Anais do III WENDEQ - Trabalho Completo
III Web Encontro Nacional de Engenharia Química
Evento Online - 17 e 21 de julho de 2023

COMPARAÇÃO ECONÔMICA ENTRE A PRODUÇÃO DE 5-HIDROXIMETILFURFURAL COM REATOR PFR E DESTILAÇÃO REATIVA

M. M. de Jesus Junior[1], F. Á. Rodrigues[2], R. Guirardello[1]

[1]Afiliação Universidade Estadual de Campina, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/Unicamp-FEQ, Campinas-SP, Brasil (guira@feq.unicamp.br)
[2]AUniversidade Federal de Viçosa, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/DEQ-UFV, Viçosa-MG, Brasil

O 5-hidroximetilfurfural pode ser convertido a produtos químicos e biocombustíveis a partir de biomassa. No entanto, o *scale up* à escala industrial apresenta como desafio a redução do custo de produção. Esse trabalho avaliou o processo para a produção de HMF a partir de glicose em dois cenários, conversão em reator PFR e por destilação reativa, utilizando o programa computacional Aspen Plus 12.1. O processo de destilação reativa apresentou menor custo de implementação e gasto de utilidades.

Palavras-chave: Destilação Reativa; Conversão de Biomassa; HMF; Gasto Energético

INTRODUÇÃO

A crescente demandada por recursos naturais não renováveis com intuito de sanar a necessidade de energia elétrica, combustíveis e produtos químicos no mundo, tem sido um fator preocupante devido a sua escassez e os impactos ambientais associados à sua extração e queima. Isso fez com que desencadeasse uma série de projetos de pesquisa com objetivo de desenvolver novos processos e produtos com o principal objetivo a redução da dependência de fontes não renováveis (VAN PUTTEN et al., 2013; MIKA; CSÉFALVAY; NÉMETH, 2018).

Dentre os possíveis produtos e processos disponíveis na literatura, destacamos aqui a produção do composto 5-hidroximetilfurfural (HMF). Sua produção ocorre a partir da desidratação tripla de hexoses em meio ácido. O que possibilita a sua obtenção a partir de fontes renováveis, por exemplo, a conversão de hexoses presentes na biomassa lignocelulósica. O HMF foi considerado como uma das 10 melhores moléculas plataforma pelo Departamento de Energia dos EUA que permitirá produzir alguns compostos com propriedades semelhantes aos compostos obtidos de fonte não renovável (WANG et al., 2019; HU et al., 2020; ROSENFELD et al., 2020).

Diferentes meios reacionais para a produção de HMF são apresentados na literatura, utilizando frutose, glicose, sacarose e biomassa como matérias-primas (LI et al., 2020; ZHANG et al., 2019; CHINNAPPAN et al., 2015; MA et al., 2019). Para aumentar o rendimento de HMF, na literatura são apresentados trabalhos que utilizam catalisadores homogêneos (HCL, H_2SO_4, H_3PO_4, $AlCl_3$, $CrCl_3$, $CuCl_2$) e heterogêneos (Cr-Mg-LDO, $TiO_2/gC_3N_4/SO_3H$(IL)) (QI et al., 2008; DE S. et al., 2011; DAORATTANACHAI et al., 2012; CHOUDHARY et al., 2013; ZHOU et al., 2017; HU et al., 2023; NAYEBI et al 2023). Além disso, pesquisadores avaliaram o efeito de solventes orgânicos e líquidos iônicos (MARULLO et al., 2020; Hu et al., 2023).

Com a utilização de HMF como matéria-prima é possível produzir monômeros poliméricos como o ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), ácido adípico, além de matérias-primas para produção de biocombustíveis, como o 2,5-bishidroximetilfurano e o 2,5-bishidroximetiltetrahidrofurano, e produtos químicos como ácido fórmico e levulínico (TANG et al., 2017; CAO et al., 2019).

Produtos derivados de HMF já começaram a ser produzidos em escala industrial. As empresas Avantium e BasF anunciaram em 2016 a intenção de construir uma planta industrial com capacidade de 50.000 toneladas de FDCA e PEF (AVANTIUM, 2016)

No entanto, o grande desafio para a produção de HMF em escala industrial está na conversão efetiva da matéria-prima e a redução do gasto energético nas etapas de conversão, separação e purificação do HMF produzido (ROSENFELD et al., 2020). Uma maneira de reduzir o gasto energético durante a produção de HMF é tentar diminuir os números de etapas no processo de maneira a auxiliar a separação. Neste cenário, a destilação reativa pode ser uma abordagem inovadora para a produção de HMF, permitindo a sua separação, evitando a formação de produtos indesejados e redução da atividade catalítica em catalisadores heterogêneos (Hu et al., 2020).

