

Síntese de metanol a partir da gaseificação de biomassas residuais da indústria do etanol e da mandioca no Brasil.

Methanol synthesis from the gasification of residual biomass from the ethanol industry and cassava in Brazil.

Augusto Cesar Faria¹, André Felipe Souza², Renan Fagundes Custodio³, Felipe Luiz de Assunção Bezerra⁴, Lucas Bonfim-Rocha⁵

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo principal a apresentação de uma análise técnica detalhada do processo de produção de metanol, utilizando a gaseificação simultânea de duas biomassas distintas, ambas provenientes de grandes indústrias brasileiras. Para atingir essa finalidade, foi empregado o software comercial Aspen Plus® V 12.1 para a modelagem e simulação do processo. Iniciando com uma alimentação de 2000 kg/h de biomassa, foram realizados diversos experimentos e refinamentos no processo, resultando na obtenção de 525,91 kg/h de metanol com uma pureza notável de 84%. Este resultado implica em um avanço no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis de produção de metanol, pois aproveita eficientemente recursos renováveis e reduz a dependência de fontes não renováveis, contribuindo para a redução das emissões de carbono e a mitigação das mudanças climáticas. Neste contexto, este trabalho busca contribuir para o avanço da produção de metanol no Brasil, promovendo a adoção de práticas mais ecológicas e eficientes no setor industrial, alinhando-se com as metas de desenvolvimento sustentável e a conservação do meio ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: biomassa; metanol; simulação.

ABSTRACT

The main goal of this study is to provide a detailed technical analysis of the methanol production process using the simultaneous gasification of two distinct biomasses, both sourced from major Brazilian industries. To achieve this objective, the commercial software Aspen Plus® V 12.1 was employed for process modeling and simulation. Starting with a feed of 2000 kg/h of biomass, various experiments and process refinements were conducted, resulting in the production of 525.91 kg/h of methanol with a notable purity of 84%. This outcome represents an advancement in sustainable methanol production technologies, as it efficiently harnesses renewable resources and reduces reliance on non-renewable sources, contributing to carbon emission reduction and climate change mitigation. In this context, this work aims to contribute to the advancement of methanol production in Brazil by promoting the adoption of more eco-friendly and efficient practices in the industrial sector, aligning with sustainable development goals and environmental conservation efforts.

KEYWORDS: biomass; methanol; simulation.

¹Bolsista do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: augustofaria@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4127384905184008

²Bolsista do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: andrefelipesouza@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 0148260719552217

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

⁴Docente no Departamento de Engenharia Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: felipibezerra@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8529742705597350.

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

INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de gases de efeito estufa (GEE), principalmente dióxido de carbono (CO_2), é um problema global com impactos significativos para o meio ambiente, economia e sociedade. Neste sentido, a captura, utilização e armazenamento de CO_2 (CCUS) é uma tecnologia promissora para mitigar tais emissões. Essa atividade oferece uma série de benefícios, incluindo oportunidades econômicas como a produção do metanol, o qual desempenha um papel fundamental na indústria como matéria-prima para uma variedade de insumos químicos, por meio do reuso do CO_2 como matéria-prima em um processo de síntese eficiente, que não gera resíduos e promove a economia circular.

