



Produção de DMC via Rota Direta com  $\text{CO}_2$   
utilizando Trem de Destilação Extrativa com  
Etilenoglicol

Lorraine Christine Rebello Vianna

**Projeto Final de Curso**

Orientadores

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

José Luiz de Medeiros, D. Sc

**Junho de 2012**

# **PRODUÇÃO DE DMC VIA ROTA DIRETA COM CO<sub>2</sub> UTILIZANDO TREM DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA COM ETILENOGLICOL**

*Lorraine Christine Rebello Vianna*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc

---

Camila Fernandes Ribeiro, Eng. Quím

---

Priscila Richa Ribeiro Ferreira, Eng. Quím.

Orientado por:

---

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

---

José Luiz de Medeiros, D. Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Junho de 2012

Vianna, Lorraine Christine Rebello Vianna.

Produção de DMC via Rota Direta com CO<sub>2</sub> utilizando Trem de Destilação Extrativa com Etilenoglicol. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2012.

ix, 91 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2012.

Orientadores: Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Mitigação do efeito estufa. 2. DMC. 3. Simulação de Processos. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ofélia de Queiroz F. de Araújo e José Luiz de Medeiros. I. Produção de DMC via Rota Direta com CO<sub>2</sub> utilizando Trem de Destilação Extrativa com Etilenoglicol.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

## **PRODUÇÃO DE DMC VIA ROTA DIRETA COM CO<sub>2</sub> UTILIZANDO TREM DE DESTILAÇÃO EXTRATIVA COM ETILENOGLICOL**

Lorraine Christine Rebello Vianna

Junho, 2011

Orientadores: Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

Prof. José Luiz de Medeiros. D. Sc

Diante da problemática ambiental que a humanidade vive hoje, onde as transformações decorrentes da mudança climática são de caráter irreversível e que possui como grande vilão o acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera, o presente trabalho busca a concepção de uma planta de produção de Dimetil Carbonato (DMC) via CO<sub>2</sub> e metanol. Esta rota direta é muito promissora e atraente, pois além de não contar com as desvantagens dos métodos tradicionais, atende à necessidade de um desenvolvimento sustentável. Com esta rota soma-se o lucro da comercialização de DMC, um produto de alto valor agregado, à venda de créditos de carbono. Todavia, essa rota apresenta diversas limitações termodinâmicas que foram superadas através da implementação de uma seção de separação composta de duas colunas extrativas, que utilizam o etilenoglicol como entrante, e uma coluna de destilação simples. A simulação do processo foi realizada em ambiente UNISIM DESIGN e seguida de sua avaliação econômica. Verificou-se que a receita advinda somente da produção do DMC já viabiliza a construção da planta. Assim a lucratividade do processo está garantida mesmo com as oscilações do mercado de crédito de carbono.

## Índice

Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Acordos Internacionais.....	3
2.1 Protocolo de Quioto .....	3
2.2 Mecanismos de Flexibilização .....	4
2.3 Créditos de Carbono.....	4
2.4 Mecanismo de Desenvolvimento Limpo.....	5
2.5 Bolsas de Crédito de Carbono.....	6
2.6 Brasil .....	6
2.7 Conjuntura Atual.....	7
Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica.....	9
3.1. Dióxido de Carbono .....	9
3.2. O CO <sub>2</sub> como reagente.....	10
3.3. Dimetil Carbonato.....	14
3.4. Carbonatos Orgânicos .....	16
3.5. Rota Direta .....	26
3.5.1. Substituindo o reagente CO por CO <sub>2</sub> .....	26
3.5.2. Síntese com hidróxido de potássio e iodeto de metila.....	27
3.5.3. Síntese com óxido de butileno.....	27
3.5.4. Síntese com complexos organometálicos de estanho (IV).....	31
3.5.5. Síntese com Sn(But) <sub>2</sub> O como catalisador.....	32
3.5.6. Síntese com diferentes soluções sólidas C <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> .....	32
3.5.7. Síntese utilizando CO <sub>2</sub> supercrítico.....	33
3.5.8. Efeito da remoção da água.....	35
3.5.9. Conclusões a respeito da rota direta .....	41
3.6. Separação dos produtos.....	41
Capítulo 4 – Fluxograma do Processo.....	48

4.1	Programa de simulação - UNISIM DESIGN .....	48
4.2	Espécies químicas e modelos termodinâmicos .....	48
4.3	Correntes de Alimentação .....	53
4.4	Reator .....	56
4.5	Separação via destilação extrativa.....	58
4.6	Primeira Coluna Extrativa.....	60
4.7	Segunda coluna extrativa .....	62
4.8	Terceira coluna.....	65
Capítulo 5 – Análise Econômica .....		67
5.1	Custo Fixo do Projeto.....	68
5.1.1.	Trocadores de Calor.....	68
5.1.2.	Compressores .....	70
5.1.3.	Vasos .....	71
5.1.4.	Colunas de Destilação .....	72
5.2.	Custo Operacional .....	74
5.2.1.	Vapor Saturado .....	74
5.2.2.	Água de Resfriamento .....	74
5.3.	Custo de energia elétrica .....	75
5.4.	Custo de reagentes e Preço dos Produtos .....	76
5.5.	Lucro .....	76
Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros .....		79
Referências Bibliográficas.....		80
APÊNDICE A – Quadro comparativo das diferentes condições e conversões obtidas na produção do DMC em escala laboratorial. ....		86
APÊNDICE B – Fluxograma do Processo .....		87
APÊNDICE C – Dimensionamento dos Equipamentos .....		88

## Índice de Figuras

Figura 1 - Sínteses orgânicas usando CO <sub>2</sub> (Sakakura et al., 2007).....	11
Figura 2 - Transformações típicas do dióxido de carbono (Sakakura et al., 2007). .....	12
Figura 3 - Transformações do dióxido de carbono (Sakakura et al., 2007) .....	13
Figura 4 - Rotas de produção de DMC (Monteiro, 2009). .....	15
Figura 5 - Produção de dialquila carbonato via fosgênio (Sakakura et al., 2007).....	17
Figura 6 - Produção de dialquila carbonato via CO <sub>2</sub> (Sakakura et al., 2007). .....	17
Figura 7 - Síntese de carbonatos de dialquila via CO <sub>2</sub> (Sakakura, 2007).....	18
Figura 8 - Desidratação pelo orto-éster (Sakakura, 2007).....	18
Figura 9 - Desidratação pelo acetal (Sakakura, 2007).....	18
Figura 10 - Reciclagem de acetal com um agente desidratante (Sakakura, 2007). .....	20
Figura 11 - Síntese de DMC via dialquil acetal (Sakakura et al., 2007). .....	20
Figura 12 - Mecanismo da reação de carbonato de dialquila via CO <sub>2</sub> (Sakakura, 2007). .....	22
Figura 13 – Esquema utilizado peneira molecular (Sakakura, 2007).....	24
Figura 14 – Dependência temporal do DMC formado a partir de Metanol e CO. Conversão baseada no metanol (Sakakura, 2007). .....	24
Figura 15 - Formação de DMC via carbonatos cíclicos (Sakakura, 2007). .....	25
Figura 16 - Dependência da temperatura com a pressão (Eta, 2006-2011).....	29
Figura 17 - Rotas reacionais para a síntese de DMC utilizando óxido de butileno como agente desidratante (Eta, 2010). .....	31
Figura 18 - Efeito da pressão na formação de DMC a 423K e tempo de reação 20h, e observação visual do equilíbrio de fase. (Ballivet-Tkatchenko,2005). .....	32
Figura 19 - Esquema do aparato experimental (Iwakabe, 2005).....	36
Figura 20 - Comparação dos rendimentos de DMC experimentais e previstos com a variação de pressão (com desidratação) após 24h de reação (Iwakabe, 2005).....	38
Figura 21 - Efeito da remoção da água na concentração de DMC em um reator contínuo (Iwakabe, 2005). .....	40
Figura 22 - Efeito da pressão na concentração de DMC em um reator contínuo com 90% de desidratação (Iwakabe, 2005). .....	40
Figura 23 - Transesterificação do metanol com carbonato de etileno (Hzu, 2010).....	42
Figura 24- Dados experimentais e previstos pelo modelo termodinâmico dos diagramas x-y e T-xy MeOH-DMC (Hsu, 2010).....	44

Figura 25 - Dados experimentais e previstos pelo modelo termodinâmico dos diagramas x-y e T-xy (Hsu, 2010). .....	45
Figura 26 - Esquema de destilação extrativa (Hsu, 2010). .....	46
Figura 27 - Equilíbrio de fases para o sistema DMC-água obtido experimentalmente e por cálculos a 1 atm ( Camy, 2002). .....	47
Figura 28 - Adição das espécies químicas no UNISIM DESIGN.....	49
Figura 29 - Parâmetros binários UNIQUAC .....	51
Figura 30 - Parâmetros binários UNIQUAC recalculados via UNIFAC VLE.....	52
Figura 31 - Diagrama de equilíbrio Metanol - DMC 1 atm .....	53
Figura 32 - Trem de compressão .....	54
Figura 33 - Ciclo do metanol .....	55
Figura 34 - Flash para a retirada de metanol .....	56
Figura 35 - Implementação da reação de conversão no UNISIM DESIGN.....	57
Figura 36 - Reator.....	58
Figura 37 - Primeira coluna extrativa .....	61
Figura 38 - Vazão molar vaporizada vs. Temperatura de saída .....	61
Figura 39 - Segunda coluna extrativa .....	63
Figura 40 - Terceira coluna de destilação da planta .....	65
Figura 41 - Volume e preço CO <sub>2</sub> e (Fonte: Banco Mundial).....	77

## Índice de Tabelas

Tabela 1 - Dados termodinâmicos das substâncias de interesse (Lide, 1995).....	28
Tabela 2 - Constantes de equilíbrio para síntese de DMC a diferentes temperaturas a 93 bar (Eta, 2010).....	30
Tabela 3 - Parâmetros de interação binária para o sistema CO <sub>2</sub> -metanol-DMC-água (Camy, 2001).....	35
Tabela 4 - Variáveis da equação da taxa de reação (Iwakabe, 2005).....	37
Tabela 5 - Condições do reator contínuo (Iwakabe, 2005).....	39
Tabela 6- Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema EC/MeOH/DMC/EG (Hsu, 2010).....	43
Tabela 7 - Dados do DMC puro (Camy, 2003).....	49
Tabela 8 - Dados da literatura implementados na simulação.....	56
Tabela 9- Dados CO <sub>2</sub> (Camy, 2003).....	57
Tabela 10 - Pontos de ebulição normais (Hsu, 2010).....	59
Tabela 11 - Azéotropos formados com o DMC.....	59
Tabela 12 - Correntes de entrada e saída da primeira coluna.....	62
Tabela 13 - Efeito da mudança de pressão na segunda coluna.....	64
Tabela 14 - Correntes de entrada e saída da segunda coluna.....	64
Tabela 15 - Correntes de entrada e saída da terceira coluna.....	66
Tabela 16 - Fatores para ISBL de trocadores de calor(Douglas, 1988).....	69
Tabela 17 - Cálculo do ISBL para trocadores de calor.....	70
Tabela 18 - Cálculo do ISBL para compressores.....	71
Tabela 19 - Dimensionamento de Vasos.....	71
Tabela 20 - Valores de Fp e Fm para vasos (Douglas, 1988).....	72
Tabela 21 - Cálculo do ISBL para vasos.....	72
Tabela 22 - Fatores para o cálculo do ISBL para internos da torre (Douglas, 1988)....	73
Tabela 23 - Dimensionamento das colunas.....	73
Tabela 24 - Cálculo do ISBL para colunas.....	74
Tabela 25 - Vazões de vapor e água de resfriamento consumidas na planta.....	75
Tabela 26 - Custo anual de vapor e água de resfriamento.....	75
Tabela 27 - Consumo/custo de energia elétrica em compressores e bombas.....	76
Tabela 28 - Preço reagentes e produtos.....	76
Tabela 29 - Lucro anual para diferentes cenários.....	78

Tabela 30 - Valores típicos para o coeficiente global de transferência de calor - Fonte: Campbell, 1992 – adaptado. ....	90
Tabela 31 - Valores típicos para espaçamento entre pratos – Fonte: Campbell, 1992 - adaptado.....	91

## Capítulo 1 - Introdução

Mudança do clima é uma questão desafiadora para a sociedade como um todo e tem se intensificado por conta de atividades humanas, principalmente através do uso de combustíveis fósseis.

Dados inequívocos produzidos por cientistas sobre o aumento da temperatura do planeta e os efeitos da mudança do clima sobre o meio ambiente, a agricultura, saúde humana e outros setores chamaram o mundo à ação.

A ciência impeliu o mundo inteiro a revisitar padrões de responsabilidade, segurança e controle, bem como as consequências dos danos causados por padrões econômicos tradicionais para a sociedade e o meio ambiente.

Líderes globais buscam encontrar soluções conjuntas e adotar ações urgentes para impedir que o aquecimento global atinja níveis perigosos e irreversíveis para a humanidade (<http://www.brasil.gov.br/cop17/panorama>).

O protocolo de Quioto introduziu mecanismos de mercado para auxiliar os países desenvolvidos a cumprirem suas metas de redução de emissões. Um deles é o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo: a redução de uma unidade de gases de efeito estufa, emitida em decorrência de algum processo industrial ou “sequestrada” da atmosfera voluntariamente por uma empresa situada em um país em desenvolvimento, poderá ser negociada no mercado mundial com países industrializados (ou empresas neles situadas) que precisam desses “créditos” para cumprir suas metas de redução de emissão de gases junto ao Protocolo de Quioto.

Tendo como pano de fundo essa situação, um novo processo industrial para a produção de dimetil carbonato (DMC) tem sido estudado. A síntese direta do DMC a partir de CO<sub>2</sub> e metanol é um método muito promissor e atraente que, além de não contar com as desvantagens dos métodos tradicionais, atende a necessidade de um desenvolvimento sustentável. Com esta rota soma-se o lucro da comercialização de DMC, um produto de alto valor agregado, junto à venda de créditos de carbono.

Para a realização deste trabalho, é utilizado o *software* de simulação de processos UNISIM DESIGN, comercializado pela empresa americana Aspentech.

O diferencial do presente trabalho encontra-se no método de separação de produtos e reagentes não reagidos, que permite superar as limitações da rota junto à produção de DMC com alta pureza. Utilizou-se um trem de separação composto de duas colunas extrativas, que utilizam o etilenoglicol como entrante, e uma coluna de destilação simples. A planta, assim proposta, é viável mesmo sem a comercialização dos créditos de carbono. Portanto, tendo em vista as aplicações do DMC junto aos benefícios ambientais pelo uso do CO<sub>2</sub> justifica-se a construção da planta.

## Capítulo 2 - Acordos Internacionais

A conferência sobre o clima no Rio de Janeiro em 1992 reconheceu, pela primeira vez, a gravidade do problema e a necessidade de tomar medidas para evitar um aumento da temperatura do planeta que tivesse consequências catastróficas.

Todos os anos os países que aderiram à Convenção do Clima adotada em 1992, se reúnem na denominada Conferência das Partes em alguma cidade do mundo (Goldemberg, 2011)

### 2.1 Protocolo de Quioto

Em 1997 adotou-se o Protocolo de Quioto que é um acordo internacional que tem por objetivo reduzir as emissões de gases de efeito estufa (GEEs) em nações industrializadas – por meio de metas que correspondem, em média, à redução de 5% sobre o montante emitido pelo país em 1990 – e estabelecer modelo de desenvolvimento limpo para os países emergentes (BM&FBOVESPA).

O protocolo foi rejeitado logo no ano seguinte pelo Senado dos Estados Unidos. O motivo alegado foi o de que era injusto, para os Estados Unidos, adotar mudanças para reduzir as suas emissões enquanto outros grandes emissores, entre os países em desenvolvimento, como a China, a Índia e o Brasil, ficaram livres da obrigação de reduzi-las. As reduções fixadas pelo Protocolo de Quioto são mandatórias. Porém somente os países da União Europeia – que representam cerca de 15% das emissões globais – aderiram plenamente a ele (Goldemberg, 2011).

Esse acordo internacional foi um marco tanto no combate a mudança global do clima quanto no estabelecimento de uma nova relação entre desenvolvimento e proteção ao meio ambiente, pois além de representar a primeira medida concreta de combate à mudança climática causada pelas emissões antrópicas de gases de efeito estufa, introduz mecanismos de mercado para auxiliar os países desenvolvidos a cumprirem suas metas de redução de emissões.

O papel dos instrumentos de mercado introduzidos pelo Protocolo é minimizar os custos de proteção ambiental, permitindo as partes reduzirem emissões de forma

economicamente eficiente (Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior do Brasil, 2006).

Os países desenvolvidos (listados no Anexo B do Protocolo de Quioto) devem cumprir suas metas de redução de emissões no decorrer do chamado primeiro período de compromisso, que corresponde aos anos de 2008 a 2012 (BM&FBOVESPA).

## **2.2 Mecanismos de Flexibilização**

Os mecanismos de flexibilização são arranjos técnico-operacionais regulamentados pelo Protocolo de Quioto, para utilização por parte de empresas ou países, que oferecem facilidades para que as partes (países) incluídas no Anexo B possam atingir limites e metas de redução de emissões. Tais instrumentos também têm o propósito de incentivar os países emergentes a alcançar modelo adequado de desenvolvimento sustentado.

Há três mecanismos de flexibilização:

- Comércio de Emissões: realizado entre países listados no Anexo B do Protocolo, de maneira que um país, que tenha diminuído suas emissões abaixo de sua meta, transfira o excesso de suas reduções para outro país que não tenha alcançado tal condição;
- Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL);
- Implementação Conjunta – implantação de projetos de redução de emissões de gases de efeito estufa (GEEs) em países que apresentam metas no âmbito do Protocolo (BM&FBOVESPA).

## **2.3 Créditos de Carbono**

O mercado de carbono é um termo popular utilizado para denominar os sistemas de negociação de unidades de redução de emissões de GEEs.

Em linhas gerais, há dois tipos de mercados voltados à negociação de créditos de carbono: mercados em linha com o Protocolo de Quioto; e mercados “voluntários” (ou “Não-Quioto”).

No primeiro caso, os créditos são negociados com o objetivo principal de facilitar o abatimento das metas de redução de emissões, estabelecidas no âmbito do Protocolo de Quioto.

Já no segundo tipo de mercado, a negociação relaciona-se fundamentalmente ao abatimento de metas estabelecidas voluntariamente por empresas ou governos locais, fora do Protocolo. Nesses mercados (“Quioto” e “Não-Quioto”), é possível ocorrer a negociação de créditos gerados por projetos de redução de emissões (por exemplo, projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo e projetos de Implementação Conjunta) e/ou de permissões (BM&FBOVESPA).

#### **2.4 Mecanismo de Desenvolvimento Limpo**

A proposta do MDL (descrita no Artigo 12 do Protocolo) consiste em que cada tonelada de CO<sub>2</sub> equivalente (tCO<sub>2</sub>e) que deixar de ser emitida ou for retirada da atmosfera por um país em desenvolvimento poderá ser negociada no mercado mundial, criando novo atrativo para a redução das emissões globais. Assim, cada tonelada de CO<sub>2</sub>e equivale a 1 crédito de carbono que pode ser negociada no mercado mundial por meio de Certificados de Emissões Reduzidas – CER - (BM&FBOVESPA).

O mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) permite a participação dos países emergentes nos esforços comuns de redução de emissões de uma maneira que não compromete seu crescimento econômico. Assim, apenas o MDL se aplica ao Brasil.

Na verdade, o MDL foi criado com o objetivo de fomentar o desenvolvimento sustentável desses países mediante a transferência de tecnologia e o incentivo a um novo padrão de expansão, baseado na conciliação entre crescimento econômico, inclusão social e respeito ao meio ambiente.

Além disso, o MDL cria lucrativas oportunidades de negócio com a venda de serviços ambientais associados à redução de emissões e o sequestro de carbono. O sucesso do MDL é fundamental para a consolidação dessa nova visão de desenvolvimento. (Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comercio Exterior do Brasil, 2006).

Há várias empresas autorizadas pela ONU a desenvolverem projetos para redução de emissões de gases. Entre as atividades mais indicadas são a substituição de óleo diesel ou carvão mineral em caldeiras por biomassa ou biodiesel, substituição do óleo diesel de geradores por biodiesel, reflorestamento, captação do gás metano de aterros sanitários ou fazendas de suínos e a substituição total ou parcial do óleo diesel pelo biodiesel em caminhões, ônibus, tratores, locomotivas, barcos e outras atividades previstas no MDL (site Carbono Brasil).

## 2.5 Bolsas de Crédito de Carbono

CCX - Bolsa do Clima de Chicago

CCFE - Chicago Climate Exchange Futures - Subsidiária da CCX

ECX - Bolsa do Clima Européia

NordPoll (Noruega)

EXAA - Bolsa de Energia da Áustria

BM&F - Bolsa de Mercadorias e Fundos - (Atualmente trabalha apenas com o leilão de créditos de carbono)

New Values/Climex (Alemanha)

Vertis Environmental Finance (Budapeste)

Bluenext - Antiga Powernext (Paris) - Formada pela bolsa de valores internacional NYSE Euronext e pelo Banco Público Francês Caisse des Depots após a compra das atividades de carbono da Powernext.

MCX - Multi-Commodity Exchange (Índia) - Maior bolsa de commodities da Índia. Lançou em 21 de janeiro de 2008 contratos futuros para a negociação de RCEs (Reduções Certificadas de Emissão) com tamanho mínimo de 200 toneladas de CO<sub>2</sub>e.

Outras bolsas tem planos quanto às negociações de créditos de carbono, como: Hong Kong Exchange e EEX (Bolsa de Energia Européia - Leipzig).

O sistema desenvolvido pela BM&FBOVESPA permite que o crédito de carbono possa ser negociado no mercado a vista, por meio do sistema eletrônico de leilões. As regras de negociação e credenciamento dos participantes de cada leilão são divulgadas pela Bolsa por meio de editais publicados no site da BM&FBOVESPA antes da data de realização de cada leilão.

## 2.6 Brasil

O Brasil tem um papel de destaque nesse novo mercado de créditos de carbono oriundos de projetos de redução de emissões no âmbito do MDL.

O primeiro projeto de Desenvolvimento Limpo registrado no mundo foi brasileiro, o projeto Nova Gerar, de aproveitamento de biogás de aterro sanitário (Ministério do Desenvolvimento Indústria e Comércio Exterior do Brasil, 2006).

O Brasil dispõe de uma matriz energética limpa e que alcançou um elevado grau de desenvolvimento tecnológico no setor de bio-combustíveis. Em contrapartida, o “Estudo de Baixo Carbono para o Brasil”, desenvolvido pelo Banco Mundial e publicado em julho de 2010, demonstrou que o país ainda enfrenta diversos desafios e apresenta boas oportunidades locais de redução das emissões de GEE (Gases do Efeito Estufa). Desde 1992, quando o país sediou a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento, é cada vez mais evidente o comprometimento do Brasil em relação às mudanças climáticas. Este posicionamento ganhou reforço recentemente com a promulgação, em dezembro de 2009, da Política Nacional de Mudanças Climáticas do Brasil e, conseqüentemente, da adoção do compromisso nacional voluntário para reduzir, na ordem de 36%, as emissões de GEE projetadas até 2020 (BM&FBOVESPA).

## **2.7 Conjuntura Atual**

Durante os 20 anos desde a Rio-92, cientistas e ambientalistas de muitos países esforçaram-se para convencer os seus governos de que mais precisa ser feito.

As expectativas de se chegar a um novo acordo que estendesse o Protocolo de Quioto, com a ampliação do número de países que aceitassem reduções, acabariam na COP-15, em Copenhague, no ano de 2009. No texto do acordo, “reduções obrigatórias” das emissões pelos países foram substituídas por “reduções voluntárias”, o que desfigurou completamente o processo.

A última Conferência das Partes, chamada de COP-17, ocorreu em 2011 em Durban, na África do Sul. Em Durban, a China e o Brasil evoluíram para uma posição na qual reconhecem que todos os países – e não somente os industrializados – precisam reduzir suas emissões.

O resultado decidido em Durban é que um novo protocolo será negociado e deverá ser adotado até 2015, para entrar em vigor em 2020, pelo qual todos os países, industrializados e não industrializados, assumirão compromissos obrigatórios. Dessa

forma, a linguagem dúbia do Protocolo de Quioto “responsabilidades comuns, mas diferenciadas”, que e sempre foi usada pela China, pela Índia e pelo Brasil para não assumirem responsabilidade alguma, foi eliminada.

Assim apesar das suas limitações, o Protocolo de Quioto foi prorrogado até ser substituído por outro mais abrangente. Em outras palavras, o problema foi jogado dez anos para a frente, o que é claramente inadequado, porque muito carbono que poderia ser evitado será lançado na atmosfera durante os próximos nove anos (até 2020).

Após Durban, a luta contra o aquecimento global volta aos campos de batalha em cada um dos países, que montarão suas estratégias para cumprir as metas que serão negociadas até 2015 (Goldemberg, 2011).

## Capítulo 3 - Revisão Bibliográfica

Este capítulo aborda os tópicos relacionados à motivação do trabalho e fundamentos para desenvolvimento de rota tecnológica para sequestro químico de CO<sub>2</sub> por metanol com produção de dimetil carbonato.

### 3.1. Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é o principal gás causador do efeito estufa, o qual é um processo natural onde os gases presentes na atmosfera absorvem a radiação refletida pela Terra e reemitem para a atmosfera radiações na faixa do infravermelho na forma de calor.

No entanto, com excesso de CO<sub>2</sub> ocorre o superaquecimento global acarretando no derretimento de geleiras elevando o nível do mar; possíveis decréscimos na produção agrícola nos trópicos e sub-trópicos devido à seca; inundações devido ao aumento de tempestades no norte e oeste da Europa; aumento de doenças transmitidas por insetos; aumento da temperatura do ar e da superfície dos oceanos (Ferreira et al. (2011)).

O dióxido de carbono é um atraente bloco construtor C1 em química orgânica sendo altamente funcional, abundante, acessível, atóxico e não inflamável. Em 2006, a quantidade de dióxido de carbono aumentava 1,5 ppm (8.000 milhões de toneladas) por ano decorrente, em parte, das atividades humanas (Omea, 2006).

Diminuir os níveis de CO<sub>2</sub> atmosférico requer novas tecnologias capazes de reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> ou a sua utilização como matéria-prima em sínteses químicas. Ele reage com álcoois, acetais, epóxidos e aminas na presença de complexos metálicos como catalisadores em CO<sub>2</sub> supercrítico (Ballivet-Tkatchenko et al., 2000).

Sua utilização como matéria-prima renovável para a produção de produtos úteis poderia contribuir na direção do fechamento do ciclo global de CO<sub>2</sub>, reduzindo assim a carga atmosférica desse gás que é o grande responsável pelo efeito estufa juntamente com benefícios econômicos (Aresta et al., 2004).

No entanto, a utilização do CO<sub>2</sub> é dificultada pela sua baixa reatividade decorrente de sua alta estabilidade termodinâmica, exigindo substâncias de alta energia ou processos eletro-redutores em reações de óxido-redução (Omea, 2006).

