K.; MIBERGER, E. C.; STRECKER. Oxidation and Ammoxidation of Propylene over Bismuth Molybdate Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 9, p. 134-142, 1970.

CARICIMI, R.; LIMA, J. D. Economic analysis for small hydroelectric power plant using extended multi-index methodology - an approach stochastic by the Monte Carlo simulation. **IEEE latin america Transactions**, v. 16, p. 2184-2191, 2018.

CARLUCCI, C. A Focus on the Transformation Processes for the Valorization of Glycerol Derived from the Production Cycle of Biofuels. **Catalysts**, v. 11, p. 280, 2021.

CARRIÇO, C. S.; CRUZ, F. T.; SANTOS, M. B.; OLIVEIRA, D. S.; PASTORE, H. O.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. MWW-type catalysts for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Journal of catalysis**, v. 334, p. 34-41, 2016.

CARLSON, E. C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations. **Chemical Engineering Progress**, v. 92, n. 10, p. 35-46, 1996.

CARVALHO, A. R. Método Monte Carlo e suas aplicações. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Roraima**, 2017.

CAVANI, F.; TELES, J.H. Sustainability in catalytic oxidation: an alternative approach or a structural evolution. **ChemSusChem**, v. 2, p.508-534, 2009.

CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; MERIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA GONZALEZ, J.; MORENO-TOST, R.; MAIRELES-TORRES, P. WO₃ Supported on Zr Doped Mesoporous SBA-15 Silica for Glycerol Dehydration to Acrolein. **Applied Catalysis A: General**, v. 516, p. 30-40, 2016.

CESPI, D.; PASSARINI, F.; NERI, E.; VASSURA, I.; CIACCI, L. CAVANI, F. Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane. **Journal of Cleaner Production**, v.69, p. 17-25, 2014.

CESSA, M. C.; STANDARD OIL COMPANY. Purification of acetonitrile by a distillative recovery/ion exchange resin treatment process. European patent EP 0 890 572 A1. 8 de julho de 1997.

CHAI, S.H.; WANG, H.P.; LIANG, Y.; XU, B.Q. Sustainable production of acrolein: investigation of solid acid-base catalysts 2007 for gas-phase dehydration of glycerol. **Green Chemistry**, v.9, p.1130-1136, 2007.

CHAI, S. H.; YAN, B.; TAO, L. Z.; LIANG, Y.; XU, B. Q. Sustainable production of acrolein: Catalytic gas-phase dehydration of glycerol over dispersed tungsten oxides on alumina, zirconia and silica. **Catalysis Today**, 2014.

CHEMANALYST. Acetonitrile Price Trend and Forecast, 2022. Disponível em: <<https://www.chemanalyst.com/Pricing-data/acetonitrile-1105>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

CHOL, C. G.; DHABHAI, R.; DALAI, A. K.; REANEY, M. Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: experimental studies and techno-economic analyses. **Fuel processing technology**, v. 178, p. 78-87, 2018

COMEX STAT. **Exportação e Importação Geral**, 2022. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 16 de novembro de 2022.

COSTA, J. B. Produção biotecnológica de hidrogênio, etanol e outros produtos a partir do glicerol da reação de formação de biodiesel. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2010.

CRUZ, A. R. Uma Metodologia Multiobjetivo para o Controle de Epidemias através de Vacinação Impulsiva via Algoritmo Genético com Operador de Busca Local Baseado em Aproximação Quadrática Convexa e Validação Estocástica. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais**, 2011.

CSEMAG. Air- versus water-cooled chilled water plants, 2020. Disponível em: <<https://www.csemag.com/articles/air-versus-water-cooled-chilled-water-plants/>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

DEVI, P.; DALAI, A. K. Conversion of glycerol to value-added products. **Biorefinery of alternative resources: targeting green fuels and platform chemicals**, Springer, p. 371-397, 2020.

DEB, K.; MOHAN, M.; MISHRA, S. A fast multi-objective evolutionary algorithm for finding well-spread pareto-optimal solutions. **KanGAL report**, v. 2003002, p.34, 2003.

DELEPLANQUE, J.; DUBOIS, J. L.; DEVAUX, J. F.; UEDA, W. Production of acrolein and acrylic acid through dehydration and oxydehydration of glycerol with mixed oxide catalysts, **Catalysis Today**, v. 157, p. 351-358, 2010.

DUBOIS, J. L.; DUQUENNE, C.; HOLDERLICH, W.; ARKEMA FRANCE. Process for dehydrating glycerol to acrolein. *European patent EP Patent 1853541B1*. 2006.

DUBOIS, J. L.; WANG, F.; XU, J.; UEDA, W. Catalytic oxidative dehydration of glycerol over a catalyst with iron oxide domains embedded in an iron orthovanadate phase. **ChemSusChem**, v. 3, n. 12, p. 1383-1389, 2010.

EIA. Electric Power Monthly, 2022. Disponível em: <https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.php?t=epmt_5_6_a>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

EISENBART, F. J.; ANGERMEIER, N.; ULRICH, J. Production of highly dry glycerol by solvent-aided melt layer crystallization. **Journal of crystal growth**, v. 469, p. 191-196, 2017.

EXPERT ACADEMY. Funções de ativação: definição, características, e quando usar cada uma, 2020. Disponível em: <<https://iaexpert.academy/2020/05/25/funcoes-de-ativacao-definicao-caracteristicas-e-quando-usar-cada-uma/>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

EZEMAGU, I. G.; EJIMOFOR, M. I.; MENKITI, M. C.; OKOYE, C. C. N. Modeling and optimization of turbidity removal from produced water using response surface methodology and artificial neural network. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 78-88, 2021.

FACURE, M. **Funções de Ativação**, 2017. Disponível em: <<https://matheusfacure.github.io/2017/07/12/activ-func/>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

FARAMARZI, S.; NAINIYAN, S. M. M. N.; MAFI, M.; GHASEMIASL, R. Genetic algorithm optimization of two natural gas liquefaction methods based on energy, exergy, and economy analyses: the case study of Shahid Rajaei power plant peak-shaving system. **Gas Processing Journal**, v. 9, p.43–50, 2021.

FARID, M. A. A.; HASSAN, M. A.; ROSLAN, A. M.; ARIFFIN, H.; NORRAHIM, N. F.; OTHMAN, M. R.; YOSHIHITO, S. Improving the decolorization of glycerol by adsorption using activated carbon derived from oil palm biomass. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p.27976–27987, 2021.

FARSI, A.; DINCER, I.; NATERER, G. F. Multi-objective optimization of an experimental integrated thermochemical cycle of hydrogen production with an artificial neural network. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, p. 24335-24369, 2020.

FERNANDES, J. O.; NEVES, T. M.; SILVA, E. D.; ROSA, C. A.; MORTOLA, V. B. Influence of reaction parameters on glycerol dehydration over HZSM-5 catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 132, p.485-498, 2021.

FERNANDEZ, R. N.; CARRARO, N.; SAULO, H.; PIVATTO, D.; FREITAS, E. Simulação de Monte Carlo para estimativa do tempo ótimo de contratos de concessão: estudo de caso baseado em rodovias do Rio Grande do Sul. **Enap**, v. 71, p. 245-273, 2020.

FERREIRA, M. O. Purificação da Glicerina Bruta obtida a Partir da Transesterificação do Óleo de Algodão. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2009.

FITZGIBBONS, W. O.; BARKO, A. J, STANDARD OIL COMPANY. Removal Of Cyandes From Acetontrile. United States patent US 4,328,075. 4 de maio de 1982.

FORBES. **Mistura maior de biodiesel limitará exportação de óleo de soja do Brasil**, 2023. Disponível em: <<https://forbes.com.br/forbesagro/2023/03/mistura-maior-de-biodiesel-limitara-exportacao-de-oleo-de-soja-do-brasil/>>. Acesso em: 15 de abril de 2023.

FÓZER, D.; TÓTH, A. J.; VARBANOV, P. S.; KLEMES, J. J.; MIZSEY, P. Sustainability assessment of biomethanol production via hydrothermal gasification supported by artificial neural network. **Journal of Cleaner Production**, v. 318, p. 128606, 2021.

FRACCAROLI, E. S. Análise de Desempenho de Algoritmos Evolutivos no Domínio do Futebol de Robôs. **Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo**, 2010.

GARCIA-SANCHO, C.; CECÍLIA, J. A.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MORENO-TOST, R.; INFANTES-MOLINA, A.; MAIRELES-TORRES, P. Effect of the treatment with H₃PO₄ on the catalytic activity of Nb₂O₅ supported on Zr-doped mesoporous silica catalyst. Case study: Glycerol dehydration. **Applied Catalysis B: Environmental**, p. 158-168, 2018.

GARGALO, C. L.; CHEALI, P.; POSADA, J. A.; GERNAEY, K. V. Economic Risk Assessment of Early Stage Designs for Glycerol Valorization in Biorefinery Concepts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, p. 6801-6814, 2016

GERVAJIO, G. C. Fatty acids and derivatives from coconut oil. **Bailey's industrial oil and Fat Products, 6ª edição**. John Wiley & Sons, 2005.

GHALWADKAR, A.; KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; MAMEDE, A. S.; DUMEIGNIL, F. Role of Promoters on the Acrolein Ammoxidation Performances of BiMoOx. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 431-443, 2016.

GLOBENEWSWIRE. Global Acrylonitrile Industry, 2022. Disponível em: < <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/22/2082254/0/en/Global-Acrylonitrile-Industry.html>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

GLOBENEWSWIRE. Sulfuric Acid Market Size to Hit Around USD 29.7 Billion by 2030, 2022. Disponível em: < <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2022/09/27/2523860/0/en/Sulfuric-Acid-Market-Size-to-Hit-Around-USD-29-7-Billion-by-2030.html#:~:text=According%20to%20Precedence%20Research%2C%20the,8.46%25%20from%202022%20to%202030.>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

GLOBENEWSWIRE. Sulfuric Acid Market to Reach USD 39.53 Billion by 2030; Strong Demand in Wastewater Operation for Environmental Preservation to Bolster Growth, says The Brainy Insights, 2022. Disponível em: < <https://www.globenewswire.com/news-release/2022/10/28/2543845/0/en/Sulfuric-Acid-Market-to-Reach-USD-39-53-Billion-by-2030-Strong-Demand-in-Wastewater-Operation-for-Environmental-Preservation-to-Bolster-Growth-says-The-Brainy-Insights.html#:~:text=filingsmedia%20partners-,Sulfuric%20Acid%20Market%20to%20Reach%20USD%2039.53%20Billion%20by%202030,Growth%2C%20sa ys%20The%20Brainy%20Insights>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

GMI. Glycerol Market size to surpass \$4bn by 2030, 2022. Disponível em: < <https://www.gminsights.com/pressrelease/glycerol-market>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

GONÇALVES, B. R. L.; PEREZ, L.; ÂNGELO, A. C. D. Glicerol: Uma Inovadora Fonte de Energia Proveniente da Produção de Biodiesel. **international workshop advances in cleaner production**. Anais. p.1–6, 2009.