Portanto, este trabalho tem como objetivo comparar o gasto energético da produção de HMF a partir de glicose em catálise heterogênea utilizando o catalisador fosfato de nióbio em dois cenários. O primeiro cenário, consiste na conversão de glicose a HMF em processo contínuo utilizando um reator PFR. Enquanto que, o segundo cenário terá como base a destilação reativa na etapa de conversão de glicose a HMF. Ambos cenários utilizaram os parâmetros cinéticos publicado por De Jesus et al., 2022.

MATERIAS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foi utilizado o programa computacional Aspem Plus versão 12,1 (ASPEN TECHNOLOGY INC., USA) para a simulação dos cenários propostos para a conversão de glicose a HMF. Para o cálculo do custo de utilidade dos processos, foi considerado uma jornada anual de 330 dias de operação em três turnos, totalizando 7920h/ano. O modelo cinético utilizado foi proposto por De Jesus Junior e colaboradores (2022), tendo como base a malha reacional apresentada na figura 1.

Os autores estimaram a produção de HMF a partir da conversão de glicose (2m%) em meio aquoso utilizando catalisador fosfato de nióbio na faixa de temperatura entre 125-145°C. Além disso, foi considerado a formação do ácido levulínico e fórmico como produtos da etapa de hidratação do HMF e a formação de compostos húmicos indesejáveis a partir da etapa de degradação de glicose, frutose e HMF. Os autores consideraram todas as reações como pseudo-homogêneas de primeira ordem e irreversíveis.

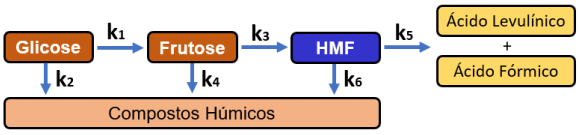

Figura 1: Malha reacional para a conversão de glicose a HMF.

As energias de ativação (Eai) e os fatores exponenciais para cada etapa reacional foram estimados segundo a equação de Arrhenius (equação (1)) e estão descritos na tabela 1.

$$K_i = A_{0,i} \exp\left[-\frac{E_{a,i}}{RT}\right] \qquad \text{Eq. (1)}$$

Nesse trabalho a simulação da conversão de glicose a HMF foi simulada em dois cenários. Para o cenário 1, a etapa de conversão de glicose a HMF ocorreu em reator PFR. Já para o segundo cenário a conversão e a separação de água foi simulada por destilação reativa.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos estimados tendo como base a malha reacional descrita na figura 1

k_n	A_0 (min^{-1})	E_a (kj/mol)
k_1	$(10 \pm 2)\ 10^{14}$	132 ± 6
k_2	$(1{,}9 \pm 0{,}4)\ 10^{8}$	86 ± 8
k_3	$(1{,}1 \pm 0{,}9)\ 10^{2}$	25 ± 2
k_4	$(35 \pm 4)\ 10^{13}$	134 ± 1
k_5	$(5 \pm 3)\ 10^{18}$	162 ± 4

Fonte: (DE JESUS JUNIOR et al., 2022)

A corrente de alimentação dos dois cenários foi considerada com uma vazão de 1850 kg/h constituída por uma solução aquosa de glicose (2m%). Para efeitos comparativos, no cenário 1, foi adicionada uma coluna de destilação para retirada de água. Visto que, nas condições operacionais desse trabalho, água é o produto obtido no topo da coluna durante a destilação reativa, cenário 2. Para melhorar a comparação entre os cenários, a pureza da água recuperada, após a etapa de conversão de glicose a HMF, foi padronizada como pureza igual a 99,99%.

O designer do reator PFR foi considerado de maneira a conter um volume de 6 m^3, reflexo do total de 500 tubos de 0,0508 m de diâmetro e 6 m de comprimento.

A validação dos resultados referentes a concentração de HMF em função do tempo estimado, a partir da simulação do reator PFR foi realizada avaliando o ajuste entre os resultados obtidos na simulação, com os resultados experimentais descritos por De Jesus Junior et al (2022).