O emprego da conversão de CO<sub>2</sub> está diretamente relacionado tanto com aspectos ambientais quanto econômicos, pois o CO<sub>2</sub> pode ser matéria-prima para produtos de maior valor agregado como carbamatos, uretanos, lactonas, pironas e ácido fórmico.(Ferreira et al. (2011)).

### 3.2. O CO<sub>2</sub> como reagente

A utilização de recursos renováveis é um pré-requisito para a construção de uma sociedade sustentável. Uma fonte fácil e renovável de carbono é o CO<sub>2</sub>, atóxico, abundante e econômico. No entanto, poucos processos industriais o utilizam como matéria-prima. Devido ao fato do carbono estar em seu maior estado de oxidação nesse composto, o maior obstáculo para o estabelecimento de processos industriais utilizando o CO<sub>2</sub> como matéria-prima é o seu baixo nível energético. Logo, uma entrada de energia é necessária para a transformação do CO<sub>2</sub> (Sakakura et al., 2007).

Há quatro metodologias para transformar CO<sub>2</sub> em produtos químicos úteis:

(i) reagindo com compostos de alto nível energético, como, por exemplo, o hidrogênio; compostos insaturados; compostos com ciclo formado por pequeno número de elementos e organometálicos.

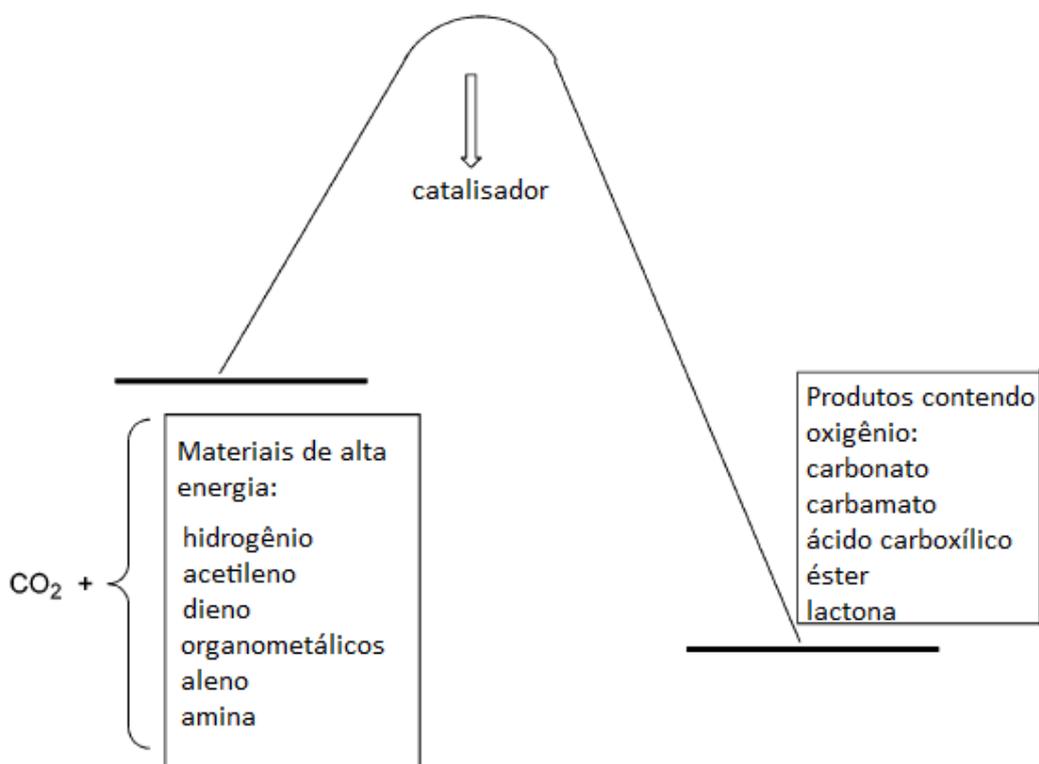
(ii) reagindo com compostos oxidados de baixa energia, como os carbonatos orgânicos.

(iii) deslocando o equilíbrio químico em direção aos produtos através da remoção de um produto da reação.

(iv) fornecendo energia física, como luz ou eletricidade.

Através da seleção apropriada da reações química é possível obter uma variação de energia de Gibbs negativa, ou seja, uma reação espontânea.

**Figura 1 - Sínteses orgânicas usando CO<sub>2</sub> (Sakakura et al., 2007)**



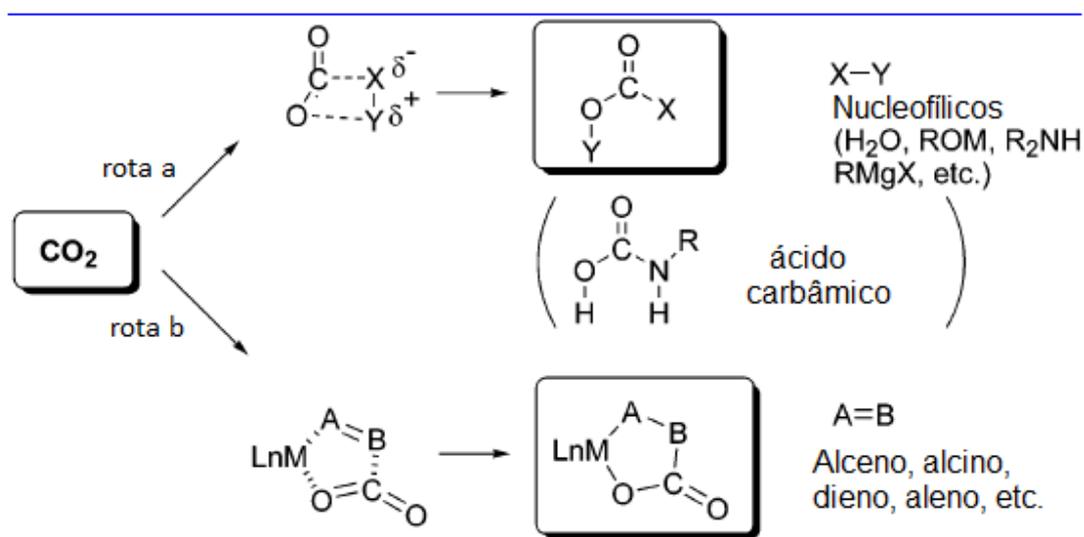
É extenso o número de pesquisas que utilizam o CO<sub>2</sub> como matéria-prima: reduções sob ação de fotoradiação, ou sob condições eletrolíticas, produção de gás de síntese por reforma do gás natural. Porém, muitas dessas reações produzem moléculas bastante simples, como o monóxido de carbono e o ácido fórmico.

Uma idéia amplamente aceita é que por a molécula de CO<sub>2</sub> ser termodinamicamente e cineticamente estável raramente é utilizado todo o seu potencial. No entanto, como o carbono da carbonila apresenta uma deficiência de elétrons, o CO<sub>2</sub> tem uma grande afinidade por nucleófilos e reagentes doadores de elétrons. Em outras palavras, o CO<sub>2</sub> é um ácido carboxílico anidro, que rapidamente reage com compostos básicos.

Por exemplo, reagentes organometálicos, como os compostos de Grignard reagem prontamente com o CO<sub>2</sub> mesmo a temperaturas baixas. Água, alcóxidos e amidas também reagem com o CO<sub>2</sub> de maneira similar produzindo compostos com o grupamento carboxila(-COOH) ou carboxilato (COO<sup>-</sup>). Essas reações produzem ácido carbônico e ácido carbamato. Reações futuras desses compostos com eletrófilos levam a formação de carbonatos orgânicos e carbamatos.

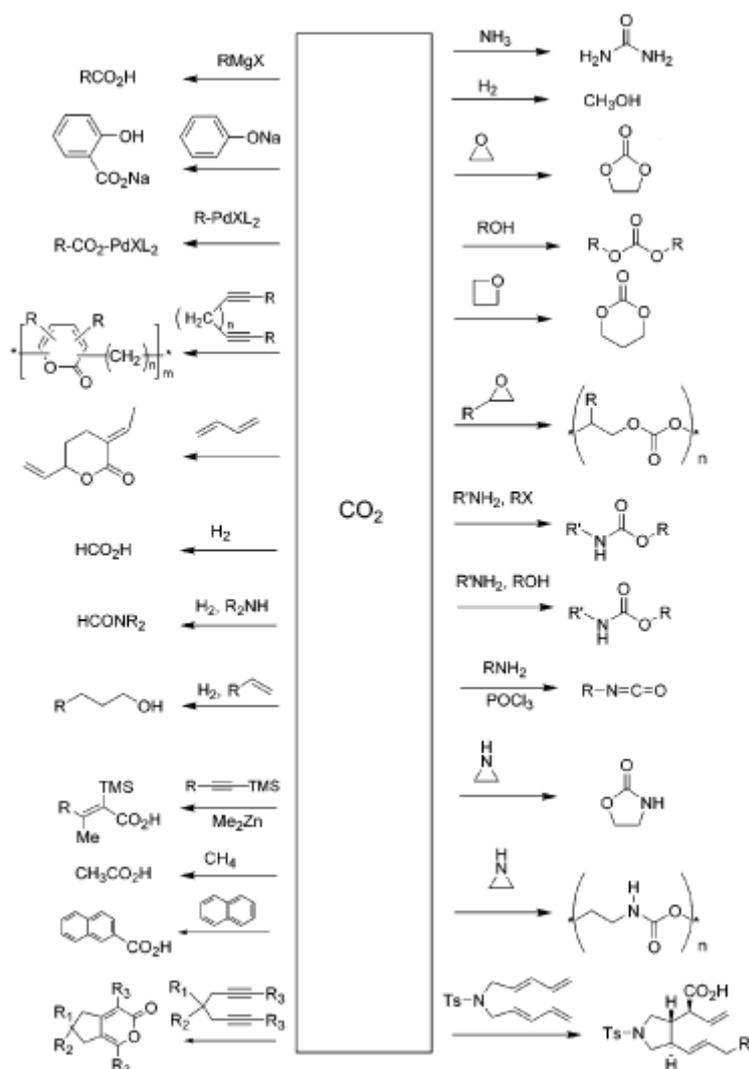
Por outro lado, reações com complexos metálicos de baixa valência, principalmente, níquel (0) e paládio (0), com CO<sub>2</sub> leva a formação de um anel com cinco membros. Devido ao fato que a valência do metal aumenta em dois, esse tipo de reação é chamada de ciclo-adição oxidativa. Dessa forma, reações envolvendo o CO<sub>2</sub> podem ser divididas em dois grupos: (1) formação de um grupo carboxila através de um ataque nucleofílico (rota a) e (2) geração de um anel de 5 membros através da ciclo-adição oxidativa (rota b).

**Figura 2 - Transformações típicas do dióxido de carbono (Sakakura et al., 2007).**



A Figura 3 resume as principais sínteses orgânicas que partem do CO<sub>2</sub>.

**Figura 3 - Transformações do dióxido de carbono (Sakakura et al., 2007)**



O estabelecimento de uma indústria química baseada em matérias-primas renováveis, como o  $\text{CO}_2$ , é um desafio de longa data, bem como um sonho fascinante para os químicos sintéticos. Um ponto importante que deve ser considerado é que reações que utilizam o  $\text{CO}_2$  como matéria-prima não, necessariamente, ajuda na mitigação do efeito estufa, embora o  $\text{CO}_2$  seja um reagente verde em muitos casos.

Caso alegue-se a mitigação do  $\text{CO}_2$  por fixação química, deve-se considerar os seguintes três pontos:

- (1) fixação química de  $\text{CO}_2$  não significa necessariamente redução da quantidade total de  $\text{CO}_2$ , pois a transformação de  $\text{CO}_2$  requer energia e produz  $\text{CO}_2$ .
- (2) a quantidade de  $\text{CO}_2$  fixada pela indústria química seria muito menor que a quantidade emitida de  $\text{CO}_2$  pela combustão dos combustíveis.

(3) Produtos químicos orgânicos em que o CO<sub>2</sub> é fixado irão emitir CO<sub>2</sub> na fase de eliminação.

Em particular, CO<sub>2</sub> é uma importante fonte de carbonila verde. A significância da transformação do CO<sub>2</sub> em produtos químicos úteis deve ser atribuída a importância de se utilizar matéria-prima renovável (Sakakura et al., 2007).

### 3.3. Dimetil Carbonato

Frequentemente, nos processos químicos são requeridos agentes de metilação e carbonilação, os agentes tradicionalmente usados são o fosfogênio na metilação e dimetil sulfato e halometanos na carbonilação, os quais são tóxicos e corrosivos. O dimetil carbonato tem propriedades físicas semelhantes a da água e é ambientalmente aceito. Como sua molécula possui grupos metila e carbonila pode ser usado como agente de metilação e carbonilação, substituindo os compostos venenosos acima citados, (Weiming et al., 2010).

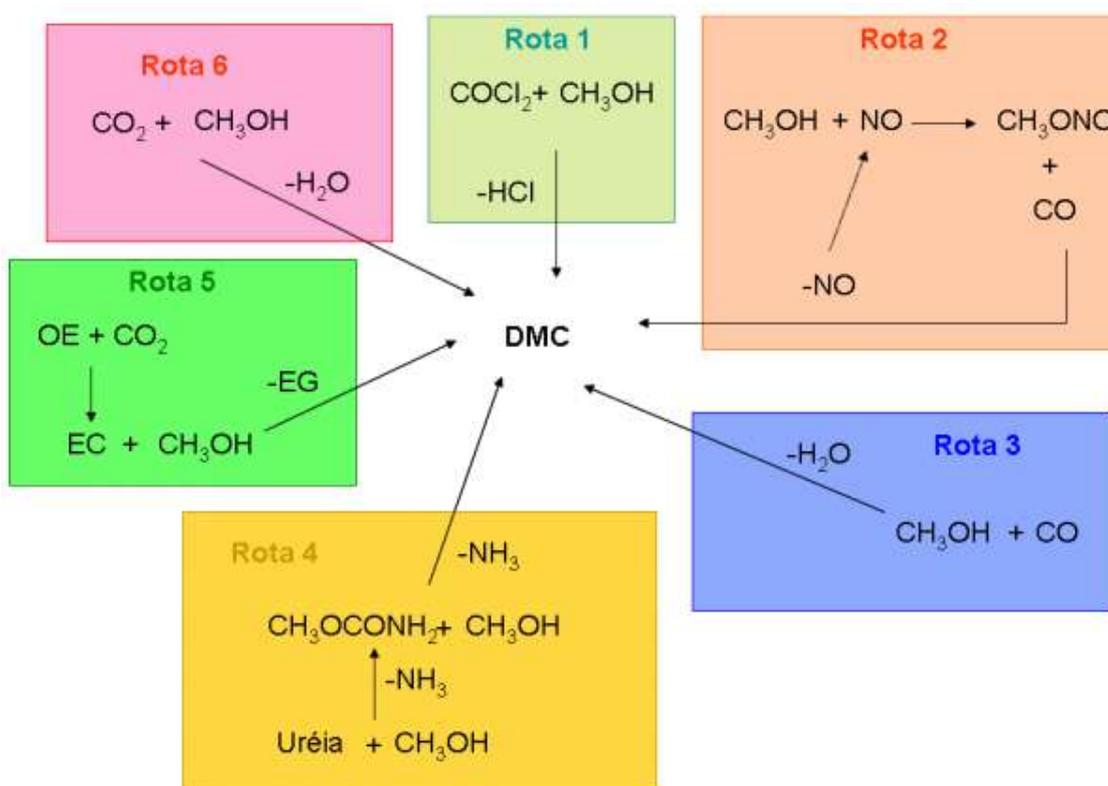
O DMC tem propriedades físicas únicas, tais como o alto teor de oxigênio, baixa toxicidade e excelente biodegradabilidade. Pode ser usado como solvente e é um combustível oxigenado e renovável, que pode ser aplicado como aditivo para aumentar a octanagem da gasolina em substituição ao éter metil-terc-butílico (MTBE) que é mais tóxico e apresenta grande potencial de contaminação de lençóis freáticos (Cui, 2003), reduz as emissões de CO, NO<sub>x</sub> e formaldeído no escapamento de carros. Além disso o DMC tem um teor de oxigênio três vezes maior que o MTBE. A adição do DMC ao diesel promove uma queima mais eficiente do combustível, resultando na redução das emissões de material particulado e fuligem.

Adicionalmente, de acordo com ONO (1996), DMC é uma molécula ímpar em termos de reatividade. A sua transesterificação com fenol fornece carbonato de fenila, que é convertido em difenil carbonato (DFC) por disproporção, um monômero essencial para a rota de policarbonatos isenta de fosfogênio. Por outro lado, a metoxycarbonilação de anilina fornece metil-N-fenil carbamato, que fornece rota isenta de fosfogênio para isocianatos.

Estas possibilidades deslocaram o perfil de consumo de DMC de especiaria para uso em larga escala, aumentando o seu volume de produção.

A rota clássica de produção de DMC envolve o uso de fosgênio (rota 1), que apresenta como desvantagens o uso desse reagente tóxico e produção do NaCl como resíduo. Estes aspectos certamente contribuirão para que esta rota não prevaleça nos futuros projetos, e têm deslocado a atenção para outras rotas: (rota 2) reação de metanol com óxido nítrico, (rota 3) carbonilação oxidativa usando como catalisador cloreto de cobre ou óxido nítrico (agentes redox), (rota 4) metanólise de uréia, (rota 5) transesterificação entre carbonato de etileno e metanol, (rota 6) carbonilação oxidativa com dióxido de carbono.

**Figura 4 - Rotas de produção de DMC (Monteiro, 2009).**



Atualmente, temos que os maiores produtores de DMC são a ENIChem e a UBE. O processo da ENIChem utiliza como matérias-primas o monóxido de carbono e o oxigênio, substituindo o uso do fosgênio pelo CO. Outro substituto interessante para o fosgênio é o  $\text{CO}_2$ , que é barato, não tóxico, plenamente disponível e tem sido muito estudado para substituir o fosgênio, esta nova rota (rota 6) é o tema de nosso trabalho e será apresentada na seção 3.5.

Assim, a empresa italiana ENIChem realiza a carbonilação oxidativa do metanol utilizando o cloreto de cobre como catalisador. O problema com este processo é a corrosão do reator causada pelo cloro e cloreto.

Por outro lado, o processo de carbonilação oxidativa realizado pela UBE utiliza dois reatores, um para a obtenção do reagente nitrato de metila e o outro para a síntese do DMC. No entanto, os produtos intermediários do método são extremamente tóxicos e o uso de dois reatores torna o processo complexo (Iwakabe, 2005).

Tendo em vista que os métodos tradicionais de produção de DMC são poluidores e há a necessidade de equipamentos caros para a extração do produto dos sub-produtos. (Weiming et al., 2010). E que recentemente, a conversão de CO<sub>2</sub> em produtos úteis tem recebido grande atenção devido ao fato de ser um gás causador do efeito estufa muitas tentativas têm sido feitas para sintetizar DMC a partir de CO<sub>2</sub> e metanol (Fan, 2010).

### 3.4. Carbonatos Orgânicos

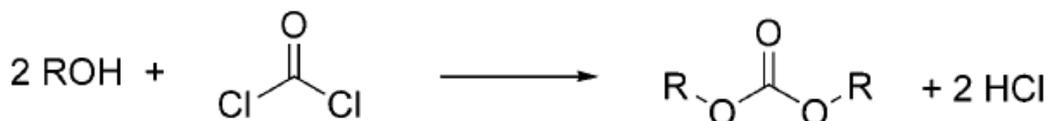
Carbonatos orgânicos são grosseiramente classificados dentro da categoria de carbonatos lineares e cíclicos. Como ambos os componentes têm três oxigênios em cada molécula, são compostos relativamente adequados do ponto de vista termodinâmico para sínteses com o CO<sub>2</sub>. Quatro carbonatos orgânicos são importantes industrialmente: carbonato de etileno (CE), carbonato de propileno (CP), dimetil carbonato (DMC), difenil carbonato (DPC). CE, DMC e DPC são intermediários úteis na fabricação de policarbonatos em processos sem fosgênio. Ademais CE, CP e DMC são empregados como soluções eletrolíticas em baterias de lítio e largamente utilizados como solventes orgânicos apróticos.

Além disso, as excelentes propriedades do DMC como aditivo para combustível têm atraído grande atenção. Os carbonatos lineares também são agentes de alquilação importantes, assim como os haletos de alquila e sulfatos de dialquila, e agentes de carbonilação, como é o fosgênio e monóxido de carbono.

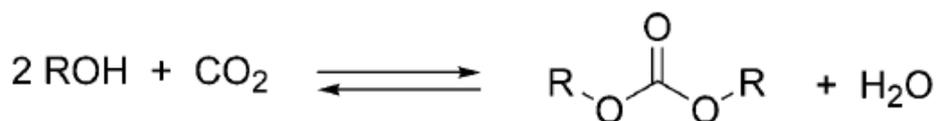
Atualmente, tem-se que a maior aplicação futura dos carbonatos orgânicos será como substituto do fosgênio na síntese de policarbonatos. Policarbonatos são os plásticos de engenharia mais amplamente usados, e, em 2007, sua produção mundial era de 2 milhões de toneladas por ano crescendo a uma taxa de 5-10% ao ano sendo de 80 a 90% da produção conduzida via fosgênio. Essa polimerização é feita como o fosgênio e

bisfenol A utilizando cloreto de metileno e água como solventes. Os principais inconvenientes desse processo é a alta toxicidade do fosgênio, a qual é controlada por tratados internacionais de armas químicas, e a eliminação de ácido clorídrico, co-produto da reação. Logo, a substituição do fosfogênio pelo CO<sub>2</sub> reduziria drasticamente os problemas ambientais já que o co-produto é apenas água (Sakakura et al., 2007).

**Figura 5 - Produção de dialquila carbonato via fosgênio (Sakakura et al., 2007).**



**Figura 6 - Produção de dialquila carbonato via CO<sub>2</sub> (Sakakura et al., 2007).**

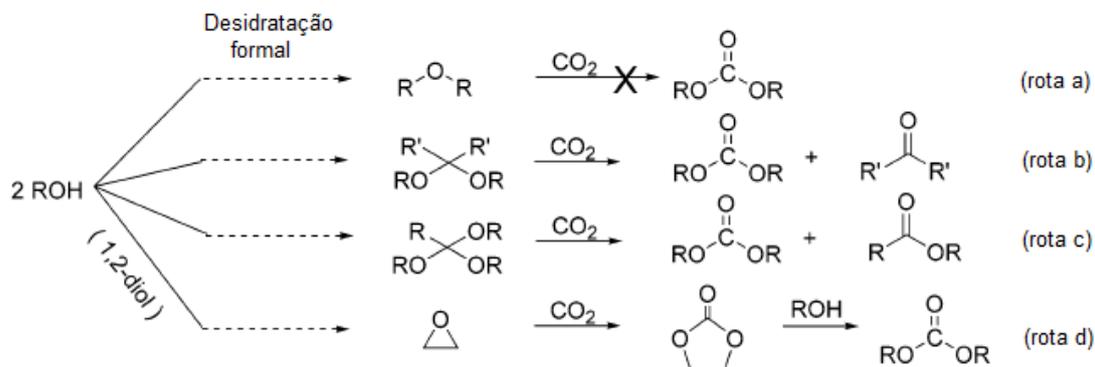


Todavia, a formação de carbonatos lineares a partir de álcoois e CO<sub>2</sub> é termodinamicamente desfavorável, sendo necessária então a remoção de água por algum agente desidratante ou o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> por pressurização.

A desidratação pode ser o método mais eficiente para forçar o deslocamento do equilíbrio na direção do carbonato (**Figura 6**). Contudo, é difícil desidratar uma mistura reacional com grande quantidade de álcool, como o metanol, em alta temperatura sob alta pressão de CO<sub>2</sub>. De fato, o emprego de agentes de secagem típicos, como o sulfato de sódio, sulfato de magnésio, fosfato de trimetila e peneiras moleculares apresentam um efeito insignificante sobre a quantidade de produto formada. A síntese de DMC consumindo quantidades equimolares de agentes desidratantes contendo fósforo, já relatada, é impraticável do ponto de vista industrial.

De forma a contornar os problemas associados à desidratação, uma nova tecnologia foi proposta em que primeiramente a água é removida do álcool e, em seguida, os derivados desidratados do álcool reagem com CO<sub>2</sub>. Nesses casos, a desidratação do meio reacional é desnecessária.

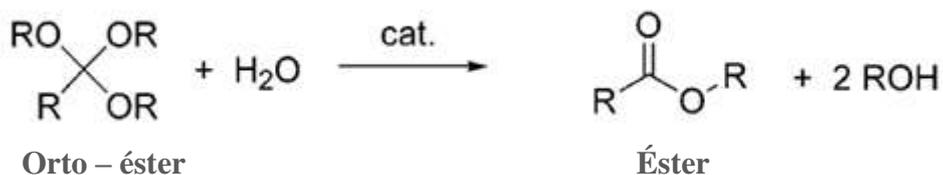
**Figura 7 - Síntese de carbonatos de dialquila via CO<sub>2</sub> (Sakakura, 2007).**



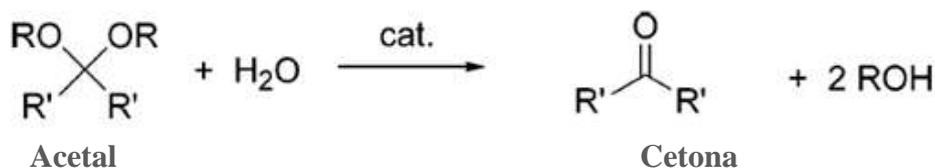
Éteres cíclicos e acíclicos, acetais e orto-ésteres são os derivados desidratados de álcool formado e são substratos potenciais. A reatividade dos substratos aumenta da “rota a” para a “rota d” (Figura 7). Por exemplo, epóxidos ou éteres cíclicos reagem facilmente com CO<sub>2</sub> produzindo um carbonato com anel de 5 componentes, como o carbonato de etileno, com alto rendimento (rota d). Por outro lado, éteres lineares por não possuírem a tensão no anel são muito menos reativos em comparação com os epóxidos. Apesar de apresentarmos a rota de inserção de CO<sub>2</sub> a um dimetil éter os detalhes dessa rota são desconhecidos.

As características da desidratação pelos acetais e orto-ésteres foram examinadas para a síntese de carbonatos de dialquila:

**Figura 8 - Desidratação pelo orto-éster (Sakakura, 2007).**



**Figura 9 - Desidratação pelo acetal (Sakakura, 2007).**



Se as reações das **Figura 8** e **Figura 9** forem combinadas a água pode ser cancelada e então uma nova equação independente de álcool é gerada, que é a rota c. E, realmente, a reação com orto-éster ocorre na presença de complexos metálicos, tais como  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ , com altos rendimentos sem a adição de álcool. Porém, os rendimentos são altamente dependentes da pressão do  $\text{CO}_2$  e atingem um máximo próximo da pressão crítica do  $\text{CO}_2$ . Essa reação pode ser promovida por vários tipos de catalisadores, incluindo haletos de metais alcalinos e sais de amônio imobilizados.

