

Análise técnica da produção de ácido fórmico via processo Kemira-Leonard

Technical analysis of formic acid production by Kemira-Leonard process

André Felipe Souza¹, Augusto Cesar Faria², Renan Fagundes Custodio³, Admilson Lopes
Vieira⁴, Lucas Bonfim Rocha⁵

RESUMO

Em razão da grande possibilidade de aplicações do ácido fórmico no meio industrial e do desenvolvimento de novas tecnologias de energias renováveis, o presente trabalho tem por objetivo simular e analisar o processo produtivo deste ácido, patenteado por Kemira-Leonard (1981) e, no futuro, compará-lo de forma técnica, ambiental e econômica com a rota de hidrogenação de dióxido de carbono, uma alternativa muito favorável à circularização do modelo econômico atual na mitigação das emissões de gases de efeito estufa. A simulação deu-se por meio do simulador comercial *Aspen Plus® V12*. Ao final, os processos simulados obtiveram correntes de ácido fórmico com purezas iguais a 97% e 85%, com vazões mássicas iguais a 2029 kg/h e 920 kg/h. As análises de sensibilidade demonstraram que a razão de refluxo na coluna de destilação, responsável por administrar a mistura água-ácido fórmico, pouco interfere sobre a pureza final do produto, mas apresenta grande impacto sob a carga térmica dos acessórios do equipamento.

PALAVRAS-CHAVE: aspen plus; carbonilação; simulação.

ABSTRACT

Given the wide range of applications for formic acid in industry and the development of new renewable energy technologies, the aim of this work is to simulate and analyze the production process for this acid, patented by Kemira-Leonard (1981), and in the future to compare it technically, environmentally and economically with the carbon dioxide hydrogenation route, a very favorable alternative to the circularization of the current economic model in mitigating greenhouse gas emissions. The simulation was carried out using the commercial simulator *Aspen Plus® V12*. In the end, the simulated processes obtained formic acid streams with purities equal to 97% and 85%, with mass flow rates equal to 2029 kg/h and 920 kg/h. The sensitivity analyzes showed that the reflux ratio in the distillation column responsible for administering the water-formic acid mixture has little influence on the final purity of the product, but has a major impact on the heat duty of the equipment accessories.

KEYWORDS: aspen plus; carbonylation; simulation.

INTRODUÇÃO

Justificado pelo aperfeiçoamento de tecnologias de energias renováveis e células combustíveis, espera-se, para os próximos anos, um aumento vertiginoso na demanda global por ácido fórmico (FA), uma vez que este funciona como carreador de hidrogênio (H₂), contornando dificuldades atreladas ao seu armazenamento e, conseqüentemente,

¹Bolsista do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: andrefelipesouza@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0148260719552217.

²Bolsista do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: augustofaria@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4127384905184008.

³Voluntariado do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: renanfagundes@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4557329656059387.

⁴Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: lopesvieira@utfpr.edu.br. ID Lattes: 7498633258811083.

⁵Docente no Curso de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: lucasrocha@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8628427682289404.

sua conversão em energia (Barbera *et al*, 2020). Segundo Jörg Eppinger e Kuo-Wei Huang (2016), embora o FA contenha apenas 4,4% de H₂ em massa, devido a sua elevada densidade (1,22 g/cm³), sua capacidade volumétrica é capaz de alcançar 53 g H₂/L, equivalente a densidade energética de 1,77 kWh/kg e, conseqüentemente, pode ser adequado para aplicações em automóveis, visto que excede a densidade energética dos reservatórios comerciais de H₂ a 70 MPa. Ademais, apesar de existirem hidretos químicos compostos por até 20%, em massa, de H₂, a baixa reversibilidade destas espécies dificulta sua aplicação generalizada (Eppinger, J.; Huang, K; 2016).

A principal alternativa para síntese de ácido fórmico, consoante à Chua *et al* (2019), corresponde à hidrólise do metanoato de metila (ME), rota esta que representava 90% do mercado no momento estudado pelos autores. Dentre as patentes desta abordagem, tem-se o processo desenvolvido por Kemira-Leonard (KL). No entanto, Barbera *et al* (2020) cita a possibilidade de hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) para sua conversão no ácido em questão, processo este que poderia auxiliar na circularização do modelo de economia atual e, também, na mitigação de gases de efeito estufa em razão da captura ou reaproveitamento do CO₂ como matéria-prima. Neste sentido, o presente estudo objetiva simular e avaliar o desempenho técnico da rota desenvolvida por KL e, futuramente, compará-la com a rota cuja hidrogenação do CO₂ é abordada partindo de critérios econômicos e ambientais.