Os valores referentes para a implementação de ambos os processos (custo de utilidades e equipamentos) foram estimados utilizando a ferramenta de análise econômica de processos (“Aspen Process Economic Analyzer”) disponível no programa Aspen Plus.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O diagrama de fluxo de processos para a conversão de glicose a HMF para o cenário 1 e 2, são descritos na figura 2a e 2b. Inicialmente a corrente (H_2O+Glu) contendo uma solução aquosa de glicose (2m%) a 25°C e 1bar é pressurizada e aquecida até atingir as condições reacionais, utilizando uma bomba (BOMBA 1 e 2) e trocador de calor (HEATER 1 e 2). Em seguida, as correntes S2 e S7 são direcionadas para o reator PFR (REACTOR) e para a coluna de destilação reativa (DEST-RE), na qual foi realizada a conversão de glicose a HMF.

Os resultados de concentração de HMF em função do tempo obtidos pela simulação utilizando o reator PFR foram validados a partir do bom ajuste quando comparado com os dados experimentais descritos por De Jesus Junior et al. (2022), figura 2.

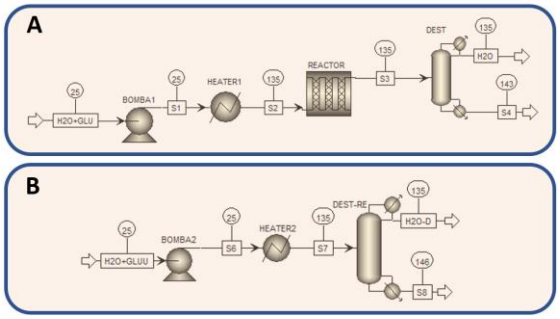

Figura 2: Diagrama de fluxo de processos para a conversão de glicose a HMF, cenário 1 (A) e cenário 2 (B).

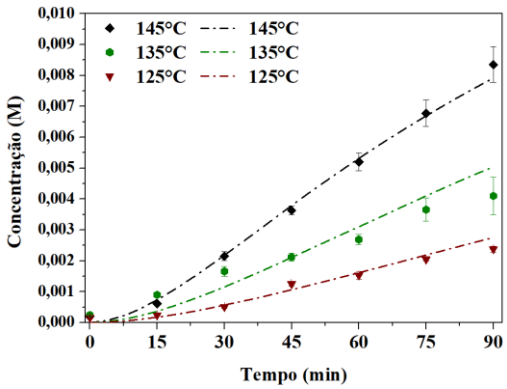

Figura 3: Validação dos dados de concentração de HMF obtidos na simulação (linhas tracejadas) com os. dados experimentais (figuras geométricas).

O custo referente a aquisição e instalação dos equipamentos foram avaliados nas temperaturas de 125, 135 e 145°C e estão descritos na figura 3 e 4.

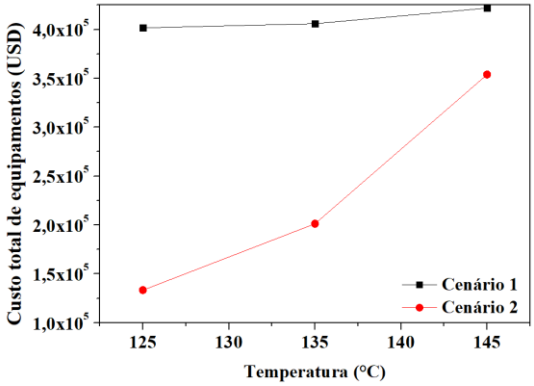

Figura 4: Custo total referente a aquisição dos equipamentos.

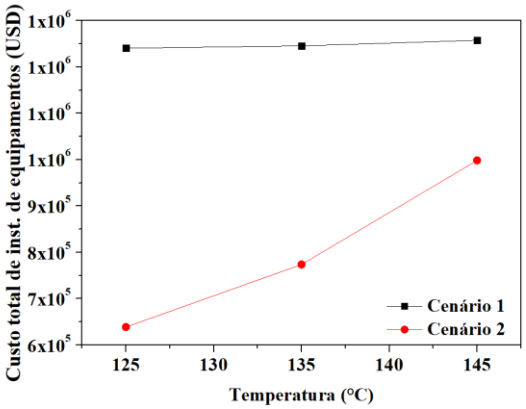

Figura 5: Custo total de instalação de equipamentos para os processos propostos.

