

SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE CONVERSÃO E SEPARAÇÃO DO DIMETILACETAL DE FURFURAL NO SIMULADOR DE PROCESSOS ASPEN PLUS.

WM VASCONCELOS¹, F de Á RODRIGUES¹, WL da S. FARIA¹ MJ da SILVA¹

¹Universidade Federal de Viçosa. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química/DEQ-UFV
E-mail para contato: fabio.rodrigues@ufv.br

RESUMO – Dimetilacetal de furfural (DMAF), pode ser usado como aditivo de combustíveis. Para isso, é necessário realizar reações de acetaliação usando catalisadores ácidos e solventes apropriados. Nesse contexto, este trabalho busca promover a reação da acetaliação do furfural (FF) e a separação do componente de interesse no simulador de processos Aspen Plus®, versão 12.1. O DMAF obtido apresentou pureza de 98,3% numa planta industrial com capacidade de processar 4385 toneladas de metanol por ano num projeto cujos custos dos equipamentos instalados assume o valor de R\$ 11.783.031,00.

Palavras-chave: Biomassa; Acetaliação; Combustíveis; Planta industrial

INTRODUÇÃO

A produção de compostos a partir do FF integra a rota de conversão "verde" uma vez que FF consiste na plataforma utilizada para a produção de diversas moléculas como a do DMAF (Da Silva et al., 2022). FF é capaz de reagir com álcoois sob condições de catálise ácida, processo reacional denominado acetaliação, através de um catalisador como os heteropoliácidos de Keggin. O produto da reação é conhecido como acetal e é utilizado em várias indústrias, como fragrâncias, solventes e polímeros, e combustíveis (Yurkanis, 2010) e (Teixeira et al., 2020).

Diversos tipos de álcoois são utilizados como solventes na respectiva síntese, incluindo metanol, etanol, propanol e outros álcoois ramificados. Os acetais produzidos podem ser adicionados a combustíveis, como o diesel, gasolina, querosene de aviação visando uma combustão mais limpa e com alta lubrificação. Além disso, eles contribuem para reduzir os níveis de enxofre nos resíduos produzidos pela queima. (Kumar et al., 2021).

O DMAF, por exemplo, é obtido a partir da catálise ácida usando metanol (MET) como solvente. É um composto orgânico que apresenta dor doce e agradável e é um líquido incolor a temperatura ambiente. Apresenta ponto de ebulição de aproximadamente 178°C, densidade de cerca de 1,14 g/mL a 25°C e possui um alto poder calorífico e propriedades de lubrificação (Tarazanov et al., 2020).

A simulação de diferentes processos, a partir do Aspen Plus®, por meio de modelos termodinâmicos apropriados para cada tipo de reação, tem se apresentado como uma ferramenta útil e aplicável a diversos campos industriais (Said et al., 2020) e (Hodel et al., 2021). O modelo UNIFAC (Universal Quasi-Chemical Functional Group Activity Coefficient) foi desenvolvido em 1975 e permite a previsão de coeficientes de atividade, equilíbrios líquido-líquido e outros parâmetros termodinâmicos para misturas complexas de compostos orgânicos através de uma equação de estado modificada que leva em consideração as interações entre os diferentes grupos funcionais presentes nas moléculas da mistura (Fredenslund et al., 1977).

Processos de separação e purificação de produtos químicos, requerem investimentos. Na estruturação de uma empresa, o montante de investimento total é separado em investimento fixo e capital circulante. O investimento fixo, ou patrimônio imóvel, está ligado ao valor de criação da fábrica e permanece invariável independentemente da produção utilizada. O capital circulante está associado à quantidade de recursos financeiros necessários para suprir os custos de operação da fábrica antes de haver receita, ou seja, despesas com salários, vendas a crédito e aquisição de matérias-primas (Sant'ana, 2015).

O objetivo deste trabalho é simular a reação da acetaliação do FF em metanol, utilizando um reator de conversão, com a subsequente separação do DMAF, portanto, este estudo tem potencial de contribuir com a literatura, uma vez que o processo é

pouco descrito. Além disso, a reprodução da reação e a separação do DMAF permite que a viabilidade do processo seja discutida.

MATERIAL E MÉTODOS

A partir das condições: temperatura, pressão e vazão, expressas na Tabela 1, a reação de acetalização, apresentada na Figura 1 e extraída do trabalho Da Silva et al., 2022 foi simulada no simulador de processos Aspen Plus®, usando o modelo termodinâmico UNIFAC.

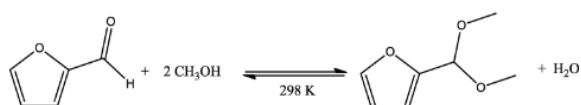


Figura 1. Reação de acetalização

Tabela 1. Condições reacionais da acetalização

Correntes	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Vazão mássica (kg/h)
AL1	25	1	5,281
AL2	25	1	15

Os componentes: FF, metanol, água e DMAF foram introduzidos em abas específicas do simulador. As condições de operação de alimentação como taxa de alimentação, temperatura, pressão, foram obtidos na literatura no trabalho de Da Silva et al., 2022. Após a simulação do processo reacional, e da separação dos componentes de interesse, o custo total do projeto foi calculado, levando em consideração preço do fufural (Clauser et al., 2016), preço do metanol (Leandro Junior, 2021) e o preço de um aditivo comercial de combustível denominado “Octane Booster” da VP Ranging Fuels.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

