

Produção de dimetil carbonato a partir de dióxido de carbono e metanol de bagaço residual: uma avaliação técnica

Dimethyl carbonate production from carbon dioxide and methanol from waste bagasse: a technical assessment

Renan Fagundes Custodio¹, André Felipe Souza², Augusto Cesar Faria³, Admilson Vieira Lopes⁴, Lucas Bonfim-Rocha⁵

RESUMO

Tendo em vista a necessidade de redução da emissão de gases de efeito estufa, o atual trabalho tem por objetivo apresentar uma análise técnica do processo de produção do dimetil carbonato a partir do dióxido de carbono pela rota sintética indireta, e com o uso do metanol possivelmente sintetizado pelo bagaço residual de unidades sucroenergéticas, o qual apresenta benefícios econômicos e ambientais. Para tanto, utilizou-se o software Aspen Plus® V12.1 para modelagem e simulação. Após realizar a simulação do processo, observou-se a sua viabilidade técnica, uma vez que as condições operacionais não se apresentaram complexas e o produto final foi obtido após uma conversão de 78,06% e pureza de 96,80%.

PALAVRAS-CHAVE: Aspen Plus; gás de síntese; simulação.

ABSTRACT

Bearing in mind the need to reduce the emission of greenhouse gases, the current work aims to present a technical analysis of the production process of dimethyl carbonate from carbon dioxide via the indirect synthetic route, and with the use of methanol possibly synthesized by residual bagasse from sugar-energy units, which presents economic and environmental benefits. To this end, the Aspen Plus® V12.1 software was used for modeling and simulation. After carrying out the process simulation, its technical feasibility was observed, since the operational conditions were not complex and the final product was obtained after a conversion of 78.06% and purity of 96.80%.

KEYWORDS: Aspen Plus; synthesis gas; simulation.

INTRODUÇÃO

O aumento significativo das emissões de gases de efeito estufa, principalmente o dióxido de carbono (CO₂), tem causado preocupações globais devido aos seus impactos ambientais, econômicos e políticos. Estas emissões, resultantes principalmente da atividade humana, estão contribuindo diretamente para o aquecimento global e as mudanças climáticas. Uma das soluções promissoras é a captura, uso e estocagem do CO₂, que não apenas reduz as emissões, mas também oferece oportunidades

¹ Voluntário do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: renanfagundes@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4557329656059387.

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

³ Bolsista do programa PIBIC. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil. E-mail: augustofaria@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4127384905184008.

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

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

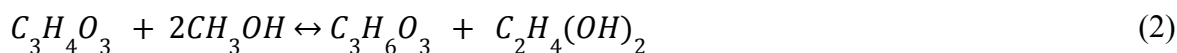
econômicas, como a produção do dimetil carbonato (DMC), um solvente químico muito utilizado devido às suas características moleculares (Kontou *et al.*, 2021), a partir do gás, em um processo que não gera resíduos e contribui para a circularidade econômica.

Além disso, a busca por alternativas ambientalmente sustentáveis tem levado ao uso da biomassa como substituta de recursos finitos, como combustíveis fósseis. A biomassa pode ser transformada em biogás, que, por sua vez, pode ser reformado para obter gás de síntese e metanol (Motta *et al.*, 2019), matérias-primas essenciais na produção do DMC. Essa abordagem promissora promove a sustentabilidade, reduzindo a dependência de recursos não renováveis e mitigando as emissões de CO₂, tornando o processo de síntese do solvente ainda mais eficiente.

Com isso, no intuito de avaliar as melhores alternativas para reutilização do CO₂, este trabalho propôs validar a viabilidade técnica da produção do DMC, por meio do emprego de técnicas de modelagem, simulação e otimização de processos, além da produção do metanol obtido a partir do biogás gerado pela biomassa residual de indústrias sucroalcooleiras. Após a verificação, será possível a realização de uma análise técnica deste cenário.