GONÇALVES, J. C.; OLIVEIRA, A. D.; CARVALHO, S. P. C.; GOMIDE, L. R. Análise econômica da rotação florestal de povoamentos de eucalipto utilizando a simulação de Monte Carlo. **Ciência Florestal**, v. 27, p. 1339-1347, 2017.

GOVBR. Governo oficializa ampliação da mistura de biodiesel no diesel vendido no país, 2023. Disponível em: < <https://www.gov.br/pt-br/noticias/energia-minerais-e-combustiveis/2023/03/governo-oficializa-ampliacao-da-mistura-de-biodiesel-no-diesel-vendido-no-pais>> Acesso em: 12 de junho de 2023.

GOYAL, A.; SAMAD, J. Compositions and methods related to the production of acrylonitrile. United States patent US 9,708,249 B1. 18 de julho de 2017.

GROVER, A.; SHARMA, M.; PATEL, D.; MITRA, S. Manufacture of Acrylonitrile. **Projeto de graduação, SRM university**, 2012.

GRUPO BIOBRAS. **Glicerina Loira, 2017**. Disponível em < <http://grupobiobras.com.br/index.php/glicerina-loira>>. Acesso em: 14 de outubro de 2017.

HAN, S.; GONGCHENG, H. Studies on VLE of Acrylon- Acetonitrile-Water System. **Nist**, v. 3, p. 22-44, 1980.

HAQ, Z. U.; ULLAH, H.; KHAN, M. N. A.; NAQVI, S. R.; AHSAN, M. Hydrogen production optimization from sewage sludge supercritical gasification process using machine learning methods integrated with genetic algorithm. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 184, p. 614-626, 2022.

HARTANTO, D.; SAMMADIKUN, W.; ASTUTI, W.; PRADNYA, I. N.; KUSUMANINGRUM, M.; WULANSARIE, R.; KHOIROH, I.; CHAFID, A. Ethylene glycol as an entrainer in the extractive distillation of acetonitrile+ water system: simulation. **ISET 2019: proceedings of the 5th international conference on science, education and technology, iset 2019, 29th june 2019, semarang, central java, indonesia**, eai, 2019

HERITAGE. **2022 Index of Economic Freedom, 2022**. Disponível em < <https://www.heritage.org/index/country/brazil>>. Acesso em: 16 de outubro de 2022.

IBM. O que é Simulação de Monte Carlo?, 2023. Disponível em: < <https://www.ibm.com/br-pt/topics/monte-carlo-simulation>> Acesso em: 12 de janeiro de 2023.

IDOL, J. D.; HEIGHTS, S.; GREENE, J. L.; STANDARD OIL COMPANY. Purification of Acetonitrile. United States patent US 3,201,451. 17 de agosto de 1965.

IGTPAN. **O primeiro centro de tecnologia e inovação mundial dedicado as pesquisas com a Poliacrilonitrila, 2020**. Disponível em: <<http://www.igtpan.com/acrilonitrila.asp>>. Acesso em: 26 de outubro de 2020.

INDEXBOX. **U.S. Crude Glycerol Price Reduces 4% to \$520 per Ton**, 2023. Disponível em: < <https://www.indexbox.io/blog/us-crude-glycerol-price-in-may-2023/>>. Acesso em: 16 de julho de 2023.

INFOMONEY. **Quer investir em CDB hoje? Retorno chega a 120% do CDI, mas oferta de papéis diminui; entenda**, 2023. Disponível em: < <https://www.infomoney.com.br/onde-investir/quer-investir-em-cdb-hoje-retorno-chega-a-120-do-cdi-mas-oferta-de-papeis-diminui-entenda/>> Acesso em: 16 de maio de 2023.

INTRATEC. Acrylonitrile Production from Propylene, 2019. Disponível em: < <https://www.intratec.us/analysis/acrylonitrile-e11a>>. Acesso em: 27 de outubro de 2019.

JEONG, M.; CHO, E. B.; BYUN, H. S.; KANG, C. H. Maximization of the power production in LNG cold energy recovery plant via genetic algorithm. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 38, p. 380-385, 2021.

JÚNIOR, R. T.; BOUCHARDET, D. A.; FOLMANN, W. T.; HOEFLICH, V. A.; FERNANDEZ, M. L. Q. Simulação econômica de Monte Carlo aplicada à análise de risco florestal. **Espacios**, v. 38, p. 5-14, 2017

KALATHINGAL, M. S .H.; BASAK, S.; MITRA, J. Artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization of process parameters in fluidized bed drying of green tea leaves. **Food Process Engineering** , v. 43, p. 1-7, 2020.

KARTAL, F.; OZVEREN, U A deep learning approach for prediction of syngas lower heating value from CFB gasifier in Aspen plus®. **Energy**, v. 209, 2020

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; CAPRON, M.; DUMEIGNIL, F. Towards the sustainable production of acrolein by glycerol dehydration. **ChemSusChem**, v. 2, n. 8, p. 719-730, 2009.

KATRYNIOK, B.; PAUL, S.; CAPRON, M.; BELLIERE-BACA, V.; REY, P.; DUMEIGNIL, F. Regeneration of Silica-Supported Silicotungstic Acid as a Catalyst for the Dehydration of Glycerol. **ChemSusChem**, v. 5, p. 1298-1306, 2012.

KHALED, N. **Latin Hypercube, 2022**. Disponível em: < <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/45793-latin-hypercube>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2022.

KHEZRI, V.; YASARI, E.; PANAHI, M.; KHOSRAVI, A. Hybrid Artificial Neural Network–Genetic Algorithm-Based Technique to Optimize a Steady-State Gas-to-Liquids Plant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, p. 8674-8687.

KIM, Y. T; JUNG, K; PARK, E. D. Gas-phase dehydration of glycerol over ZSM-5 catalysts. **Microporous and mesoporous materials**, v. 131, p. 28-36, 2010.

KIM, Y. T; JUNG, K; PARK, E. D. A comparative study for gas-phase dehydration of glycerol over H-zeolites. **Applied Catalysis A: General** 393, 275-287, 2011.

KNOEMA. Natural Gas Price Forecast: 2021, 2022 and Long Term to 2050, 2022. Disponível em: < <https://pt.knoema.com/infographics/ncszerf/natural-gas-price-forecast-2021-2022-and-long-term-to-2050>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

KNOTHE, G.; VAN, J. G.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual de biodiesel. Matérias-primas alternativas e tecnologias para a produção de biodiesel. 1º edição. São Paulo: **Editora Egdard Blücher LTDA**, p. 46-61, 2006.

KOLTUNOV, K. Y.; SOBOLEV, V. L.; BONDAREVA, V. M. Oxidation, oxidative esterification and ammoxidation of acrolein over metal oxides: Do these reactions include nucleophilic acyl substitution. **Catalysis Today**, v. 279, p. 90-94, 2017.

KRUGER, C. M. Análise de confiabilidade estrutural aplicada às barragens de concreto. **Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná**, 2008.

LANDIS, J. L.; THE STANDARD OIL COMPANY. Acrylonitrile purification by extractive distillation. United States patent US 4,269,667. 26 de maio de 1981.

LI, J.; LI, T.; PENG, C.; LIU, H. Extractive distillation with ionic liquid entrainers for the separation of acetonitrile and water. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 58, p. 5602-5612, 2019.

LIEBIG, C.; PAUL, S.; KATRYNIOK, B.; GUILLON, C. Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO₃/TiO₂ and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 11, p. 170-182, 2013.

LIMA, V. R. Desenvolvimento e Avaliação de Sistema Neural para Redução de Tempo de Ensaio de Desempenho de Compressores. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina**, 2010.

LI, J.; YAO, X.; XU, K. A comprehensive model integrating BP neural network and RSM for the prediction and optimization of syngas quality. **Biomass and Bioenergy**, v. 155, p. 106278, 2021.

LI, X.; HUANG, L.; KOCHUBEI, A.; HUANG, J.; SHEN, W.; XU, H.; LI, Q. Evolution of a Metal-Organic Framework into a Brønsted Acid Catalyst for Glycerol Dehydration to Acrolein. **ChemSusChem**, v. 13, p. 5073-5079, 2020.

LIU, R.; WANG, T.; JIN, Y. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over HPW supported on Cs⁺ modified SBA-15. **Catalysis Today**, 2013.

LIU, S.; YU, Z.; WANG, Y.; SUN, Z.; LIU, Y.; SHI, C.; WANG, A. Catalytic dehydration of glycerol to acrolein over unsupported MoP. **Catalysis Today**, v. 379, p. 132-140, 2021.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

LOURENÇO, J. P.; MACEDO, M. I.; FERNANDES, A. Sulfonic-functionalized SBA-15 as an active catalyst for the gas-phase dehydration of Glycerol. **Catalysis Communications**, v. 19, p. 105-109, 2012.

LUCENA, D. V. Algoritmos Evolutivo Multiobjetivo para Seleção de Variáveis em Problemas de Calibração Multivariada. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Goiás**, 2013.

MA, T.; DING, J.; LIU, X.; CHEN, G.; ZHENG, J. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over different metal phosphate catalysts. **Korean journal of chemical engineering**, v. 37, p. 955-960, 2020.

MA, T.; DING, J.; LIU, X.; ZHENG, J.; YU, Z. Catalytic Dehydration of Glycerol to Acrolein over Aluminum Phosphate Catalysts. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, 2020.

MAGATANI, Y.; OKUMURA, K.; DUBOIS, J. L.; DEVAUX, J. F.; ARKEMA FRANCE. Catalyst and process for preparing acrolein and/or acrylic acid by dehydration reaction of glycerin United States patent US 9,162,954 B2. 28 de fevereiro de 2013.