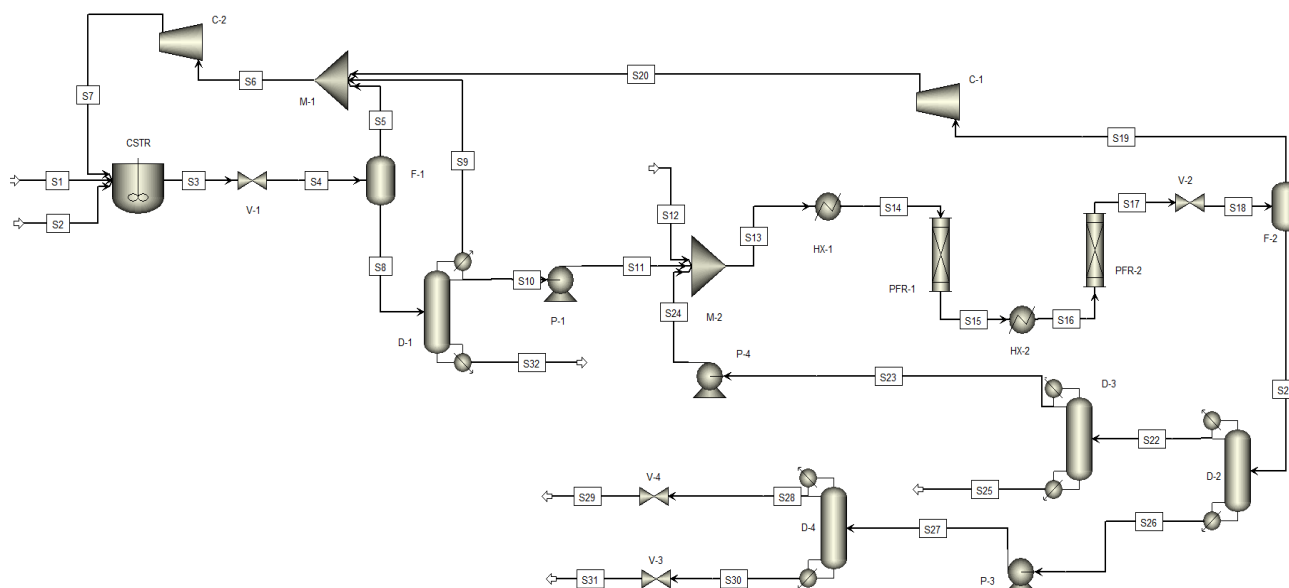
METODOLOGIA

O processo em estudo conta com um reator responsável pela carbonilação do metanol (MA) para produção de ME, o qual é submetido à hidrólise por meio de dois reatores: um reator preliminar, em que uma pequena quantidade de FA é formada e outro no qual a hidrólise é autocatalisada por este ácido. As Eqs. (1-2) correspondem às reações de carbonilação e hidrólise, respectivamente.



A simulação foi desenvolvida no software *Aspen Plus*[®] V12.1 com base no trabalho de Chua *et al* (2019). Em relação ao pacote termodinâmico, o “*Methods Assistant*” do simulador recomenda que sistemas como MA-água e água-FA sejam representados por modelos de coeficientes de atividade (como NRTL, Wilson e UNIQUAC). Portanto, o modelo de UNIQUAC com a equação de estado de Hayden O’Connell para fase vapor (UNIQUAC-HOC) foi escolhido pelos autores como pacote termodinâmico adequado. Além disso, a Lei de Henry foi usada para descrever a dissolução do monóxido de carbono (CO) na fase líquida. A Figura 1 apresenta o fluxograma desenvolvido para o processo.

Figura 1 – Fluxograma da processo de produção de ácido fórmico via Kemira-Leonard



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

CARBONILAÇÃO

A carbonilação, catalisada por metóxido de sódio, é conduzida em um reator continuamente agitado (CSTR), a 24 bar e isotérmico à 100,3 °C, o que garante a liquefação do CO, operando com tempo de residência igual a 0,505 horas. Sendo assim, o modelo cinético que descreve a reação foi desenvolvido por Bai *et al.* (1996) e está representado pela Eq. (3).

$$r_1 = 9,615 \cdot 10^6 e^{\left(\frac{-70748}{RT}\right)} [CH_3OH] [CO] - 1,705 \cdot 10^{10} e^{\left(\frac{-92059}{RT}\right)} [HCOOCH_3] \quad (3)$$

em que r_1 representa a taxa reacional dada em kmol/s.m³, os termos em colchetes referem-se às concentrações, respectivamente, do MA, CO e ME na fase líquida, todas em mol/L, R corresponde a constante geral dos gases em J/mol.K e T a temperatura do meio reacional em K. Deste modo, o reator é alimentado com CO por meio de S1, numa taxa de 70,3 kmol/h a 30,1°C e 40,53 bar, juntamente com a corrente S2 composta de MA a 99,2 °C e 23,61 bar, com vazão molar igual a 684,7 kmol/h. A proporção alta entre MA e CO garante a dissolução do gás na fase líquida, o que resulta numa maior produção de FA com menor presença de CO (Chua *et al.*, 2019).

