

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OBTENÇÃO DE DIMETIL-ÉTER A PARTIR DE METANOL: SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO

AUTORES:

Lorena Ribeiro de Melo¹
Rubens Maciel Filho²
Jaiver Efren Jaimes Figueroa¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Maranhão.

²Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas.

OBTENÇÃO DE DIMETIL-ÉTER A PARTIR DE METANOL: SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO

Resumo

O desenvolvimento de novas tecnologias na sociedade gera uma demanda crescente por energia. Diante da dependência de combustíveis fósseis e de seu impacto ambiental, a busca por combustíveis alternativos ganha destaque. Esses combustíveis podem complementar os fósseis na oferta de energia, além de contribuir significativamente para a transição energética e a descarbonização da cadeia de produção de energia. Atualmente, o dimetil-éter (DME) é um importante vetor energético, capaz de ser utilizado como uma alternativa para o diesel, gasolina ou aditivo para o Gás Liquefeito de Petróleo (GLP). Assim, neste trabalho, utilizou-se dados de literatura, especificamente a cinética da reação de produção de dimetil-éter a partir do metanol e as condições operacionais do processo para realizar duas simulações (rotas) do processo de obtenção: 1) usando um reator catalítico tubular e 2) usando uma coluna de destilação reativa catalítica, ambas através do simulador Aspen Plus ®. Os resultados mais relevantes deste trabalho foram: na primeira rota que a destilação flash removeu 95% dos reagentes não consumidos, atingiu-se uma conversão de 99,79% de metanol no reator tubular e um rendimento mássico de 0,7173 DME/Metanol. Além do mais, a corrente do topo da coluna de destilação conseguiu recuperar todo o dimetil-éter produzido no reator e separar 73% da água, um subproduto tanto da produção de metanol quanto da de DME. Já na segunda rota de produção do dimetil-éter, a destilação *flash* removeu 83% das impurezas, o metanol conseguiu atingir uma conversão de metanol de 100% na coluna de destilação catalítica, todo o produto foi recuperado na corrente do topo da coluna, com uma separação de 76% de água da corrente do produto final e um rendimento mássico de 0,7189 DME/Metanol. Nesse caso, observa-se a vantagem da utilização de uma coluna de destilação reativa catalítica para produção do dimetil-éter, haja vista a sua eficiência nas duas funções e a economia que geraria ao processo por ser apenas um equipamento realizando a produção e separação do DME. Os resultados obtidos foram validados com os resultados da literatura, assim as simulações podem ser usadas para fins preditivos.

Palavras-chave: Processos catalíticos, Vetor Energético, Rotas de produção.

Abstract

The development of new technologies in society generates a growing demand for energy. In the face of with dependence on fossil fuels and their environmental impact, the search for alternative fuels is gaining prominence. These fuels can complement fossil fuels in the energy supply, as well as making a significant contribution to the energy transition and decarbonization of the energy production chain. Currently, dimethyl ether (DME) is considered an energy, capable of being used as an alternative to the diesel, gasoline and as an additive for LPG. Therefore, this work uses data from the literature, specifically the kinetics of the reaction to produce dimethyl ether from methanol and the operating conditions of the process to carry out two simulations (routes): 1) using a catalytic tubular reactor and 2) using a catalytic reactive distillation column, both through the simulator Aspen Plus ®. The most relevant results of this work were: in the first route, flash distillation removed 95% of the unconsumed reagents, a conversion of 99.79% of methanol was achieved in the tubular reactor with a mass yield of

0,7173 DME/Methanol. Furthermore, the stream from the top of the distillation column was able to recover all the dimethyl ether produced in the reactor and separate 73% of the water, a by-product of both methanol and DME production. In the second dimethyl ether production route, flash distillation removed 83% of the impurities, methanol achieved 100% conversion in the catalytic distillation column and the entire product was recovered in the column top stream, with 76% water separated from the final product stream and a mass yield of 0,7189 DME/Methanol. This indicates the advantage of using a catalytic reactive distillation column to produce dimethyl ether, given its efficiency in both functions and the savings it would generate for the process, as there would only be one piece of equipment producing and separating DME. The results obtained were validated with results from the literature, so the simulations can be used for predictive purposes.

Keywords: Catalytic process, Energy Vector, Production routes.