MARJANOVIC, A. V.; STAMENKOVIC, O. S.; TODOROVIC, Z. B.; LAZIC, M. L.; VELJKOVIC, V. B. Kinetics of the base-catalyzed oil ethanolysis. **Fuel**, v. 89, p. 665 – 671, 2010.

MARKET RESEARCH FUTURE. Global Acrylonitrile Market Overview, 2022. Disponível em: <<https://www.marketresearchfuture.com/reports/acrylonitrile-market-2914>>. Acesso em: 12 de novembro de 2022.

MARTINS, F. A. Análise de riscos na construção – método de Monte Carlo. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Porto Alegre**, 2014.

MASSA, M.; ANDERSSON, A.; FINOCCHIO, E.; BUSCA, G. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over Al₂O₃-, SiO₂-, and TiO₂-supported Nb- and W-oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 307, p. 170-184, 2013.

MATHWORKS. **Multilayer Shallow Neural Network Architecture, 2020**. Disponível em <<https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ug/multilayer-neural-network-architecture.html>>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2022.

MATHWORKS. **Choose a Multilayer Neural Network Training Function, 2021**. Disponível em <<https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ug/choose-a-multilayer-neural->

network-training-function.html;jsessionid=7e9918c945086d0c40df74cb5d34>. Acesso em: 14 de fevereiro de 2022.

MATHWORKS. **Products, 2022.** Disponível em <<https://www.mathworks.com/products/matlab.html>>. Acesso em: 11 de fevereiro de 2022.

MENDEL, J. M. e McLAREN R. W.. Reinforcement–Learnig Control and Pattern Recgnition Systems in Adaptative, Learning, and Pattern Recognition Systems: Theory and Aplicattions. 1º edição, New York: Academic Press, 1970, p. 287-318.

MICHAEL, B.; DIAZ, A.; NELSON, B.; KISSEL, M. Process for recovering publication classification acetonitrile from acrylonitrile waste streams. *United States patent US Patent 2020/0157044 A1*. 2020.

MITCHELL, M. An introduction to genetic algorithms. 1ª edição. Cambridge. **Editora Mit Press**. 1997. 207 p, 1997.

MME. **Ministério de Minas e Energias, 2018.** Disponível em <http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outrasnoticias//asset_publisher/32hLrOzMKwWb/content/biocombustiveis-producao-e-consumo-seguem-em-alta-no-pais>. Acesso em: 18 de outubro de 2018.

MME, Ministério de Minas e Energias. **Análise de conjuntura dos biocombustíveis, 2022.** Disponível em Microsoft Word - NT-EPE-DPG-SDB-2022-02_Analise_de_Conjuntura_dos_Biocombustiveis_2021_15ago2022.docx>. Acesso em: 13 de outubro de 2022.

MOFFAT, J. B.; TANG, K. F. CNDO/2 calculations and energy partitioning in the formation of acrylonitrile and propiolonitrile from acetylene and hydrocyanic acid. **Tetrahedron**, v. 29, p. 3111-3115, 1973.

MOUSAVI, H. S.; RAHIMI, M.; MOHADESI, M. Purification of glycerol using organic solvent extraction in a microreactor. **Biomass conversion and biorefinery**, 2020

MOTA, C. L. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p.639-648, 2009.

MOTA, C. J. A.; PESTANA, C. F. M. Co-produtos da Produção de Biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v.3, p.416, 2011.

MURTEIRA, B.; ANTUNES, M. Probabilidades e estatística. 1° edição. **Escolar Editora**. 2012.

MUSTAFA, G. S. Avaliação Econômica de Projetos Industriais. Universidade Salvador, 1° edição, 2010.

NANDA, M. R.; YUAN, Z.; QIN, W.; POIRIER, M. A.; CHUNBAO, X. Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. **Austin Chemical Engineering**, v.1, p. 1004, 2014.

NAGAHAMA, K.; HIRATA, M. Binary vapor-liquid equilibria at elevated pressures. C(5) hydrocarbon + acetonitrile and acetonitrile + water. **Bull. Jpn. Pet. Inst**, v. 18, p. 79-85, 1976.

NNANWUBE, I. A.; ONUKWULI, O. D. Modeling and optimization of galena dissolution in a binary solution of nitric acid and ferric chloride using artificial neural network coupled with genetic algorithm and response surface methodology. **South African Journal of Chemical Engineering**, v.32, p. 68-77, 2020.

NOWAK, A. S.; COLLINS, K. R. Reliability of structures. **McGraw-Hill**. 2000.

OKOJI, A. I.; ANOZIE, A. N.; OMOLEYE, J. A.; TAIWO, A. E.; OSUOLALE, F. N. Energetic assessment of a precalcining rotary kiln in a cement plant using process simulator and neural networks. **Alexandria Engineering Journal**, v. 61, p. 5097-5109, 2022.

OLEOLINE. **Glycerin Market Report**, 2020. Disponível em <<http://www.hbint.com/datas/media/590204fd077a6e381ef1a252/sample-quarterly-glycerine.pdf>> Acesso em: 29 de junho de 2020.

OLIVEIRA, D. G.; SOUZA, J. S.; ETGES, A. P. B. S. Análise de viabilidade econômica usando a simulação de Monte Carlo para substituição de equipamento: estudo de caso em uma indústria do ramo químico. **Espacios**, vol. 37, p. 23, 2016.

OLIVIERI, B. P. Otimização Do Projeto De Pontes Protendidas Pré-moldadas Pelo Método Dos Algoritmos Genéticos. **Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro**, 2004.

OUYANG, T.; XIE, S.; TAN, J.; WENCONG, W.; ZHANG, M. Optimization of energy-exergy efficiencies of an advanced cold energy utilization system in liquefied natural gas filling station. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 95, p. 104235, 2021.

PALISADE. **Simulação de Monte Carlo**, 2020. Disponível em:< https://www.palisade-br.com/risk/monte_carlo_simulation.asp> Acesso em: 12 de janeiro de 2021.

PATRAP, A.; GUPTA, S. R.; KUMAR, J.; MEHANDI, S.; PANDEY, V. R. Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production. **Academic Press**, v.1, 2016.

PERVAIZ, M.; CORREA, C. A. Biorefinaria: desenvolvimento de plataformas químicas através de tecnologias integradas de biomassa. **Polímeros**, v. 19, n. 1, p. E9-E11, 2009.

PETERS, M.S.; TIMMERHAUS, K.D.; WEST, R.E. Plant Design and Economics for Chemical Engineers. 5 th ed, Nova York: McGraw-Hill, 2003.

PITT, F. D.; DOMINGOS, A. M.; BARROS, A. A. C. Purification of residual glycerol recovered from biodiesel production. **South african journal of chemical engineering**, v. 29, p. 42-51, 2019.

PRESS, W.H., FLANNERY, B.P., TEUKOLSKY, S.A., VETTERLING, W.T., Numerical Recipes in Fortran. **Cambridge University Press**. 1992.

PRESSON, R. D.; WU, H. C.; SOCKELL, E. J.; STANDARD OIL COMPANY. Continuous acetone recovery process. United States patent US 4,362,603. 7 de dezembro de 1982.

POLARIS. Ammonia Market Size Worth \$124.64 Billion By 2030 | CAGR: 6.5%, 2022. Disponível em:< <https://www.polarismarketresearch.com/press-releases/ammonia-market>> Acesso em: 10 de novembro de 2022.

ROSAS, I. P.; CONTRERAS, J. L.; SALMONES, J.; ZEIFERT, B.; MEDINA, R. L.; BOLÑOS, J. N.; RAMÍRES, S. H.; CABRERA, J. P.; OCA, A. A. F. M. Catalytic Deactivation of HY Zeolites in the Dehydration of Glycerol to Acrolein. **Catalysts**, v. 11, p. 360, 2021.

RUMELHART, D. E.; HINTON, G. E. & WILLIAM, R. J. Learning Representations of Back-Propagations Erros. **Nature**, v. 323, p .533-536, 1986.

RUOPPOLO, G.; LANDI, GO.; BENEDETTO, A. Glycerol dehydration to acrolein over supported vanadyl orthophosphates catalysts. **Catalysts**, v. 10, p. 673, 2020.

SANJAY, G.; THE STANDARD OIL COMPANY. Process for the purification and recovery of acetonitrile. European patent EP 1,301,471 B1. 18 de julho de 2004.

SANJAY, G.; INEOS USA LLC. Improved operation of heads column in acrylonitrile production. European patent EP 1,419,140 B1. 21 de agosto de 2001.

SANTOS, R. C. R. Catalisadores Bimetálicos de Óxidos de Mo – Cu (Ni ou Co) Suportados em Alumina para Conversão do Glicerol a Intermediários Químicos. **Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará**, 2016.

SCHON, S. G.; DANIEL, S. M.; SANDER, R. A.; ATOFINA CHEMICALS INC. Process for recovering acrolein or propionaldehyde from dilute aqueous streams. United States patent US 6,515,187 B1. 4 de fevereiro de 2003.

SEPARATION TECHNOLOGIES. **Distillation Column Tray Selection & Sizing – 1, 2012**. Disponível em: <<http://separationtechnology.com/distillation-column-tray-selection-1/>>. Acesso em: 05 de março de 2020.

SHAHIDI, F.; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6rd ed, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey, 2005

SHAN, J.; LI, Z.; ZHU, S.; LIU, H.; LI, J.; WANG, J.; FAN, W. Nanosheet mfi zeolites for gas phase glycerol dehydration to acrolein. **Catalysts**, v. 9, p. 121, 2019

SEIDER, W. D.; SEADER, J. D.; LEWIN, D. R.; WIDAGDO, S. Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design. Wiley, 3º edição, 2009.

SEZER, S.; KARTAL, F.; OZVEREN, U. Artificial Intelligence Approach in Gasification Integrated Solid Oxide Fuel Cell Cycle. **Fuel**, v. 311, p. 122591, 2022.

SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; LU, X.; ZHANG, C. Gas phase oxidehydration of glycerol to acrylic acid over Mo/V and W/V oxide catalyts. **Chemical Engineering Journal**, v. 244, p. 168-177, 2014.

SIGMA ALDRICH. **Acetonitrile**, 2019. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/acetonitrile-center.html>>. Acesso em: 28 de outubro de 2019.