METODOLOGIA

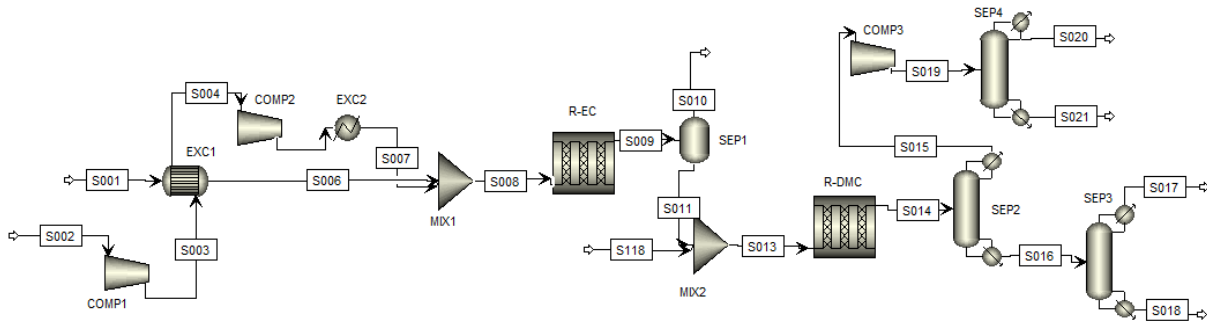
A simulação das rotas de produção do DMC e síntese do metanol a partir da biomassa foi feita e validada através do software comercial Aspen Plus® V12.1. Como abordagem inicial para a rota do DMC, o estudo de Kontou *et al.* (2021) foi utilizado como referência para obtenção das condições de alimentação dos componentes no processo e das condições operacionais envolvidas, que serão, posteriormente, analisadas e modificadas a fim de se identificar o máximo potencial da rota estudada. Ademais, baseando-se nas escolhas feitas pelas referências supracitadas, definiu-se o uso do modelo termodinâmico UNIQUAC para predição dos parâmetros necessários para descrever o equilíbrio líquido-vapor. O processo foi proposto para *design* de uma planta de produção em escala piloto que opera continuamente com alimentação de 50 kmol/h de CO₂ e óxido de etileno (EO), na qual será realizada a rota sintética indireta, passando pela produção de etileno carbonato (EC) como intermediário para a obtenção do DMC. As reações envolvidas nesta rota são apresentadas pelas Equações 1 e 2.



Para a primeira reação, utilizou-se como referência a cinética descrita por Wang *et al.* (2011), os quais estudaram o catalisador composto de iodeto de potássio suportado por carbonato de potássio (KI/K₂CO₃) e verificaram que, ocorrendo dessa forma, a reação é de segunda ordem. Já para a síntese do DMC, Fang e Xiao (2004) propuseram o uso de catalisador homogêneo de CH₃ONa e apresentaram como resultado uma lei de velocidade que representa uma reação reversível.

O fluxograma de processo sintetizado para a simulação dessa rota é ilustrado na Figura 1 e as etapas de processo serão descritas posteriormente.