Introdução

Combustíveis produzidos por fontes renováveis são alvos de pesquisas pelas últimas décadas devido ao aumento do preço do barril de petróleo e as consequências ambientais causadas pelo uso excessivo dos combustíveis fósseis. A biomassa é uma fonte de energia neutra, com um impacto ambiental muito pequeno em comparação com os combustíveis não renováveis e está disponível no mundo inteiro (Valizadeh *et al.*, 2022). Assim, ela pode ser submetida a processos de conversão em gás de síntese para ser transformada em biocombustíveis, capazes de reduzir as emissões de GEEs (Dimitriou; Goldingay; Bridgwater, 2018).

o dimetil-éter (DME) é considerado um vetor energético devido a sua aplicabilidade em diversos setores, como em tintas, agroquímicos, cosméticos e, em países como a China, é utilizado como substituto do GLP e há pesquisas em andamento para que ele substitua o diesel (Lotfollahzade Moghaddam; Hazlett, 2023). Dessa maneira, o combustível se torna uma opção renovável, ao ser produzido a partir de um metanol oriundo de biomassa, para substituir os combustíveis fósseis usuais e reduzir os impactos ambientais causados pelo uso excessivo deles.

O estudo de Lei *et al.* (2011) apresenta a produção de dimetil-éter a partir de reatores de leito fixo e colunas de destilação catalítica. Assim, o presente trabalho tem o objetivo de realizar a simulação e análise dos dois métodos de produção, utilizando metanol proveniente de gás de síntese oriundo da biomassa, a fim de realizar a validação dos resultados obtidos com os da literatura para poder utilizar a simulação da produção de DME para fins preditivos.

Metodologia

A produção convencional de dimetil-éter é a partir da desidratação de metanol utilizando catalisadores ácidos como zeólitas, sílica-alumina, alumina e entre outros (Lu; Teng; Xiao, 2004) e a reação química está apresentada na Equação (1). Nesse contexto, realizou-se a simulação de dois processos da produção de DME no Aspen Plus®: 1) reator catalítico tubular e 2) coluna de destilação catalítica.



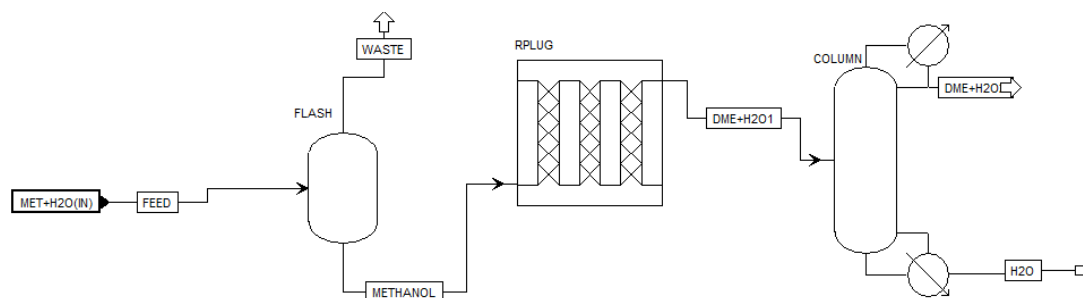
1. Produção de DME por Reator Tubular

A cinética da reação da produção de metanol para o reator tubular foi proposta a partir do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para a reação na superfície do catalisador *Amberlyst 36*. Dessa maneira, os autores Semmel *et al.* (2023) propuseram a Equação (2) que determina a taxa de reação da produção de dimetil-éter a partir do metanol.

$$r_{DME} = \frac{k \cdot (y_{MeOH}^2 - \frac{y_{DME} \cdot y_{H_2O}}{K_{eq}})}{(y_{MeOH} + K_{ads} \cdot y_{H_2O})^2} \quad (2)$$

A primeira rota compreende uma etapa de purificação do metanol utilizado no processo com um vaso *flash* (FLASH) para remoção dos reagentes não consumidos na corrente proveniente da sua produção (FEED), em seguida um reator tubular (RPLUG) para a conversão de CH₃OH em dimetil-éter e, por fim, uma coluna de destilação simples (COLUMN) para separação do produto final (DME) do subproduto da reação (H₂O). O fluxograma do processo dentro do Aspen Plus® pode ser observado na Figura 1.

Figura 1 – Fluxograma da primeira rota de produção de dimetil-éter.



Fonte: Próprio autor (2024).