A corrente resultante (S3) tem sua pressão reduzida (V-1) para 4,05 bar e segue para um separador flash (F-1) visando recuperar parte do CO. F-1 opera a 89°C, obtendo CO no topo (S5) e, no fundo (S8), uma mistura majoritária de MA e ME, que segue para uma torre de destilação (D-1) para separação destes dois componentes e, ainda, recuperar o CO residual. A coluna opera com taxa de destilado de 105 kmol/h, razão de refluxo igual a 1, e 18 estágios, com alimentação no 10° estágio. O condensador parcial é configurado para funcionar a 4,05 bar e 16,9 °C. Desta maneira, obtém-se no fundo (S32)

uma corrente majoritariamente composta de MA e, no topo, um destilado gasoso (S9) e um destilado líquido (S10) constituído de ME, o qual segue para etapa de hidrólise.

HIDRÓLISE

O ME obtido da operação anterior é bombeado (P-1) a 18,24 bar, misturado (M-2) com água (S10) e aquecido (HX-1) até 120 °C para seguir para hidrólise. O primeiro reator (PFR-1) é dimensionado com 0,3 metros de diâmetro e 9 metros de comprimento, enquanto o segundo (PFR-2) apresenta 20 metros de comprimento e 0,67 metros de diâmetro. Ambas as reações ocorrem a 120°C e os reatores foram modelados para operar adiabaticamente, logo um trocador de calor (HX-2) é inserido entre as operações para adequação de temperatura. Quanto à cinética reacional, pseudo-modelos foram construídos com base nos resultados obtidos por Chua *et al* (2019), partindo de uma taxa de reação expressa por uma lei de potência elementar e reversível. As Eqs. (4-5) correspondem aos pseudo-modelos do primeiro e segundo reator, respectivamente.

$$r_2 = 4,89 \cdot 10^2 e^{\left(\frac{-49949}{RT}\right)} [HCOOCH_3] [H_2O] - 1,12 \cdot 10^{-5} e^{\left(\frac{-1243}{RT}\right)} [CH_3OH] [HCOOH] \quad (4)$$

$$r_3 = 3,75 \cdot 10^3 e^{\left(\frac{-55716,6}{RT}\right)} [HCOOCH_3] [H_2O] - 1,18 \cdot 10^{-3} e^{\left(\frac{-1247}{RT}\right)} [CH_3OH] [HCOOH] \quad (5)$$

sendo r_2 e r_3 as taxas reacionais que ocorrem no PFR-1 e PFR-2, respectivamente, em kmol/s.m³, os termos em colchetes correspondem às concentrações de ME, água, MA e FA, todas em mol/L. O produto do segundo reator (S17) tem sua pressão reduzida (V-2) para 1,01 bar e segue para um flash (F-2) a 68°C, cuja finalidade é resfriar a corrente que sai do reator, impedindo a reesterificação do FA para ME. A corrente líquida desta operação (S21) segue para etapa de purificação, enquanto a corrente gasosa (S19) é comprimida (C-1) a 4,05 bar e misturada (M-1) com as correntes S5 e S9, advindas de F-1 e D-1. Juntas, estas correntes são comprimidas (C-2) até 24 bar e inseridas no reator CSTR.

PURIFICAÇÃO

A etapa de purificação inicia-se com a corrente D-2, cujo objetivo é obter uma mistura de ME e MA no topo (S22) e, no fundo (S26), FA e água. O destilado segue para outra torre (D-3), onde MA e ME são separados e obtidos, respectivamente, no fundo (S25) e topo (S23). Neste sentido, a corrente composta majoritariamente por ME é bombeada a 18,24 bar e inserida no primeiro reator de hidrólise por meio de M-2.

A base da coluna D-2 é bombeada (P-3) até 3,04 bar antes de ser alimentada na última coluna de destilação (D-4) que possui a responsabilidade de separar água e FA, mistura que possui um azeótropo de máximo. Ao final, obtém-se duas correntes com diferentes graus de pureza de FA, 97% no destilado (S28), com vazão igual a 2029 kg/h, e 85% no fundo (S30) em uma taxa igual a 920 kg/h. Ambas as correntes são, por fim, despressurizadas até a condição ambiente. Neste sentido, a Tabela 1 contém as configurações das colunas da etapa de purificação, todas com refeedores parciais do tipo Kettle, considerando-as adiabáticas em relação ao ambiente.