Figura 1 – Fluxograma da produção de DMC pela rota sintética indireta

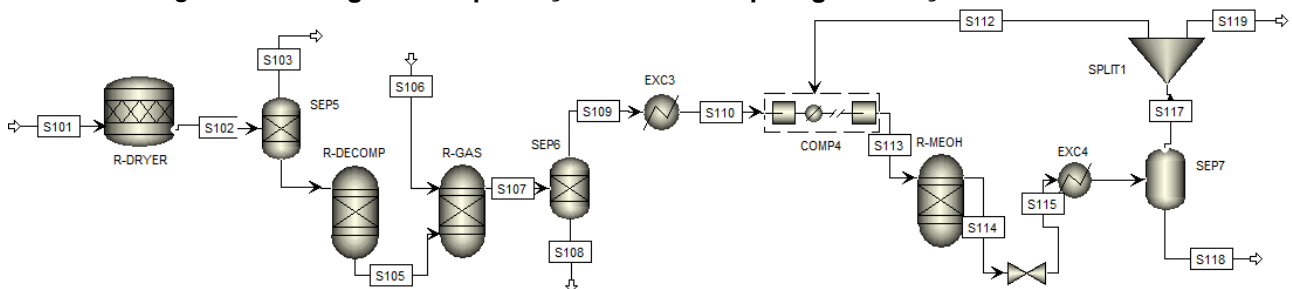


Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Inicialmente, CO_2 e EO puros são introduzidos no primeiro reator (R-EC) em uma proporção molar de 1:1. O CO_2 é comprimido em dois estágios (COMP1 e COMP2) e, através do trocador de calor (EXC1), consegue fornecer energia para o EO atingir a temperatura necessária para entrar no reator. A saída do reator passa por um separador *Flash* (SEP1) para recuperar o CO_2 não reagido. A corrente líquida, composta principalmente por EC, é direcionada para a etapa de transesterificação. Nessa etapa, há a mistura de EC e metanol, em excesso, que entra no segundo reator (R-DMC). A saída do reator passa por uma coluna de destilação (SEP2) para separar DMC e metanol na corrente de topo e EG na corrente de fundo. Tal corrente (S016) segue para outra coluna (SEP3) para separar o EG dos demais resíduos. A corrente de topo da primeira coluna (S015) é direcionada para outra coluna de destilação (SEP4), onde o DMC é purificado no fundo (S021) e o metanol (S020) pode ser reutilizado ou destinado para outros fins.

Por outro lado, o processo adjunto de produção de metanol pela gaseificação da biomassa é dividido, a princípio, em três etapas principais: pré-tratamento da matéria-prima; gaseificação da mesma; e, por fim, a síntese do metanol. O fluxograma deste processo é apresentado na Figura 2 com as condições envolvidas detalhadas em seguida.

Figura 2 – Fluxograma da produção de metanol pela gaseificação da biomassa



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

A primeira e segunda etapas foram elaboradas com referência aos estudos de Motta *et al.* (2019). Os parâmetros da biomassa foram derivados do trabalho de Rey *et al.* (2021), que caracterizaram os componentes da biomassa proveniente do bagaço da cana-de-açúcar combinado com a palha da cana-de-açúcar. Ademais, realizaram-se ajustes e normalizações para maior precisão da simulação da matéria-prima utilizada, além da representação do carvão como carbono em sua totalidade. Os detalhes dos parâmetros utilizados estão apresentados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Parâmetros da análise da biomassa em base seca.

Umidade (wt %)	Carbono Fixo (wt %)	Matérias Voláteis (wt %)
47,078	12,615	84,973

Fonte: Adaptado de Rey *et al.* (2021)

Tabela 2 - Composição da biomassa em base seca.

Cinzas (wt %)	C (wt %)	H (wt %)	N (wt %)	Cl (wt %)	S (wt %)	O (wt %)
2,410	48,612	5,859	0,139	0,043	0,004	42,929

Fonte: Adaptado de Rey *et al.* (2021)

O processo começa com a introdução de biomassa em um reator de conversão (R-DRYER) a 373,15 K, onde a umidade é reduzida com base na proporção estequiométrica biomassa-água de 1:0,055. A separação da umidade é representada por um separador Flash (SEP5), direcionando o vapor para uma corrente superior (S103) e a biomassa seca para uma corrente inferior (S104). Entrando na segunda etapa, essa corrente é inserida no reator de decomposição (R-DECOMP), a 1073,15 K, para obtenção das frações elementares. Os produtos são então direcionados para o processo de gaseificação (R-GAS) em um reator de Gibbs, onde ocorrem reações na presença de vapor. Os compostos N, S e Cl da biomassa se convertem em NH₃, H₂S e HCl, respectivamente. O modelo termodinâmico Peng-Robinson é utilizado, adequado para misturas de líquidos em altas pressões e temperaturas. A separação dos componentes ocorre em um separador (SEP6), removendo cinzas na corrente de fundo (S108) e obtendo o gás de síntese purificado na corrente de topo (S109).

A terceira etapa inicia com a corrente purificada, resfriada (EXC3) e comprimida para 2,5 MPa (COMP4) antes de entrar no reator de produção de metanol (R-MEOH). A síntese do metanol ocorre pela hidrogenação de óxidos de carbono com catalisadores específicos, como óxido de cobre e óxido de zinco, capazes de realizar a reação de *water-gas shift*. Com isso, o metanol é obtido a partir de monóxido de carbono e dióxido de carbono, conforme as Equações 3 e 4.