SILVA, L. D.; SANTOS, R. C.; SILVA, J. G. A. B.; ALVES, E. P.; FRÉTY, R. T. F.; PONTES, L. A. M. Direct ammoxidation of glycerol to nitriles using Mo/alumina catalyts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, 2021.

SILVA, L. F. F. B. Laboratório Remoto para Monitorização e Controlo baseado em MATLAB/Simulink e LabVIEW. **Dissertação de mestrado, Universidade Nova de Lisboa**, 2011.

SLIDETODOC. Heat and Mass Transfer for Bioprocess, 2021. Disponível em:<www.slidetodoc.com/ert-209-heat-and-mass-transfer-for-bioprocess-3/> Acesso em: 01 de setembro de 2021.

SOKOLOV, N. M.; SEVRYUGOVA, N. N.; ZHAVORONKOV, N. M. K. P. Removal of acetonitrile from acrylonitrile by rectification. **Nist**, v.43, p. 776-779, 1967.

STATISTA. Price of propylene worldwide from 2017 to 2022, 2022. Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/1170576/price-propylene-forecast-globally/>> Acesso em: 10 de novembro de 2022.

STATISTA. Production capacity of ammonia worldwide from 2018 to 2021, with a forecast for 2026 and 2030, 2021. Disponível em: < <https://www.statista.com/statistics/1065865/ammonia-production-capacity-globally/>> Acesso em: 10 de novembro de 2022.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N.A.S. Supported silicotungstic acid on zirconia catalyst for gas phase dehydration of glycerol to acrolein. **Catalysis Today**, 2015.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S.; ZAKARIA, Z. Y. Gas phase selective conversion of glycerol to acrolein over supported silicotungstic acid catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 34, p. 300-312, 2016.

TALEBIAN-KIAKALAIEH, A.; AMIN, N. A. S. Thermo-kinetic and diffusion studies of glycerol dehydration to acrolein using HSiW- γ -Al O supported ZrO solid acid catalyst. **Renewable Energy**, v. 114, p. 794-804, 2017.

TAQUEDA, M. E. S.; OPPE, E. E. G.; SALVAGNINI, W. M. Desidratação da Glicerina obtida por biodiesel por Destilação Azeotrópica com Tolueno. **4º Congresso brasileiro de Plantas Oleaginosas**, Varginha. CD do congresso, 2007.

TEHLAH, N.; KAEWPRADIT, P.; IQBAL, M. **Artificial neural network based modelling and optimization of refined palm oil process, 2016**. Disponível em: < <https://bradscholars.brad.ac.uk/handle/10454/8866>>. University of Bradford. Acesso em: 22 de agosto de 2021.

THE BUSINESS RESEARCH COMPANY. **Propylene Global Market Report, 2023**. Disponível em: < <https://www.thebusinessresearchcompany.com/report/propylene-global-market-report>> Acesso em: 30 de março de 2023.

TOWLER, G.; SINNOTT, R. K. Chemical Engineering Design: Principle and Economics of plant and Process Design, 2. ed. California: Butterworth-Heinemann, 2012.

TOTVS. **Depreciação financeira de patrimônio: aprenda a calcular para os equipamentos da sua indústria**, 2019. Disponível em: <<https://www.totvs.com/blog/gestao-industrial/depreciacao-financieira-de-patrimonio/#:~:text=basicamente%2c%20a%20cada%20ano%20ele,ou%20de%20%e2%80%9cvalor%20sucata%e2%80%9d>> Acesso em: 12 jan. 2021.

TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. **Catalysis Communications**, p. 1349-1353, 2007.

TURTON, R.; BAILIE, C.; WHITING, W. B.; SHAELWITZ, J. A. Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, 2. ed. Prentice Hall, New Jersey, 2003.

TYAGI, A.; IQBAL, J.; MEENA, Y. K.; JAIN, M. Modeling and optimization of neodymium ion separation by liquid membrane using Artificial Neural Network coupled with Genetic Algorithm. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 187, p. 151-163, 2022.

UDOP. **Diário Oficial publica medida que reduz adição de biodiesel ao diesel, 2020.** Disponível em: < <https://www.udop.com.br/noticia/2020/10/08/diario-oficial-publica-medida-que-reduz-adicao-de-biodiesel-ao-diesel.html>>. Acesso em: 21 de novembro de 2020.

ULGEN, A.; HOELDERICH, W. F. Conversion of glycerol to acrolein in the presence of WO₃/TiO₂ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 400, p. 34-38, 2011.

UMPIERRE, A.P; MACHADO, F. Gliceroquímica e valorização do glicerol. **Revista Virtual Química**, v. 5, n. 1, p. 106-116, 2013.

UNIGEL, 2022. Nossos sites. Disponível em < http://www.unigel.com.br/unigel/web/conteudo_pti.asp?idioma=0&conta=45&tipo=25457 >. Acesso em: 22 de abril de 2022.

VILLAR, S. B. B. L. Metamodelagem Kriging e sua Aplicação na Otimização de uma Unidade de Separação de Propeno por Destilação. **Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Campina Grande**, 2016.

YADAV, G. D.; SHARMA, R. V.; KATOLE, S. O. Selective Dehydration of Glycerol to Acrolein: Development of Efficient and Robust Solid Acid Catalyst MUICaT-5. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 52, p. 10133-10144, 2013.

YAHOO FINANCE, 2023. Global Propylene Market to Reach 155.2 Million Metric Tons by 2030. Disponível em < <https://uk.finance.yahoo.com/news/global-propylene-market-reach-155-132700521.html>>. Acesso em: 30 de março de 2023.

YEDLA, S.; BALLA, P. K.; BALAGA, V.; UTKOOR, U. U.; KUNA, R.; KOMANDUR, V. R. C. SBA-15 STABILIZED NB₂O₅ CATALYSTS FOR CONVERSION OF GLYCEROL TO ACROLEIN. **Catalysis in Green Chemistry and Engineering**, v. 5, p. 19-30, 2022.

YULIA, F.; CHAIRINA, I.; ZULYS, A.; NASRUDDIN. Multi-objective genetic algorithm optimization with an artificial neural network for CO₂/CH₄ adsorption prediction in metal–organic framework. **Thermal Science and Engineering Progress**, v. 25, p. 100967, 2021.

WANG, F.; DUBOIS, J. L.; UEDA, W. Catalytic performance of vanadium pyrophosphate oxides (VPO) in the oxidative dehydration of glycerol. **Applied Catalysis A: General**, v. 376, p. 25-32, 2010.

WANG, X.; ZHAO, F.; HUANG, L. Low temperature dehydration of glycerol to acrolein in vapor phase with hydrogen as dilution: from catalyst screening via tpsr to real-time reaction in a fixed-bed. **Catalysts**, v. 10, p. 43, 2020.

WANG, Z.; LIU, L. Mesoporous silica supported phosphotungstic acid catalyst for glycerol dehydration to acrolein. **Catalysis Today**, v. 376, p. 55-64, 2021.

WERPY, T.; PETERSEN, G. Top value added chemicals from biomass. Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas. **Department of Energy Americano dc**, 2004.

WICAKSONO, F. D.; ARSHAD, Y. B.; SIHOMBING, H. Monte Carlo net present value for techno-economic analysis of oil and gas production sharing contract. **International journal of technology**, v. 10, 2019.

ZANATA, D. R. P. Desenvolvimento de sensor virtual empregando rede neurais para a medição da composição em uma coluna de destilação. **Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo**, 2005.

ZHANG, Y.; HARMAN, M.; MANSOURI, S. A. The Multi-Objective Next Release Problem. **GECCO'07**, 2007.

ZHAO, S.; HE, S.; KIM, K. D.; WANG, L.; RYOO, R.; WANG, Z.; HUANG, J. Influence of hierarchical ZSM-5 catalysts with various acidity on the dehydration of glycerol to acrolein. **Magnetic Resonance Letters**, v. 1, p. 71-80, 2021.

ZHAO, S.; WANG, W. D.; WANG, L.; WANG, W.; HUANG, J. Cooperation of hierarchical pores with strong Brønsted acid sites on SAPO-34 catalysts for the glycerol dehydration to acrolein. **Journal of Catalysis**, v. 389, p. 166-175, 2020.

ZNAIGUIA, R.; BRANDHORST, L.; CHRISTIN, N.; BACA, V. B.; REY, P.; MILLET, J. M. M.; LORIDANT, S. Toward longer life catalysts for dehydration of glycerol to acrolein. **Microporous Mesoporous Materials**, v. 196, p. 97-103, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A – BALANÇO MATERIAL DOS REATORES DE DESIDRATAÇÃO E AMOXIDAÇÃO

TABELA 61-BALANÇO MATERIAL DO REATOR DE DESIDRATAÇÃO DO GLICEROL

DADOS DE ENTRADA	
Vazão molar de glicerol usada como base (kmol/h)	100
Seletividade para a reação de formação da acroleína (mol%)	0,921
Seletividade para a reação de formação do acetaldeído (mol%)	0,013
Seletividade para a reação de formação do propanal (mol%)	0,001
Seletividade para a reação de formação do formaldeído (mol%)	0,00428
Seletividade para a reação de formação da acetona (mol%)	0,00428
Seletividade para a reação de formação do ácido acético (mol%)	0,00428
Seletividade para a reação de formação do ácido propanoico (mol%)	0,00428
Seletividade para a reação de formação do ácido fórmico (mol%)	0,00428
Seletividade para a reação de formação do 2-propenol-1 (mol%)	0,00428
Seletividade para a reação de formação do fenol (mol%)	0,00428
Balanço de Carbono	0,965
Conversão do Glicerol (mol%)	100
VAZÕES CALCULADAS A PARTIR DOS DADOS DE ENTRADA	
Vazão de água para diluir o glicerol (kg/h)	13.754,9
Vazão de glicerol reagido (kg/h)	9.210
Vazão de acroleína gerada (na saída do reator) (kg/h)	5.137,31
Vazão de acetaldeído gerado (na saída do reator) (kg/h)	56,98
Vazão de propanal gerado (na saída do reator) (kg/h)	5,78
Vazão de CO gerado (na saída do reator) (kg/h)	48,75
Vazão de CO ₂ gerado (na saída do reator) (kg/h)	76,61
Vazão de formaldeído gerado (na saída do reator) (kg/h)	45,53
Vazão de ácido acético gerado (na saída do reator) (kg/h)	45,53
Vazão de ácido propanoico gerado (na saída do reator) (kg/h)	45,53
Vazão de ácido fórmico gerado (na saída do reator) (kg/h)	45,53
Vazão de 2-propenol-1 gerado (na saída do reator) (kg/h)	45,53
Vazão de água gerada nas reações (na saída do reator) (kg/h)	3.519,9
Vazão total na saída do reator (kg/h)	22.964,92
FRAÇÕES MÁSSICAS CALCULADAS PARA A SAÍDA DO REATOR	
Fração mássica de água	0,7545
Fração mássica de acroleína	0,2241