Os pontos negativos desse tipo de rota com orto-ésteres são óbvios: (i) matérias-primas caras, (ii) co-produção de ésteres, e (iii) dificuldade de regenerar os orto-ésteres a partir dos ésteres.

Ao combinar as equações das **Figura 6** e **Figura 9** também é possível cancelar a água (rota b). Curiosamente, essa reação de acetal com  $\text{CO}_2$  não procede na ausência de álcool. Logo, a reação do orto-éster e do acetal parecem ter mecanismos diferentes e mostrar propriedades muito diferentes que são descritas a seguir:

(i) álcool: orto-ésteres não precisam de álcool para reagir com  $\text{CO}_2$ , mas com acetais sua presença é fundamental;

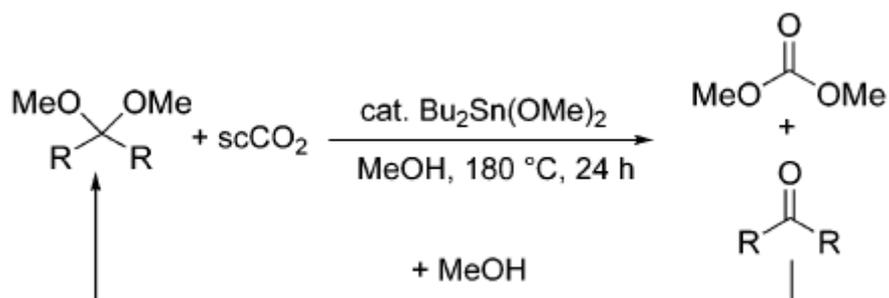
(ii) pressão: reações com orto-ésteres exigem uma pressão ideal para alcançar o maior rendimento, já com acetais quanto maior a pressão, maior o rendimento;

(iii) derivados: o subproduto importante com orto-éster é um éster dialquil, enquanto os subprodutos com acetal são éteres enólicos, ésteres dialquílicos não são produzidos;

(iv) catalisadores: a adição de haletos a alcóxidos de estanho acelera a reação com orto-ésteres, mas interfere na reação com acetais;

(v) reciclagem dos agentes de desidratação: após a hidrólise, orto-ésteres e acetais são convertidos em ésteres e cetonas, respectivamente. A regeneração de acetais a partir de cetonas é facilmente conseguida através de uma condensação desidrativa com álcool (figura abaixo). A produção de DMC e a desidratação são realizadas independentemente em locais diferentes.

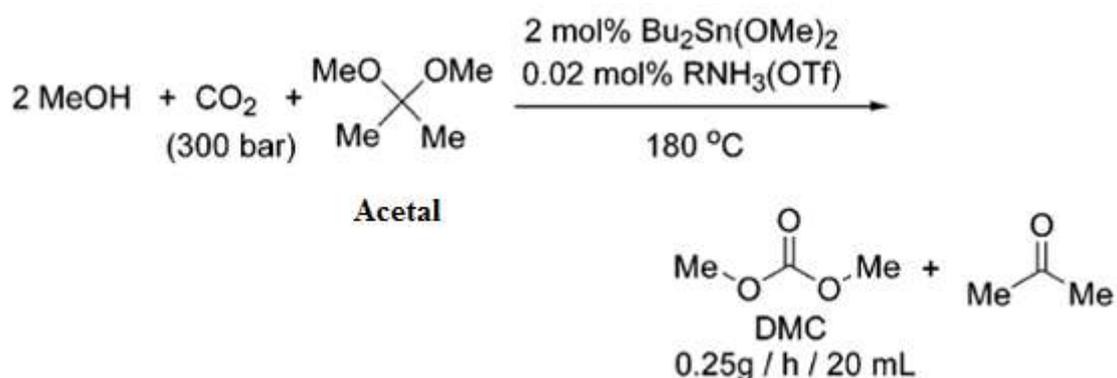
**Figura 10 - Reciclagem de acetal com um agente desidratante (Sakakura, 2007).**



Devido ao fato da acetona parecer ser o mais conveniente composto carbonilado com relação ao custo e disponibilidade para o processo com acetal, o 2,2 dimetóxiopropano é um candidato promissor a acetal. No entanto, uma ampla gama de cetonas, tais como cicloexanona e dietil cetona, também, podem ser usadas.

Dentre os alcóxidos de estanho,  $Bu_nSn(OMe)_{4-n}$ ,  $n = 0-3$ , o  $Bu_2Sn(OMe)_2$  exibe a melhor atividade catalítica. O óxido de dibutil estanho  $Bu_2SnO_n$  também funciona como um precursor conveniente das espécies ativas, pois é estável no contato com o ar e mais fácil de manipular que o  $Bu_2Sn(OMe)_2$ . Além disso, a adição de pequenas quantidades de um co-catalisador ácido aumenta significativamente a produtividade. A hipótese é que o co-catalisador acelera a hidrólise do acetal, porém detalhes do mecanismo da reação são desconhecidos (figura abaixo).

**Figura 11 - Síntese de DMC via dialquil acetal (Sakakura et al., 2007).**



Além dos compostos com estanho, outras combinações envolvendo alcóxidos de titânio e ligantes de poliéter apresentam relativa alta atividade catalítica. Além disso,

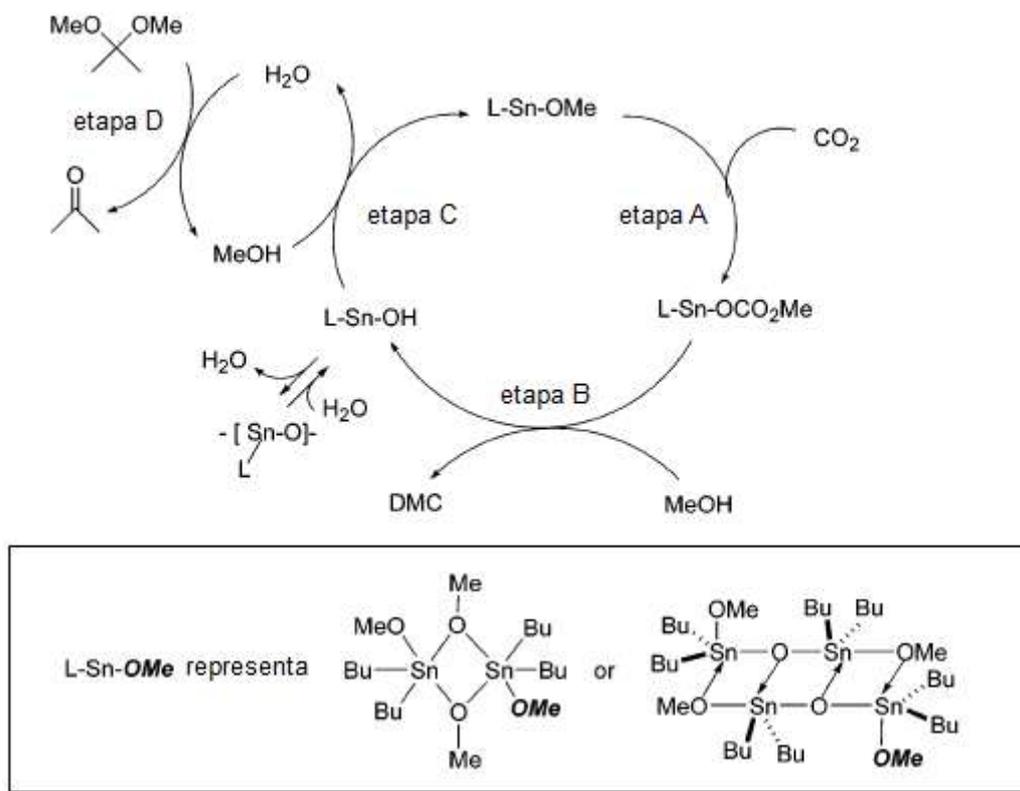
complexos de níquel, cobalto e nióbio catalisam a reação de síntese do carbonato de dialquila via CO<sub>2</sub>.

### **Mecanismo de reação**

A formação direta de metil bicarbonato (MeO(C=O)-OH) a partir de CO<sub>2</sub> e metanol é desprezível. Todavia, CO<sub>2</sub> reage com álcoois na presença de complexos metálicos produzindo carbonatos lineares (reação 2). Os complexos metálicos mais intensamente estudados para esse fim são os alcóxidos de estanho.

A formação do complexo carbonato de metila através da reação com metóxido de estanho com CO<sub>2</sub> foi pela primeira vez relatada em 1967, enquanto a formação de DMC através da termólise do metil (carbonato) de estanho em 1975, mas o rendimento encontrado foi muito baixo: apenas 10% baseado no estanho. Outro grupo mais tarde publicou os mesmos resultados. No entanto, devido ao equilíbrio da reação 2 ser desfavorável, o desempenho da reação é insatisfatório. De fato, o rendimento de DMC baseado na conversão de metanol foi de apenas 1-2%, indicando que o *turnover number* do complexo de estanho, por exemplo, Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>, é inferior a 1 e que a reação é estequiométrica ao invés de catalítica.

**Figura 12 - Mecanismo da reação de carbonato de dialquila via CO<sub>2</sub>**  
(Sakakura, 2007).



A **Figura 12** mostra um ciclo plausível de catálise baseado em um alcóxido mononuclear ou multinuclear como espécie ativa. Como nas etapas A e B o alcóxido de estanho e os complexos de carbonato de estanho foram isolados. A estrutura molecular foi determinada com sucesso através do método de difração com raio X de cristal único. A inserção de CO<sub>2</sub> na ligação estanho-oxigênio facilmente procede até mesmo em temperatura ambiente. Sua inserção na ligação metal-oxigênio de outros alcóxidos metálicos também foi reportado. No passo B a termólise do complexo de carbonato produz 60% de DMC na presença de metanol e CO<sub>2</sub>. A reação sem adição de metanol também produz DMC, mas o rendimento cai quase pela metade. Quanto ao passo C, a regeneração do Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> a partir do (Bu<sub>2</sub>SnO)<sub>n</sub> e metanol sob condições similares de temperatura e pressão as da formação catalítica do DMC foram examinados. O complexo resultante, Bu<sub>2</sub>(MeO)SnOSn-(OMe)Bu<sub>2</sub>, possui quase a mesma atividade catalítica que o Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub> baseado no estanho.

## **Catalisador heterogêneo**

Catalisadores ácidos-base como a zircônia catalisam a formação do DMC a partir de metanol e  $\text{CO}_2$ . O mecanismo da reação foi investigado pela medida do espectro infravermelho.

DMC é produzido através das seguintes etapas: (i) adsorção dissociativa do metanol para formar compostos metóxidos. (ii) inserção do  $\text{CO}_2$  resultando na formação de carbonato monometil, um intermediário importante na síntese do DMC. (iii) transferência do grupo metil adsorvido no metanol para o carbonato monometil para formar DMC. Cada etapa prossegue mais rapidamente com a zirconia monocíclica do que com a zircônia tetragonal. Os padrões observados são atribuídos a alta basicidade de Bronsted dos grupos hidroxilas, e pares ácido/base de Lewis presentes na superfície da zircônia.

É interessante notar que o dióxido de titânio não apresenta atividades catalíticas. Modificando a zircônia com céria ( $\text{CeO}_2$ ) e compostos ácidos, como o ácido fosfórico, promove-se sua atividade catalítica. Heteropoliácidos suportados em zircônia também são ativos para a síntese de DMC. Além dos catalisadores a base de zircônio, os com base de vanádio, como  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  e  $\text{Cu-Ni}/\text{V}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  têm sido aplicados em reações em fase gasosa. A maioria das reações com acetais catalisadas heterogeneamente apresentam uma produtividade inferior comparadas a aquelas catalisadas homogeneamente.

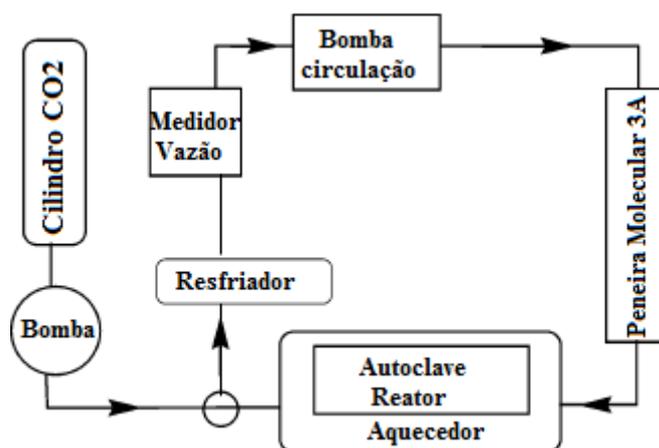
## **Agentes inorgânicos desidratantes**

Se é correto o ciclo catalítico descrito na **Figura 12** o papel do acetal é de desidratar. Portanto, a síntese do DMC deve prosseguir utilizando-se agentes de desidratação tais como as zeólitas.

O uso de agentes de desidratação inorgânicos possui as seguintes vantagens comparadas ao uso dos orgânicos: (i) fácil separação da mistura reacional por filtração e (ii) fácil reciclagem do agente desidratante por secagem. No entanto, a adição de agentes inorgânicos de desidratação como a zeólita ou  $\text{MgSO}_4$  no sistema de alcóxido de estanho ou o sistema  $\text{ZrO}_2$  não melhora o rendimento de DMC. Isso ocorre provavelmente porque a capacidade de desidratação é baixa sob altas temperaturas. Para melhorar o rendimento de DMC, um processo de reação separando a parte reacional

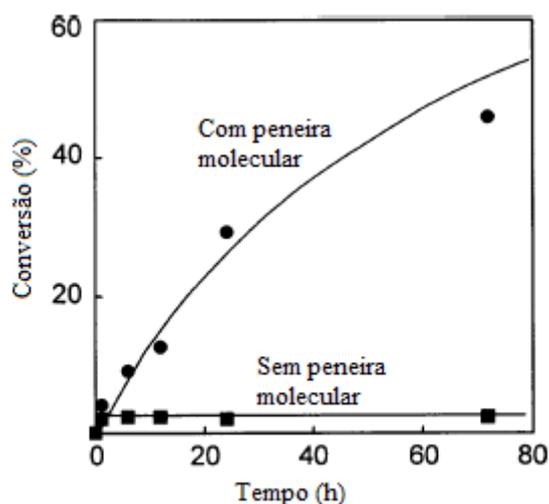
(alta temperatura) da parte de desidratação (temperatura ambiente) e circulação da mistura reacional entre as duas partes foi projetado, peneiras moleculares 3A são acondicionadas em um tubo de desidratação (**Figura 13**).

**Figura 13 – Esquema utilizado peneira molecular (Sakakura, 2007).**



Sem a etapa de desidratação, o rendimento de DMC é saturado em um estágio muito inicial, apresentando a limitação termodinâmica. Por outro lado, com a etapa de desidratação, o rendimento de DMC aumenta com o passar do tempo, podendo atingir um rendimento de 50% baseado na conversão de metanol (figura 2). Además, na presença de uma etapa de desidratação, o rendimento de DMC aumenta com o aumento da quantidade de catalisador e pressão. A formação do DMC é muito seletiva, subprodutos como os éteres dimetílicos não são observados.

**Figura 14 – Dependência temporal do DMC formado a partir de Metanol e CO. Conversão baseada no metanol (Sakakura, 2007).**



O experimento foi feito conforme a **Figura 13** com dimetóxido de dibutilestano a 2 mmol, metanol a 100 mmol e CO<sub>2</sub> com pressão total de 300 atm.

### Membranas de separação

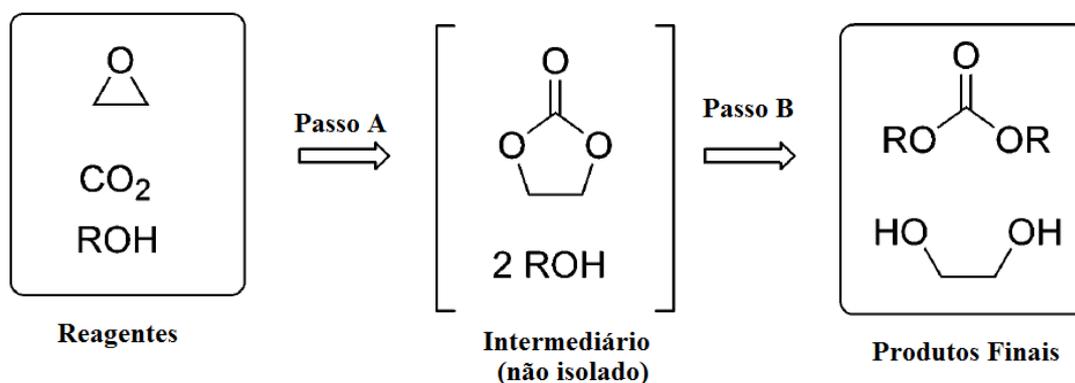
O emprego de uma membrana de separação é um método promissor para a remover a água formada na reação da **Figura 6**. Na verdade, a síntese de dimetil carbonato a partir de metanol e CO<sub>2</sub> tem sido investigada utilizando membranas para a separação da água, tais como sílica mesoporosa, sílica poliimida e membrana híbrida de poliimida-titânia, embora o efeito das membranas sobre o rendimento de DMC é obscuro.

### Síntese de Dimetil carbonato via carbonatos cíclicos

A reação de CO<sub>2</sub> com epóxidos para produzir carbonatos de alquilenos seguida por uma troca de éster *in situ* com grande excesso de metanol pode formar dimetil carbonato.

As vantagens desse processo são as seguintes: (i) diferente da reação direta com CO<sub>2</sub> e metanol (**Figura 6**), um alto rendimento pode ser obtido nesta reação porque a desidratação é desnecessária. (ii) se o co-produto 1,2-diol é reciclado, a reação total pode ser considerada como a síntese de DMC a partir de metanol e CO<sub>2</sub>. As desvantagens do processo são: (i) co-produção de 1,2-diol, (ii) reações laterais tais como a abertura do anel do epóxido por álcoois, e (iii) a exigência de um grande excesso de álcool para atingir altas conversões devido a troca de éster desfavorável entre metanol e carbonato de alquilenos.

**Figura 15 - Formação de DMC via carbonatos cíclicos (Sakakura, 2007).**



Catalisadores adequados precisam ativar ambas as etapas, etapa A e etapa B, e, em geral, compostos básicos parecem apropriados. Foi relatado que um cianeto de metal

duplo Fe-Zn, preparado a partir de  $ZnCl_2$  e  $K_4Fe(CN)_6$ , é um catalisador heterogêneo altamente ativo na síntese de uma série de carbonatos de dialquila com alto rendimento por transesterificação do carbonato de propileno com álcoois. O catalisador pode ser reciclado sem perda significativa da atividade.

### 3.5. Rota Direta

A síntese direta do DMC a partir de  $CO_2$  e metanol é um método muito promissor e atraente, que além de não contar com as desvantagens dos métodos tradicionais atende a necessidade de um desenvolvimento sustentável. (Weiming et al., 2010).

#### 3.5.1. Substituindo o reagente CO por $CO_2$

O método largamente utilizado para a preparação do DMC é a carbonilação oxidativa do monóxido de carbono com oxigênio utilizando como catalisador Cu(II) e/ou Pd(II). Em razão do preço e do potencial risco de explosão, o monóxido de carbono vem sendo substituído pelo dióxido de carbono: facilmente disponível, barato e ambientalmente aceito (Wang,2005).

Os primeiros estudos propostos para a síntese de DMC a partir de  $CO_2$  utilizando catalisadores orgânicos a base de estanho foram realizados por grupos japoneses (Sakai et al. (1975) e Yamazaki et al. (1978)).

Kizlink *et al.* (1993-1995) dedicou-se na busca do aumento da atividade catalítica dessa reação, no entanto um alto valor de *turnover number* (TON) - moles de produto obtidos por mol de catalisador – não foi alcançado. A utilização de zircônia ou zircônia modificada, como  $H_3PO_4/ZnO_2$  ou  $CeO_2-ZnO_2$ , nessa síntese foi investigada pelo grupo do pesquisador Tomishige (1999-2001) encontrando uma conversão muito baixa de metanol (menor que 1%) apesar da alta seletividade para DMC (cerca de 100%).

Zhao et al.(2000) reportou a eficiente catálise do metal acetado, já Fujimoto (1996) e Arai et al. (2001) a realizaram na presença de  $K_2CO_3$  e metil iodeto sob condições brandas e apesar da alta conversão de metanol, o rendimento foi muito baixo (menor que 4%).

O método direto utilizando  $CO_2$  e metanol como reagentes oferece muitos benefícios ambientais e econômicos, incluindo a redução de resíduos e a facilidade de separação do

produto, evitando assim o uso, transporte e armazenamento de reagentes, solventes ou co-produtos voláteis e tóxicos (Eta et al.,2010).

### 3.5.2. Síntese com hidróxido de potássio e iodeto de metila

Wang et al. (2005) realizou a síntese utilizando hidróxido de potássio, KOH (0,03 M) como catalisador, na presença de iodeto de metila, CH<sub>3</sub>I (0,096 M), em condições brandas, encontrando 100% de seletividade e 8,5% de rendimento para DMC, sendo a presença do iodeto de metila essencial para que o DMC seja formado visto que o mesmo age como promotor do processo reacional. O rendimento máximo foi encontrado para pressões de CO<sub>2</sub> de 2,0 MPa e 7,3 MPa, indicando que uma pressão elevada não é necessária e que condições supercríticas são prejudiciais a reação. Estudos anteriores relatam que quando o CO<sub>2</sub> é utilizado como solvente ou reagente a taxa de reação máxima é atingida próxima da pressão crítica (7,3 MPa).

Wang et al. também estudou o efeito da adição do líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio brometo (emimBr) resultando em um aumento do rendimento, alcançando o máximo de 11% para uma concentração de emimBr de 2g/L, síntese ainda pouco satisfatória.

### 3.5.3. Síntese com óxido de butileno

Eta et al. (2010) estudou a atividade e desempenho do óxido de butileno como uma armadilha para a retirada de água junto a catalisadores de Zirconia (detalhes da preparação do *t*-ZrO<sub>2</sub> encontram-se em Rhodes *et al*, 2005). Primeiramente, foi realizado um estudo sem a retirada de água: 494 mmol de metanol, 0,5g de catalisador em uma autoclave de 300 mL equipada com aquecedor e misturar. Já no estudo com retirada da água foi utilizado 460 mmol de metanol, 15 mmol de óxido de butileno e 1g de catalisador. Operado a 160 °C e 95 MPa. Ao final da reação, o reator foi resfriado e a fase líquida analisada por cromatografia gasosa.

Também, foi realizado um estudo termodinâmico da reação.

**Tabela 1 - Dados termodinâmicos das substâncias de interesse (Lide, 1995).**

Substância	$\Delta_f H^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$	$\Delta_f G^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$	$C_p(\text{J/mol. K})$
DMC (l) *	-613,8	-464,2	109,5
H <sub>2</sub> O (l)	-258,8	-237,1	75,3
CO <sub>2</sub> (g)	-393,5	-394,4	37,1
CH <sub>3</sub> OH (l)	-239,1	-166,6	81,1

\*valores reportados em Xaio, 2007,  $C_p$  é assumido independente da temperatura entre 237-400 K.

Da **Tabela 1**,  $\Delta_r H^\circ_{298} = -27,9 \text{ kJ/mol}$  e  $\Delta_r G^\circ_{298} = 26,3 \text{ kJ/mol}$ , o que significa que a temperatura ambiente a reação é exotérmica e não espontânea.

Da regra de Kirchhoff,

$$d\left(\frac{\Delta G^\circ}{dT}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2}dT \quad (3.1)$$

$$\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298 K} + \Delta C_p(T - 298) = -23,6 - 0,0145 T \quad (3.2)$$

$$\Delta_r G^\circ_T = \frac{T \Delta_r G^\circ_{298}}{298} - 23,6 T \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) + 0,0145 T \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad (3.3)$$

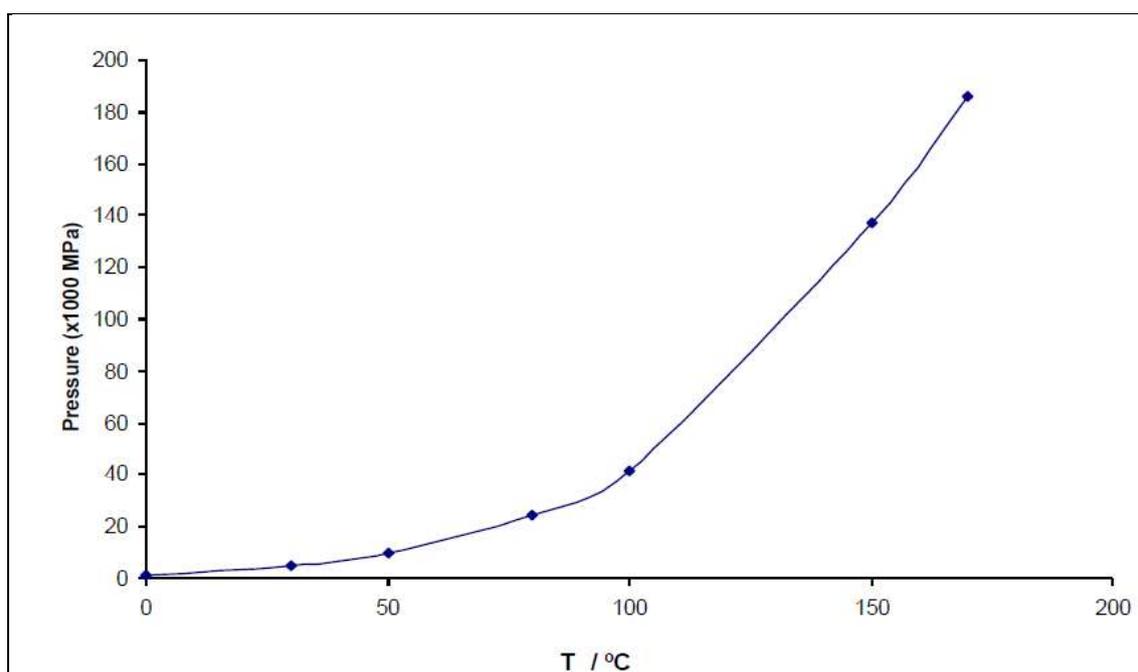
Assumindo o CO<sub>2</sub> como um Gás Ideal em uma temperatura constante T

$$d \Delta_r G = \Delta V_d P = -V_g dP = -\left(\frac{RT}{P}\right) dP \quad (3.4)$$

$$\Delta_r G_P = \Delta_r G^\circ - RT \ln\left(\frac{P}{P_C}\right) \quad (3.5)$$

A dependência da pressão e  $\Delta_r G^\circ_T$  pode ser obtida a partir das equações (3.3) e (3.5) para qualquer temperatura: a pressão cresce exponencialmente com o aumento da Temperatura.

**Figura 16 - Dependência da temperatura com a pressão (Eta, 2006-2011)**



A 100 °C, a energia livre de Gibbs cresce para 40 kJ/mol. Para uma reação espontânea a 100 °C, a pressão deve exceder 41400 MPa. Essa alta pressão indica que a reação é desfavorável para a formação de DMC, portanto alguma ação física ou química deve ser aplicada para desestabilizar o equilíbrio em favor dos produtos.