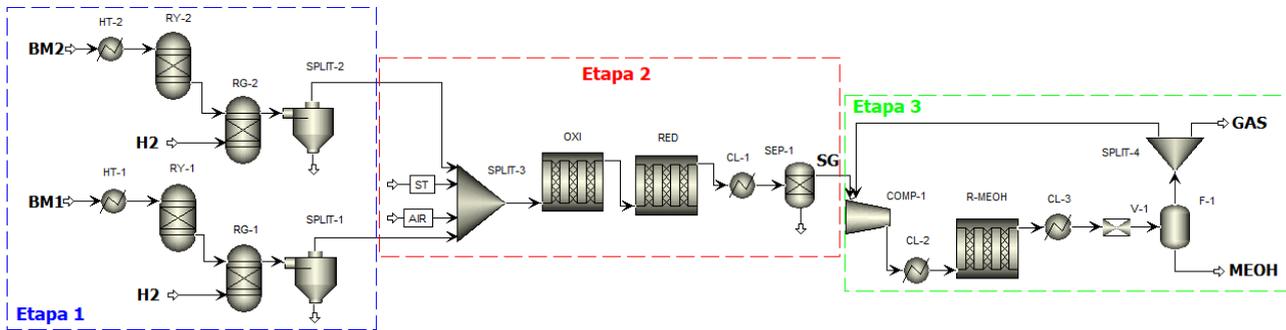
Neste trabalho, serão utilizados dois tipos de biomassas residuais: a torta de filtro da indústria de etanol e a água residuária da indústria da mandioca. A torta de filtro é um resíduo produzido durante a filtração do caldo de cana-de-açúcar. Para cada 100 toneladas de cana-de-açúcar moída, cerca de 3 toneladas de torta de filtro são geradas (Ansari *et al.*, 2014). Enquanto que o resíduo da mandioca utilizado nesta simulação é constituído pelo caule da semente, caules grossos e caules finos (Veiga *et al.*, 2016).

As biomassas devem ser tratadas para que seja possível o processo de gaseificação, o qual é realizado a partir da pirólise, combustão e redução demonstrados nas etapas 1 e 2. O trabalho idealiza apresentar uma viabilidade técnica da produção de metanol a partir da gaseificação de duas biomassas abundantemente disponíveis no Brasil.

METODOLOGIA

A simulação conduzida neste estudo empregou o software comercial Aspen Plus[®] V 12.1 e se desdobrou em três etapas. Na primeira etapa, efetuou-se o pré-tratamento da biomassa em preparação para a subsequente etapa de gaseificação (etapa 2). Isso envolveu um processo em que a biomassa é convertida em seus componentes elementares, além da separação de sólidos. Na segunda etapa, a biomassa foi submetida ao processo de gaseificação, resultando na conversão em gás de síntese. Adicionalmente, uma purificação desse gás de síntese foi implementada, visando a eliminação das impurezas presentes na corrente. Por fim, na terceira etapa, o metanol foi sintetizado. No entanto, ajustes de parâmetros e separações adicionais foram necessários para alcançar um metanol com uma pureza mais elevada. O fluxograma do processo encontra-se ilustrado na Figura 1 para melhor compreensão.

Figura 1 – Fluxograma da produção de Metanol



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Os parâmetros físico-químicos da biomassa de torta de filtro (TF) foram baseados nos estudos de Ansari *et al* (2014), enquanto que os parâmetros físico-químicos utilizados na biomassa dos resíduos da mandioca (RM) foram caracterizados nos estudos de Veiga *et al* (2016). Entretanto, foram necessários alguns ajustes e normalizações para êxito da simulação.

A etapa 1 foi baseada nos estudos de Shukla *et al* (2019) e Gangavati *et al* (2005). O processo inicia-se com a entrada das correntes BM1 e BM2 ambas com temperatura de 25 °C, pressão 1 bar e vazão 1000 kg/h, contendo, respectivamente, as biomassas TF e RM. Ambas correntes são submetidas aos aquecedores HT-1 e HT-2 que operam a 1 bar e elevam as temperaturas para 700 °C, mantendo sob a mesma pressão. Em seguida, as correntes S1 e S2 são introduzidas nos reatores de rendimento, designados como RY-1 e RY-2, onde ocorre a decomposição das biomassas em seus constituintes elementares (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, água, enxofre, cloro e cinzas). Essa decomposição é conduzida com base nas análises de caracterização prévias da biomassa. Os reatores operam sob uma pressão de 1 bar e uma temperatura de 700 °C. No reator de rendimento, é essencial introduzir todas as frações mássicas de cada componente da biomassa, conforme indicado nas Tabelas 1 e 2.

As correntes de saída dos reatores de rendimento, S3 e S4, são direcionadas para os reatores de Gibbs RG-1 e RG-2, ambas com mesma vazão, temperatura e pressão, onde ocorrem reações na presença de hidrogênio molecular (H₂), o qual possui suas entradas em H2-1 e H2-2, com vazão de mássica de entrada de 100 Kg/h, temperatura de 100 °C e pressão de 1 bar em ambas correntes. No contexto da modelagem, assumiu-se que os elementos N e S presentes na biomassa foram convertidos em amônia (NH₃) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), respectivamente, durante as reações. Para simplificar o modelo, optou-se por desconsiderar as perdas de calor no gaseificador. Utilizou-se o modelo termodinâmico de Peng-Robinson, conhecido por ser adequado para simulações que envolvem misturas de líquidos em condições de alta pressão e temperatura.