Fração mássica de acetaldeído	0,0025
Fração mássica de propanal	0,0002
Fração mássica de CO	0,0021
Fração mássica de CO ₂	0,0033
Fração mássica de formaldeído	0,0019
Fração mássica de ácido acético	0,0019
Fração mássica de ácido propanoico	0,0019
Fração mássica de ácido fórmico	0,0019
Fração mássica de 2-propenol-1	0,0019
Fração mássica de fenol	0,0019

TABELA 62-BALANÇO MATERIAL PARA O REATOR DE AMOXIDAÇÃO DA ACROLEÍNA

DADOS DE ENTRADA	
Vazão de acroleína usada como base (kmol/h)	100
Seletividade para a reação de formação da acrilonitrila (mol%)	0,876
Seletividade para a reação de formação do HCN (mol%)	0,072
Seletividade para a reação de formação da acetonitrila (mol%)	0,025
Seletividade para a reação de formação do CO (mol%)	0,0135
Seletividade para a reação de formação do CO ₂ (mol%)	0,0135
Conversão da acroleína (mol%)	98,4
Vazão de ar necessária (kmol/h)	1.214,28
Vazão de amônia necessária (kmol/h)	114,28
VAZÕES CALCULADAS A PARTIR DOS DADOS DE ENTRADA	
Vazão mássica de água presente na corrente de entrada (impureza do reator de desidratação) (kg/h)	129,76
Vazão mássica de acetaldeído presente na corrente de entrada (impureza do reator de desidratação) (kg/h)	62,37
Vazão mássica de formaldeído presente na corrente de entrada (impureza do reator de desidratação) (kg/h)	48,11
Vazão mássica de acetona presente na corrente de entrada (impureza do reator de desidratação) (kg/h)	5,41
Vazão mássica de propanal presente na corrente de entrada (impureza do reator de desidratação) (kg/h)	5,67
Vazão de acroleína não reagida (na saída do reator) (kg/h)	89,6
Vazão de oxigênio não reagido (na saída do reator) (kg/h)	6.585,6
Vazão de amônia não reagida (na saída do reator) (kg/h)	270,05
Vazão de nitrogênio (na saída do reator) (kg/h)	26,860
Vazão de acrilonitrila gerada (na saída do reator) (kg/h)	4.568,52

Vazão de água gerada (na saída do reator) (kg/h)	3.286,29
Vazão de HCN formado (na saída do reator) (kg/h)	232,1
Vazão de acetonitrila gerada (na saída do reator) (kg/h)	122,37
Vazão de CO gerado (na saída do reator) (kg/h)	274,17
Vazão de CO ₂ gerado (na saída do reator) (kg/h)	274,17
Vazão total na saída do reator (kg/h)	42.814,18

FRAÇÕES MÁSSICAS CALCULADAS PARA A SAÍDA DO REATOR

Fração mássica de água	0,0808
Fração mássica de acrilonitrila	0,1067
Fração mássica de nitrogênio	0,6274
Fração mássica de oxigênio	0,1538
Fração mássica de CO	0,0064
Fração mássica de CO ₂	0,0064
Fração mássica de formaldeído	0,0011
Fração mássica de acetona	0,00012
Fração mássica de propanal	0,00013
Fração mássica de acetaldeído	0,0014
Fração mássica de HCN	0,0054
Fração mássica de acetonitrila	0,00286
Fração mássica de acroleína	0,0021
Fração mássica de amônia	0,0063

APÊNDICE B – CÓDIGO GERAL DE CONSTRUÇÃO DAS REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

```
n_redes = 10; %número de redes criadas
```

```
for i=1:n_redes
```

```
    net{i}=newff(entrada, saida, [n,...,n], {'tansig',..., 'tansig', 'purelin'}, 'trainlm');
```

```
    net{i}.trainparam.epochs=5000;
```

```
    net{i}.divideFcn = 'divideblock';
```

```
    net{i}.divideParam.trainRatio=0.75;
```

```
    net{i}.divideParam.valRatio=0.15;
```

```
    net{i}.divideParam.testRatio=0.10;
```

```
    net{i}=train(net{i}, entrada, saida);
```

```
    saida_rede=net{i}(entrada);
```

```
    perf(i)=mse(net{i}, saida, saida_rede);
```

```
end
```

```
erro_medio=sum(perf)/n_redes
```

%Onde: n = Número de neurônios em cada camada oculta.

APÊNDICE C – CÓDIGO GERAL DE OTIMIZAÇÃO DAS COLUNAS DE DESTILAÇÃO

```

function TAC = Objetivo(x) %função objetivo = minimizar o custo anual total

% Variáveis de entrada: x(1) = Numero_estagios_coluna; x(2) =
estagio_de_alimentação; x(3)=estágio de retirada lateral;

load('net') %carregar a rede neural artificial

input = [((round(x(1))-x(1)min)/(x(1)max-x(1)min)), ... ((round(x(3))-x(3)min)/(x(3)max-
x(3)min))]; %Variáveis de entrada da rede neural normalizadas

y=sim(net{1,y},input'); %seleção da rede neural que apresentou menor valor de MSE

% Variáveis de saída (normalizadas): y(1) = Diâmetro da coluna;
y(2) = Calor do condensador; y(3) = Calor do reboiler;
y(4) = Pureza do produto;

if y(4)*(y(4)max-y(4)min)+y(4)min <= C %possível restrição para a realização da otimização

%Cálculo dos Equipamentos (CAPEX)

% Cálculo da coluna de destilação

Lang_F = 5.813;

Diametro = y(1)*(y(1)max-y(1)min)+y(1)min;

Numero_de_pratos = ceil((x(1)-2)*C1); % Onde C1 = Eficiência dos pratos da coluna

Altura_Coluna = 0.5*(Numero_de_pratos)+2;

Pressao_projeto = C2;

Tensao_admissivel = 108000;

Espessura_coluna = ((Pressao_projeto*Diametro)/((2*Tensao_admissivel*0.85)-(1.2*Pressao_projeto))) +
0.003;

Massa_especifica_aco = 7861.1;

```

```

Volume_lateral_coluna = 3.14*Espessura_coluna*Altura_Coluna*Diametro;
Massa_lateral_coluna = (Volume_lateral_coluna*Massa_especifica_aco)*2.205;

Raio_externo = (Diametro + 2*Espessura_coluna)/2;

Volume_tampo = 4*3.14*(Raio_externo^2)*Espessura_coluna*2;

Massa_tampo = (Volume_tampo*Massa_especifica_aco_carbono)*2.205;

Massa_total = Massa_lateral_coluna + Massa_tampo;

Cv = exp((7.2756 + 0.18255*(log(Massa_total))) + (0.02297*((log(Massa_total))^2)));

DiametroFT = Diametro*3.281;

Altura_ColumnaFT = Altura_Columna*3.281;

Cpl = 300.9*((DiametroFT)^0.63316)*(Altura_ColumnaFT^0.80161);

Fator_material_coluna = 1;

FNT = 1;

FTT = 1;

FTM = 1;

CBT = 468*exp(0.1739*DiametroFT);

CT = CBT*FTM*FTT*FNT*Numero_de_Pratos;

CP = Fator_material_coluna*Cv + Cpl;

Custo_coluna = CP + CT;

% Cálculo do condensador

Temp_saida_fluido_frio = 45;

Temp_entrada_fluido_frio = 31;

Temp_entrada_fluido_quente = C3;

Temp_saida_fluido_quente = C4;

Temperatura_troca_termica= ((Temp_entrada_fluido_quente-Temp_saida_fluido_frio)-
(Temp_saida_fluido_quente-Temp_entrada_fluido_frio))/log((Temp_entrada_fluido_quente-
Temp_saida_fluido_frio)/(Temp_saida_fluido_quente-Temp_entrada_fluido_frio));

Fator_troca_termica = 0.85;

Coeficiente_troca_termica = C5;

Calor_condensador = y(2)*(y(2)max-y(2)min)+y(2)min;

```

$$\text{Area_troca_termica} = \frac{(\text{Calor_condensador})}{(\text{Temperatura_troca_termica} * \text{Coeficiente_troca_termica} * \text{Fator_troca_termica})} * 10.76;$$

$$\text{Custo_condensador} = \exp(11.0545 - 0.9228 * (\log(\text{Area_troca_termica})) + 0.09861 * ((\log(\text{Area_troca_termica}))^2));$$

$$\text{Comprimento_tubos} = 1;$$

$$\text{Tipo_Material_Condensador} = 1;$$

$$\text{Pressao_operacao_condensador} = 1;$$

$$\text{Custo_total_condensador} = \text{Custo_condensador} * \text{Comprimento_tubos} * \text{Tipo_Material_Condensador} * \text{Pressao_operacao_condensador};$$