Essa grande limitação termodinâmica dificulta a obtenção de quantidades substanciais de DMC com o aumento da temperatura (**Tabela 2**).

A constante de equilíbrio K foi calculada a partir da energia livre de Gibbs:

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln K \quad (3.6)$$

$$K = \frac{[\text{DMC}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{OH}]^2[\text{CO}_2]} \quad (3.7)$$

A constante de equilíbrio para diferentes temperaturas é mostrada na **Tabela 2**.

**Tabela 2 - Constantes de equilíbrio para síntese de DMC a diferentes temperaturas a 93 bar (Eta, 2010).**

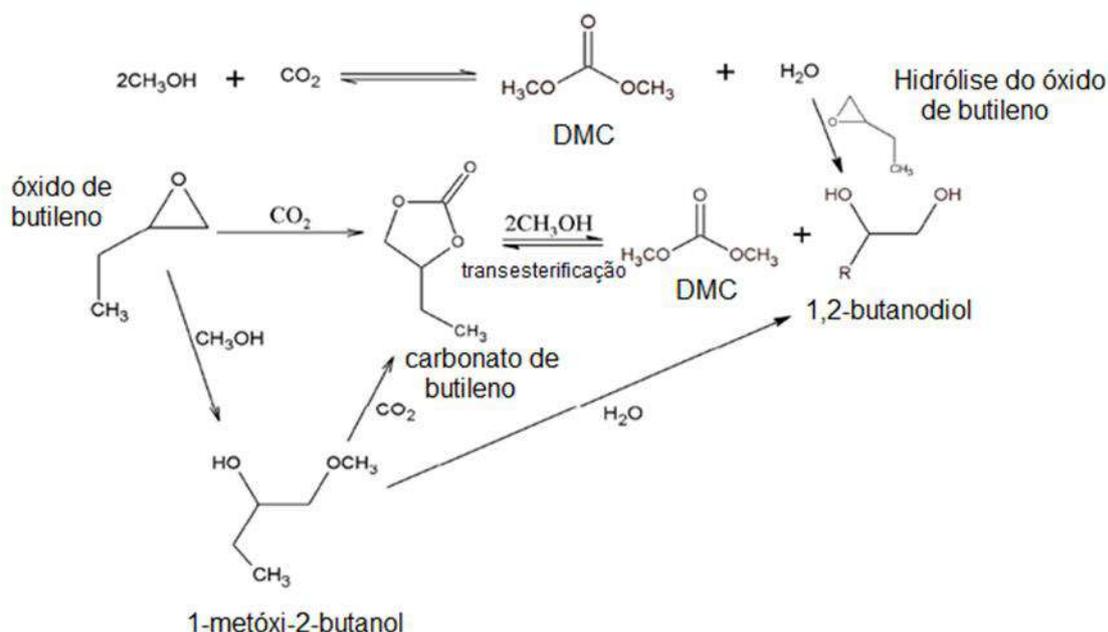
T (K)	323	353	373	423	443	473
$\Delta_r G^\circ_T$ (kJ/mol)	21	36	40	50	53	59
<b>K</b>	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
<b>DMC</b> (mmol)	5,45	1,80	0,68	0,46	0,37	0,28

A performance do óxido de butileno como agente de desidratação foi investigada com diferentes catalisadores a fim de deslocar o equilíbrio e alcançar um alto rendimento de DMC.

O co-produto, 1,2-butanodiol, foi formado, principalmente, pela hidrólise do óxido de butileno e transesterificação do carbonato de butileno. De forma a aumentar o rendimento e seletividade de DMC, produtos secundários como 1-metóxi-2-butanol e carbonato de butileno são seletivamente inibidos ou convertidos a DMC pela escolha apropriada de catalisadores e condições reacionais. Isso conseqüentemente leva ao deslocamento do equilíbrio pela remoção da água do meio reacional.

O uso de óxido de butileno de alto peso molecular como agente de desidratação oferece vantagens em comparação com os tradicionalmente usados, óxido de propileno e de etileno em relação aos baixos riscos à saúde e reatividade com alcoóis e CO<sub>2</sub>.

**Figura 17 - Rotas reacionais para a síntese de DMC utilizando óxido de butileno como agente desidratante (Eta, 2010).**



Esse estudo demonstrou que  $t\text{-ZrO}_2$  é ativa na transformação de metanol e  $\text{CO}_2$  levando a uma produção de 0,4 mmol quando a água não é retirada. Já com o uso do agente desidratante, na relação 30:1 mol de metanol : óxido de butileno, junto ao melhor catalisador encontrado,  $\text{KCl-K}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ , obteve-se 12% de conversão de metanol, 9% de rendimento de DMC com 72% de seletividade e 34% de rendimento de 1,2-butanodiol.

Assim, obteve-se um aumento de cinco vezes no rendimento através da reação da água com o óxido de butileno formando 1,2-butanodiol, impedimento assim a hidrólise de mais DMC.

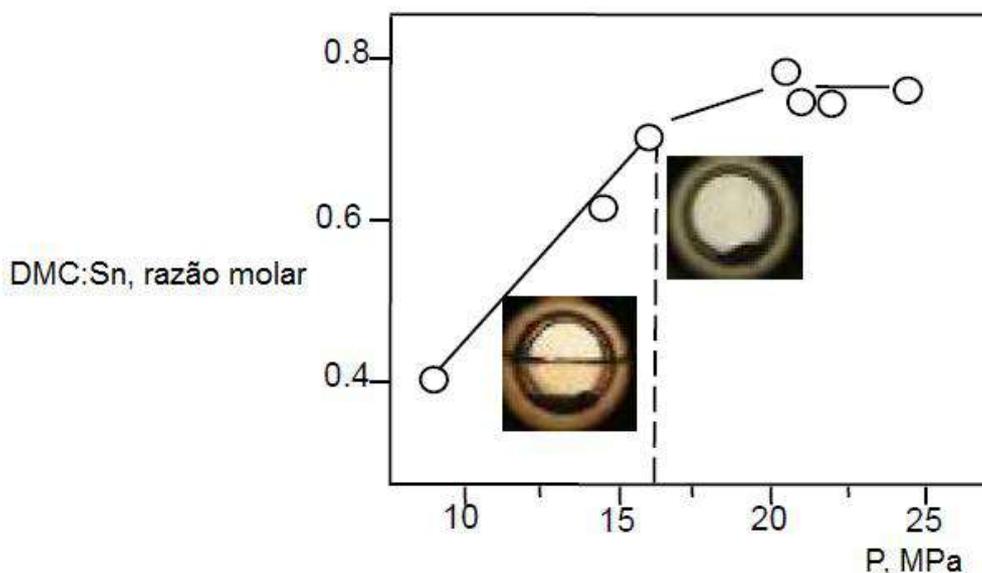
#### 3.5.4. Síntese com complexos organometálicos de estanho (IV)

Dentre os catalisadores estudados até o momento, Ballivet-Tkatchenko et al. (2005) relata que os complexos organometálicos de estanho (IV) são os que apresentam maior seletividade. E realizou um estudo cinético da síntese direta na presença de  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ .

Conduziu os experimentos a 423 K por 20h com quantidades fixas de metanol (230 mmol) e  $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$  variando a porcentagem molar de  $\text{CO}_2$  (46-70%) para estudar o efeito da pressão no rendimento da reação, varrendo dessa forma a faixa de pressão de

8 a 25 MPa. Na faixa de pressão de 8 a 16,5 MPa a mistura reacional é bifásica e o rendimento de DMC aumenta com o aumento da pressão. Já quando se ultrapassa a pressão crítica da mistura, 16,5 MPa, obtendo-se um meio reacional monofásico, o aumento de pressão continua a aumentar o rendimento até 20MPa, quando se ultrapassa essa pressão, faixa de 20 a 25 MPa, não mais se observa um aumento no rendimento .

**Figura 18 - Efeito da pressão na formação de DMC a 423K e tempo de reação 20h, e observação visual do equilíbrio de fase. (Ballivet-Tkatchenko,2005).**



De acordo com esse estudo, na faixa de temperatura de 373-423 K, a melhor faixa de operação de pressão é abaixo de 20 MPa. Com base nos diagramas termodinâmicos juntamente a observações visuais, o melhor rendimento e taxa reacional são obtidos em condições supercríticas num meio reacional monofásico, logo se deve operar de 16,5 a 20MPa.

### 3.5.5. Síntese com Sn(But)2O como catalisador

Ferreira et al. (2011) fez um estudo da síntese direta de DMC utilizando Sn(But)<sub>2</sub>O como catalisador, concluiu que as duas variáveis mais significativas nessa síntese são o tempo de reação e a temperatura, sendo o ótimo: 6h e 110°C.

### 3.5.6. Síntese com diferentes soluções sólidas CexZr1-xO2

Zhang et al. (2011) concluiu em seu estudo da síntese direta de DMC via CO<sub>2</sub> e metanol utilizando diferentes soluções sólidas C<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0)

que a quantidade de DMC formada e a seletividade para DMC está fortemente relacionada com a estrutura do catalisador, como, por exemplo, a característica ácido-base e o grau de redução da superfície. E que as propriedades físicas das soluções sólidas eram significativamente afetadas pela razão molar de Ce/Zr e as temperaturas de calcinação.

$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  calcinado a 12737 K apresenta poros com estrutura bimodal, com meso e macroporos, foi o que proporcionou o melhor desempenho na conversão catalítica seletiva de metanol e  $CO_2$  a DMC. A adição de 1,1,1-trimetóxi-metano (TMN) pôde superar a limitação termodinâmica da reação através da sua reação com o co-produto  $H_2O$ , aumentando a conversão de metanol de 1,8% para 7,85% numa reação conduzida por 24h a 20 MPa. Quando a quantidade de TMN é de 50% em porcentagem mássica, a conversão de metanol atingiu o máximo de 10,4% a 12 Mpa com tempo reacional de 34h, que é significativamente acima do valor de equilíbrio. Também observou que o catalisador (emim)Br/  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  exibe uma maior atividade catalítica que o  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  nesta síntese.

### 3.5.7. Síntese utilizando $CO_2$ supercrítico

Estudos feitos utilizando  $CO_2$  gasoso e metanol líquido indicam claramente as limitações de transferência de massa existentes em um ambiente bifásico e seu possível alívio quando operado sob pressão. A partir destas observações surgiu a idéia de usar o dióxido de carbono em seu estado supercrítico, onde ele teria o papel de solvente e reagente em uma mistura monofásica. (Camy et al, 2003)

A execução de reações utilizando  $CO_2$  supercrítico além aliviar as limitações de transferência de massa, apresenta vantagens ambientais e fornecer melhor controle da seletividade. Ademais, estudos indicam que a recuperação de produtos, e até mesmo seu fracionamento, é suscetível de ser feito facilmente por mudança de temperatura e/ou de pressão, evitando o uso de colunas de destilação e extração, por exemplo (Camy et al., 2001).

O trabalho de Camy et al. (2001) teve por objetivo a separação da mistura envolvida na síntese direta do DMC a partir de metanol e  $CO_2$  supercrítico, em que o último atua como reagente e solvente.

Estudos desta reação demonstram a existência de uma limitação severa devido a decomposição do catalisador organometálico pela água produzida na reação, bem como em razão da hidrólise do DMC. Diversas tentativas têm sido feitas a fim de evitar o efeito prejudicial da água. Por exemplo, Pastucha et al. (2004 e 2005) realizou a reação com CO<sub>2</sub> gasoso e propôs o uso de sequestradores químicos para a água como o trimetil fosfato ou dicitclohexilcarbodiamina, permitindo um aumento de rendimento de 260 a 330% mol em respeito ao composto organoestânio, Eta et al. (2010) também fez estudos com sequestradores químicos, como já mencionado. Visando o mesmo fim, Sakakura et al. (1998) propuseram a pré-desidratação do metanol, relatado anteriormente nesta dissertação. Assim, Camy et al. (2001) analisou que uma eliminação contínua da água do reator conforme a reação ocorria poderia ser uma solução atrativa. Levando-o a realizar a reação em uma configuração contínua ou semi-contínua.

O trabalho de Camy et al. (2001) apresenta uma modelagem dinâmica simples do processo de separação da mistura quaternária – CO<sub>2</sub>, metanol, DMC e água – que é a formada pela síntese direta, utilizando CO<sub>2</sub> supercrítico, porém a descrição termodinâmica é realizada utilizando eficientes modelos disponíveis (a equação de estado utiliza o modelo de Soave Redlich Kwong (SRK) junto a regras de misturas MHV2 propostas por Michelsen (1990)). O modelo de coeficiente de atividade UNIQUAC foi escolhido para determinar o valor da energia livre de Gibbs em excesso necessário para o cálculo dos parâmetros de mistura. Como nem todos os parâmetros binários entre DMC-metanol, DMC-água e DMC-CO<sub>2</sub> estavam disponíveis na literatura, um estudo experimental anterior foi realizado para a sua determinação. Para os outros coeficientes binários foi feito um ajuste dos dados da literatura. Os resultados estão na tabela a seguir:

**Tabela 3 - Parâmetros de interação binária para o sistema CO<sub>2</sub>-metanol-DMC-água (Camy, 2001).**

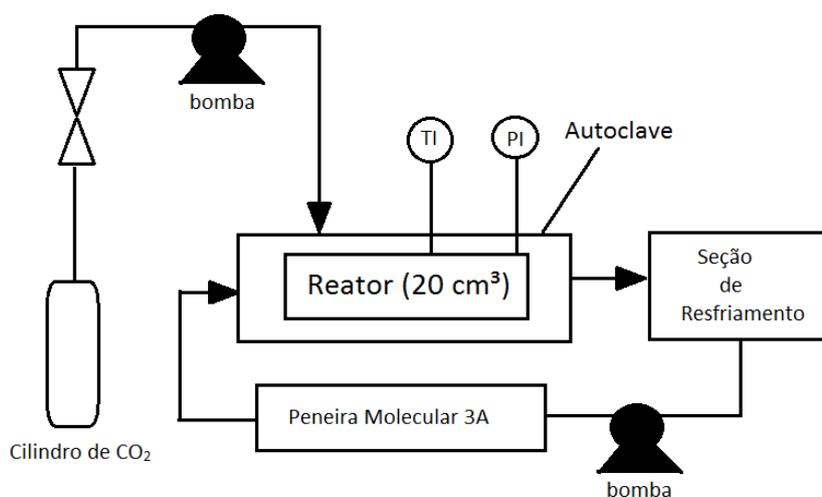
	CO <sub>2</sub> : metanol	CO <sub>2</sub> : água	CO <sub>2</sub> : DMC	DMC: metanol	DMC: água	Metanol: água
<b>A<sub>ij</sub> (cal mol<sup>-1</sup>)</b>	515,974	1621,77	-33,041	637,88	-435,901	781,604
<b>A<sub>ji</sub> (cal mol<sup>-1</sup>)</b>	108,737	1016,50	35,011	38,69	2476,66	-664,981

### 3.5.8. Efeito da remoção da água

Iwakabe et al. (2005) estudou o efeito da remoção da água e da pressão na síntese direta através da estimativa da taxa da reação. A velocidade da reação direta e reversa foram obtidas através da regressão dos dados experimentais. Para estudo da reação direta, o experimento em semi-batelada foi realizado através da adição de CO<sub>2</sub> (líquido, 6,6 MPa) a mistura de metanol (100 mmol), 1,3,5- trimetilbenzeno (50 µL) e o catalisador dimetóxido de dibutilestanho (2 mmol) em uma autoclave a temperatura ambiente. A pressão foi ajustada e mantida na condição reacional desejada através da adição de CO<sub>2</sub> ao reator. A temperatura reacional foi mantida em 180°C durante todo o experimento. Uma parte da mistura reacional foi recirculada através de um sistema de bomba de alta pressão passando por um coluna de desidratação recheada com peneira molecular 3A. Ao final da reação, a mistura reacional foi resfriada e o CO<sub>2</sub> liberado. A mistura líquida resultante foi analisada por cromatografia gasosa acoplado a espectrometria de massa para determinação da produção de DMC. Também foi realizado o estudo sem a desidratação do meio reacional.

Para a reação reversa, metanol (98mmol), água (1 mmol) e dimetil carbonato (1 mmol) foram alimentados ao reator e as mesmas condições do estudo da reação direta foram utilizadas, sem o uso da recirculação da mistura reacional passando pela peneira molecular.

**Figura 19 - Esquema do aparato experimental (Iwakabe, 2005).**



Tendo em vista a expressão da reação direta, a seguir:



A seguinte equação simplificada para a taxa da reação foi assumida pelo autor:

$$-r_{\text{MeOH}} = \left. \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dt} \right|_{\text{direta}} - 2 \left. \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right|_{\text{inversa}} \quad (3.9)$$

Todavia, tal equação apresenta erro nos sinais empregados para as taxas de reagentes e produtos, corrigindo-a teremos:

$$-r_{\text{MeOH}} = - \left. \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dt} \right|_{\text{direta}} + 2 \left. \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right|_{\text{inversa}} \quad (3.10)$$

O equacionamento das taxas de reação direta e inversa:

$$\left. \frac{dC_{\text{MeOH}}}{dt} \right|_{\text{direta}} = k_1 C_{\text{MeOH}}^a C_{\text{CO}_2}^b \quad (3.11)$$

$$\left. \frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} \right|_{\text{inversa}} = k_2 (C_{\text{H}_2\text{O}}^d - C_1) \quad (3.12)$$

Onde  $C_1$  é uma constante com unidade de concentração molar. A taxa da equação direta é obtida assumindo que a concentração de água é zero em qualquer momento. E para a reação inversa, apenas a água é considerada para expressar a desativação do catalisador.

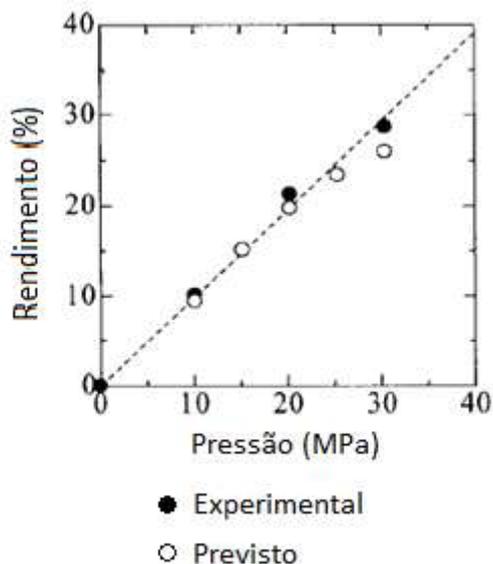
Visto que a concentração de  $\text{CO}_2$  não é mensurável experimentalmente, é calculada pelo modelo de SRK-MHV2 (Dahl e Michelsen, 1990) com os parâmetros de UNIQUAC para a mistura quaternária  $\text{CO}_2$  – metanol – DMC – água reportados por Camy et al. (2003). Nos cálculos, o reator operando em semi-batelada é considerado isobárico ao longo de toda reação e o volume de catalisador é negligenciado. Os dados foram coletados a 10 MPa e 30 MPa. Através de uma regressão foram obtidos os seguintes valores para os parâmetros da taxa de reação direta e inversa :

**Tabela 4 - Variáveis da equação da taxa de reação (Iwakabe, 2005).**

Variável	Valor
<b>Reação Direta</b>	
$k_1$ [ $\text{mol}^{-4,024} \cdot \text{L}^{4,024} \cdot \text{min}^{-1}$ ]	$-2,830 \times 10^{-2}$
<b>a</b>	3,514
<b>b</b>	1,510
<b>Reação Reversa</b>	
$k_2$ [ $\text{min}^{-1}$ ]	-0,288
$C_1$ [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]	0,041
<b>d</b>	1,000

Com a obtenção dos parâmetros cinéticos, os rendimentos para 24 horas de reação para diferentes pressões utilizando-se a desidratação foram calculados e plotados, abaixo o gráfico obtido.

**Figura 20 - Comparação dos rendimentos de DMC experimentais e previstos com a variação de pressão (com desidratação) após 24h de reação (Iwakabe, 2005).**



Como pode ser visto na Figura 20, o rendimento experimental de DMC e a pressão apresentam uma relação praticamente linear. E a tendência dessa relação foi prevista corretamente pela taxa de reação estimada.

A taxa de reação proposta foi determinada com base nos dados obtidos de um reator operando em semi-batelada por um longo período, cerca de 72 horas. Assume-se que a taxa pode ser aplicada a um reator contínuo se o tempo de residência no reator é pequeno o suficiente. E, então, estudou-se o efeito da remoção da água no rendimento de DMC em um reator contínuo assumindo-se as seguintes condições; (i) o meio reacional encontra-se completamente misturado, (ii) existe apenas uma fase a pressões acima de 9,1 MPa, (iii) o volume do catalisador é desprezível, (iv) o grau de desidratação pode ser setado em qualquer valor.

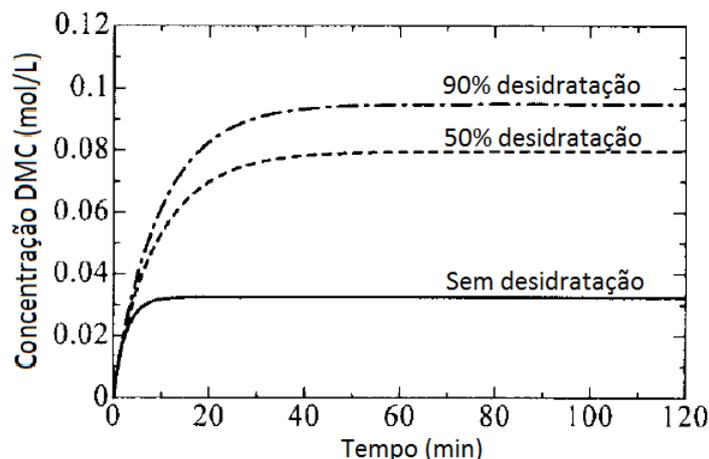
As condições utilizadas encontram-se na tabela a seguir.

**Tabela 5 - Condições do reator contínuo (Iwakabe, 2005).**

<b>Condições do reator</b>			
Volume (L)	5000		
Temperatura (°C)	180		
Tempo de residência (min)	10		
<b>Condições Iniciais</b>			
	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Pressão (Mpa)	10	20	30
Metanol (mol/L)	5	5	5
Dióxido de carbono (mol/L)	2.75	5	7
<b>Taxas de alimentação</b>			
Metanol (mol/min)	2500	2500	2500
Dióxido de carbono (mol/min)	1350	2500	3500

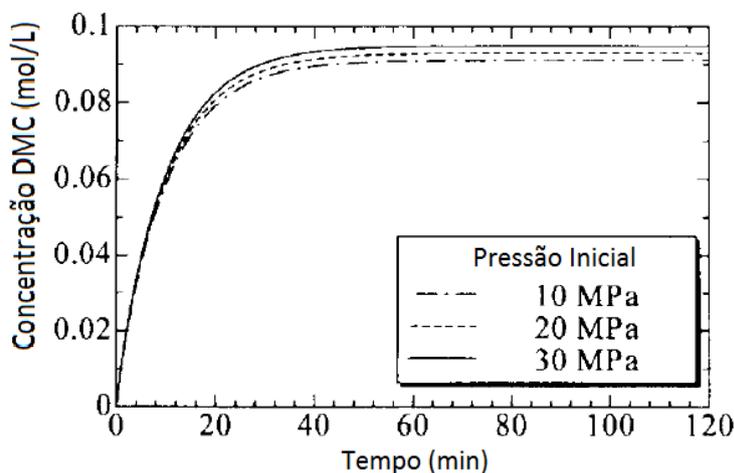
Do balanço de massa por componente, obteve-se as taxas de reação para a operação contínua, que foram resolvidas pelo método de Runge-Kutta-Gill. Com as concentrações obtidas a pressão no reator foi calculada pelo modelo SRK-MHV2. Pela Figura 21 podemos comparar as diferentes concentrações de DMC obtidas para os casos sem desidratação, com 50 % de desidratação e 90% de desidratação.

**Figura 21 - Efeito da remoção da água na concentração de DMC em um reator contínuo (Iwakabe, 2005).**



Pode-se observar que o rendimento de DMC obtido com 90% de desidratação é cerca de três vezes maior que o do caso sem desidratação. A vazão molar de produto é de cerca 47,5 mol/min no caso com 90% de desidratação, o que representa uma conversão por passe de 3,8% visto que a vazão de alimentação de metanol é de 2500 mol/L. O efeito previsto da pressão no caso de um reator contínuo é mostrado na Figura 22 abaixo.

**Figura 22 - Efeito da pressão na concentração de DMC em um reator contínuo com 90% de desidratação (Iwakabe, 2005).**



Surpreendentemente, as concentrações de DMC a 120 minutos a pressões distintas são similares. Dessa forma, ao contrário dos resultados obtidos no reator semi-contínuo onde o rendimento de DMC apresenta uma relação linear com a pressão, o reator contínuo produz quantidades similares de DMC quando a pressão varia de 10 a 30 MPa. A conversão por passe único é de 3,6% mesmo a pressão inicial de apenas 10 MPa.

Como o tempo de residência é de apenas 10 minutos e a taxa da reação inversa para esse tempo de residência curto é baixa, a concentração de DMC é controlada pela taxa de reação inicial. Isso sugere que a pressão para um reação contínuo pode ser mais baixa do que a em um reator em semi-batelada. Vale ressaltar que a pressão pode ser diminuída enquanto existir apenas uma fase no reator.

### **3.5.9. Conclusões a respeito da rota direta**

Apesar das vantagens da rota direta na obtenção de DMC, o baixo rendimento obtido consequência da dificuldade de ativação do CO<sub>2</sub>, a desativação do catalisador pela água formada no meio reacional, a limitação termodinâmica da reação e a hidrólise contínua do DMC formado tornam este processo menos favorável.

Vimos que existem opções para deslocar o equilíbrio em favor de um maior rendimento de DMC. Como, por exemplo, o uso de agentes químicos de desidratação junto a catalisadores metálicos adequados para o aumento da produção de DMC com a supressão de produtos secundários (Eta et al., 2010). O método escolhido no presente trabalho foi a retirada contínua de água do processo conforme o artigo de Iwakabe (2005).

### **3.6. Separação dos produtos**

Hzu et al. (2010) em seu artigo relata a existência de dois métodos convencionais para a separação de um azeótropo sem a adição de um terceiro componente. O primeiro é aplicado a azeótropos heterogêneos que podem ser naturalmente separados em duas fases através de resfriamento. Todavia, o azeótropo Metanol-DMC não exhibe esse comportamento. O segundo é baseado no fato de que alguns azeótropos sofrem grande variação da composição quando se é alterada a pressão, e então a separação pode ser feita através de um sistema com duas colunas de destilação variando-se a pressão. Wang et al. (2009) ao estudar esse método de separação para o azeótropo Metanol-DMC avaliou que o mesmo não é mais econômico que a destilação extrativa.