Ao avaliar o custo de aquisição e instalação dos equipamentos para os processos propostos (cenário 1 e 2) é possivel concluir que o processo de destilação reativa (cenário 2) requer menos investimentos para implementação do processo. Para a temperatura de 125°C, 135°C e 145°C o custo dos equipamento para o cenário 1 é de 3 a 1,19 vezes mais caro, quando comparado com o custo do cenário 2. A mesma tendência foi constatada ao avaliar o custo com a implementação dos equipamentos, sendo 1,9 a 1,2 vezes mais onerosos que o cenário 2. No entanto, ao avaliar a demanda de utilidade dos processos nas temperaturas avaliadas, Figura 6, é possível concluir que o cenário 1 reque menos energia do que o cenário 2 para temperatura acima de 125°C.

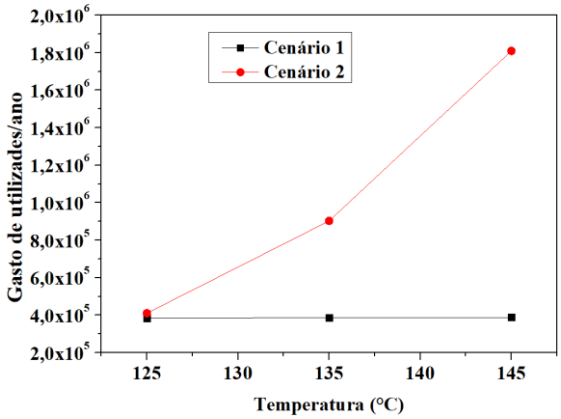

Figura 6: Custo total de utilidades por ano dos processos propostos.

CONCLUSÃO

A pesquisa inicial relacionada ao custo de implementação e utilidades de um processo para a conversão de glicose a HMF foi avaliada em dois cenários. No primeiro cenário, a etapa de conversão foi desenvolvida em um reator PFR, quanto que, no segundo cenário a conversão foi realizada por destilação reativa.

Com base nos resultados obtidos, o cenário 1 apresentou maior custo de implementação de processo com um menor custo de utilidades/ano para temperaturas superiores a 125°C. Já pra o cenário 2, apresenta uma tendência contrária, ou seja, o processo possui um custo menor de implementação com maior custo com utilidades. Essa descoberta sugere que o processo de destilação reativa para a produção de HMF a partir de glicose é mais indicada apenas na temperatura de 125°C, quando comparada com o cenário 1.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a Agência Brasileira de Pesquisa CAPES pelo apoio financeiro (bolsa n. 88887.505928/2020-00)

REFERÊNCIAS

AVANTIUM. BASF and Avantium intend to establish Joint Venture, 2016. Disponível em: https://www.avantium.com/press-releases/synvina-joint-venture-basf-avantium-established/

CAO, Z. H. I.; FAN, Z.; CHEN, Y.; LI, M.; SHEN, T.; ZHU, C.; YING, H. Efficient preparation of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose in biphasic system over hafnyl phosphates. Applied Catalysis **B: Environmental**, v. 244, p. 170–177, 2019.

CHINNAPPAN, A.; JADHAV, A. H.; CHUNG, W. J.; KIM, H. Conversion of sugars (sucrose and glucose) into 5-hydroxymethylfurfural in pyridinium based dicationic ionic liquid ([C10 (EPy) 2] 2Br−) with chromium chloride as a catalyst. **Industrial Crops and Products**, 76, 12-17, 2015.

CHOUDHARY, V.; MUSHRIF, S. H.; HO, C.; ANDERKO, A.; NIKOLAKIS, V.; MARINKOVIC, N. S.; FRENKEL, A. I.; SANDLER S. I.; VLACHOS, D. G. Insights into the interplay of Lewis and Brønsted acid catalysts in glucose and fructose conversion to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic acid in aqueous media. **Journal of the American Chemical Society**, 135(10), 3997-4006, 2013.

DAORATTANACHAI, P.; KHEMTHONG, P.; VIRIYA-EMPIKUL, N.; LAOSIRIPOJANA, N.; FAUNGNAWAKI J, K. Conversion of fructose, glucose, and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural by alkaline earth phosphate catalysts in hot compressed water. **Carbohydrate research**, 363, 58-61, 2012.