Esse último reator atua com elevada pressão, a 493,15 K e desconsidera as reações que envolvem o metano e a amônia. A saída (S114) é levada para um processo de redução de pressão e temperatura, por meio de uma válvula e trocador de calor, respectivamente, para que seja posteriormente introduzida no separador *Flash* (SEP7), responsável pela separação do metanol dos gases residuais. A corrente de base (S118) contém o material de interesse, enquanto os resíduos passam por uma purga (SPLIT1) antes de retornarem ao processo (S112), participando novamente da reação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após realizar a simulação do processo e suas posteriores análises de sensibilidade e otimização, tornou-se possível a obtenção dos resultados. As principais correntes são apresentadas pela Tabela 3.

Tabela 3 - Características das correntes após a convergência da simulação.

	Unidade	S008	S009	S014	S021	S109	S114	S118
Fase		Vapor	Vapor	Líqu.	Líqu.	Vapor	Vapor	Líqu.
Temperatura	°C	77	150	30	71	800	220	72
Pressão	bar	39	25	1,5	0,6	1	100	50
Vazão mássica	kg/hr	4403	4403	14875	2634	17347	43977	10690
Fração mássica								
CO ₂		0,5	0,016	0,079	0	0,123	0,404	0,107
EO		0,5	0,016	0,001	0,001	-	-	-
EC		0	0,968	0,154	0	-	-	-
MeOH		0	0	0,480	0,031	0	0,252	0,887
EG		0	0	0,062	0	-	-	-
DMC		0	0	0,224	0,968	-	-	-
H ₂ O		-	-	-	-	0,058	0	0,001
CO		-	-	-	-	0,751	0,337	0,005
H ₂		-	-	-	-	0,068	0,008	0

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Verifica-se que as propriedades físicas resultantes - fase, temperatura e pressão - apresentaram resultados coerentes, que mostram a viabilidade técnica da execução do processo, uma vez que as condições das correntes e, por consequência, dos equipamentos utilizados, não são complexas. A conversão e pureza do DMC obtido são valores próximos aos presentes nas literaturas supracitadas, sendo 78,06% e 96,80%, respectivamente. Ademais, ao comparar as quantidades molares trabalhadas com esses estudos supracitados, verifica-se a possibilidade de uma produção ainda maior, principalmente em território nacional, tendo em vista que há oferta de matéria-prima suficiente através das plantas sucroalcooleiras e o DMC produzido tem seu uso cada vez mais estudado, o que o revela como um produto promissor.

CONCLUSÃO

Este trabalho teve por objetivo simular o processo de produção do DMC partindo do CO₂ e com uso do metanol sintetizado através da reforma do gás de síntese resultante da gaseificação da biomassa advinda de indústrias de açúcar e álcool por meio do simulador Aspen Plus® V12.1. Após o êxito da simulação, com a realização de análises de sensibilidade e otimizações, percebeu-se o potencial dessas rotas e sua viabilidade técnica, já que as condições trabalhadas não são complexas e o produto final obtido veio de uma alta conversão e possui uma pureza considerável, com valores de 78,06% e 96,80%, de forma respectiva. Por fim, ressalta-se que é necessário estudos mais aprofundados, como análise econômica e ambiental do processo, que serão feitas posteriormente para verificação da viabilidade geral 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 ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) por proporcionar suporte financeiro.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- FANG YJ, XIAO WD, Experimental and modeling studies on a homogeneous reactive distillation system for dimethyl carbonate synthesis by transesterification. **Separation and Purification Technologies**, v.34, p. 255–263, 2004.
- KOUNTOU V *et al.*, Techno-economic assessment of dimethyl carbonate production based on carbon capture and utilization and power-to-fuel technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 157, 112006, 2022.
- MOTTA IL, *et al.* Sugarcane bagasse gasification: Simulation and analysis of different operating parameters, fluidizing media, and gasifier types. **Biomass and Bioenergy**. v. 122, p. 433-445, 2019.
- PUIG-GAMERO M *et al.*, Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis. **Energy Conversion and Management**, v. 177, p. 416–427.
- REY JRC, *et al.* Evaluation of cogeneration alternative systems integrating biomass gasification applied to a Brazilian sugar industry. **Renewable Energy**. v. 178, p. 318-333, 2021.
- WANG JQ *et al.* Synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and ethylene oxide catalyzed by K₂CO₃-based binary salts in the presence of H₂O. **Green Chemistry**, v.13, p. 3213-3217, 2011.