Com a opção de adição de um terceiro componente para efetuar a separação tem-se a destilação extrativa. O terceiro componente (entrante pesado) é adicionado ao sistema de forma a aumentar a volatilidade relativa entre os dois componentes originais, assim um deles poderá ser retirado no topo da coluna, enquanto o outro é retirado no fundo

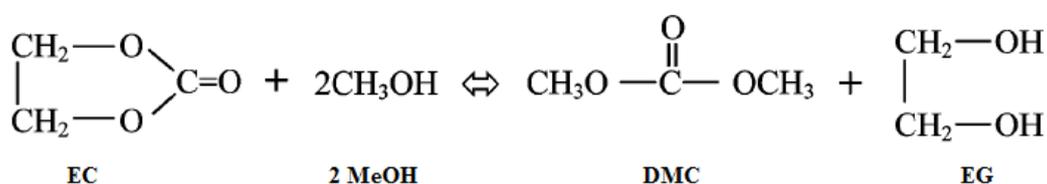
junto com o entrante pesado. Uma segunda coluna com um novo entrante pode ser utilizada para a recuperação do primeiro entrante, que é então recirculado à primeira coluna.

A importante etapa de triagem de entrantes é realizada antes que a sequência de destilações seja projetada. Inúmeras regras têm sido propostas para a seleção de um entrante adequado para uma dada mistura azeotrópica. O artigo de Gmehling e Mollmann (1998) mostra a aplicação do procedimento de seleção de entrante criado por eles para diversos exemplos. Já o artigo de Kossack et al. (2008) utiliza a mistura acetona-metanol. O efeito do solvente no controle da separação acetona-metanol foi estudado posteriormente por Luyben (2008).

O trabalho de Hzu et al. (2010) englobou todo o processo de design e controle para a co-produção de DMC e etilenoglicol (EG). Com destaque a separação de metanol-DMC via destilação extrativa.

A síntese de DMC e EG foi obtida pela transesterificação do metanol com o carbonato de etileno (EC):

**Figura 23 - Transesterificação do metanol com carbonato de etileno (Hzu, 2010).**



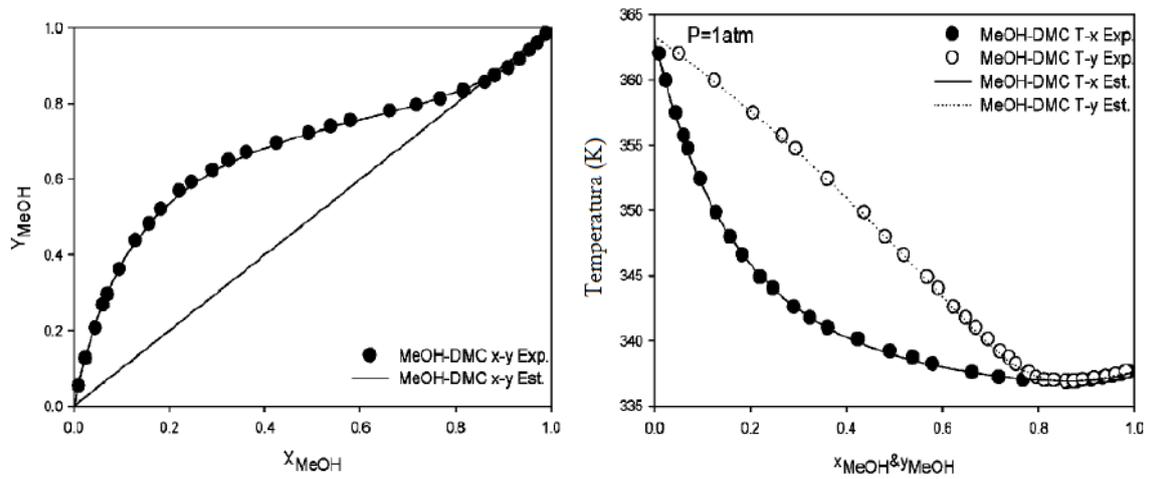
O equilíbrio líquido-vapor foi descrito utilizando o modelo de UNIQUAC para a fase líquida e RK para a fase vapor. Os dados experimentais do par MeOH-EG foram obtidos do trabalho de Gmehling and Onken (1977); os dados dos quatro pares: MeOH-EC, DMC-EC, DMC-EG e EG-EC são do trabalho de Fang e Qian (2005); e o dados de MeOH-DMC são de Rodriguez et al. (2002). Regressões foram realizadas de modo a obter os parâmetros para o modelo UNIQUAC, exceto para os do par MeOH-EG que foram obtidos no programa Aspen.

**Tabela 6- Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema EC/MeOH/DMC/EG (Hsu, 2010).**

	i:DMC, j:EC	i:MeOH, j:EC	i:DMC, j:EG	i:EG, j:EC	i:MeOH, j:DMC	i:MeOH, j:EG
<b>a<sub>ij</sub></b>	2,5273	-0,54094	0	0	0	-32,587
<b>a<sub>ji</sub></b>	-6,7598	15,892	0	0	0	2,2712
<b>b<sub>ij</sub> (K)</b>	167,34	4589,3	-236,13	-275,66	-18,065	10000
<b>b<sub>ji</sub> (K)</b>	442,34	-1278,9	-146,88	-27,961	-263,58	-599,11
<b>c<sub>ij</sub></b>	-0,73211	-2,2771	0	0	0	0
<b>c<sub>ji</sub></b>	1,0398	-2,0488	0	0	0	0

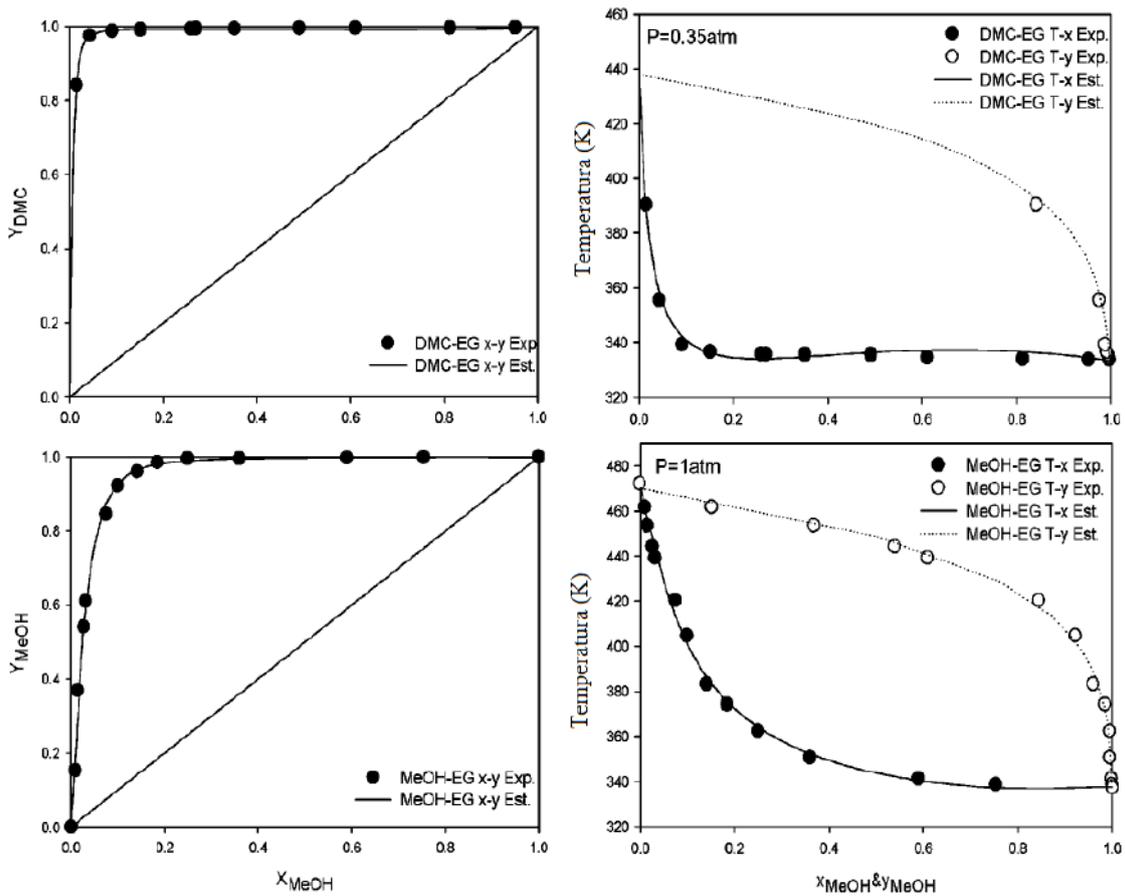
Através de uma comparação com os dados experimentais pôde-se verificar que o modelo termodinâmico prevê corretamente o equilíbrio líquido-vapor do sistema. O sistema MeOH-DMC a 1 atm contem um azeótropo de mínimo de temperatura de ebulição a 63,73°C com 86,47% mol de MeOH, portanto, uma única coluna de destilação não é capaz de produzir os dois produtos puros (Figura 24). A composição do azeótropo muda com a pressão, por exemplo, a 10 atm a composição prevista para o azeótropo é de 92,15% de MeOH, no entanto, essa mudança não é significativa. O artigo de Wang et al. confirma que a destilação com variação de pressão não é um método atraente para esta separação.

**Figura 24- Dados experimentais e previstos pelo modelo termodinâmico dos diagramas x-y e T-xy MeOH-DMC (Hsu, 2010).**



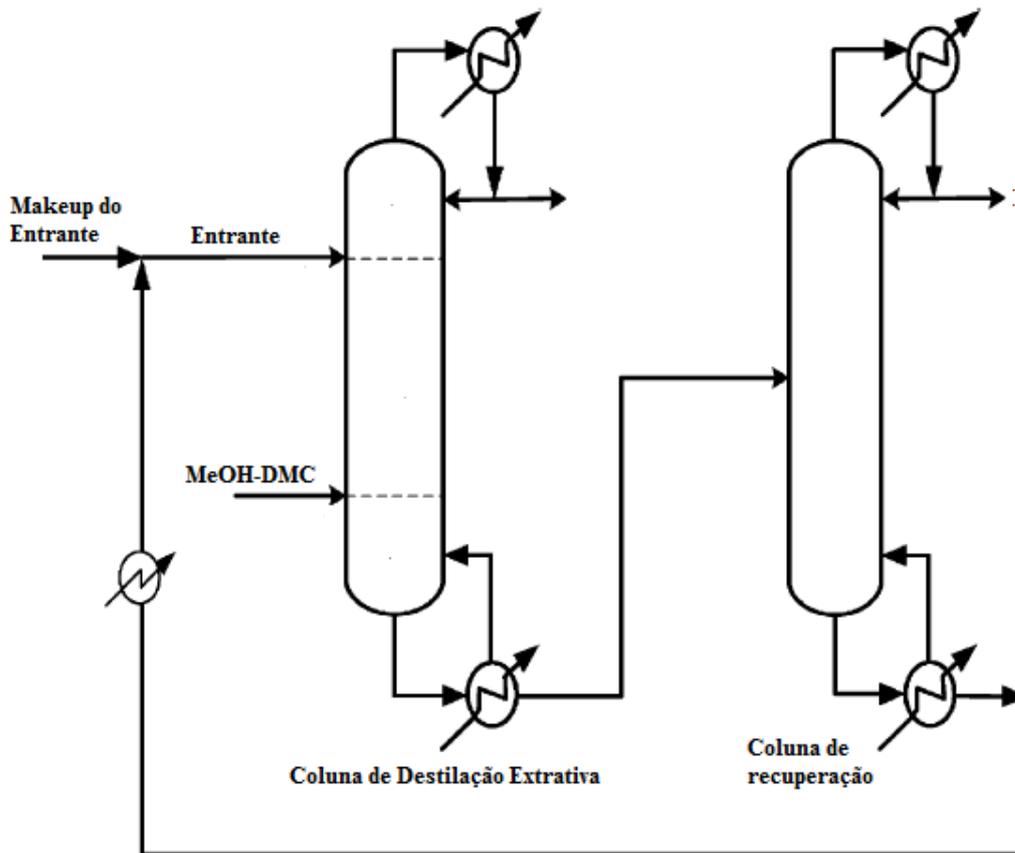
Dentre os gráficos apresentados no trabalho de Hsu também é de nosso interesse os que mostram o diagrama dos pares: DMC-EG e MeOH-EG.

**Figura 25 - Dados experimentais e previstos pelo modelo termodinâmico dos diagramas x-y e T-xy (Hsu, 2010).**



Então, a alternativa para essa separação é a destilação extrativa com adição de um entrante pesado no sistema. A função do entrante na destilação extrativa é aumentar a volatilidade relativa entre DMC-MeOH, e assim um dos componentes (por ex., MeOH) sai pelo topo da coluna e o outro componente (por ex., DMC) sai pelo fundo da coluna com o entrante. O produto de fundo, mistura de DMC e entrante, é alimentado a outra coluna para separá-los, assim o entrante pode ser reciclado a coluna extrativa.

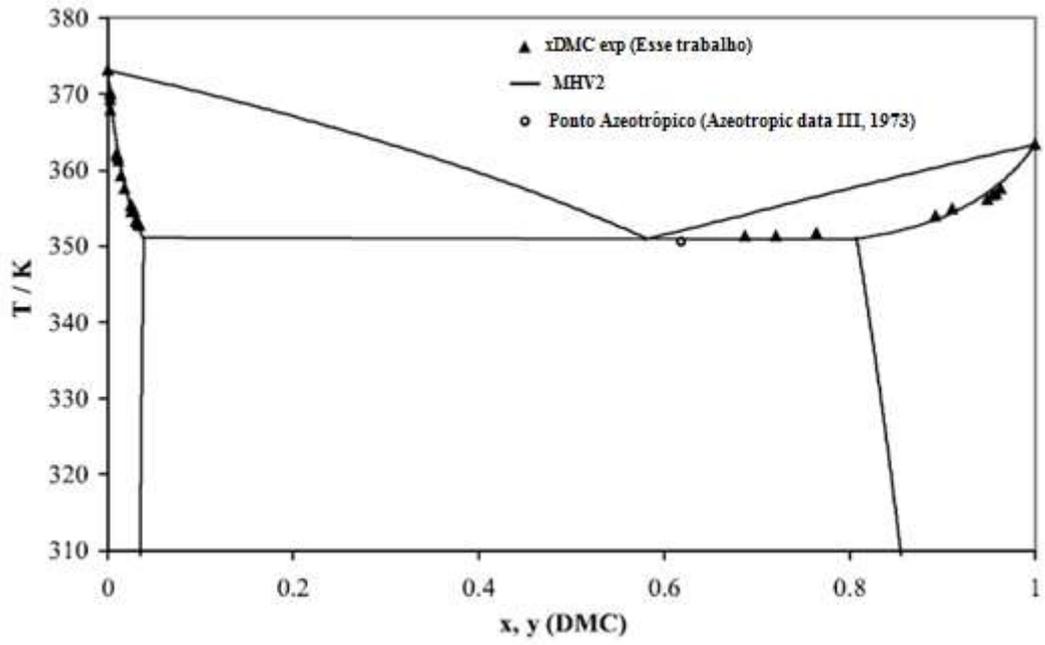
Figura 26 - Esquema de destilação extrativa (Hsu, 2010).



A seleção do entrante é extremamente importante para tornar esse esquema de separação atrativo. A ideia é encontrar o entrante que mais aumente a volatilidade relativa entre os dois componentes originais, mas que também seja fácil a sua separação dos dois componentes. Através de ferramentas computacionais de design molecular, como UNIFAC, é possível realizar a seleção de um grupo de entrantes indicados para um dado sistema de separação. Após a seleção dos candidatos, pode-se comparar a performance dos mesmos utilizando-se um simulador de processos.

Como pode ser observado na Figura 27 a mistura DMC-água também forma um azeótropo a 1 atm, no caso heterogêneo, o gráfico mostra os dados obtidos experimentalmente e por cálculos por Camy (2002).

Figura 27 - Equilíbrio de fases para o sistema DMC-água obtido experimentalmente e por cálculos a 1 atm ( Camy, 2002).



## Capítulo 4 – Fluxograma do Processo

Neste capítulo é detalhado o fluxograma de processo criado para a produção de DMC via rota direta: reação do CO<sub>2</sub> com metanol produzindo DMC e água.

### 4.1 Programa de simulação - UNISIM DESIGN

Atualmente, a simulação assistida por computador é uma das mais importantes ferramentas tecnológica para o projeto de processos, amplamente utilizada não só na fase de projeto, mas também (e principalmente) durante a fase de operação das unidades.

O ambiente utilizado para a simulação de processo foi o programa UNISIM DESIGN (Aspentech, 2006).

O programa é constituído de:

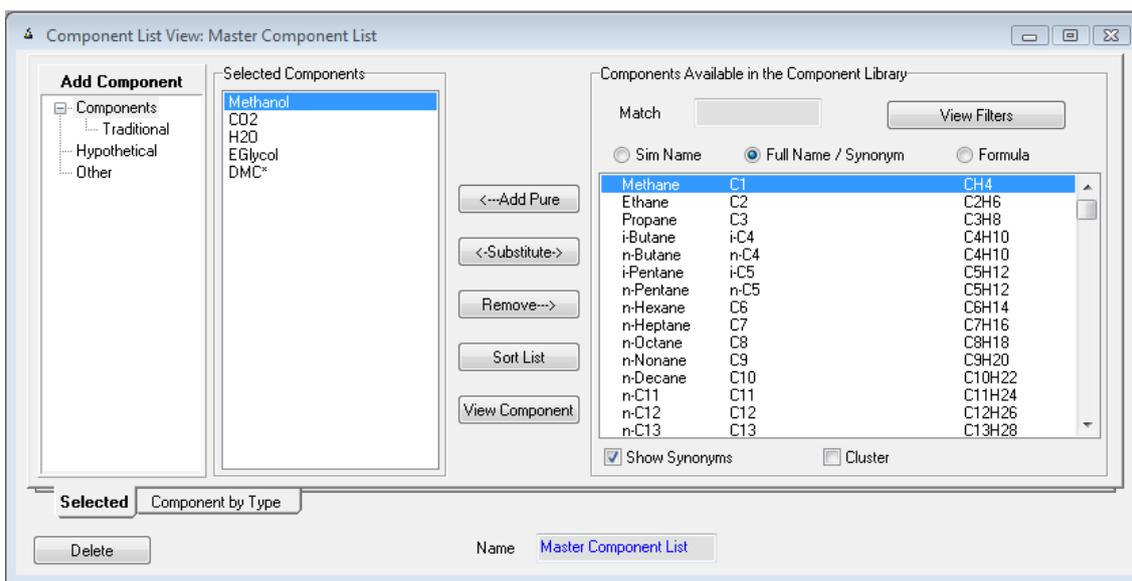
- uma biblioteca com propriedades físicas de um grande número de espécies químicas;
- um conjunto de sub-rotinas para estimar o comportamento de muitos tipos de equipamentos em uma planta, por exemplo, trocadores de calor, reatores, etc.
- uma interface gráfica que aceita especificações para o caso e apresenta resultados.

O usuário descreve o processo em termos de equipamentos interligados por correntes de processo, e o programa resolve todas as equações de massa/energia/equilíbrio levando em consideração os parâmetros de projeto especificados para cada uma das unidades. (Tutorial CHEE470, Universidade de Queen).

### 4.2 Espécies químicas e modelos termodinâmicos

A primeira etapa na construção da planta é a formação da lista das espécies químicas que estarão presentes na planta, com a possibilidade de adição de espécies que não estejam no programa bem como a criação de espécies hipotéticas.

**Figura 28 - Adição das espécies químicas no UNISIM DESIGN**



O dimetil carbonato, que não existia na biblioteca do programa, foi adicionado através da criação de uma espécie hipotética com base nos dados de Camy, 2003.

**Tabela 7 - Dados do DMC puro (Camy, 2003)**

Parâmetros	Temperatura	Pressão crítica	Fator acêntrico
DMC	548,0 K	45,0 bar	0,3846

Após essa etapa, deve-se selecionar o pacote de propriedades de base: seleção do método para a estimativa das propriedades dos compostos disponíveis na base de dados UNISIM DESIGN.

A seleção do pacote de propriedades mais adequado a um processo deve ser feita baseando-se no tipo de espécies químicas envolvidas, nas condições (pressão e temperatura) a que estarão submetidas ao longo do processo, e no tipo de transformações que ocorrerão (condensação, vaporização, dissolução...).

Não existe nenhum método numérico universal que permite reproduzir rigorosamente o comportamento de todas as espécies químicas, em todas as condições e para todas as transformações.

Com base no artigo de Hsu (2010), foi selecionado o modelo UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) para a fase líquida e preferimos o modelo SRK (Soave-Redlich-Kwong) para a fase gasosa ao modelo RK (Redlich- Kwong), propostos no artigo. Com os dados experimentais de diferentes fontes, Hsu realizou uma regressão não linear de forma a obter os parâmetros UNIQUAC adequados (Tabela 6- Parâmetros do modelo UNIQUAC para o sistema EC/MeOH/DMC/EG (Hsu, 2010).).

Deve-se preferir utilizar os modelos de atividade a modelos baseados em equações de estado quando temos sistemas altamente não-polares ou muito polares. O modelo UNIQUAC utiliza a mecânica estatística e a teoria “quase-chemical” de Guggenheim para representar a estrutura líquida. A equação é capaz de representar os equilíbrios de fases líquido/líquido, líquido/vapor e vapor/líquido/líquido, com um rigor comparável ao da equação NRTL (Non-Random Two Liquid), mas necessitando recorrer a menos parâmetros.

Foram implementados os valores de Hsu no UNISIM DESIGN, sobrescrevendo os valores calculados pelo programa.

**Figura 29 - Parâmetros binários UNIQUAC**



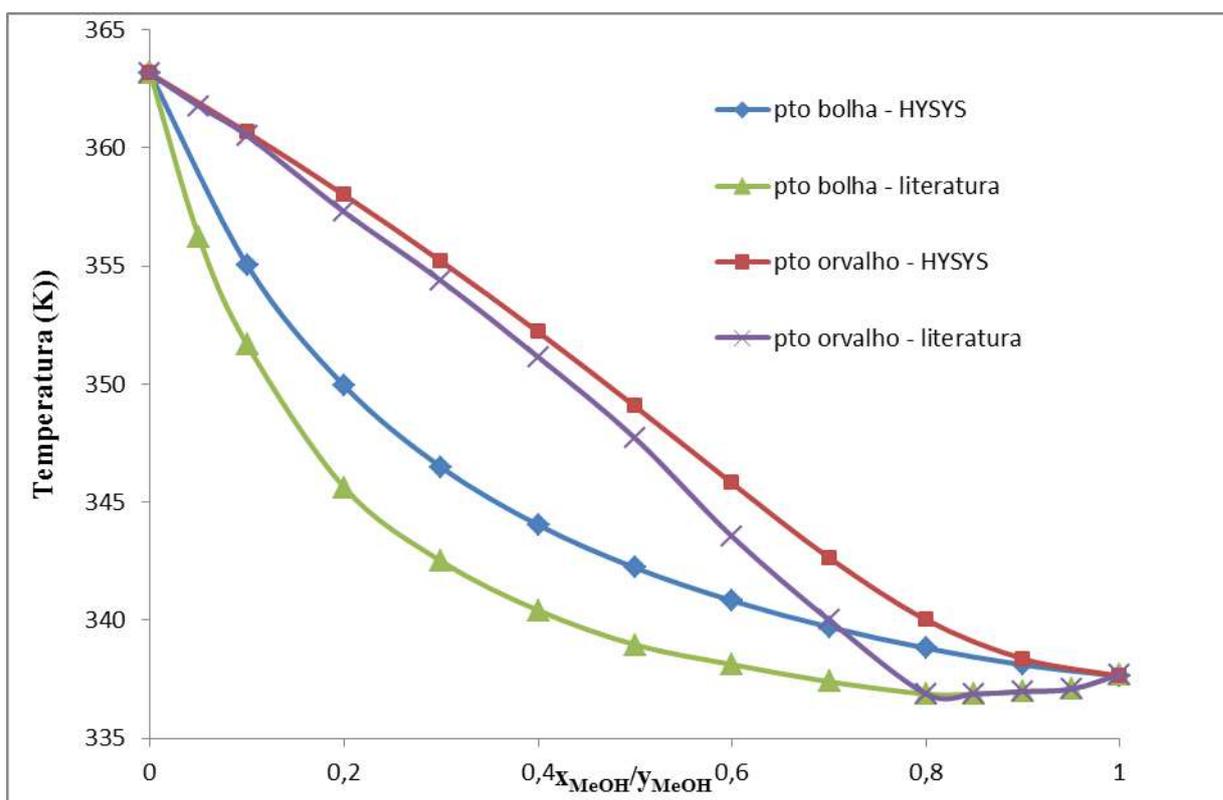
Tendo em vista que valores obtidos por regressão não-lineares dependem dos valores arbitrados inicialmente, e que no artigo não consta todos os parâmetros binários, foi utilizada a opção ALL Binaries que recalcula todos os parâmetros da matriz. No presente caso, como alguns dos valores originais do UNISIM DESIGN foram modificados, o programa reestimou toda a matriz. Optou-se por utilizar o UNIFAC VLE (equilíbrio líquido-vapor) para a estimativa dos parâmetros.

**Figura 30 - Parâmetros binários UNIQUAC recalculados via UNIFAC VLE**



De forma a verificar a aplicabilidade dos dados, foi construído o diagrama de equilíbrio de fases, comparou-se com os dados de equilíbrio de Hsu fornecidos em forma gráfica. Os pontos da curva de ponto de bolha são retirados do UNISIM DESIGN através da criação de uma corrente líquida a 1 atm composta de metanol e DMC varrendo-se a faixa de composição de metanol de 0 a 1 e registrando a temperatura de ebulição calculada pelo UNISIM DESIGN para a mistura. O mesmo é feito para a obtenção dos pontos da curva de orvalho, mas, agora, trata-se de uma corrente gasosa.

**Figura 31 - Diagrama de equilíbrio Metanol - DMC 1 atm**



Confirma-se assim, que o UNISIM DESIGN está realizando a simulação dos dados de equilíbrio corretamente.

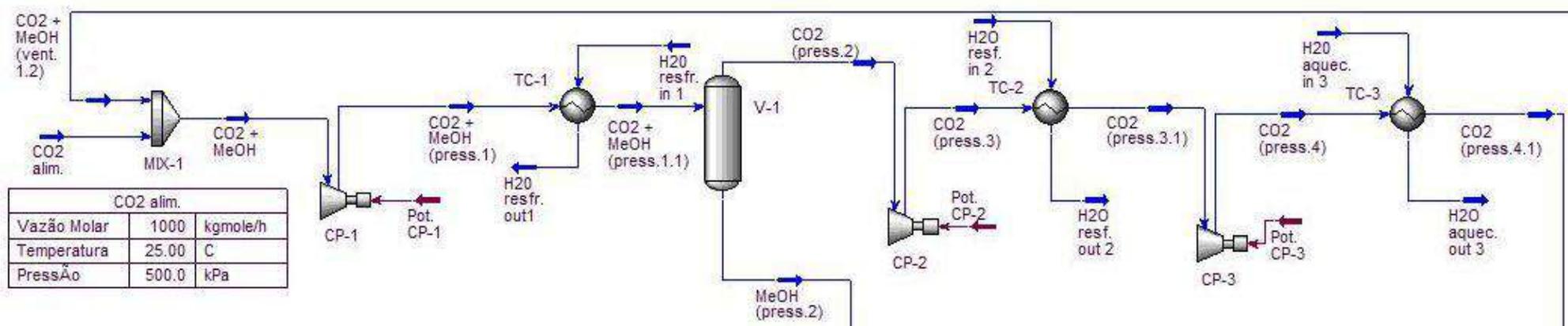
### 4.3 Correntes de Alimentação

A síntese via rota direta de DMC tem como matérias-primas metanol e  $CO_2$ .