DE JESUS JUNIOR M. M.; FERNANDES, S. A.; BORGES, E.; BAÊTA, B. E. L.; DE ÁVILA RODRIGUES, F. Kinetic study of the conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural using niobium phosphate. **Molecular Catalysis**, v. 518, p. 112079, 2022.

DE, S.; DUTTA, S.; SAHA, B. Microwave assisted conversion of carbohydrates and biopolymers to 5-hydroxymethylfurfural with aluminium chloride catalyst in water. ***Green Chemistry***, *13*(10), 2859-2868, 2011.

HU, L.; WU, Z.; JIANG, Y.; WANG, X.; HE, A.; SONG, J.; XU, J.; ZHOU, S.; ZHAO, Y.; XU, J. Recent advances in catalytic and autocatalytic production of biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 134, p. 110317, 2020.

HU, S. L.; LIANG, S.; MO, L. Z.; SU, H. H.; HUANG, J. S.; ZHANG, P. J.; QIN, J. N. Conversion of biomass-derived monosaccharide into furfural over Cr–Mg-LDO@ bagasse catalysts. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, 32, 101013, 2023.

LI, M.; ZHANG, Q.; LUO, B.; CHEN, C.; WANG, S.; MIN, D. Lignin-based carbon solid acid catalyst prepared for selectively converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural. **Industrial crops and products**, 145, 111920, 2020.

MA, Y.; WANG, J.; TAN, W.; JIANG, J.; XU, J.; WANG, K. Directional liquefaction of lignocellulosic biomass for value added monosaccharides and aromatic compounds. **Industrial crops and products**, 135, 251-259, 2019

MARULLO, S.; SUTERA, A.; GALLO, G.; BILLECI, F.; RIZZO, C.; D'ANNA, F. Chemo-enzymatic conversion of glucose in 5-hydroxymethylfurfural: The joint effect of ionic liquids and ultrasound. ***ACS Sustainable Chemistry & Engineering***, *8*(30), 11204-11214, 2020.

MIKA, L. T.; CSÉFALVAY, E.; NÉMETH, Á. Catalytic Conversion of Carbohydrates to Initial Platform Chemicals: Chemistry and Sustainability. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 505–613, 2018.

NAYEBI, M.; FARAJI, A.; BAHADORAN, A.; OTHMAN, Z. J.; ARGHAVANI, S.; KARGAR, P. G.; SAJJADINEZHAD, S. M.; VARMA, R. S. TiO2/g-C3N4/SO3H (IL): Unique Usage of Ionic Liquid-Based Sulfonic Acid as an Efficient Photocatalyst for Visible-Light-Driven Preparation of 5-HMF from Cellulose and Glucose. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 15(6), 8054-8065, 2023.

QI, X.; WATANABE, M.; AIDA, T. M.; SMITH JR, R. L. Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating.**Green Chemistry**, 10(7), 799-805, 2008.

ROSENFELD, C.; KONNERTH, J.; SAILER-KRONLACHNER, W., SOLT, P.; ROSENAU, T.; VAN HERWIJNEN, H. W. Current situation of the challenging scale-up development of hydroxymethylfurfural production. **ChemSusChem**, v. 13, n. 14, p. 3544-3564, 2020.

VAN PUTTEN, R. J.; VAN DER WAAL, J. C.; DE JONG, E. D.; RASRENDRA, C. B.; HEERES, H. J.; DE VRIES, J. G. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. **Chemical Reviews**, 2013.

WANG, H.; ZHU, C.; LI, D.; LIU, Q.; TAN, J.; WANG, C.; CAI, C.; MA, L. Recent advances in catalytic conversion of biomass to 5-hydroxymethylfurfural and 2, 5-dimethylfuran. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 103, p. 227-247, 2019.

TANG, X.; WEI, J.; DING, N.; SUN, Y.; ZENG, X.; HU, L.; LIU, S.; LEI, T.; LIN, L. Chemoselective hydrogenation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural to diols: Key intermediates for sustainable chemicals, materials and fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 287–296, 2017.

ZHANG, T.; LI, W.; XIN, H.; JIN, L.; LIU, Q. Production of HMF from glucose using an Al3+-promoted acidic phenol-formaldehyde resin catalyst. **Catalysis Communications**, 124, 56-61, 2019.

ZHOU, C.; ZHAO, J.; YAGOUB, A. E. A.; MA, H.; YU, X.; HU, J.; BAO, X.; LIU, S. Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism. **Egyptian journal of petroleum**, 26(2), 477-487, 2017.