Tabela 1 – Configuração das Colunas de Destilação

Parâmetros	D-2	D-3	D-4
Número de Estágios	20	14	35
Estágio de Alimentação	15	12	20
Razão Molar de Refluxo	1	1	0,1
Taxa de Destilado (kmol/h)	108	5	50
Pressão no Condensador (bar)	1,01	1,01	3,04

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Pode-se afirmar que a simulação apresentou resultados satisfatórios, visto que 99,2% do CO foi convertido na etapa de carbonilação. Além disso, uma análise global indica que para cada mol desse composto, 0,90 mol de FA foi formado. A Tabela 2 permite uma visão mais ampla das principais correntes do processo.

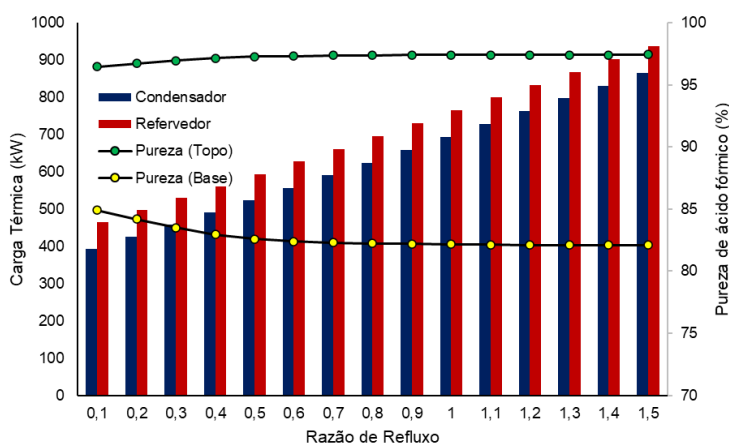
Tabela 2 – Balanço material das principais correntes do processo.

	S1	S2	S3	S17	S29	S31
Temperatura (°C)	30,1	99,2	100,3	129,11	102,52	115,16
Pressão (bar)	40,53	23,61	24	18,24	1,01	1,01
Vazão Mássica (kg/h)	1969,13	21938,60	24096,65	6803,26	2208,98	919,61
Fração Mássica						
CO	1	0	-	-	0	0
MA	0	1	0,820	0,490	0,011	-
H2O	0	0	-	0,028	0,024	0,150
ME	0	0	0,180	0,052	-	-
FA	0	0	-	0,430	0,965	0,850

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Dada a criticidade da coluna responsável pela mistura azeotrópica, o impacto da razão de refluxo (RR) na pureza de suas correntes resultantes e na carga térmica de seus acessórios foi avaliada, relação que pode ser visualizada por meio da Figura 2.

Figura 2 – Análise de sensibilidade sob a coluna D-4



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Nota-se que a RR impacta significativamente a carga térmica dos acessórios da coluna, sendo que uma menor razão de refluxo exige um menor gasto com utilidades no condensador e refeedor da coluna. Por outro lado, valores intermediários e altos de RR pouco influem sobre a pureza dos produtos finais. Verifica-se, no entanto, que quando RR é igual a 0,1 obtém-se a menor e maior pureza na corrente de topo e fundo, respectivamente, fenômeno que está ligado à migração do ácido fórmico entre as correntes, visto que a vazão mássica de água se mostrou constante em todas as situações. Sendo assim, no intervalo de análise, a razão de refluxo igual a 0,1 mostra-se mais adequada em relação aos objetivos da operação, tendo em vista a singela variação que há na pureza da corrente de destilado.

CONCLUSÃO

O presente estudo teve por finalidade simular a produção de ácido fórmico patenteada por Kemira-Leonard por meio do simulador *Aspen Plus*[®] V12.1. Duas correntes de FA foram obtidas com diferentes níveis de pureza, ambas com graus comercializáveis. Diante do êxito da simulação, análises de sensibilidade foram realizadas e o parâmetro de saída chave foi a coluna de destilação em que a mistura água:ácido fórmico é gerenciada. A partir destas análises, entende-se que uma menor razão de refluxo pode ser mais adequada para o objetivo em questão, pois propicia uma menor carga térmica no condensador e refeedor, além de garantir uma elevada pureza para suas correntes de topo e fundo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, por fornecer estrutura capaz de viabilizar o estudo e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por proporcionar suporte financeiro.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

BAI, L. *et al.* Kinetics of the carbonylation of methanol in a mechanically agitated reactor. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 5, p. 229-236, 1996.

BARBERA, E. *et al.* Hydrogenation to convert CO₂ to C₁ chemicals: Technical comparison of different alternatives by process simulation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 1-14, 2020.

CHUA, W. X. *et al.* Design and optimization of Kemira-Leonard process for formic acid production. **Chemical Engineering Science**, 2019.

EPPINGER, J.; HUANG, K. Formic Acid as a Hydrogen Energy Carrier. **ACS Energy Letters**, 2016.