Além disso, não foi levado em conta o tamanho e a densidade das partículas dos insumos e o gaseificador foi operado a temperaturas inferiores ao ponto de fusão das cinzas. O fim da etapa 1 é dado pela entrada das correntes S5 e S6 nos separadores tipo

SSplit (SPLIT-1 e SPLIT-2), onde as correntes de topo S7 e S8 contém os compostos que reagiram em RG-1 e RG-2 e as correntes de fundo, SL-1 e SL-2, contém carbono sólido e cinzas.

Durante a etapa 2 ocorre o processo de gaseificação, o qual foi baseado nos estudos de oxi-redução de gaseificação de biomassa de Catalanotti *et al* (2022). As correntes S7 e S8, 740,56 kg/h e 738,38 kg/h, são misturadas no misturador SPLIT-3 com mais duas correntes. Uma corrente possui ar atmosférico de vazão de 200 kg/h, temperatura de 65 °C e pressão de 1 bar e a outra corrente com vapor de água de vazão de 200 kg/h, temperatura de 100 °C e pressão de 1 bar. Em seguida, a corrente S9 com vazão de 1878,93 kg/h, temperatura de 492°C e pressão de 1 bar segue para o reator OXI de modelo RPlug, onde ocorrem as reações de oxidação. A corrente de saída S10 atravessa o reator RED, também de modelo RPlug, realizando o processo de redução. Ambos reatores operam em temperatura constante de 800 °C e possuem 100 metros de comprimento por 15 metros de diâmetro. As reações e os parâmetros cinéticos utilizados nessa etapa foram apresentados na Tabela 3. Os modelos foram adaptados para esse tipo de biomassa para o êxito desta simulação.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos das reações

Reator	Reação	Energia de ativação kJ/mol	Fator pré-exponencial
OXI	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	180000	17800000
OXI	$CH_4 + 0,5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	126000	240000000
RED	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	49900	200
RED	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	125000	300000
RED	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	12600	2,78
RED	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	135000	10500000000

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Por fim, após o processo de gaseificação, a corrente de saída S11 com vazão de 1878,97 kg/h, temperatura 800°C e pressão em 1 bar é resfriada no trocador de calor CL-1, o qual resfria a corrente para 25°C e opera em 0,8 bar. A etapa 2 é encerrada com a entrada da corrente S12 em um separador SEP-1, enviando o gás de síntese para a corrente de topo e os demais componentes para a corrente de fundo (S13).

A etapa 3 inicia-se com a corrente SYNG, com vazão de 734,57 kg/h, temperatura 25°C e pressão em 1 bar, que contém o gás de síntese, sendo comprimida através de um compressor COMP-1 do tipo isentrópico que opera a 110 bar e possui eficiência de 85%. A corrente de saída do compressor, S14, deve ser resfriada novamente pois sua vazão e temperatura são alteradas devido a um reciclo do fim do processo que será mencionado mais adiante. Dessa forma, a corrente S14 atravessa o trocador de calor CL-2, o qual resfria a corrente para 150°C e opera em 110 bar.

A corrente de saída do trocador de calor, S15, entra no reator que realizará a síntese do metanol. O reator multi tubo RPlug, R-MEOH, foi modelado com base nos estudos de *Al-malah (2017)*. O reator apresenta um perfil de temperatura e opera com um modelo cinético baseado em Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). O número de tubos é de 8000 e as dimensões são de 12 metros de comprimento por 0,0375 metros de diâmetro. O reator possui catálise e a fração de vazios do leito é de 0,5. O valor da densidade da partícula do catalisador é de 2000 kg/cm³. As reações estão descritas nas Equações 1 e 2.