% Cálculo do reboiler

$$\text{Temp_entrada_fluido_quente_reboiler} = 127.5; \text{ \%Somente para a coluna de destilação T-10}$$

$$\text{Temp_entrada_fluido_quente_reboiler} = 190$$

$$\text{Temp_saida_fluido_quente_reboiler} = 127.5; \text{ \%Somente para a coluna de destilação T-10}$$

$$\text{Temp_saida_fluido_quente_reboiler} = 190$$

$$\text{Temp_saida_fluido_frio_reboiler} = C6;$$

$$\text{Temp_entrada_fluido_frio_reboiler} = C7;$$

$$\text{Temperatura_troca_termica_reboiler} = \frac{(\text{Temp_entrada_fluido_quente_reboiler} - \text{Temp_saida_fluido_frio_reboiler}) - (\text{Temp_saida_fluido_quente_reboiler} - \text{Temp_entrada_fluido_frio_reboiler})}{\log\left(\frac{\text{Temp_entrada_fluido_quente_reboiler} - \text{Temp_saida_fluido_frio_reboiler}}{\text{Temp_saida_fluido_quente_reboiler} - \text{Temp_entrada_fluido_frio_reboiler}}\right)};$$

$$\text{Fator_troca_termica_reboiler} = 0.85;$$

$$\text{Coeficiente_troca_termica_reboiler} = C8;$$

$$\text{Calor_reboiler} = y(3) * (y(3)_{\text{max}} - y(3)_{\text{min}}) + y(3)_{\text{min}};$$

$$\text{Area_troca_termica_reboiler} = \frac{(\text{Calor_reboiler})}{(\text{Temperatura_troca_termica_reboiler} * \text{Coeficiente_troca_termica_reboiler} * \text{Fator_troca_termica_reboiler})} * 10.76;$$

$$\text{Custo_reboiler} = \exp(11.967 - 0.8709 * (\log(\text{Area_troca_termica_reboiler})) + 0.09005 * ((\log(\text{Area_troca_termica_reboiler}))^2));$$

$$\text{Comprimento_tubos_reboiler} = 1;$$

$$\text{Tipo_Material_reboiler} = 1;$$

$$\text{Pressao_operacao_reboiler} = 1;$$

$$\text{Custo_total_reboiler} = \text{Custo_reboiler} * \text{Comprimento_tubos_reboiler} * \text{Tipo_Material_reboiler} * \text{Pressao_operacao_reboiler};$$

% Onde 'C' são valores específicos para cada coluna

% Cálculo das utilidades (OPEX)

Custo_agua_resfriamento = (y(2)*(y(2)max-y(2)min)+y(2)min)*31104000*0.000000000271513;

Custo_agua_fria = (y(2)*(y(2)max-y(2)min)+y(2)min)*31104000*0.00000000096295; %Somente para a coluna T

Custo_vapor = (y(3)*(y(3)max-y(3)min)+y(3)min)*0.0000000043908*31104000;

% Onde: 31104000 é o número de segundos em 1 ano (considerando o fator de projeto de 0,985);
0.000000000271513, 0.0000000043908 e 0.00000000096295 são os fatores de custo para a água de
resfriamento, vapor e água fria respectivamente

TAC = (((Custo_coluna + Custo_total_reboiler + Custo_total_condensador)*Lang_F*1.7*1.3368/10) +
Custo_agua_resfriamento + Custo_vapor)

% Onde: 1.3368 é o valor da inflação americana acumulada (2009-2021) para maquinários industriais e
10 é o número de anos da análise do TAC

else

TAC = inf;

end

APÊNDICE D – COMPOSIÇÃO E PROPIEDADES DAS PRINCIPAIS CORRENTES DO PROCESSO

TABELA 63-PROPIEDADES E COMPOSIÇÃO DAS PRINCIPAIS CORRENTES DO PROCESSO

Corrente	10,0									
	1,0	(Glicerol a 99,7% m/m)	18,0	31,0	38,0	54,0	70,0	57,0	63,0	73,0
Temperatura [°C]	31	168,3	280,0	25	410	36	106,6	26,0	79,8	158,9
Pressão [kPa]	202,6	2,5	151,3	50	151,3	110	131	101,3	110	700
Vazão Mássica [kg/h]	33.031,5	26.405,3	70.067,1	16.248,1	120.199	13.176	4.172,4	556,3	11.598	423,4
Fração de Vapor	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0
Composição (Fração Mássica)										
Glicerol	0,8	0,997	-	-	-	-	-	-	-	-
Água	0,119	-	0,7567	0,0231	0,0810	0,0473	0,8831	0,0025	0,00257	-
Amônia	-	-	-	-	0,0063	-	-	-	-	-
HCN	-	-	-	-	0,0064	0,0460	0,00004	0,9958	-	-
Acetonitrila	-	-	-	-	0,0042	0,0007	0,1167	-	0,0008	0,999
Acrilonitrila	-	-	-	-	0,1067	0,9037	0,00005	0,0017	0,995	0,00059
Metanol	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ácido Acético	-	-	0,0019	-	-	-	-	-	-	-
Ácido Propanoico	-	-	0,0019	-	-	-	-	-	-	-
Acroleína	-	-	0,2241	0,9572	0,0021	-	-	-	-	-
Acetaldeído	-	-	0,0025	0,0106	-	-	-	-	-	-
Formaldeído	-	-	0,0019	0,0082	-	-	-	-	-	-
Ácido Fórmico	-	-	0,0019	-	-	-	-	-	-	-
Fenol	-	-	0,0019	-	-	-	-	-	-	-
Álcool Alílico	-	-	0,0019	-	-	-	-	-	-	-
Propanal	-	-	0,0002	0,0009	0,0001	0,0018	-	-	0,0015	-
Dióxido de Carbono	-	-	0,0021	-	0,0064	-	-	-	-	-
Monóxido de Carbono	-	-	0,0033	-	0,0064	-	-	-	-	-
Ácidos Graxos	0,015	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxigênio	-	-	-	-	0,1536	-	-	-	-	-
Nitrogênio	-	-	-	-	0,6266	-	-	-	-	-

Cinzas	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ésteres de Ácidos Graxos	0,0175	0,002	-	-	-	-	-	-	-	-
Sabões	0,0175	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Oxazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,000038
Propionitrila	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,00041

APÊNDICE E – DIMENSÕES E CARACTERÍSTICAS DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS DO PROCESSO

TABELA 64-DIMENSÕES E CARACTERÍSTICAS DAS COLUNAS

Coluna	Número de estágios teóricos	Número de estágios reais	Diâmetro	Altura	Material	Estágio de alimentação (teórico)	Estágio de retirada lateral/Decantador (teórico)
T-1	10	12	5,13	7	Aço carbono	4	
T-3	26	33	2,14	18,5	Aço carbono	20	
T-5	32	38	3,52	20,5	Aço carbono	12	22
T-8	9	9	1,16	6,5	Aço carbono	4	
T-6	31	35	1,55	19,5	Aço Carbono	12	20
T-7	16	18	0,65	11	Aço carbono	5	7
T-9	27	31	0,98	17,5	Aço carbono	11	
T-10	51	56	0,41	30	Aço carbono	13	31
T-4	7	14	5,1	9	Aço carbono	7	
T-2	8	16	0,61	10	Aço carbono	8	

TABELA 65-DIMENSÕES E CARACTERÍSTICAS DOS TROCADORES DE CALOR

Trocador de Calor	calor (J/s)	Área (m ²)	Tipo	Material
Reboiler T-1	4.451.992	762	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono
Condensador T-1	2.843.360	60	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
H-3	44.238.700	768	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
H-1	937.157	26	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
Reboiler T-3	8.153.600	207	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono
Condensador T-3	5.044.100	1.201	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
H-4	3.853.590	274	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
Reboiler T-5	26.995.000	873	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono
H-5	3.838.000	381	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
Condensador T-8	3.509.120	93	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
Reboiler T-6	3.272.500	97	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono
Condensador T-6	2.241.900	184	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço inox 304
Reboiler T-7	492.180	14	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono
Condensador T-7	566.180	21	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
Reboiler T-9	1.473.500	19	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono

Condensador T-9	1.519.400	61	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono
Reboiler T-10	329.540	24	Casco & Tubo/Kettle	Aço carbono
Condensador T-10	265.580	3	Casco & Tubo/Cabeçote Fixo	Aço carbono

TABELA 66-DIMENSÕES E CARACTERÍSTICAS DOS REATORES

Reator	Volume (m ³)	Material	Tipo
R-1	6,25	Aço Inox 304	PFR
R-2	116	Aço Inox 304	PFR

TABELA 67-DIMENSÕES E CARACTERÍSTICAS DO FORNO

Forno	Calor (J/s)	Tipo de Forno	Eficiência (%)	Material	Excesso de ar (%)
FH-1	43.798.996	Box	85	Aço carbono	5

TABELA 68-DIMENSÕES E CARACTERÍSTICAS DO COMPRESSOR

Compressor	Potência total (kW/h)	Eficiência (%)	Material	Tipo de compressor	Tipo de motor
C-1	3.249	75	Aço carbono	Centrifugo	Elétrico

ANEXOS

ANEXO A – PSEUDOCÓDIGO DE UM ALGORITMO GENÉTICO

ALGORITMO GENÉTICO

Entrada:

- N (tamanho da população)
- T (número máximo de gerações)
- p_c (probabilidade de cruzamento)
- p_m (taxa de mutação)

Saída:

- A (conjunto não-dominado)

1. **Inicialização:** Conjunto $P_o = \emptyset$ e $t = 0$. PARA $i = 1, \dots, N$ FAÇA
 - a) Escolha $i \in I$ segundo alguma probabilidade de distribuição.
 - b) Conjunto $P_o = P_o + i$.
2. **Fitness:** PARA cada indivíduo $i \in P_t$, determine o vetor de decisão $x = m(i)$, bem como o vetor objetivo $y = f(x)$ e calcule o valor escalar do *fitness* $F(i)$.
3. **Seleção:** População temporária P' . Conjunto P' . PARA $i = 1, \dots, N$ FAÇA
 - a) Selecione um indivíduo $i \in P_t$ de acordo com um determinado esquema, e com base no seu valor de *fitness*.
 - b) Conjunto $P' = P' + i$.
4. **Cruzamento:** Conjunto $P'' = \emptyset$. PARA $i = 1, \dots, N/2$ FAÇA
 - a) Escolha dois indivíduos $i, j \in P'$ e remova ele de P' .
 - b) Recombine i com j . Os indivíduos (filhos) resultantes são $k, l \in I$.
 - c) Adicione k, l em P'' com probabilidade p_c . De outra maneira adicione i, j em P'' .
5. **Mutação:** Conjunto $P''' = \emptyset$. PARA cada indivíduo $i \in P''$ FAÇA
 - a) Mute i com taxa de mutação p_m . O indivíduo resultante $j \in I$.
 - b) Conjunto $P''' = P''' + j$.
6. **Conclusão:** Conjunto $P_{t+1} = P'''$ e $t = t + 1$. SE $t \geq T$ ou SE alguma condição de parada for satisfeita ENTÃO conjunto $A = p(m(P_t))$ SE NÃO volte para o Passo 2.