Admitiu-se que a fonte de  $CO_2$  disponível está a 25 °C e 500 kPa. Foi desenvolvida, então, uma seção de compressão para o  $CO_2$  em função da necessidade de se trabalhar em uma faixa de pressão elevada, conforme recomendado na literatura.

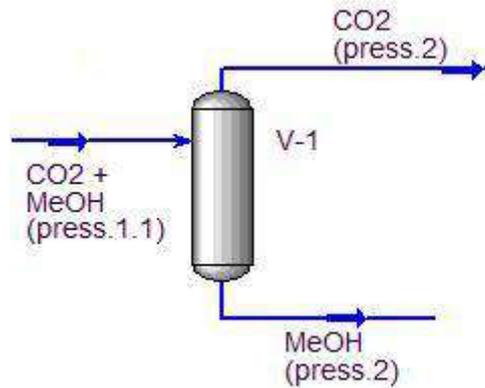
Foi estabelecido que o reator deve operar a 180 °C e  $1,0 \cdot 10^4$  kPa. Assim, o  $CO_2$  alimentado ao sistema (corrente  $CO_2$  alim. a 25 °C e 500 kPa) percorre a seção de compressão na planta, composta de compressores e trocadores de calor, elevando-o à condição reacional almejada.

Figura 32 - Trem de compressão





**Figura 34 - Flash para a retirada de metanol**



#### 4.4 Reator

A produção de DMC foi modelada no UNISIM DESIGN utilizando-se um reator ideal, denominado reator de conversão, com uma reação de conversão. Esse tipo de reação não requer qualquer conhecimento termodinâmico sobre a transformação química. É somente necessário introduzir a estequiometria e o valor percentual da conversão relativamente ao reagente limitante, não podendo este exceder os 100 %. No processo de cálculo, a reação vai decorrer até que seja alcançada a conversão especificada ou o reagente limitante se tenha esgotado. (Aspen UNISIM DESIGN User Guide, 2004)

Foram implementadas no reator de conversão as condições reacionais adotadas no estudo de Iwakabe et al. (2005):

**Tabela 8 - Dados da literatura implementados na simulação**

<b>Iwakabe (2005)</b>	
<b>Temperatura</b>	180 °C
<b>Pressão</b>	10 MPa

Com base na extensa pesquisa realizada, decidiu-se por utilizar as condições reacionais de Iwakabe, o que também satisfaz as recomendações a respeito de realizar a reação em condição monofásica com o CO<sub>2</sub> em condições supercríticas.

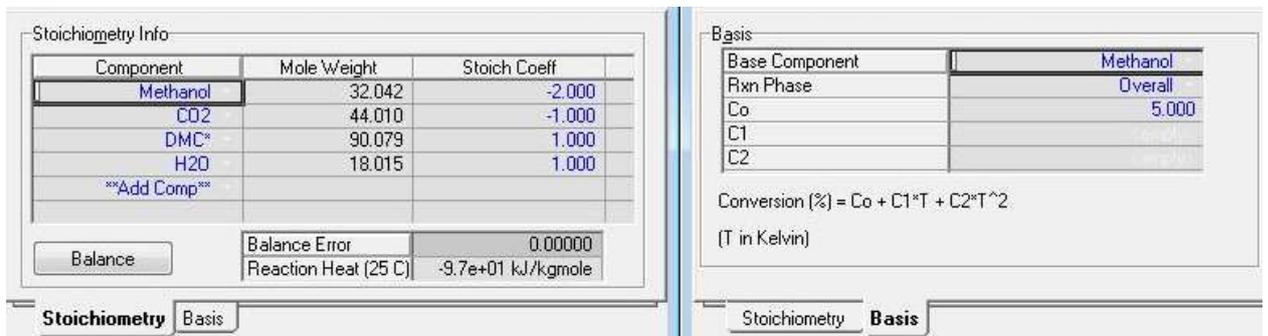
**Tabela 9- Dados CO2 (Camy, 2003)**

CO <sub>2</sub>	
Temperatura Crítica	30,7 °C
Pressão Crítica	7,38 MPa

Os artigos estudados e resumidos no APÊNDICE A – Quadro comparativo das diferentes condições e conversões obtidas na produção do DMC em escala laboratorial deste trabalho apresentam diferentes conversões dependendo das condições reacionais, catalisador, tipo de reator, processo de separação etc.

No artigo de Iwakabe, para um meio reacional a 180°C e 10 MPa, obtém-se 10% de conversão. Já nos outros artigos as conversões encontradas são muito mais baixas. Assim, decidiu-se impor uma conversão de 5% pela suposição de que o sistema de separação e reciclo implementados no presente trabalho, permitirão a obtenção desta conversão.

**Figura 35 - Implementação da reação de conversão no UNISIM DESIGN**



Relativamente à temperatura, os reatores podem operar em modo isotérmico (temperatura constante) ou em modo adiabático (fluxo de calor nulo com o exterior). Ao se pretender operar em modo isotérmico, é necessário especificar a temperatura numa das correntes de saída (a qual define a temperatura existente no interior da unidade), e arrefecimento) dessa temperatura relativamente às condições de alimentação e fluxo de calor reativo. Em modo adiabático, a existência da corrente de energia é dispensável não se podendo definir a temperatura reativa (nas correntes de saída), a qual é

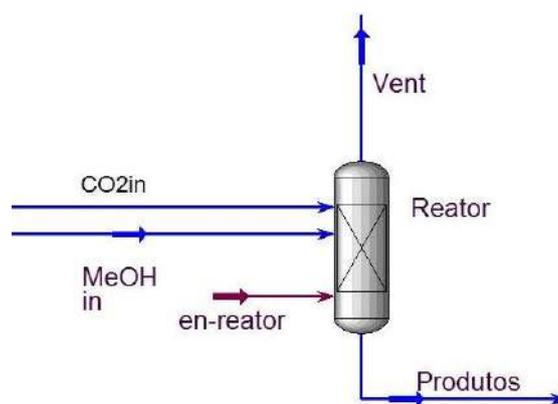
exclusivamente dependente do calor associado à corrente de alimentação e à endo ou exotermicidade das reações.

Dessa forma, a temperatura da corrente de saída, produtos, foi especificada em 180 °C e temos a corrente de energia, en-reator, que retira calor do reator, 1,187 kJ/h, já que a reação é exotérmica.

Os reagentes são alimentados ao sistema em proporções estequiométricas, 1.000 kgmol/h de CO<sub>2</sub> e 2.000 kgmol/h de metanol, somadas as correntes de reciclo entram no reator na proporção molar MeOH:CO<sub>2</sub> de 2,5 : 1. A conversão é fixada em 5% em relação ao metanol.

Do reator saem duas correntes: a corrente líquida de produtos, que é encaminhada à seção de separação, e a corrente gasosa “vent” que é recirculada ao reator (em uma planta real essa corrente não existiria, constituiria apenas a fase gasosa do reator).

**Figura 36 - Reator**



#### 4.5 Separação via destilação extrativa

De acordo com os artigos detalhados na revisão bibliográfica a síntese direta de DMC a partir de CO<sub>2</sub> e metanol apresenta algumas desvantagens: é limitada termodinamicamente e o subproduto água promove a desativação do catalisador e a hidrólise do DMC.

De forma a tornar a produção de DMC via rota direta rentável, propõe-se um sistema de separação utilizando destilação extrativa com um sistema de reciclo para o processo. Viabilizando a retirada contínua do subproduto comprometedor do equilíbrio, a água, do

produto DMC e a recuperação do reagente metanol não convertido para regresso ao reator.

A partir dos estudos de Hsu et al. (2010) foi construído um trem de separação com duas colunas de destilação extrativa, visto que o sistema apresenta dois azeótropos: metanol-DMC e DMC-água. Em ambas as colunas o solvente utilizado foi o etilenoglicol. E uma terceira coluna de destilação também foi utilizada de forma a completar a separação.

A formação de um azeótropo ocorre quando duas ou mais substâncias possuem pontos de ebulição próximos e uma leve atração/repulsão.

**Tabela 10 - Pontos de ebulição normais (Hsu, 2010)**

Ponto de ebulição das substâncias puras a 1 atm	
Água	100,00 °C
DMC	90,22 °C
Etilenoglicol	197,08 °C
Metanol	64,53 °C

A tabela a seguir resume os dados encontrados na literatura.

**Tabela 11 - Azéotropos formados com o DMC**

	Hsu (2010)	Camy (2002)	Pacheco (1997)
<b>DMC - Metanol</b>	86,47% MeOH 63,73 °C 1 atm	-	70% MeOH 62,7 °C 1 atm
<b>DMC - Água</b>	-	62% DMC 80 °C 1 atm	89% DMC 77,5 °C 1 atm

O metanol e o DMC formam um azeótropo repulsivo – azeótropo de mínimo ponto de ebulição (63,73 °C a 1 atm) - como pode observar-se na Figura 24. As interações entre as moléculas de metanol e DMC são mais fracas do que as que ocorrem em suas soluções puras. Assim, os líquidos misturados tornam-se mais voláteis do que o previsto em uma condição ideal, isto é, quando as diferenças entre as interações são desprezadas.

Conforme apresentado em Camy (2002) o sistema DMC-água forma um azeótropo heterogêneo, Figura 27, a 80 °C, 1 atm com 62% de DMC. Logo, por apresentarem leve repulsão formam, também, um azeótropo de mínimo ponto de ebulição.

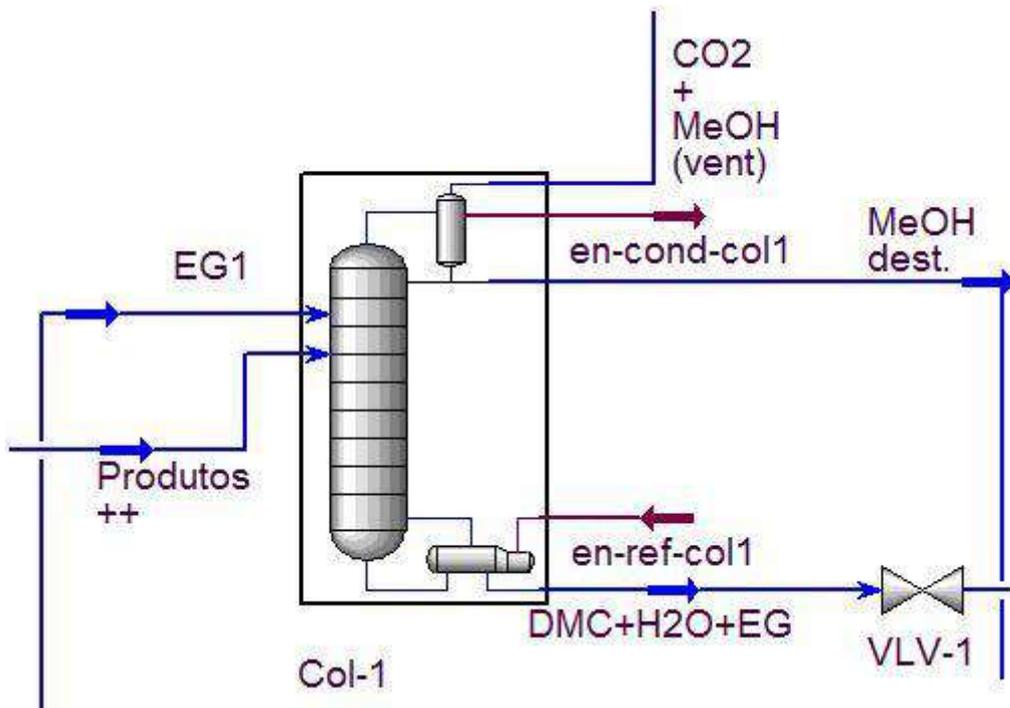
Dada a grande afinidade do etilenoglicol com a água (apresenta atração não ideal atrativa - energia de Gibbs de excesso negativa), é possível utilizá-lo na quebra de azeótropos formados pela água. A pressão de vapor do etilenoglicol é baixa, permanecendo estável na fase líquida com a água reduzindo a sua volatilidade relativa. Por esta razão, é um dos solventes mais aplicados nas destilarias para a separação da mistura etanol-água (Oliveira, 2009).

Hsu estuda apenas a quebra do azeótropo DMC-metanol, concluindo que o melhor entrante para esse azeótropo é a anilina, superando o etilenoglicol e o fenol. Todavia, na planta em questão há a necessidade de também quebrar o azeótropo DMC-água. Dessa forma, a anilina poderia ser utilizada apenas na primeira coluna (quebra do azeótropo metanol-DMC) não sendo tão eficiente quanto o EG na quebra do segundo azeótropo DMC-água. Neste trabalho, estuda-se a utilização do mesmo entrante nas duas colunas.

#### **4.6 Primeira Coluna Extrativa**

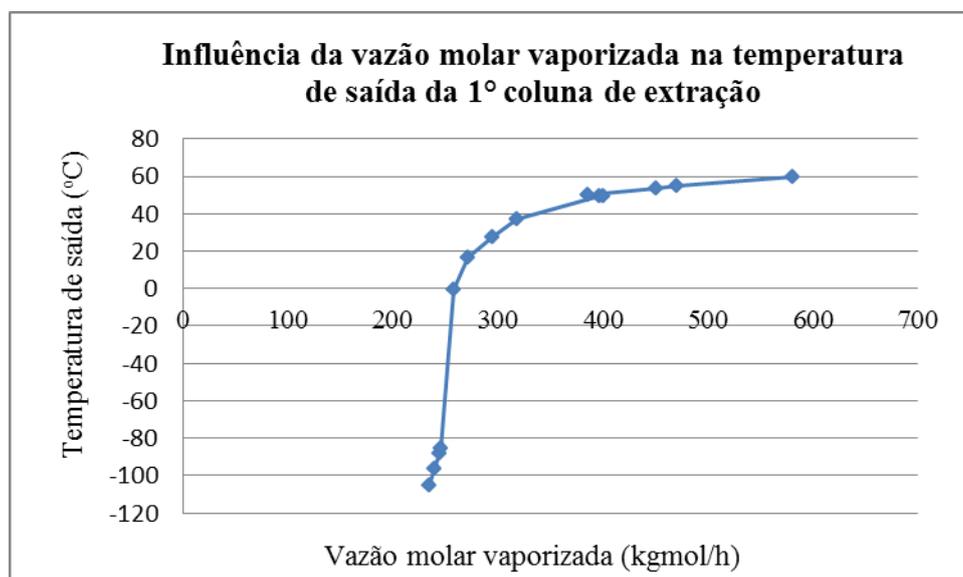
A corrente líquida de produtos proveniente do reator é resfriada e despressurizada para entrar na primeira coluna de destilação a 100 kPa e 74,4°C. No topo da coluna é adicionado o solvente etilenoglicol (50° C e 110 kPa) para a realização da destilação extrativa. Seu papel é interagir com o DMC e assim permitir que o metanol destile e seja obtido puro no produto de topo. Foi estabelecido, como meta de separação, a recuperação de 99,9% do metanol no topo da coluna e minimização da perda de DMC no topo.

**Figura 37 - Primeira coluna extrativa**



Tendo em vista que o produto de topo desta coluna é metanol com  $\text{CO}_2$ , deve-se optar pela utilização de um condensador parcial. Um condensador total exigiria um abaixamento da temperatura de saída a  $-150^\circ\text{C}$  para que o  $\text{CO}_2$  fosse condensado. Dessa forma, a quantidade de vapor produzida foi ajustada para que o  $\text{CO}_2$  fosse todo retirado como vapor. A **Figura 38** mostra a evolução da temperatura de saída de acordo com a quantidade vaporizada.

**Figura 38 - Vazão molar vaporizada vs. Temperatura de saída**



Assim, no topo da coluna trabalharemos com produção de 386 kgmol/h de vapor e 480 kgmol/h de líquido, de forma a obter uma temperatura de saída de 50 °C. A corrente de vapor é encaminhada à seção de compressão da planta e, em seguida, para o reator. A corrente líquida, composta basicamente de metanol, MeOH dest., integra-se à corrente de reciclo de metanol oriunda da seção de compressão e à corrente de alimentação de metanol da planta, MeOH alim., que, juntas, alimentam o reator.

A coluna obtida para executar tal separação possui 32 pratos teóricos, com o EG sendo introduzido no segundo prato e a corrente de produtos no 19º prato. Ela opera com pressão no condensador de 120 kPa e no refeedor 130 kPa. A razão de refluxo no topo é de 0,96 molar. Com isso, obteve-se a recuperação de 96,6% do DMC pelo fundo da coluna. A **Tabela 12** apresenta as propriedades das correntes.

**Tabela 12 - Correntes de entrada e saída da primeira coluna.**

Corrente	Produtos ++	EG1	CO2+MeOH (vent)	MeOH dest.	DMC+H2O+EG
Pressão (kPa)	100	110	120	120	130
Temperatura (°C)	74,4	50,0	50,0	50,0	131,4
Vazão mássica (kg/h)	152535,2	186207,0	19194,0	13926,2	305622,1
Fração de vapor	0,31	0,00	1,00	0,00	0,00
Vazão mássica MeOH (kg/h)	18227,0	0,0	210,6	11479,0	0,2
Vazão mássica CO <sub>2</sub> (kg/h)	11295,0	0,0	256,4	10,0	0,0
Vazão mássica H <sub>2</sub> O (kg/h)	18633,0	0,0	0,0	2,8	18630,0
Vazão mássica DMC (kg/h)	104380,0	0,0	12,9	2432,7	100790,0
Vazão mássica EG (kg/h)	0,6	186207,0	0,0	2,1	186210,0
Fração molar MeOH	0,188	0,000	0,439	<b>0,929</b>	0,000
Fração molar CO <sub>2</sub>	0,085	0,000	0,534	0,001	0,000
Fração molar H <sub>2</sub> O	0,343	0,000	0,000	0,000	0,201
Fração molar DMC	0,384	0,000	0,027	0,070	0,217
Fração molar EG	0,000	1,000	0,000	0,000	0,582

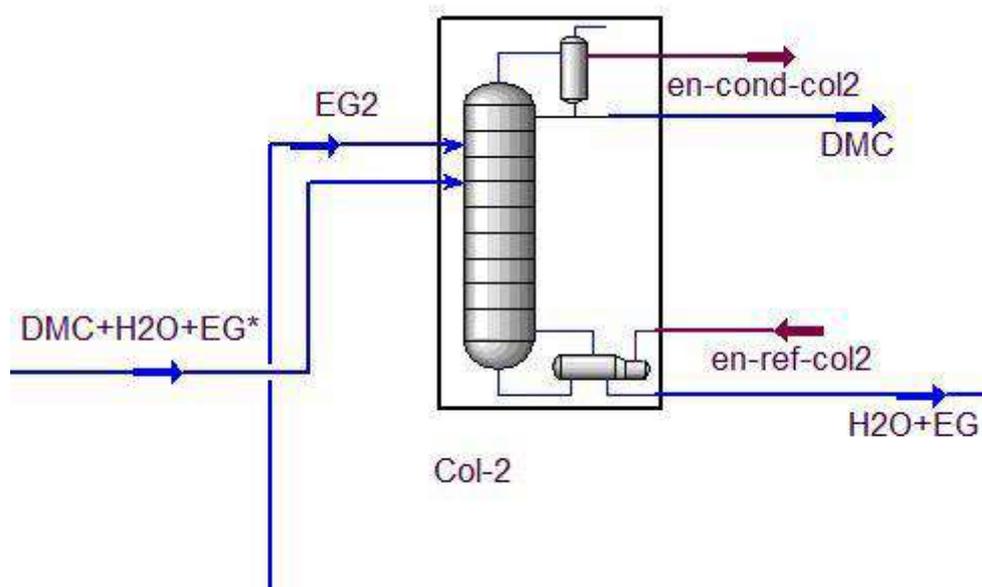
Desta forma, foi obtido, com sucesso, a quebra do azeótropo metanol-DMC possibilitando o reciclo dos reagentes praticamente livre de produto.

#### 4.7 Segunda coluna extrativa

O produto de fundo da primeira coluna composto por DMC, água e EG, é encaminhado para a segunda coluna extrativa, para a retirada do DMC. O papel do EG, nesta coluna, é quebrar o azeótropo DMC-água através da sua maior interação com a água do que com o DMC.

O ponto importante desta coluna é a sua temperatura do fundo, pois o DMC é termo-sensível, ocorrendo sua degradação a temperatura superiores a 149° C.

**Figura 39 - Segunda coluna extrativa**



A quantidade de EG utilizada afeta diretamente a temperatura do fundo da coluna, pois o refeedor precisa vaporizar uma quantidade de massa maior. Por outro lado, ao diminuir-se a vazão de EG, diminuí-se também, a sua capacidade na quebra do azeótropo DMC-água, ocorrendo a perda de produto de interesse, DMC, no fundo da coluna.

Foram testadas diferentes temperaturas das correntes de entrada e o número de estágios da coluna, não sendo observadas mudanças apreciáveis na temperatura de fundo da coluna.

Tendo em vista tal cenário se fez necessário o uso de vácuo na coluna para reduzir a sua temperatura de fundo e proteger o DMC. É importante salientar que a temperatura mínima de degradação de um composto não é afetada pela mudança de pressão.

A **Tabela 13** apresenta o efeito da diminuição da pressão na coluna, até que a temperatura de fundo apresentasse uma margem de 10° C em relação a temperatura de degradação do DMC (149 °C).

**Tabela 13 - Efeito da mudança de pressão na segunda coluna**

Cenário	Pressão no topo (bar)	Pressão no fundo (bar)	Temperatura no fundo (°C)	Perda de DMC no fundo (kgmol/h)
1	1,0	1,1	159,4	24,26
2	0,9	1,0	156,2	18,02
3	0,85	0,95	154,4	16,66
4	0,8	0,9	152,6	15,94
5	0,75	0,85	150,6	15,68
6	0,7	0,8	148,6	15,64
7	0,55	0,6	139,1	15,21

Foi estabelecido como metas, a obtenção de DMC no topo com 99,5% de pureza e recuperação de 99,5% da água no fundo da coluna. A coluna obtida possui 75 estágios teóricos. O EG é alimentado no primeiro estágio e a corrente DMC, água e EG no 40°. No topo da coluna a pressão é de 55 kPa e 72,3°C, com produção de DMC com 0,05% de água e traços de metanol e EG. No fundo, a pressão é de 60 kPa e 137,6°C, com cumprimento da meta de recuperação da água.

**Tabela 14 - Correntes de entrada e saída da segunda coluna.**

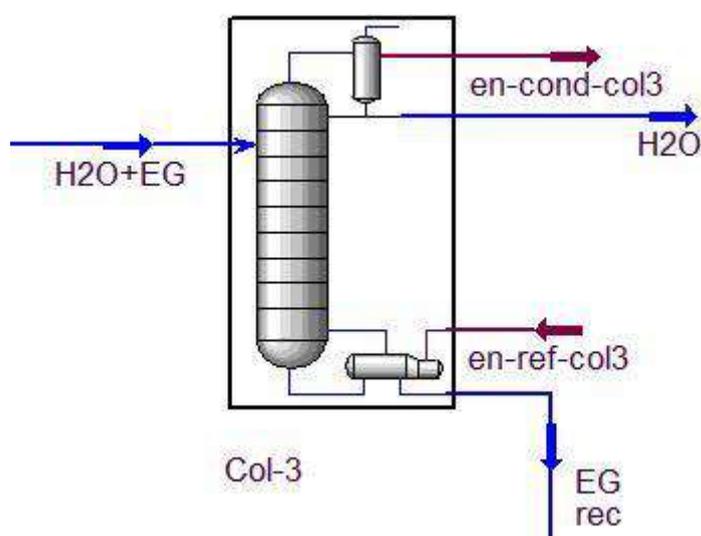
Corrente	DMC+H <sub>2</sub> O+EG*	EG2	DMC	H <sub>2</sub> O+EG
Pressão (kPa)	110	75	55	60
Temperatura (°C)	126,7	90,0	72,3	137,6
Vazão mássica (kg/h)	305622,1	186207,0	94938,2	396890,8
Fração de vapor	0,02	0,00	0,00	0,00
Vazão mássica MeOH (kg/h)	0,2	0,0	0,2	0,0
Vazão mássica CO <sub>2</sub> (kg/h)	0,0	0,0	0,0	0,0
Vazão mássica H <sub>2</sub> O (kg/h)	18630,0	0,0	95,2	18534,0
Vazão mássica DMC (kg/h)	100790,0	0,0	94843,0	5943,9
Vazão mássica EG (kg/h)	186210,0	186207,0	0,0	372410,0
Fração molar MeOH	0,000	0,000	0,000	0,000
Fração molar CO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000
Fração molar H <sub>2</sub> O	0,201	0,000	0,005	0,145
Fração molar DMC	0,217	0,000	<b>0,995</b>	0,009
Fração molar EG	0,582	1,000	0,000	0,846

As duas colunas são alimentadas com a mesma quantidade de EG, 3.000 kgmol/h, já que a reação produz a mesma quantidade molar de água e de DMC e o EG na primeira coluna tem o objetivo de derrubar o DMC e na segunda a água.

#### 4.8 Terceira coluna

A terceira coluna, que é uma coluna de destilação simples, separa o EG da água pela diferença de volatilidade. Apesar da grande afinidade do EG com água, não há formação de azeótropo devido à grande diferença em suas temperaturas de ebulição, o que torna viável a sua separação em uma coluna de destilação simples.

**Figura 40 - Terceira coluna de destilação da planta**



A preocupação com esta coluna foi com a sua temperatura de fundo, que não poderia ultrapassar a temperatura de degradação do EG, 240°C. Felizmente, conseguimos operar a coluna em pressão atmosférica sem alcançar essa temperatura, a temperatura no fundo da coluna é 200 °C.

Com uma coluna com 20 pratos teóricos, operando com 100 kPa no topo e 110 kPa no fundo, com condensador total e razão de refluxo molar de 3, conseguiu-se a separação completa do EG da água com uma temperatura de fundo de 200 °C. No processo completo, foram observadas perdas insignificantes de EG. As condições de entrada e saída desta coluna, encontram-se na **Tabela 15**.