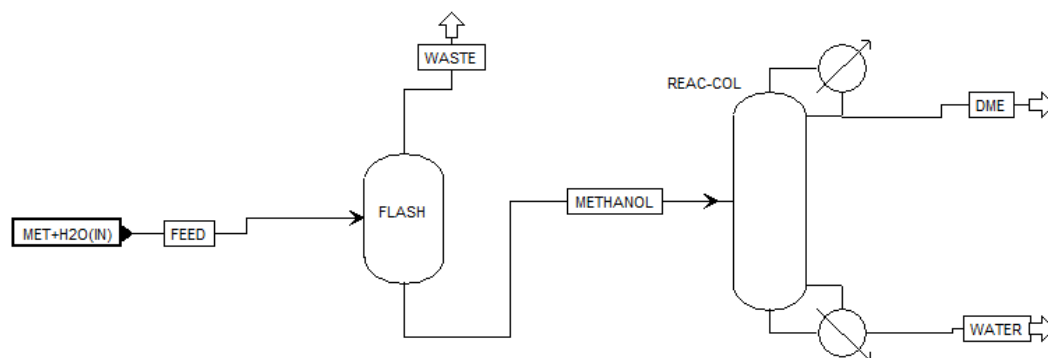
2. Produção de DME por Coluna de Destilação Catalítica

Na segunda rota, o metanol também passa por um bloco de destilação *flash* (FLASH) para a sua purificação e, em seguida, segue para a coluna de destilação reativa (REAC-COL), onde acontece a reação da produção de DME a partir do CH₃OH e, simultaneamente, a sua destilação para separá-lo da corrente de água. O fluxograma do processo pode ser observado na Figura 2.

Para a coluna reativa, a cinética permitida para ser utilizada no Aspen Plus® parte das constantes de equilíbrio da reação. Dessa forma, a expressão utilizada para determinar a conversão de metanol em DME nessa rota foi a da constante de equilíbrio da reação determinada por Zhang *et al.* (2001) está descrita na Equação (3). A expressão foi adaptada pois o simulador só permitia os primeiros três termos.

$$\ln K_{eq} = \frac{4019}{T} + 3,707 \ln T - 2,783 \times 10^{-3} T \quad (3)$$

Figura 2 – Fluxograma da segunda rota de produção de dimetil-éter.



Fonte: Próprio autor (2024).

Dessa maneira, as condições operacionais da produção de dimetil-éter para cada rota simulada estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições operacionais da primeira e segunda rota de produção de dimetil-éter.

Condições	1ª Rota			2ª Rota	
	Coluna de destilação <i>flash</i>	Reator Tubular	Coluna de destilação	Coluna de destilação <i>flash</i>	Coluna de destilação catalítica
Temperatura (K)	316	403	-	316	-
Pressão (Pa)	3×10^5	2×10^6	9×10^5	9×10^5	9×10^5
Altura (m)	-	3	-	-	-
Diâmetro (m)	-	0,026	-	-	-
Razão de refluxo	-	-	2,5	-	2,5
Razão destilado/alimentação	-	-	0,5	-	0,5
Número de estágios	-	-	15	-	15
Estágio de alimentação	-	-	13	-	13

Fonte: Adaptado de Rahmatmand, Rahimpour e Keshavarz (2019), Lu, Teng e Xiao (2004) e Lei *et al.* (2011).

Resultados e Discussão

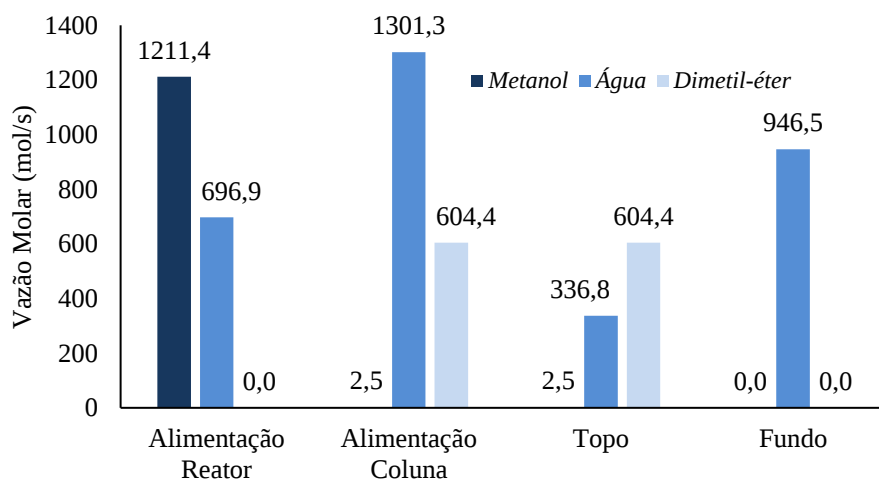
A composição de alimentação dos dois processos de produção de dimetil-éter continha os seguintes valores de composição em % molar: CH₃OH (52,7); H₂O (29,8); demais gases residuais (17,5). O modelo termodinâmico utilizado em ambas as simulações foi o de Redlich-Kwong (SRK) devido as altas pressões utilizadas no processo.