Fonte: FRACCAROLI (2010)

ANEXO B – EQUAÇÃO DO CUSTO DOS PRINCIPAIS EQUIPAMENTOS

Compressores

O custo dos compressores é dado pela Equação 26.

$$C = F_D F_M C_B. \quad (26)$$

O fator F_D depende do tipo de motor utilizado no compressor, sendo esse fator 1 para um motor elétrico, 1,15 para uma turbina a vapor, e 1,25 para uma turbina a gás. Para o projeto padronizou-se todos os motores como motores elétricos.

O fator F_M depende do tipo de material utilizado na construção do compressor, sendo este fator igual a 1 para aço carbono, 2,5 para aço inox, e 5 para liga de nickel.

Já o fator C_B está relacionado ao tipo de compressor, sendo ele apresentado pelas Equações 27, 28 e 29.

- Compressor centrífugo (Faixa de potência de 200 a 30.000 hp):

$$C_B = \exp\{7,58 + 0,8[\ln(P_c)]\} \quad (27)$$

Onde P_c = potência de operação do Compressor em hp.

- Compressor Alternativo (Faixa de potência de 100 a 20.000 hp):

$$C_B = \exp\{7,9661 + 0,8[\ln(P_c)]\} \quad (28)$$

- Compressor Parafuso (Faixa de potência de 10 a 750 hp):

$$C_B = \exp\{8,1238 + 0,7243[\ln(P_c)]\} \quad (29)$$

Trocadores de Calor

- Trocadores Tipo Casco e Tubo

O custo dos trocadores de calor do tipo casco e tubo é dado pela Equação 30.

$$C = F_P F_M F_L C_B \quad (30)$$

O fator F_P está relacionado à pressão no lado do casco, sendo considerado 1 para pressões abaixo de 100 psig. Para pressões mais elevadas, F_P é dado pela Equação 31.

$$F_P = 0,9803 + 0,018(P/100) + 0,0017(P/100)^2 \quad (31)$$

Onde a pressão (P) é dada em psig e a faixa de pressão aplicável para essa relação é de 100 a 2.000 psig.

O fator F_M está relacionado ao material do casco e do tubo, que está em função da área de superfície. F_M é dado pela Equação 32.

$$F_M = a + (A/100)^b \quad (32)$$

Onde A é a área da superfície, em in^2 , e a e b são constantes que dependem da combinação de materiais entre o casco e os tubos, conforme a Tabela 68.

TABELA 69-CONSTANTES DEPENDENTES DO MATERIAL

Materiais de Construção	a (in)	b (in)
Casco/Tubo		
Aço Carbono/Aço Carbono	0	0
Aço Carbono/Latão	1,08	0,05
Aço Carbono/Aço Inox	1,75	0,13
Aço Carbono/Monel	2,1	0,13
Aço Carbono/Titânio	5,2	0,16
Aço Carbono/Aço Cr-Mo	1,55	0,05
Aço Cr-Mo/Aço Cr-Mo	1,7	0,07
Aço Inox/Aço Inox	2,7	0,07
Monel/Monel	3,3	0,08
Titânio/Titânio	9,6	0,06

Fonte: SEIDER et al. (2009).

A área do trocador de calor (A) é encontrada pela Equação 33.

$$A = \frac{Q_f}{\Delta T \ln * U * 0,85} \quad (33)$$

Onde:

Q_f = Fluxo de calor envolvido na troca térmica (BTU/h);

$\Delta T \ln$ = Média logarítmica de temperatura entre o fluido quente e o fluido frio (°F);

U = Coeficiente de transferência térmica [BTU/(h*ft²*°F)].

Para a determinação de U , utilizou-se o valor do coeficiente típico para os tipos de fluidos envolvidos na troca térmica. O fator 0,85 na equação, corresponde à eficiência da troca térmica, sendo esse valor usual para médias eficiências (HEALTHY HEATING, 2012).

O fator F_L está relacionado ao tamanho dos tubos, conforme a Tabela 69.

TABELA 70-FATOR DEPENDENTE DO TAMANHO DOS TUBOS

Tamanho dos Tubos (ft)	F_L
8	1,25
12	1,12
16	1,05
20	1

Fonte: SEIDER et al. (2009).

Para o projeto padronizou-se os tamanhos dos tubos para 20 ft, pois representaria uma diminuição no custo dos trocadores.

Já o fator C_B está relacionado ao tipo de trocador casco e tubo, apresentado pelas Equações 34, 35, 36 e 37.

- Cabeçote Flutuante (Área de troca térmica de 150 a 12.000 ft²):

$$C_B = \exp\{ 11,667 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\} \quad (34)$$

- Cabeçote Fixo (Área de troca térmica de 150 a 12.000 ft²):

$$C_B = \exp\{ 11,0545 - 0,9228[\ln(A)] + 0,09861[\ln(A)]^2\} \quad (35)$$

- Tubo em U (Área de troca térmica de 150 a 12.000 ft²):

$$C_B = \exp\{ 11,147 - 0,9186[\ln(A)] + 0,09790[\ln(A)]^2\} \quad (36)$$

- Vaporizador Kettle (Área de troca térmica de 150 a 12.000 ft²):

$$C_B = \exp\{ 11,967 - 0,8709[\ln(A)] + 0,09005[\ln(A)]^2\} \quad (37)$$

Onde A = Área de troca térmica (ft²).

- Trocadores de Calor Tipo Tubo Duplo

Para áreas de troca térmica inferiores a 200 ft², os trocadores de calor tipo tubo duplo são os mais recomendados. Seu custo é dado pela Equação 38.

$$C = F_P F_M C_B \quad (38)$$

F_P é o fator de pressão, que é equivalente a 1 para pressões inferiores a 600 psig. Para pressões iguais ou superiores a este valor, o fator é determinado pela Equação 39.

$$F_P = 0,8510 + 0,1292(P/600) + 0,0198(P/600)^2 \quad (39)$$

Onde P é a pressão, em psig, e a relação é aplicável a pressões na faixa de 600 a 3.000 psig.

O fator F_M depende do tipo de material utilizado, sendo este fator igual a 1 para ambos os tubos de aço carbono, 2,0 para o tubo interno de aço inox e o externo de aço carbono, e 3 para ambos os tubos de aço inox.

Já o fator C_B é dado pela Equação 40.

$$C_B = \exp\{7,1460 + 0,16[\ln(A)]\} \quad (40)$$

Onde A = Área de troca térmica (ft²).

Forno

O custo do Forno é dado pela Equação 41.

$$C = F_P F_M C_B \quad (41)$$

F_P é o fator de pressão, que é equivalente a 1 para pressões inferiores a 500 psig. Para pressões iguais ou superiores a este valor, o fator é determinado pela Equação 42.

$$F_P = 0,986 - 0,0035(P/500) + 0,0175(P/500)^2 \quad (42)$$

Onde P é a pressão, em psig, e a relação é aplicável a pressões na faixa de 500 a 3.000 psig.

O fator F_M depende do tipo de material utilizado para os tubos, sendo este fator igual a 1 para os tubos de aço carbono, 1,4 para tubos de liga Cr-Mo, e 1,7 para tubos de aço inox.

Já o fator C_B é dado pela Equação 43.

$$C_B = \exp\{0,32325 + 0,766[\ln(Q)]\} \quad (43)$$

Onde Q é o fluxo de calor total em MBTU/h, e a relação é aplicável para fluxos de calor na faixa de 10 a 500 em MBTU/h.

Vasos de Pressão/Reatores

O custo de vasos de pressão e reatores é dado pela Equação 44.

$$C = F_M C_V + C_{PL} \quad (44)$$

O fator F_M varia conforme o tipo de material, conforme a Tabela 70.

TABELA 71-FATOR PARA CADA MATERIAL

Material de Construção	Fator de Material
Aço Carbono	1
Aço de Baixa Liga	1,2
Aço Inox 304	1,7
Aço Inox 316	2,1
Carpenter 20CB-3	3,2
Nickel-200	5,4
Monel-400	3,6
Aço Inconel-600	3,9
Aço Incoloy-825	3,7
Titânio	7,7

Fonte: SEIDER (2009)

O fator C_v varia de acordo com a massa total do vaso, e com o tipo de vaso (vertical ou horizontal), conforme as Equações 45 e 46.

-Vasos Horizontais (massa total entre 1.000 e 920.000 lb)

$$C_v = \exp\{ 8,9552 - 0,2330[\ln(W)] + 0,04333[\ln(W)]^2\} \quad (45)$$

-Vasos Verticais (massa total entre 4.200 e 1.000.000 lb)

$$C_v = \exp\{ 7,0132 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (46)$$

Onde W é a massa total do vaso em lb.

A massa dos vasos (e também das colunas) depende diretamente da espessura do casco e dos tampos, que por sua vez dependem da pressão de operação, têm-se então a Equação 47.

$$W = \pi(D_i + t_s)(L + 0,8D_i)t_s \rho \quad (47)$$

Onde t_s é a espessura do vaso, em in, e ρ é a massa específica do aço utilizado na fabricação do vaso (em lb/in³).

Para a determinação da espessura do vaso, segue-se a Equação 48.

$$t_s = \frac{P_d D_i}{2SE - 1,2P_d} \quad (48)$$

Onde P_d é a pressão de projeto do vaso (psig), S é a tensão máxima do material na temperatura de trabalho (lbf/in²) e E é a eficiência de solda, considerada de 0,85 para o projeto (FRITH; STONE, 2015).

O fator C_{PL} corresponde a custos adicionais como plataformas e escadarias, que depende do diâmetro interno do vaso, tipo do vaso e altura do vaso para os vasos verticais, conforme as Equações 49 e 50.

-Vasos Horizontais (diâmetro interno entre 3 e 12 ft)

$$C_{PL} = 2,005(Di)^{0,20294} \quad (49)$$

-Vasos Verticais (diâmetro interno entre 3 e 21 ft, e altura entre 12 e 40 ft)

$$C_{PL} = 361,8(Di)^{0,73960}(L)^{0,70684} \quad (50)$$

Onde: Di = diâmetro interno do vaso em ft.

L é a altura do vaso em ft.

Colunas de Destilação e Absorção

A determinação do custo das colunas segue os mesmos critérios da determinação dos custos dos vasos de pressão, mudando apenas a relação para os fatores C_V e C_{PL} . O fator C_V é encontrado Equação 51.