**Tabela 15 - Correntes de entrada e saída da terceira coluna.**

Corrente	H2O+EG	H2O	EG rec
Pressão (kPa)	60	100	110
Temperatura (°C)	137,6	96,7	200,1
Vazão mássica (kg/h)	396890,8	24478,6	372412,3
Fração de vapor	0,0	0,0	0,0
Vazão mássica MeOH (kg/h)	0,0	0,0	0,0
Vazão mássica CO <sub>2</sub> (kg/h)	0,0	0,0	0,0
Vazão mássica H <sub>2</sub> O (kg/h)	18534,0	18534,0	1,2
Vazão mássica DMC (kg/h)	5943,9	5943,0	0,6
Vazão mássica EG (kg/h)	372410,0	1,5	372410,4
Fração molar MeOH	0,000	0,000	0,000
Fração molar CO <sub>2</sub>	0,000	0,000	0,000
Fração molar H <sub>2</sub> O	0,145	<b>0,940</b>	0,000
Fração molar DMC	0,009	0,060	0,000
Fração molar EG	0,846	0,000	<b>1,000</b>

É na corrente de topo, juntamente com a água, que ocorre a saída do DMC não recuperado na segunda coluna. No reator, a produção é de 1.158,8 kgmol/h (104380 kg/h) de DMC. Na segunda coluna são recuperados 1.052,9 kgmol/h (94.843 kg/h), o que representa uma recuperação de 91%.

Segue-se a análise econômica da planta de forma a verificar sua viabilidade.

## Capítulo 5 – Análise Econômica

A previsão do comportamento econômico consiste em antecipar a lucratividade do processo, através de um modelo, justificando a construção e a operação do processo ou a sua operação em condições diversas.

O desempenho econômico previsto para um processo em fase de projeto e o desempenho real de um processo em operação, podem ser medidos através de critérios expressos por funções do tipo Lucro ou Custo (Perlingeiro, 2005). O Custo Anualizado Total do empreendimento (CAT, US\$/ano) é definido pela Equação (5.1):

$$\text{CAT} = \text{Custo Fixo Anualizado} + \text{Custo Operacional Anual} \quad (5.1)$$

Em que o Custo Fixo Anualizado corresponde à amortização do investimento total além de impostos, seguros, juros, aluguéis, etc., e o Custo Operacional Anual está associado a gastos com utilidades (água, vapor, energia) e insumos (matérias-primas, solventes, etc). Por outro lado, o investimento em equipamentos (ISBL – Inside Battery Limits – US\$) representa cerca de 1/3 do investimento total. Knapp e Doherty (1990) demonstram que, para uma planta com longo tempo de vida e uma taxa de retorno do investimento de cerca de 10% ao ano, os custos fixos representam igualmente 1/3 do investimento total permitindo reescrever o CAT em termos de ISBL conforme apresentado na Equação (5.2).

$$\text{CAT (US\$ / ano)} = \text{ISBL Equipamentos} + \text{Custo Operacional Anual} \quad (5.2)$$

O critério utilizado para avaliar a viabilidade da produção de DMC com trem de separação utilizando colunas extrativas foi o Lucro Anual (US\$/ano), definido como:

$$\text{LA(US\$ / ano)} = \text{Receita Anual(US\$ / ano)} - \text{CAT(US\$ / ano)} \quad (5.3)$$

Neste processo temos a seguinte equação para o Lucro Anual:

$$\begin{aligned}
LA(\text{US\$ / ano}) &= \text{Crédito}_{\text{CARBONO}} \cdot \text{Consumo}_{\text{CO}_2}(\text{kg/ano}) \\
&+ \text{Preço}_{\text{DMC}}(\text{US\$/ano}) \cdot \text{Produção}_{\text{DMC}}(\text{kg/ano}) \\
&- \text{Preço}_{\text{MeOH}}(\text{US\$/ano}) \cdot \text{Alimentação}_{\text{MeOH para reator}}(\text{kg/ano}) \\
&- \text{ISBL}(\text{US\$}) \\
&- \text{Custo}_{\text{Água}}(\text{US\$/kg}) \cdot \text{Consumo}_{\text{Água}}(\text{kg/ano}) \\
&- \text{Custo}_{\text{vapor}}(\text{US\$/kg}) \cdot \text{Consumo}_{\text{vapor}}(\text{kg/ano}) \\
&- \text{Custo}_{\text{E,ELÉTRICA}}(\text{US\$/kg}) \cdot \text{Consumo}_{\text{Potência}}(\text{kg/ano})
\end{aligned}
\tag{5.4}$$

Considerou-se que a planta opera 335 dias por ano, correspondendo a 8040 h, sendo os 30 dias restantes do ano utilizados para manutenção programada, paradas para reparo de equipamentos e outros.

O metanol é alimentado na planta a uma vazão de 2000 kgmol/h (64084 kg/h) e o CO<sub>2</sub> a 1000 kgmol/h (44010kg/h). O etilenoglicol utilizado nas duas colunas extrativas é totalmente recuperado e recirculado na planta. Assim, como permanece em circuito fechado, não deve ser contabilizado no custo operacional anual da planta.

As correlações de ISBL de equipamentos e custos operacionais empregadas são descritas na seções a seguir . Para a estimativa dos custos foi utilizado o conjunto de correlações proposto por Douglas (1988). Embora as correlações aqui usadas sejam antigas, elas admitem atualizações com respeito à variação inflacionária de preços de bens e à variação de preços de fontes de energia e de utilidades em geral.

No cálculo de ISBL de equipamentos, não foram considerados as contribuições de itens de pequeno porte como bombas, tubos, misturadores e dispositivos como válvulas.

## 5.1 Custo Fixo do Projeto

### 5.1.1. Trocadores de Calor

$$\text{ISBL} = \left( \frac{M \& S}{280} \right) \cdot A^{0,65} \cdot (2,29 + F_c)$$

$$F_c = (F_d + F_p) \cdot F_m$$

etroca térmica em  $ft^2$ . O valor de  $F_c$  depende do tipo de trocador,  $F_d$  da pressão de operação, e  $F_m$  do material utilizado.

A revista Chemical Engineering publica o índice de Marshall & Swift que está relacionado à inflação. Foi adotado o valor anual do ano de 2010 de US\$ 1.457,4 (é o índice mais recente acessível gratuitamente publicado na revista em outubro de 2011).

**Tabela 16 - Fatores para ISBL de trocadores de calor(Douglas, 1988).**

Design	$F_d$	Pressão, psi	$F_p$
Refervedor Kettle	1,35	Até 150	0,00
Cabeça Flutuante	1,00	300	1,00
U-Bundle	0,85	400	0,25
Tubo Fixo	0,80	800	0,52
		1000	0,55
Material*	$F_m$	Material	$F_m$
Aço-carbono/ Aço-carbono	1,00	Aço-Inoxidável/ Aço-Inoxidável	3,75
Aço-carbono/ Brass	1,30	Aço-carbono/ Monel	3,1
Aço-carbono/ MO	2,15	Monel/Monel	4,25
Aço-carbono/ Aço-Inoxidável	2,81	Aço-carbono/ Titânio	8,95
Titânio/Titânio	13,05		

\* O primeiro valor do material corresponde ao material do casco e o segundo dos tubos

No dimensionamento dos trocadores foi considerado o design U-Bundle ( $F_d$  igual a 0,85) de aço-carbono/aço-carbono ( $F_m$  igual a 1,00). Os valores de  $F_p$  utilizados dependem da pressão de trabalho de cada trocador, para pressões acima de 1000 psi foi utilizada uma extrapolação linear.

No caso dos refervedores das colunas de destilação, a pressão do vapor da água de aquecimento utilizada depende da temperatura do líquido em ebulição no refervedor.

Por exemplo:

- (i)  $T=120^{\circ}C$  dentro do Reboiler : Aqueça com Vapor Sat. a  $160^{\circ}C$  ( $P=6bar$ , abs)
- (ii)  $T=140^{\circ}C$  dentro do Reboiler : Aqueça com Vapor Sat. a  $180^{\circ}C$  ( $P=10bar$ , abs)
- (iii)  $T=160^{\circ}C$  dentro do Reboiler : Aqueça com Vapor Sat. a  $190^{\circ}C$  ( $P=13bar$ , abs)

(iv) T=170°C dentro do Reboiler : Aqueça com Vapor Sat. a 200°C (P=15bar, abs)

Na prática, a planta não dispõe de todos estes tipos de vapores d'água Saturados.

Existem, apenas, o vapor de baixa pressão (P=6bar) e o de média pressão (P=15bar).

Assim, resumindo:

(i) p/ todos os casos com T do Reboiler abaixo de 130°C use Vapor de Baixa Pressão (P=6bar);

(ii) p/ todos os casos com T do Reboiler entre 130°C e 170°C use Vapor de Média Pressão (P=15bar);

A **Tabela 17** apresenta os dados necessários para o cálculo do ISBL dos trocadores de calor.

**Tabela 17 - Cálculo do ISBL para trocadores de calor**

Nome	T1in (°C)	T1out (°C)	T2in (°C)	T2out (°C)	LMTD (°C)	U (kW/m².°C)	Q (kW)	Área (m²)	Pressão (kPa)	Pressão (psi)	ISBL (US\$/ano)
TC-1	208	40	30	50	54	0,2425	5006	385	1750	254	104600,48
TC-2	169	45	30	50	50	0,37	2521	136	6125	888	47359,12
TC-3	91	180	212	211	67	0,5125	1982	58	10000	1450	28906,37
TC-4	31	85	180	145	104	1,05	3925	36	10000	1450	21165,12
TC-5	55	180	212	211	79	1,05	1845	22	10000	1450	15563,60
TC-6	101	180	212	211	64	1,05	8031	120	10000	1450	46530,17
TC-7	200	50	30	50	65	1,05	24519	362	110	16	55583,97
TC-8	200	90	30	50	98	1,05	18633	181	110	16	35378,32
Cond-col-1	65	50	30	50	18	1,05	12494	675	120	17	83356,39
Ref-col-1	120	131	200	200	74	1,05	24325	312	130	19	50454,21
Cond-col-2	72	72	30	50	31	1,05	62278	1895	55	8	163035,57
Ref-col-2	109	138	200	200	76	1,05	68083	855	60	9	97187,09
Cond-col-3	98	97	30	50	57	1,05	16806	281	100	15	47198,23
Ref-col-3	200	200	200	200	0	1,05	37861	360582	110	16	4942177,03

### 5.1.2. Compressores

$$ISBL = \left( \frac{M \& S}{280} \right) \cdot 517,5 \cdot (bhp)^{0,85} \cdot (2,29 + F_c)$$

$$F_c = F_d$$

Em que bhp é a potência no eixo dos compressores em hp e Fd é um fator que depende do tipo de acionamento do motor. Neste trabalho, foi considerado que os compressores são do tipo centrífugo acionados por motores elétricos, cujo Fd é 1,00.

**Tabela 18 - Cálculo do ISBL para compressores**

Nome	Potência (kW)	Potência (hp)	ISBL (US\$/ano)
CP-1	2236,7	2999,5	7561082,68
CP-2	1688,6	2264,5	5954114,93
CP-3	459,8	616,6	1970526,88
CP-4	766,7	1028,2	3043397,32

### 5.1.3. Vasos

No processo estudado há dois vasos: um vaso de flash na seção de compressão, para realizar a separação do metanol do CO<sub>2</sub>; e o reator.

Realizamos o dimensionamento dos vasos através do método “tempo de retenção do líquido”. No caso do vaso de flash foi considerado um tempo de retenção de 3 minutos, baseado no tempo típico de retenção utilizado para separação líquido-vapor de hidrocarbonetos.

Em Iwakabe (2005) utilizado como base para o estabelecimento das condições reacionais, a reação é conduzida por 24 horas. Porém, em escala industrial, esse tempo de retenção é inviável economicamente, visto que seria necessário a utilização de 25 reatores. Assim, tendo em vista fatores econômicos e o efeito prejudicial da água no meio reacional, decidiu-se trabalhar com um tempo de retenção de 6 horas, o que exigirá somente 6 reatores. De acordo com a Figura 21 temos que em um sistema contínuo a partir de 20 minutos a concentração de DMC não varia mais. Logo, a utilização de um tempo reacional de 6 horas não afetará a quantidade de DMC obtida.

**Tabela 19 - Dimensionamento de Vasos**

Vaso	Pressão (psi)	tempo de retenção (s)	Vazão total (kg/h)	Número de vasos	Vazão por vaso (kg/h)	Dens. líq. (kg/m <sup>3</sup> )	Vazão por vaso (m <sup>3</sup> /s)	Volume (m <sup>3</sup> )	Diâmetro (m)	Altura (m)
Reator	1450	86400	84753,5	<b>25</b>	3390,14	804,8	0,0012	202,2	4,0	16,0
Reator	1450	21600	84752,5	6	14125,58	804,8	0,0049	210,6	4,1	16,3
Flash	247	180	6710,7	1	6710,68	806,9	0,0023	0,8	0,6	2,6

Foi utilizada a razão altura/diâmetro igual a 4.

A seguinte fórmula se aplica para o cálculo de ISBL de vasos.

$$ISBL = \left( \frac{M \& S}{280} \right) \cdot 101,9 \cdot D^{0,65} \cdot H^{0,802} (2,18 + F_c)$$

$$F_c = F_m \cdot F_p$$

Onde D é o diâmetro e H é a altura do vaso vertical, ambos em ft. O parâmetro Fc é uma constante que depende da pressão de operação do equipamento (Fp) e do tipo de material (Fm).

**Tabela 20 - Valores de Fp e Fm para vasos (Douglas, 1988)**

Fatores para o cálculo de ISBL para vasos			
Pressão, psi	F <sub>p</sub>	Material	F <sub>m</sub> revestido
Até 50	1,00	Aço-carbono	1,00
100	1,05	Aço-inoxidável	2,25
200	1,15	Monel	3,89
300	1,20	Titânio	4,25
400	1,35		
500	1,45	Material	F <sub>m</sub> sólido
600	1,60	Aço-carbono	1,00
700	1,80	Aço-inoxidável	3,67
800	1,90	Monel	6,34
900	2,30	Titânio	7,89
1000	2,50		

A tabela a seguir resume os dados necessários para o cálculo do ISBL.

**Tabela 21 - Cálculo do ISBL para vasos**

Vaso	Número	Pressão (psi)	F <sub>p</sub>	Material	F <sub>m</sub> revestido	Diâmetro (m)	Altura (m)	ISBL (US\$/ano)
Reator	6	1450	2,98 (*)	Aço-carbono	1,00	4,1	16,0	677411,72
Flash	1	247	1,18 (*)	Aço-carbono	1,00	0,6	2,6	2368,69

(\*) valores obtidos por extrapolação/interpolação linear

#### 5.1.4. Colunas de Destilação

Para o cálculo do ISBL total de uma coluna de destilação, deve-se somar o ISBL do vaso externo, utilizando as equações para vasos, e o ISBL dos internos, cujas equações são as seguintes:

$$ISBL = \left( \frac{M \& S}{280} \right) \cdot 4,7 \cdot D^{1,55} \cdot H \cdot F_c$$

$$F_c = F_s \cdot F_t + F_m$$

Em que D é o diâmetro e H é a altura, medidos em ft e Fc é uma constante que depende do espaçamento entre os estágios (Fs), do tipo de bandeja (Ft) e do material utilizado (Fm), cujos valores são encontrados na **Tabela 22**.

**Tabela 22 - Fatores para o cálculo do ISBL para internos da torre (Douglas, 1988).**

Tipo de Interno	Ft	Material	Fm	Espaçamento entre os estágios, in	Fs
Malha (sem downcomer)	0,0	Aço-carbono	0	24	1
Prato	0,0	Aço-inoxidável	1,7	18	1,4
Perfurado	0,0	Monel	8,9	12	2,2
Valvulado	0,4				
Bubble Cap	1,8				
Koch Cascade	3,9				

O dimensionamento das colunas encontra-se resumido na tabela a seguir, tendo em vista que o diâmetro máximo adequado a uma coluna é de 4 m, tornando necessário utilizar colunas em paralelo para realização da separação desejada. Foram elaboradas colunas de prato com um espaçamento de 0,46 m.

**Tabela 23 - Dimensionamento das colunas**

Nome	N. pratos teóricos	L1 (kg/h)	Ln (kg/h)	V1 (kg/h)	Vn (kg/h)	Dens. L1 (kg/m³)	Dens. Ln (kg/m³)	Dens. V1 (kg/m³)	Dens. Vn (kg/m³)	Visc L1 (cP)	Visc Ln (cP)	Visc V1 (cP)	Visc Vn (cP)
Col-1	32	14976	216031	31571	68313	798	971	1,81	2,29	0,40	0,58	0,01	0,01
Col-2	70	59514	59694	70375	14017	992	1015	1,75	0,52	0,37	0,81	0,01	0,01
Col-3	15	2654	179424	11423	55098	968,6	966	0,86	1,78	0,31	0,36	0,01	0,01
Nome	Eficiência	Espaçamento (m)	Altura (m)	Ks (m/s)	Alternativa 1		Alternativa 2		Alternativa 3		Diâmetro (m)	N. de colunas necess.	
					D topo (m)	D fundo (m)	D topo (m)	D fundo (m)	D topo (m)	D fundo (m)			
Col-1	80%	0,46	<b>20,6</b>	0,0372	2,8	3,7	2,9	4,1	2,7	3,5	<b>4,1</b>	2	
Col-2	80%	0,46	<b>45,8</b>	0,0372	4,0	2,4	4,4	2,7	3,8	2,3	<b>4,4</b>	9	
Col-3	80%	0,46	<b>9,4</b>	0,0372	1,9	3,6	2,1	3,9	1,8	3,4	<b>3,9</b>	3	

Com o dimensionamento realizado, pode-se calcular o ISBL para colunas de pratos de aço-carbono com espaçamento de 18 in (0,46 m).

**Tabela 24 - Cálculo do ISBL para colunas**

Nome	N. pratos teóricos	N. de colunas necess.	Altura (m)	Diâmetro (m)	Fp (vaso até 50 psi)	Fm (vaso: aço-carbono)	ISBL por vaso (US\$/ano)	Ft (prato)	Fm (prato: aço-carbono)	Fs (prato 18 in)	ISBL pratos (US\$/ano)	ISBL total (US\$/ano)
Col-1	32	2	20,6	3,7	1,0	1,0	77417,1	0,0	0,0	1,4	5402,5	165639,2
Col-2	70	9	45,8	4,0	1,0	1,0	159097,5	0,0	0,0	1,4	13489,0	1553278,2
Col-3	15	3	9,4	3,6	1,0	1,0	39329,4	0,0	0,0	1,4	2300,0	124888,1

## 5.2. Custo Operacional

O custo operacional está relacionado ao consumo de utilidades (água e vapor), solventes, reagentes e consumo de energia elétrica.

### 5.2.1. Vapor Saturado

Neste estudo admitiu-se que o aquecimento pode ser atendido por vapor saturado a 275 psig. Para o cálculo do custo do vapor, utilizou-se o custo correspondente ao vapor saturado a 150 psig, cujo preço médio (Douglas, 1988) americano em 1988, era de US\$ 3,72/1000 lb (453.6 kg) com base no preço médio de combustível de aquecimento da época (US\$ 4.0/10<sup>6</sup> BTU). Utilizando-se o fator de impacto correspondente (0,85) e o preço do combustível atual (em US\$/10<sup>6</sup>BTU), pode-se chegar a expressão do custo do vapor saturado em US\$/kg.

$$CustoVapor \text{ (US$/kg)} = \frac{3,72}{453,6} \cdot \left[ \left( \frac{CustoCombustível}{US\$4,0/10^6 BTU} \right) \cdot 0,85 + 0,15 \right]$$

O valor do combustível (gás natural) utilizado foi de US\$ 12,46 por milhão de BTU (segundo a Associação Brasileira de Grandes Consumidores Industriais de Energia e de Consumidores Livres (Abrace)).

### 5.2.2. Água de Resfriamento

O valor da água de resfriamento em 1988 era de US\$ 0.03/1000 gal (3.8 m<sup>3</sup> que multiplicando pela densidade da água – 998 kg/m<sup>3</sup> – corresponde a uma massa de 3777.8 kg) baseado no valor do combustível da época. Utilizando o fator correspondente (0.75) e o preço do combustível atual, podemos chegar à seguinte expressão do custo da água de resfriamento, em US\$/kg.

$$Custo\acute{A}gua = \frac{0,03}{3777} \cdot \left[ \left( \frac{CustoCombustível}{US\$4,0/10^6 BTU} \right) \cdot 0,75 + 0,25 \right]$$

Assim, para o cálculo do consumo de água de resfriamento e vapor, foram utilizadas as vazões obtidas diretamente do UNISIM DESIGN. Já para os condensadores e refervedores das colunas de destilação foi necessário realizar o cálculo.

**Tabela 25 - Vazões de vapor e água de resfriamento consumidas na planta**

Trocador	Corrente	T2in (°C)	T2out (°C)	Cp (kJ/(kg/K))	Calor de Vaporização (kJ/kgmol)	Calor de Vaporização (kJ/kg)	Q (kW)	Vazão (kg/h)
TC-1	H2O resfr. in 1	30	50	4,22	-	-	5006	213357,2
TC-2	H2O resf. in 2	30	50	4,22	-	-	2521	107472,7
TC-3	H2O aquec. in 3	212	211	2,17	-	-	1982	3770,4
TC-4	-	180	145	-	-	-	3925	-
TC-5	H2O aquec. in5	212	211	2,17	-	-	1845	3509,7
TC-6	H2O aquec. in 6	212	211	2,17	-	-	8031	15275,9
TC-7	H2O resfr. in 7	30	50	4,22	-	-	24519	1045131,2
TC-8	H2O resfr. in 4	30	50	4,22	-	-	18633	794213,5
Cond-col-1	H2O resfr. Cond. 1	30	50	4,22	-	-	12494	532531,0
Ref-col-1	H2O aquec. Ref.1	200	200	-	34770	1932	24325	46382,4
Cond-col-2	H2O resfr. Cond. 2	30	50	4,22	-	-	62278	129819,9
Ref-col-2	H2O aquec. Ref.2	200	200	-	34770	1932	68083	129819,9
Cond-col-3	H2O resfr. Cond. 3	30	50	4,22	-	-	16806	716276,7
Ref-col-3	H2O aquec. Ref.3	200	200	-	34770	1932	37861	72192,8

O trocador 4 é de integração energética. Portanto, não há consumo de água/vapor.

A **Tabela 26** apresenta o custo anual do vapor e da água de resfriamento.

**Tabela 26 - Custo anual de vapor e água de resfriamento**

Utilidade	Vazão Total (kg/h)	Vazão Total (kg/ano)	Custo (US\$/kg)	Custo (US\$/ano)
Água	6065334,5	48765289253,2	0,000021	1001741,30
Vapor	270951,2	2178447309,9	0,022945	49983407,36

### 5.3. Custo de energia elétrica

Os equipamentos que consomem energia são os compressores de gás e as bombas de recirculação. O valor utilizado foi de R\$ 216,81 / MWh, que corresponde à média nacional de 2012, contabilizada até o mês de fevereiro, para uma área industrial. Este

valor foi convertido em dólares (sendo US\$ 1,00 equivalendo a R\$ 2,014 – maio 2012-), ficando US\$ 0.44 / kWh.

Fonte: Agencia Nacional de Energia Elétrica – ANEEL.

A **Tabela 27** apresenta o consumo de energia elétrica com os compressores e as bombas que compõem a planta.

**Tabela 27 - Consumo/custo de energia elétrica em compressores e bombas**

Nome	Potência (kW)	Custo (US\$/ano)
CP-1	2236,7	7912666,83
CP-2	1688,6	5973712,58
CP-3	459,8	1626530,25
CP-4	766,7	2712388,54
B-1	25,9	91527,89
B-2	300,4	1062788,48
B-3	64,7	228788,19
B-4	3,2	11168,07
B-5	1,0	3447,78
<b>Total</b>	<b>5547,0</b>	<b>19623018,61</b>

#### 5.4. Custo de reagentes e Preço dos Produtos

A rota direta produz DMC a partir de CO<sub>2</sub> e metanol.

**Tabela 28 - Preço reagentes e produtos**

Tabela de preços	
Reagente/Produto	Preço (US\$/kg)
Metanol <sup>(1)</sup>	0,420
DMC <sup>(2)</sup>	1,20

Fonte: (1) [http://www.icispricing.com/il\\_shared/Samples/SubPage135.asp](http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage135.asp)

(2) <http://www.indian-chemicals.com/importprices/intermediates/index.htm>

#### 5.5. Lucro

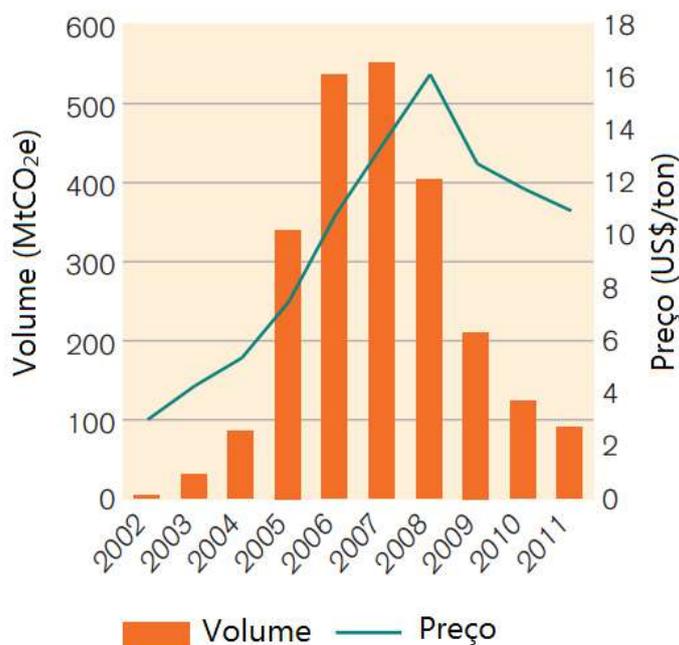
O ano de 2009 mostrou-se com o mais desafiador no mercado de carbono. A crise econômica global, que começou no final de 2008 e se intensificou no início de 2009, impactou negativamente tanto a demanda quanto a oferta do mercado. Como a produção industrial despencou, a demanda por ativos de carbono diminuiu. Do lado da oferta, a

crise financeira estimulou as instituições financeiras e investidores privados a se desvincularem de investimentos de risco redirecionando-os a ativos e mercados mais seguros.

Com a lembrança da crise financeira de 2008-2009 ainda presente na memória, o ano de 2011 começou mais uma vez de forma turbulenta para os mercados de capitais. A volatilidade das commodities relacionadas à energia, incluindo o carbono, aumentou com o início dos levantes nos países do Oriente Médio, o fechamento de centrais nucleares no Japão e na Alemanha decorrentes do desastre de Fukushima, e o rebaixamento da análise de risco de crédito AAA dos Estados Unidos. Igualmente relevante foi a crise de confiança resultante do aprofundamento dos problemas da dívida grega, estimulada por temores de contágio que pudessem levar as economias da União Europeia (UE) a uma segunda recessão.

Na publicação “Estado e Tendências do Mercado de Carbono 2012” temos o gráfico com os volumes e preços médios das transações de CER (Redução Certificada de Emissão) desde 2002.

**Figura 41 - Volume e preço CO<sub>2</sub>e (Fonte: Banco Mundial)**



Dessa forma, como a cotação do crédito de carbono tende a sofrer muitas oscilações de acordo com o panorama econômico, optamos por avaliar a viabilidade econômica com

os valores de 2002 (3US\$/ton CO<sub>2</sub>e), do início de 2008 (16 US\$/ton CO<sub>2</sub>e), de 2011 (11US\$/ton CO<sub>2</sub>e) e sem a venda do crédito de carbono.