1. Produção de DME por Reator Tubular

A etapa de destilação *flash* foi responsável por remover 95% das impurezas da corrente oriunda do processo de síntese de metanol. Nesse caso, a vazão de entrada dos reagentes não consumidos no vaso foi de 4153 mol/s e conseguiu-se remover 394,6 mol/s pelo topo. A vazão de metanol de entrada foi de 1252,3 mol/s e a saída pela corrente do fundo foi de 1211,4 mol/s, com apenas 3,3% de perda no processo de separação. A água, subproduto da produção de metanol, entrou com uma vazão de 707 mol/s e saiu pela corrente do fundo com 696,9 mol/s. Dessa forma, a concentração molar de impurezas na corrente do metanol diminuiu de 17% na entrada do vaso *flash* para 1% na saída dele.

No reator tubular foi inserido a Equação (2) e as condições operacionais listadas na Tabela 1. Dessa forma, a vazão de metanol na entrada do reator foi de 1211,4 mol/s e saiu com um valor de 2,5 mol/s, o que correspondeu a uma conversão molar de 99,79%. A reação produziu 604,4 mol/s de DME e de H₂O, que foi somada com a vazão de água proveniente do processo anterior. Após o reator, há a coluna de destilação responsável por fazer a separação do produto. Nesse contexto, foi possível recuperar a vazão total de dimetil-éter pela corrente do topo e 336,8 mol/s de água, eliminando 73% desse subproduto desde a síntese de metanol. O resumo das vazões obtidas está apresentado na Figura 3.

Figura 3 – Resultados Reator e Coluna.



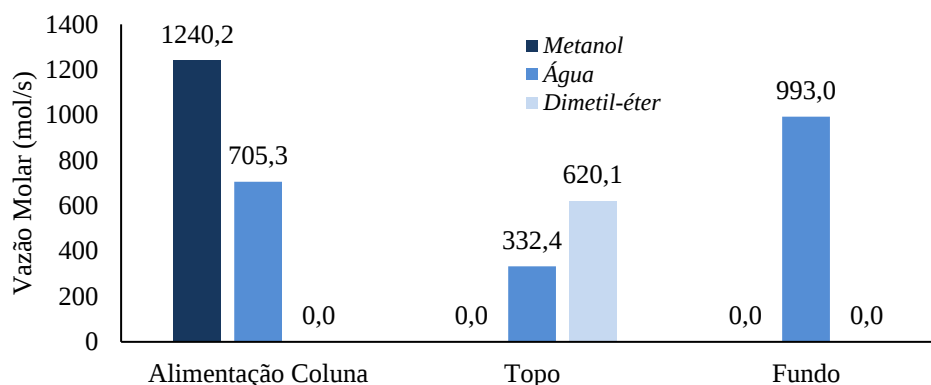
Fonte: Próprio autor (2024).

2. Produção de DME por Coluna de Destilação Catalítica

O vaso *flash* utilizado nessa segunda rota de produção teve uma operação com pressões maiores que na primeira devido à pressão de entrada na coluna reativa; tal era necessário que a corrente não entrasse na coluna com uma pressão menor e inviabilizasse o seu escoamento. Nesse contexto, a vazão de reagentes não consumidos na entrada era de 415,3 mol/s e saiu, pelo topo, com 343,4 mol/s. Ou seja, a remoção de impurezas por essa operação foi de 83%, inferior aos resultados encontrados pela simulação anterior. Além disso, a vazão de metanol na saída foi de 1240,7 mol/s, com uma perda de 0,9% para a corrente do topo do vaso *flash*.

Na coluna de destilação catalítica, a conversão molar de metanol em dimetil-éter em água foi de 100%. Dessa maneira, a vazão produzida de dimetil-éter na saída do reator foi de 620,1 mol/s e ela foi recuperado totalmente na saída da corrente do topo da coluna reativa. Além do mais, a corrente de água do fundo possuiu uma vazão de 933 mol/s e a do topo com 332,4 mol/s, com uma separação de 75% da corrente total de água. Dessa forma, percebeu-se que a utilização de uma coluna de destilação reativa foi mais vantajosa em relação a conversão de metanol e a separação de produto final. A partir disso, na Figura 4 estão expressos os resultados encontrados.

Figura 4 – Resultados da Coluna reativa.



Fonte: Próprio autor (2024).

Com os resultados encontrados de ambas as rotas, foi possível comparar os valores de conversão de metanol, rendimento e pureza de dimetil-éter, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Conversão, rendimento e pureza encontrados.