- Colunas Verticais (massa Total entre 9.000 e 2.500.000 lb)

$$C_V = \exp\{ 7,2756 + 0,18255[\ln(W)] + 0,02297[\ln(W)]^2\} \quad (51)$$

Já o fator C_{PL} é encontrado pela Equação 52.

- Colunas Verticais (diâmetro interno entre 3 e 24 ft, e altura entre 27 e 170 ft)

$$C_{PL} = 300,9(Di)^{0,63316}(L)^{0,80161} \quad (52)$$

- Pratos da Coluna

O custo dos pratos de uma coluna é dado pela Equação 53.

$$C = N_T F_{NT} F_{TT} F_{TM} C_{BT}. \quad (53)$$

O fator C_{BT} é relacionado com o diâmetro interno da coluna, sendo representado pela Equação 54.

$$C_{BT} = 468 \exp(0,1739Di) \quad (54)$$

O fator N_T corresponde ao número de pratos na coluna, sendo que se o número de pratos for maior que 20, o fator F_{NT} é igual a 1. Se o número de pratos for menor que 20, o fator F_{NT} é encontrado pela Equação 55.

$$F_{NT} = \frac{2,25}{1,0414^{N_T}} \quad (55)$$

O fator F_{TT} varia de acordo com o tipo de prato, conforme a Tabela 71.

TABELA 72-FATOR PARA CADA TIPO DE PRATO

Tipo de Prato	F_{TT}
Perfurado	1
Valvulado	1,18
Borbulhante	1,87

Fonte: SEIDER (2009)

Para o projeto considerou-se que o tipo de prato, para todas as colunas de destilação, seria o perfurado por se tratar de um tipo de prato mais barato.

Já o fator F_{TM} depende tanto do material do prato, quanto do diâmetro interno da coluna, conforme a Tabela 72.

TABELA 73-FATOR PARA CADA MATERIAL E DIÂMETRO INTERNO

Material de Construção	F_{TM}
Aço Carbono	1
Aço Inox 303	$1,189+0,0577Di$
Aço Inox 316	$1,401+0,0724Di$
Carpenter 20CB-3	$1,525+0,0788Di$
Monel	$2,306+0,1120Di$

Fonte: SEIDER (2009)

Bombas e Motores Elétricos

- Bombas

Dentre as bombas, as centrífugas são o tipo mais comum encontrado na indústria. Normalmente, se seleciona esse tipo de bomba quando são atingidos os três critérios abaixo:

- 1) Vazão volumétrica entre $0,000631 \text{ m}^3/\text{s}$ e $0,3155 \text{ m}^3/\text{s}$;
- 2) Trabalho por unidade de peso que a bomba fornece ao líquido (Head) entre 15,24 m e 975,4 m;
- 3) Viscosidade cinemática do fluído menor que 100 cS ($0,0001 \text{ m}^2/\text{s}$);
- 4) A carga positiva de sucção disponível (NPSH) maior que 1,52 m.

O custo das bombas centrífugas é dado pela Equação 56.

$$C_P = F_M F_T C_B \quad (56)$$

O fator F_M está ligado com o tipo de material requerido na construção da bomba, e é dado pela Tabela 73.

TABELA 74-FATOR PARA CADA MATERIAL NA FABRICAÇÃO DA BOMBA

Material de Construção	F_M
Ferro Fundido	1
Ferro Dúctil	1,15
Aço Fundido	1,35
Bronze	1,9
Aço Inox	2
Hastelloy C	2,95
Monel	3,3
Nickel	3,5
Titânio	9,7

Fonte: SEIDER (2009).

O fator F_T está relacionado a algumas outras grandezas como vazão de líquido, número de estágios da bomba, orientação da bomba (horizontal ou vertical), Head e a potência máxima do motor. O fator F_T é descrito na Tabela 74.

TABELA 75-FATOR RELACIONADO A CARACTERÍSTICAS DA BOMBA

Número de Estágios	RPM	Orientação	Range de Vazão Volumétrica (gpm)	Range do Head (ft)	Potência Máxima do motor (hp)	F_T
1	3600	Vertical	50-900	50-400	75	1
1	1800	Vertical	50-3500	50-200	200	1,5
1	3600	Horizontal	100-1500	100-450	150	1,7
1	1800	Horizontal	250-5000	50-500	250	2
2	3600	Horizontal	50-1100	300-1100	250	2,7
2	3600	Horizontal	100-1500	650-3200	1450	8,9

Fonte: SEIDER (2009).

O fator C_B está relacionado com a vazão volumétrica de líquido (Q) e o Head da bomba (H), sendo essas duas grandezas inclusas num outro fator, o S . As relações são as Equações 57 e 58.

$$C_B = \exp\{9,7171 - 0,6019[\ln(S)] + 0,0519[\ln(S)]^2\} \quad (57)$$

$$S = Q(H)^{0,5} \quad (58)$$

Motores Eléctricos

O custo dos motores eléctricos é dado pela Equação 59.

$$C_M = F_T C_B \quad (59)$$

O fator F_T depende do tipo de cobertura do motor e sua rotação. Ele é dado pela Tabela 75.

TABELA 76-FATOR RELACIONADO A COBERTURA E ROTAÇÃO DO MOTOR

Tipo de Cobertura do Motor	3600 RPM	1800 RPM
Aberto	1	0,9
Totalmente Fechado	1,4	1,3

Fonte: SEIDER (2009).

O fator C_B está ligado com a potência total consumida pelo motor (P_c), e é dado pela Equação 60 (para uma faixa de potência entre 1 e 700 hp):

$$C_B = \exp\{5,8259 + 0,13141[\ln(P_c)] + 0,053255[\ln(P_c)]^2 + 0,028628[\ln(P_c)]^3 - 0,0035549[\ln(P_c)]^4\} \quad (60)$$

P_c por sua vez depende da potência total teórica requerida pela bomba (P_T) e os rendimentos da bomba e do motor (N_p e N_M respectivamente), e é dado pela Equação 61.

$$P_c = \frac{P_t}{N_p * N_m} \quad (61)$$

N_p depende da vazão volumétrica da bomba (Q) em gpm, e é dado pela Equação 62 (aplicável para vazões volumétricas entre 50 e 5.000 gpm):

$$N_p = -0,316 + 0,24015(\ln Q) - 0,01199(\ln Q)^2 \quad (62)$$

Já N_m depende da potência requerida levando em consideração apenas o rendimento da bomba (P_B), e é dado pelas Equações 63 e 64 (aplicável para potências entre 1 e 1.500 hp):

$$N_m = 0,8 + 0,0319(\ln P_B) - 0,00182(\ln P_B)^2 \quad (63)$$

$$P_B = \frac{P_t}{N_p} \quad (64)$$

ANEXO C – CÓDIGO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL LHS

```
function
[X_scaled,X_normalized]=lhsdesign_modified(n,min_ranges_p,max_ranges_p)
p=length(min_ranges_p);
[M,N]=size(min_ranges_p);
if M<N
    min_ranges_p=min_ranges_p';
end

[M,N]=size(max_ranges_p);
if M<N
    max_ranges_p=max_ranges_p';
end
slope=max_ranges_p-min_ranges_p;
offset=min_ranges_p;
SLOPE=ones(n,p);
OFFSET=ones(n,p);
for i=1:p
    SLOPE(:,i)=ones(n,1).*slope(i);
    OFFSET(:,i)=ones(n,1).*offset(i);
end
X_normalized = lhsdesign(n,p);
X_scaled=SLOPE.*X_normalized+OFFSET;
```

ANEXO D – DETERMINAÇÃO DO INVESTIMENTO TOTAL E CUSTO FIXO

TABELA 77-CRITÉRIOS PARA A DETERMINAÇÃO DO INVESTIMENTO DIRETO

Investimento Direto	
Instalação dos Equipamentos	47% do C.E.P.
Controle e Instrumentação	18% do C.E.P.
Tubulação	66% do C.E.P.
Elétrica	11% do C.E.P.
Construções (Incluindo serviços)	18% do C.E.P.
Melhorias no Terreno	10% do C.E.P.
Utilidades	70% do C.E.P.
Terreno	6% do C.E.P.

Onde: C.E.P. = Custo dos Equipamentos Principais. O investimento direto é a soma de todos os itens da tabela 76.

O investimento indireto corresponde a custos com construção, engenharia e supervisão, incluindo um fundo de reserva para contingências inevitáveis. Os critérios de cálculo do investimento indireto também estão de acordo com Peters; Timmerhaus; West (2003) e estão expostos na tabela 77.

TABELA 78-CRITÉRIOS PARA O CÁLCULO DO INVESTIMENTO INDIRETO

Investimento Indireto	
Engenharia e Supervisão	33% do C.E.P.
Gastos de Construção	41% do C.E.P.
Taxa do Contratante	5% do (D.I. + I.I.)
Contingências	10% do (D.I. + I.I.)

Onde: I.I. = Investimento Indireto; D.I. = Investimento Direto. O Investimento Indireto é a soma de todos os itens da tabela 77.

De acordo com Peters; Timmerhaus; West (2003) o capital de giro é estimado como sendo 15% do investimento total. Por fim, o investimento total é a soma dos investimentos indireto e direto com o capital de giro.

Cálculo do custo fixo

Os custos fixos são os custos que independem do volume e quantidade de produção. Para calcular esse custo, é utilizada novamente a metodologia proposta por Peters; Timmerhaus; West (2003), na qual os parâmetros e critérios são apresentados na Tabela 78. O valor da mão-de-obra operacional foi considerado de U\$\$ 2.500/mês/ trabalhador.

TABELA 79-CRITÉRIOS PARA A DETERMINAÇÃO DOS CUSTOS FIXOS

Itens	Critério
Mão de obra de operação	U\$\$ 2.500/mês/trabalhador
Mão de obra administrativa	17,5% M.O.
Manutenção e reparos	6% I.T./Ano
Suprimentos da operação	0,75% I.T./Ano
Custos de laboratório	15% M.O./Ano
Seguro	0,7% I.T./Ano

Onde: M.O. = Mão de obra de operação; I.T. = Investimento total. Um total de 35 operadores foi considerado. Este valor está de acordo com Peters; Timmerhaus; West (2003) considerando um processo com boa automação. O custo fixo é a soma de todos os itens da Tabela 78.