A tabela para o cálculo do lucro anual foi construída com base na equação **5.4**. A corrente de DMC obtida no topo da segunda coluna, com pureza molar de 99,5%, produz anualmente 763 mil toneladas.

**Tabela 29 - Lucro anual para diferentes cenários em milhões de dólares.**

Descrição	Valor (US\$Mi/ano)	Valor (US\$Mi/ano)	Valor (US\$Mi/ano)	Valor (US\$Mi/ano)
<b>Receita Anual</b>	<b>915,98</b>	<b>917,04</b>	<b>921,64</b>	<b>919,87</b>
Produção de Dimetil Carbonato	915,98	915,98	915,98	915,98
Crédito de Carbono	0,00	-	-	-
Crédito de Carbono (2002)	-	1,06	-	-
Crédito de Carbono (2008)	-	-	5,66	-
Crédito de Carbono (2011)	-	-	-	3,89
<b>Custo Anualizado</b>	<b>313,80</b>	<b>313,80</b>	<b>313,80</b>	<b>313,80</b>
Metanol Alimentado ao Reator	216,40	216,40	216,40	216,40
ISBL	26,79	26,79	26,79	26,79
Vapor	49,98	49,98	49,98	49,98
Água	1,00	1,00	1,00	1,00
Energia	19,62	19,62	19,62	19,62
<b>Lucro Anual</b>	<b>602,18</b>	<b>603,24</b>	<b>607,84</b>	<b>606,08</b>

Como se pode observar a receita advinda somente da produção do DMC já viabiliza a construção da planta. Assim, a lucratividade do processo está garantida mesmo com as oscilações do mercado de crédito de carbono.

Ademais, no site da BM&FBOVESPA S.A. – Bolsa de Valores, Mercadorias e Futuros - é possível acompanhar o último leilão de Venda de Reduções Certificadas de Emissão (RCE) realizado no dia 12/06/2012 onde a MERCURIA ENERGY TRADING SA realizou a compra no valor de 3,30 €/ton CO<sub>2</sub>e (4.158 US\$/ton CO<sub>2</sub>e, cotação do dia 14/06/2012), valor bem abaixo da tendência mundial. Todavia, como exposto acima, independente do valor negociado a planta de DMC proposta no presente trabalho é viável economicamente.

## Capítulo 6 – Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

Para a construção de uma planta de produção de DMC via rota direta é necessário superar diversas limitações: baixa conversão, desativação do catalisador e hidrólise do DMC pela água.

A construção de um sistema com retirada contínua de água possibilitou a viabilidade da planta. Através de um trem de separação composto por duas colunas extrativas e uma coluna de destilação comum, foi possível realizar a separação dos reagentes dos produtos e dessa forma criar um sistema de reciclo, essencial para plantas que operam com reações com baixa conversão por passe.

O simulador de processos UNISIM DESIGN foi utilizado para a análise do fluxograma de processo, concebido a partir de dados da literatura, e permitiu confirmar que a planta é factível do ponto de vista termodinâmico.

O uso do etilenoglicol nas duas colunas extrativas como entrante permitiu a quebra dos dois azeótropos presentes no sistema, com a obtenção de DMC com 99,5% pureza, que possui alto valor no mercado, bem como o reciclo dos reagentes com baixo teor de produtos e retirada da água do sistema.

O uso de uma terceira coluna de destilação permitiu que o etilenoglicol fosse integralmente recirculado ao sistema sem perdas.

A análise econômica nos permitiu concluir que ainda que o crédito de carbono não seja negociado a planta apresentará um lucro elevadíssimo: 602 milhões de dólares por ano.

Como sugestões futuras, apresentamos:

- Otimização da planta (tamanho das colunas, gastos energéticos, pressões de trabalho...);
- Maior detalhamento da análise econômica.
- Busca do melhor catalisador para a rota direta;
- Estudo da viabilidade da substituição do etilenoglicol pela anilina e também pelo fenol nas duas colunas extrativas;

## Referências Bibliográficas

- Anderson, S., Manthata, S., Root, T., “The decomposition of dimethyl carbonate over copper zeolite catalysts”, 2005.
- Aquino, A. S. Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO<sub>2</sub>: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Ácido Acético. Projeto Final de Curso, Escola de Química, UFRJ, 2008.
- Arai M., Fujita, S., Bhalchandra, M., Ikushima, Y., *Green Chem.*, 3, 87,2001
- Aresta, M., Dibenedetto, A., *Catal. Today* V.98, pp 455-462, 2004
- Ballivet-Tkatchenko, D., Chambrey, S., Turunen, H., Keiski, R., “The role of supercritical carbon dioxide in the synthesis of organic carbonates”, 2005.
- Ballivet-Tkatchenko, D., Douteau, O., Stutzmann, S., *Organometallics*, V.19, pp 4563-4567, 2000.
- Behr, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,V.27, pp 661, 1988.
- Camy, S., Condoret, J., “Dynamic modelling of a fractionation process for a liquid mixture using supercritical carbon dioxide”, *Chemical Engineering and Processing*, V. 4, N. 6, pp 499-509, 2001.
- Camy, S., Condoret, J., “Fluid phase equilibria of the reacting mixture in the dimethyl carbonate synthesis from supercritical CO<sub>2</sub>”, *J. Supercrit. Fluid*, V. 25, pp 19-32, 2003.
- Douglas, J. M.. *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill: 1988.
- Eta, V., Mäki-Arvela, P., Yu. Murzin, D., Salmi, T., Mikkola, J., “Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide – the effect of dehydration”, 2010.
- Fan, B., Li, H., Fan, W., Zhang, J., Li, R., “Organotin compounds immobilized on mesoporous silicas as heterogeneous catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide”, *Elsevier, Applied Catalysis A: General* 372, pp 94-102, 2010.
- Fang, Y., Qian, J., “Isobaric vapor-liquid equilibria of binary mixtures containing the carbonate group -OCOO-“ *J. Chem. Eng. Data*, V. 50, pp 340–343, 2005.
- Ferreira, H., Vale, J., Mota, C., Miranda, J., “Otimização da conversão de CO<sub>2</sub> a DMC em fase gasosa utilizando catalisador de estanho”, *Sociedade Brasileira de Química*, 2011.
- Fujimoto, K., Fang, S., *Appl. Catal. A: General*, 142, L1, 1996.

- Gmehling, J., Mollmann, C., “Synthesis of distillation processes using thermodynamic models and the Dortmund data bank”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, V.37, pp 3112-3123, 1998.
- Gmehling, J., Onken U., “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, Dechemav: Frankfurt, Germany, 1977.
- Hsu, K., Hsiao, Y., Chien, I., “Design and control of dimethyl carbonate-methanol separation via extractive distillation in the dimethyl carbonate reactive-distillation process”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V.49, pp 735-749, 2010.
- Ikeda, Y., Asadullah, M., Fujimoto, K., Tomishige, K., *J. Phys. Chem. B*, 105,1065311, 2001.
- Iwakabe, K., Nakaiwa, M., Sakakura, T., Choi, J., Yasuda, H., Takahashi, T., Ooshima, Y., “Reaction rate of the production of dimethyl carbonate directly from the supercritical CO<sub>2</sub> and methanol”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, V. 38, N. 12, pp 1020-1024, 2005.
- Kizlink, J., Pastucha, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 58, 1399, 1993.
- Kizlink, J., Pastucha, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 59, 2116, 1994.
- Kizlink, J., Pastucha, I., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 60, 687, 1995.
- Kossack, S., Kramer, K., Gani, R., Marquardt, W., “A systematic synthesis framework for extractive distillation processes” *Chem. Eng. Res. Des.*, V. 86, pp 781–792, 2008.
- Luyben, W., “Effect of solvent on controllability in extractive distillation” *Ind. Eng. Chem. Res.*, V. 47, pp 4425–4439, 2008.
- Monteiro, J. G. M.-S., Abramovitch, R. N.. Seqüestro de CO<sub>2</sub> por Produção de DMC: Avaliação de Rotas Alternativas de produção. Projeto Final de Curso, 2008, Escola de Química, UFRJ.
- Monteiro, J. G. M.-S., Um estudo sobre alternativas de sequestro de carbono: modelos, métricas e otimalidade, 2009, Escola de Química, UFRJ.
- Oliveira, A. R.; Química Verde na Mitigação do Efeito Estufa: Produção de DMC. Projeto Final de Curso, Escola de Química, UFRJ, 2006
- Omea, I., *Catalysis Today*, V. 115, pp 33-52, 2006.
- Perlingeiro, C.A.G., *Engenharia de Processos. Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos*, Editora Edgard Blücher, 2005.

Projetos de Mecanismos de Desenvolvimento Limpo no Brasil, Price Water House Coopers e Ministério do Desenvolvimento Industria e Comercio Exterior, 2006. [http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl\\_1204751476.pdf](http://www.mdic.gov.br/arquivos/dwnl_1204751476.pdf)

Rhodes, M. D., Bell, A. T., *Journal of Catalysis* 233, 198-209, 2005.

Rodriguez, A., Canosa, J., Dominguez, A., Tojo, J., "Vapour-liquid equilibrium of dimethyl carbonate with linear alcohols and estimation of interaction parameters for the UNIFAC and ASOG method" *Fluid Phase Equilib.*, V.201, pp 187–201, 2002.

Sakai, S., Fujinami, T., Furusawa, S., Kaishi, N., 1789, 1975.

Sakakura, T., Choi, J., Yasuda, H., "Transformation of carbon dioxide", *Chem Rev*, 107, pp 2365-2387, 2007.

Tomishige, K., Sakaihorii, "A novel method of direct synthesis of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide catalyzed by zirconia", *Catalysis Letters*, 58, pp 225–229, 1999.

Tomishige, K., Furusawa, Y., Ikeda, Y., Asadullah, M., Fujimoto, K., *Catal. Lett.*, 76, 71, 2001.

Wang, H., Lu, B., Cai, Q.H., Wu, F., Shan, Y.K., "Synthesis of Dimethyl Carbonate from Methanol and Carbon Dioxide Catalyzed by Potassium Hydroxide under Mild Conditions", *Chinese Chemical Letters*, V.16, N.9, pp 1267-1270, 2005.

Wang, S., Yu, C., Huang, H., "Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation", *Comput. Chem. Eng.*, 2009.

Wei T., Wang M., Wei. W., Sun Y., Zhong B., *Fuel Processing Technology*, V. 83, pp 175-182, 2003.

Weiming, W., Qi, J., "Eco-friendly catalyst for the direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide", 2010.

Xiao X., Lu B., Han Y-y., Cai Q-h., *Tianranqi Huagong (Journal published in Chinese)*, V. 32(2), pp 34-37, 2007.

Xiaolu, L., Hongyan, C., Zhiyong, Z., Zhen, H., *Energy Conversion and Management*, V. 47, pp 1438-1448, 2006.

Yamazaki, N., Nakahama, S., Higashi, F., *Rep. Asahi Glass Found. Ind. Technol.*, 33, 31, 1978.

Zhang, Z., Liu, Z.W., Lu, J., Liu, Z.T., "Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol over  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  and  $[EMIM]Br/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ ", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V.50, pp 1981-1988, 2011.

Zhao, T., Han, Y., Sun, Y., Fuel Processing Tech, 62, 187, 2000.

Monteiro, J. G. M.-S., Abramovitch, R. N.. Seqüestro de CO<sub>2</sub> por Produção de DMC: Avaliação de Rotas Alternativas de produção. Projeto Final de Curso, 2008, Escola de Química, UFRJ.

Monteiro, J. G. M.-S., Um estudo sobre alternativas de sequestro de carbono: modelos, métricas e otimalidade, 2009, Escola de Química, UFRJ.

<http://www.brasil.gov.br/cop17/panorama>

<http://www.eni.com/attachments/azienda/attivita-strategie/petrolchimica/licensing/Dimethylcarbonate-A4-lug09.pdf>

<http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/refcosts.htm>

[http://www.icispricing.com/il\\_shared/Samples/SubPage135.asp](http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage135.asp)

<http://www.sistemafiemg.com.br/fatoindustrial/index.php/noticias/ler/676>

[http://www.gasbrasiliano.com.br/gasnatural-2010/tarifa\\_ind.asp](http://www.gasbrasiliano.com.br/gasnatural-2010/tarifa_ind.asp)

[http://www.mdic.gov.br//arquivos/dwnl\\_1204751476.pdf](http://www.mdic.gov.br//arquivos/dwnl_1204751476.pdf)

[http://www.meglobal.biz/media/product\\_guides/MEGlobal\\_MEG.pdf](http://www.meglobal.biz/media/product_guides/MEGlobal_MEG.pdf)

[http://www.mdic.gov.br//arquivos/dwnl\\_1204751476.pdf](http://www.mdic.gov.br//arquivos/dwnl_1204751476.pdf)

<http://www.gazetadopovo.com.br/agronegocio/conteudo.phtml?id=803962>

<http://politicamenteecologica.blogspot.com.br/2009/06/como-vender-creditos-de-carbono-hoje-os.html>

<http://www.carboclima.com.br/blog/category/mercado-de-carbono/>

[http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/ambiente/conteudo\\_260001.shtml](http://planetasustentavel.abril.com.br/noticia/ambiente/conteudo_260001.shtml)

<http://360graus.terra.com.br/ecologia/default.asp?did=32878&action=reportagem>

[http://www.institutocarbonobrasil.org.br/#mercado\\_de\\_carbono](http://www.institutocarbonobrasil.org.br/#mercado_de_carbono)

<http://web.worldbank.org/WBSITE/EXTERNAL/TOPICS/ENVIRONMENT/EXTCARBONFINANCE/0,,contentMDK:22592488~pagePK:64168445~piPK:64168309~theSitePK:4125853,00.html>

[http://siteresources.worldbank.org/INTCARBONFINANCE/Resources/State\\_and\\_Trends\\_of\\_the\\_Carbon\\_Market\\_2010\\_low\\_res.pdf](http://siteresources.worldbank.org/INTCARBONFINANCE/Resources/State_and_Trends_of_the_Carbon_Market_2010_low_res.pdf)

[http://siteresources.worldbank.org/INTCARBONFINANCE/Resources/Resumen\\_Ejecutivo\\_Spanish\\_June\\_2010\\_FINAL.pdf](http://siteresources.worldbank.org/INTCARBONFINANCE/Resources/Resumen_Ejecutivo_Spanish_June_2010_FINAL.pdf) EM ESPANHOL

<http://web.worldbank.org/WBSITE/EXTERNAL/TOPICS/ENVIRONMENT/EXTCARBONFINANCE/0,,menuPK:4125909~pagePK:64168427~piPK:64168435~theSitePK:4125853,00.html>

<http://www.brasil.gov.br/sobre/meio-ambiente/climas/credito-carbono>

<http://wbcarbonfinance.org/Router.cfm?Page=CFE&FID=30444&ItemID=30444>

[http://wbcarbonfinance.org/docs/64897\\_World\\_Bank\\_web\\_lower\\_Res..pdf](http://wbcarbonfinance.org/docs/64897_World_Bank_web_lower_Res..pdf)

<http://www.brasil.gov.br/cop17>

<http://mudancasclimaticas.cptec.inpe.br/>

<http://mudancasclimaticas.cptec.inpe.br/IPCC.shtml>

[http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs\\_spm\\_ts\\_sp.pdf](http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_spm_ts_sp.pdf)

<http://www.bmfbovespa.com.br/novo-valor/pt-br/iniciativas/iniciativas-mercado-de-carbono.asp>

<http://www.bmfbovespa.com.br/pt-br/mercados/mercado-de-carbono/mercado-de-carbono.aspx?idioma=pt-br>

[http://siteresources.worldbank.org/EXTCARBONFINANCE/Resources/First\\_tCERs\\_issued.pdf](http://siteresources.worldbank.org/EXTCARBONFINANCE/Resources/First_tCERs_issued.pdf)

<http://www.africacarbonforum.com/2012/english/index.htm>

<http://www.ecolmeia.org.br/ecologia/carbono.htm>

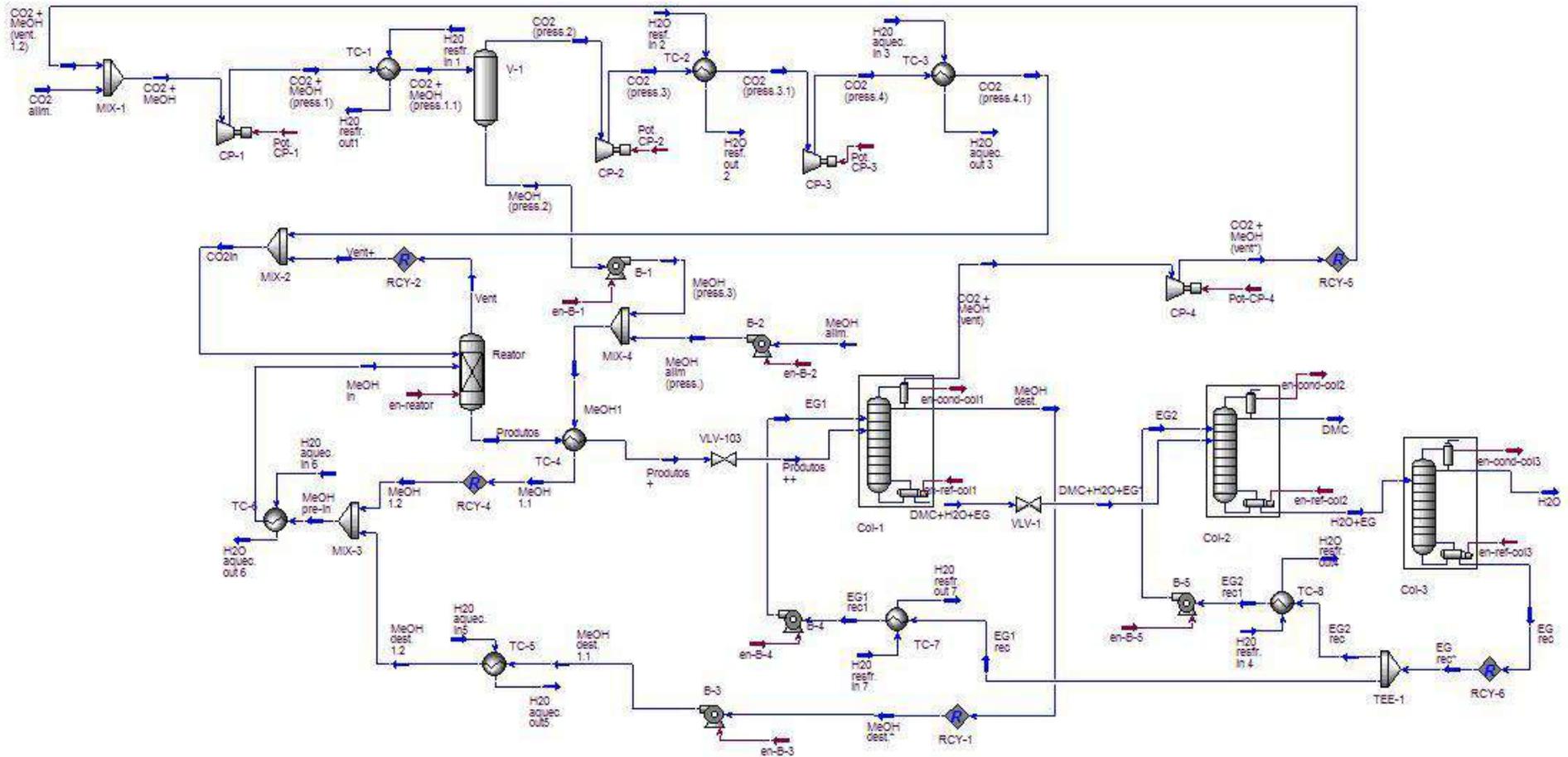
[http://www.institutocarbonobrasil.org.br/mercado\\_de\\_carbono/bolsas\\_de\\_carbono](http://www.institutocarbonobrasil.org.br/mercado_de_carbono/bolsas_de_carbono)

<http://www.estadao.com.br/noticias/impresso,a-conferencia--de-durban-,812770,0.htm>  
(Texto de José Goldemberg, professor da USP, foi secretário do Meio Ambiente da Presidência da República e do Governo do Estado de São Paulo)

**APÊNDICE A – Quadro comparativo das diferentes condições e conversões obtidas na produção do DMC em escala laboratorial.**

Autor	Catalisador/Condições	Conversão de Metanol	Rendimento	Seletividade	Co-produto
Fujimoto (1996)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e metil iodeto sob condições brandas	alta	< 4%		
Tomishige (2001)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /ZnO <sub>2</sub> ou CeO <sub>2</sub> -ZnO <sub>2</sub>	< 1%		~ 100%	
Iwakabe (2005)	Semi-batelada com retirada de água (catalisador: dimetóxido de dibutilestanho), 180 °C		10% a 10 MPa 20% a 20 MPa 30% a 30 Mpa		
Iwakabe (2005)	Reator contínuo com retirada de água (catalisador: dimetóxido de dibutilestanho), 180 °C		3,6 por passe (10-30 MPa)		
Wang (2005)	KOH como catalisador na presença de CH <sub>3</sub> I em condições brandas		8,5%	100%	
Wang (2005)	KOH como catalisador na presença de CH <sub>3</sub> I em condições brandas com emimBr		11,0%	100%	
Eta (2010)	óxido de butileno e catalisador de Zirconia (KCl-K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /ZrO <sub>2</sub> )	12%	9%	72%	1,2-butano-diol (34% rendimento)
Zhang (2011)	Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	1,80%			
Zhang (2011)	Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> + 1,1,1-trimetóxi-metano (TMN) (24h a 20 MPa)	7,85%			
Zhang (2011)	50%Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub> + 50% 1,1,1-trimetóxi-metano (TMN) (34h a 12 MPa)	10,40%			

## APÊNDICE B - Fluxograma do Processo



## APÊNDICE C – Dimensionamento dos Equipamentos

Neste Apêndice serão apresentadas as metodologias de cálculo e dimensionamento dos equipamentos, dispostas por tipo de equipamento.

A maioria dos procedimentos foi obtida a partir de um livro específico para dimensionamento de módulos de equipamentos presentes em processos de Condicionamento e Processamento de Gás Natural (Campbell, 1992).

### C.1 Vasos

Para o dimensionamento de casos de knock-out, podem ser utilizados dois critérios:

- **Velocidade do Vapor**

1º) Cálculo da velocidade do vapor a partir da Equação de “Souders-Brown”:

$$v = k \sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}$$

Onde:

v = velocidade do vapor (m/s)

$\rho_L$  = densidade do líquido (kg/m<sup>3</sup>)

$\rho_V$  = densidade do vapor (kg/m<sup>3</sup>)

k = parametro para reduzir “v” (perda de carga)

**OBS:** Valores de k para vasos verticais

- ✓ k = 0.107 de 0 a 7 barg; subtrair 0.003 para cada 7 bar acima;
- ✓ para soluções de glicol ou amina, multiplicar K por 0.6 – 0.8
- ✓ para vasos de sucção de compressores, multiplicar K por 0.7 – 0.8

2º) Cálculo do Diâmetro através da seguinte equação:

$$D = \sqrt{\frac{4Q_V}{\pi F_g v}}$$

Onde:

$Q_v$  = vazão de vapor ( $m^3/s$ )

$F_g$  = fator geométrico ( $F_g = 1$ )

$D$  = diâmetro do vaso (m)

3º) Cálculo da Altura através de razões típicas de H/D presentes na literatura (variam de acordo com o tipo de vaso e do serviço).

OBS: Razão típica de H/D: de 2,5 a 5

Nesse trabalho, foi utilizada a razão H/D = 4,0.

- **Tempo de Retenção do Líquido:**

1º) Cálculo do Volume do vaso, de acordo com a equação a seguir (considerando que o vaso está 50% cheio):

$$V = 2Q_L t$$

Onde:

$V$  = volume do vaso ( $m^3$ )

$Q_L$  = vazão do líquido ( $m^3/s$ )

$t$  = tempo de retenção (s)

OBS: Tempo típicos de retenção

- ✓ Separação L/V de hidrocarbonetos: 3 min
- ✓ separação L/L água e glicol: 20 a 30 min

2º) A partir do volume e da razão H/D, são calculadas a Altura (H) e o Diâmetro (D).

## **C.2 Trocadores de Calor**

A partir de valores da literatura para  $U$ , é possível calcular a área. Na tabela a seguir, valores típicos para  $U$  utilizados nesse trabalho:

**Tabela 30 - Valores típicos para o coeficiente global de transferência de calor -**

**Fonte: Campbell, 1992 – adaptado.**

U (W/m <sup>2</sup> .K)	min	max	avg
<b>Water Coolers</b>			
Gas (to 3.5 Mpa)	200	285	242,5
Gas (3.5-7MPa)	285	455	370
Gas (>7 Mpa)	455	570	512,5
Natural Gasoline	395	510	452,5
MEA	740	850	795
Air	85	140	112,5
Water	965	1135	1050
<b>Water Condensers</b>			
Amine Regenerator	570	625	597,5
Fractionator Overhead	395	455	425
Light Hydrocarbons	480	765	622,5
<b>Reboilers</b>			
Steam	795	910	852,5
Hot Oil	510	680	595
Glycol	55	115	85
Amine	570	680	625
<b>General</b>			
Oil-oil	455	570	512,5
Propane-propane	570	740	655
Rich MEA - Lean MEA	680	740	710
Gas-Gas (to 3.5 MPa)	285	395	340
Gas-Gas (about 7 MPa)	310	425	367,5
Gas-Propane Chiller	340	510	425
Indirect Fired Heaters	250	300	275

### **C.3 Torres de Destilação**

Neste estudo foram utilizadas apenas colunas de pratos. Logo, só serão explicados os cálculos utilizados para o dimensionamento deste tipo de coluna.

A partir da simulação no ambiente UNISIM DESIGN, é possível obter o número de pratos teóricos da coluna, além de os valores para densidade e viscosidade do líquido e do vapor, no primeiro e no último prato.

1º) De posse dessas densidades e viscosidades obtidos do UNISIM DESIGN, é possível calcular o diâmetro do topo e do fundo da coluna. O maior valor entre os dois encontrados é o diâmetro (D) selecionado.

2º) A altura é obtida a partir do número de pratos teóricos obtido do UNISIM DESIGN mais um valor de eficiência da coluna, que varia de acordo com o tipo de coluna, e de um valor para espaçamento entre os pratos. Ou seja, calcula-se o número de pratos reais

que, multiplicados pelo espaçamento mais uma folga de 15% a mais, chega-se ao valor da altura (H) da coluna.

O valor de espaçamento entre os pratos pode ser obtido de tabelas na literatura, como a exibida a seguir:

**Tabela 31 - Valores típicos para espaçamento entre pratos – Fonte: Campbell, 1992 - adaptado**

KS	Tray Spacing (cm)		
	46	61	76
Absorbers - Oil	0,0594	0,0678	0,0719
Absorbers - Glycol		0,0425	0,0467
Absorbers - Amines		0,0297	0,0333
Fractionators	0,0372	0,0458	0,0508