	Próprio autor (2024)		Lei <i>et al.</i> (2011)	
	1ª Rota	2ª Rota	1ª Rota	2ª Rota
Conversão (% molar)	99,79	100,00	99,55	49,66
Rendimento (% molar)	49,90	50,00	49,78	24,83
Pureza (% molar)	62,67	62,46	99,55	99,55

Fonte: Próprio autor (2024).

Dessa maneira, observou-se que a primeira rota obteve valores muito similares ao da segunda rota. Entretanto, a conversão de CH_3OH em DME foi maior na segunda rota e a pureza das duas correntes de produto final foi muito similar. Em comparação com o processo original de Lei *et al.* (2011), ambas as rotas apresentaram maior produtividade e conversão de metanol. Entretanto, no que se remete a pureza do produto, o processo simulado entra em desvantagem pois no trabalho original a alimentação do reator/coluna catalítica era pura em metanol.

Assim, entende-se que a utilização da 2ª rota para produção de dimetil-éter é muito mais vantajosa, devido a produtividade do processo e também ao número de equipamentos presentes. Ao utilizar somente um vaso *flash* e uma coluna de destilação, economiza-se 43,7 MW de potência necessária para o processo.

Conclusões

A simulação da produção de dimetil-éter via desidratação do metanol no Aspen Plus® seguiu duas configurações: a primeira a utilização de um reator tubular e em seguida uma coluna de destilação simples. A segunda utiliza somente uma coluna de destilação catalítica. Ambas as simulações apresentaram valores semelhantes ao trabalho de Lei *et al.* (2011)

Na destilação *flash* presente em ambas as rotas, 95% das impurezas do processo anterior foram eliminados, reduzindo sua concentração para 1% na corrente que entra no reator de DME. Foi possível atingir uma conversão de 99,79% de metanol no reator tubular e a coluna de destilação recuperou todo

o dimetil-éter produzido no reator pela corrente do topo e separou 73% da água, um subproduto tanto da produção de metanol quanto da de DME. Assim, o rendimento do processo foi de $0,7173 \text{ kg}_{\text{dimetil-éter}}/\text{kg}_{\text{metanol}}$.

Com a 2ª rota, obteve-se um total de 100% de conversão de metanol e o rendimento do processo foi de $0,7189 \text{ kg}_{\text{dimetil-éter}}/\text{kg}_{\text{metanol}}$. Nesse processo, o dimetil-éter produzido também foi completamente recuperado pela corrente do topo da destilação e com uma pureza molar de 62,49%. Dessa forma, percebeu-se que ambas as rotas apresentaram valores muito semelhantes de conversão, rendimento e pureza, no entanto a produção de DME via coluna de destilação catalítica apresenta uma economia de 43,7 MW de potência necessária.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, da Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo – FAPESP por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP nº 54.1.

Referências Bibliográficas

DIMITRIOU, Ioanna; GOLDINGAY, Harry; BRIDGWATER, Anthony V. Techno-economic and uncertainty analysis of Biomass to Liquid (BTL) systems for transport fuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 88, n. February, p. 160–175, 2018.

LEI, Zhigang *et al.* Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 14, p. 3195–3203, 2011.

LOTFOLLAHZADE MOGHADDAM, Alireza; HAZLETT, Melanie Jane. Methanol dehydration catalysts in direct and indirect dimethyl ether (DME) production and the beneficial role of DME in energy supply and environmental pollution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 11, n. 3, p. 110307, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110307>>.

LU, Wen Zhi; TENG, Li Hua; XIAO, Wen De. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 22–23, p. 5455–5464, 2004.

RAHMATMAND, Behnaz; RAHIMPOUR, Mohammad Reza; KESHAVARZ, Peyman. Introducing a novel process to enhance the syngas conversion to methanol over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 193, n. November 2018, p. 159–179, 2019.

SEMMELE, M. *et al.* Catalyst screening and reaction kinetics of liquid phase DME synthesis under reactive distillation conditions. *Chemical Engineering Journal*, v. 455, n. November 2022, p. 140525, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140525>>.

VALIZADEH, Soheil *et al.* Valorization of biomass through gasification for green hydrogen generation: A comprehensive review. *Bioresource Technology*, v. 365, n. August, p. 128143, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128143>>.

ZHANG, H.; CAO, F.; LIU, D.. Thermodynamic analysis for synthesis of dimethyl ether and methanol from synthesis gas. *Journal-East China University of Science and Technology*, v. 27, n. 2, p. 198–201, 2001.