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A corrente de saída, S16, do reator R-MEOH já possui uma alta porcentagem de metanol, entretanto é necessário que a pureza do metanol seja aprimorada. Para isso, a corrente S16, com vazão de 1369,22 kg/h, temperatura 267°C e pressão em 1 bar, é direcionada para outro trocador de calor CL-3, o qual resfria a corrente para 65°C e opera em 48 bar. Adiante, a corrente S18 passa por uma válvula redutora de pressão V-1, que reduz a pressão da corrente para 1,29 bar. Por fim, a corrente S19 é enviada para um separador F-1 tipo flash que opera a 100 bar e separa as correntes em topo e fundo. A corrente de topo, S19, possui uma vazão gasosa de 746,64 kg/h composta majoritariamente por CO₂, a qual será direcionada para um divisor de corrente tipo FSplit que envia cerca de 85% da corrente S19 de volta para ser reaproveitada no processo. E a corrente de fundo, S22, é composta majoritariamente pelo produto de interesse, o metanol.

Os valores obtidos na corrente de saída S22 do separador flash indicam uma vazão de 622,58 kg/h, com uma temperatura de 70°C e uma pressão de 100 bar. Esta corrente consiste em 84% de metanol e 16% de água. Uma possibilidade adicional considerada é direcionar esta corrente para uma coluna do tipo RadFrac, onde o metanol pode ser separado da água de forma mais eficaz. Além disso, a corrente de saída S20 do SPLIT-4 redireciona o monóxido e dióxido de carbono de volta para o processo, evitando a liberação de 321,28 kg/h e 79,61 kg/h desses compostos na atmosfera, contribuindo assim para a redução das emissões de gases poluentes.

Diversos parâmetros, como análises de sensibilidade, foram testados ao longo da simulação. Nos reatores foram variados temperatura, comprimento, diâmetro e número de tubos. Enquanto que nos blocos que ocorriam separações, como o flash F-1, a pressão foi variada. Algumas correntes também foram analisadas, como por exemplo as correntes de entrada de hidrogênio, ar atmosférico e vapor de água.

O tratamento da biomassa vai variar conforme a composição da mesma. Em alguns casos, um alto teor de umidade na biomassa pode reduzir o rendimento do produto final. Portanto, seria necessário que a biomassa passasse por um processo de secagem antes de ser separada em componentes elementares.

CONCLUSÃO

O objetivo principal do presente estudo foi realizar uma simulação do processo de produção de metanol, utilizando a gaseificação de duas diferentes fontes de biomassa, empregando o software simulador Aspen Plus® V12.1. Após o êxito da simulação, foram realizadas análises de sensibilidade para posteriores otimizações, tornou-se evidente o potencial e a viabilidade técnica dessas abordagens. Isso se deve ao fato de que o Brasil possui um grande potencial como produtor da matéria prima desse processo, a biomassa. A pureza resultante é relativamente aceitável resultando em uma conversão substancialmente elevada e na obtenção de um produto final de pureza aceitável, com um teor de 84,4%. Por fim, é importante destacar que são necessárias investigações mais aprofundadas, como análises econômicas e ambientais do processo, que serão conduzidas em etapas subsequentes, a fim de avaliar a viabilidade global dessa rota.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Londrina, por fornecer estrutura suficiente para permitir a realização do atual estudo, e a Fundação Araucária por proporcionar suporte financeiro.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

ANSARI, K. *et al.* Pressmud as an Alternate Resource for Hydrocarbons and Chemicals by Thermal Pyrolysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2014.

VEIGA, J. *et al.* Characterization and productivity of cassava waste and its use as an energy source. **Renewable Energy**, 2016.

SHUKLA, A. *et al.* Energy Potential of sugar-mill by product press-mud through pyrolysis process. **International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development**, 2019.

GANGAVATI, P. *et al.* Pyrolysis and thermal oxidation kinetics of sugar mill press mud. **Thermochimica Acta**, 2005.

CATALANOTTI, E. *et al.* An Aspen Plus Kinetic Model for the Gasification of Biomass in a Downdraft Gasifier. **CHEMICAL ENGINEERING TRANSACTIONS**, 2022.

AL-MALAH, K. **ASPEN PLUS: Chemical Engineering Applications**. Ruwais, United Arab Emirates: Wiley, v. 1, p 197, 2017.