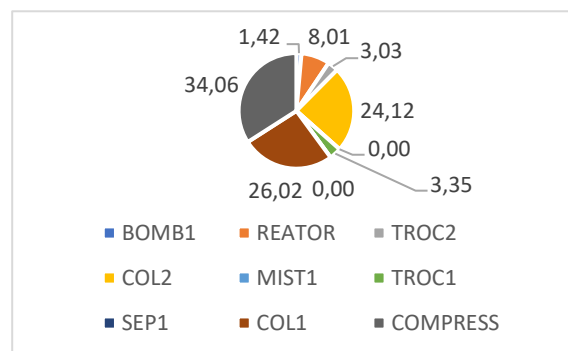
Como resultado da simulação, apresenta-se o diagrama de fluxo do processo, Figura 2, inserida no anexo deste trabalho e que mostra as correntes: a corrente AL1, que se refere à alimentação de FF, corrente AL2, que é constituída por MET, um misturador MIST 1, uma bomba BOMB1, um reator REATOR, dois trocadores de calor TROC 1 e TROC 2, um compressor COMPRESS, um separador SEP1 além das duas colunas de destilação COL1 e COL2. Através do modelo termodinâmico UNIFAC, e dos equipamentos apresentados na Figura 2, bem como as vazões mássicas de correntes de interesse, que estão expostas na Tabela 2, percebe-se que a reação ocorrida no REATOR, com conversão de 84%, valor extraído

de Da Silva et al., 2022, pôde ser simulada e o componente DMAF separado através do Aspen Plus.

O produto obtido na corrente C13, DMAF, apresenta pureza de 98.3%. Algumas ressalvas devem ser feitas em relação à corrente 12, uma vez que não houve êxito em manter o reciclo da mesma conectado ao MIST1, sem alterar as condições da referência utilizada como base. Portanto em próximos trabalhos, seria interessante o estudo detalhado da separação dos componentes da corrente 12, C12, além da consideração do catalisador, ao se realizar a viabilidade econômica. Dentre as várias possibilidades de separação, sugere-se a destilação azeotrópica ou a extrativa.

Os custos com instalação dos equipamentos da planta industrial foram calculados no Aspen Plus e o valor obtido foi de R\$ 11.783.031, 00. A Figura 3 mostra a porcentagem de cada equipamento em relação a este valor. Desta quantia, 50,14 % são destinados à instalação das colunas COL1 e COL2, fato relacionado ao número de estágios envolvidos no processo de separação. O custo com o COMPRESS foi de 34,06% e assumiu a segunda posição em relação ao valor total. O gasto com o REATOR somado à instalação assume a porcentagem de 8%. Já os demais equipamentos apresentaram valores razoavelmente baixos.

Figura 3. Custo em % dos equipamentos instalados



A tabela 3 mostra a descrição dos custos e de receitas. Estes valores foram estimados utilizando o banco de dados do Aspen Plus, versão 12.1.

Tabela 3. Custos e Receitas

Descrição de custo/receita	Valor
Custo Tot. de Capital [R\$]	50.010.000,00
Custo Tot. de Operação [R\$/ano]	11.349.700,00
Custo Tot MatériaPrima [R\$/ano]	445.079,50
Vendas dos Produtos [R\$]	15.345.656,30
Custo de Utilidades [R\$/ano]	855.225,00
Custo dos Equip. [R\$]	4.750.000,00
Custo dos Equip. Instalados [R\$]	11.783.031,00

Tabela 2. Vazões mássicas de correntes de interesse em kg/h

COMP.	AL1	AL2	C8	C9	C12	C13
C ₅ H ₄ O ₂	5,29	-	-	-	0,74	0,11
CH ₄ O	-	15	497	9,9	0,38	-
H ₂ O	-	-	-	-	0,84	-
C ₇ H ₁₀ O ₃	-	-	-	-	0,11	6,4

A partir da análise da Tabela 3, percebe-se que o custo total do projeto (Custo Tot. de Capital + Custo dos Equip. + Custo dos Equip. Instalados) assume o valor de R\$ 66.533.03. Através deste valor, pode-se avaliar a viabilidade do projeto. Neste caso, seria necessário estimar o tempo necessário para que o fluxo de caixa gerado pelo projeto fosse suficiente para recuperar o investimento inicial, o que não foi feito, neste primeiro momento. A tabela também nos mostra o valor obtido através da vendas do DMAF, o custo de operação, o custo de utilidades, o custo de matéria-prima. Estes valores associados à depreciação, e a taxa de juros forneceria uma análise mais robusta da produção do DMAF, que poderá ser apresentada em próximos trabalhos.

CONCLUSÃO

Em síntese, foi possível simular a reação a reação de acetalização do FF em metanol, sendo o produto DMAF separado com pureza de 98%. Em relação ao custo dos equipamentos instalados, o COMPRESS assumiu de 34,06% do respectivo valor, enquanto as colunas COL1 e COL2 juntas foram responsáveis por 50,14 % destes. Quanto à instalação do REATOR, a porcentagem representou 8% da quantia. Foi possível estruturar um diagrama de fluxo com a capacidade de processamento de 4385 toneladas de metanol por ano. Foi possível calcular o custo do projeto, porém não foi possível mudar as condições de entrada para que o payback fosse calculado. Por outro lado, não há registro na literatura, da simulação deste processo, o que classifica este trabalho como inovador.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- BRUICE, Paula Yurkanis. **Química orgânica**. 4.ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010. v.2. 641 p. [S. l.: s. n.], 2010.
- CLAUSER, Nicolás M.; GUTIÉRREZ, Soledad; AREA, María C.; FELISSIA, Fernando E.; VALLEJOS, María E. Small-sized biorefineries as strategy to add value to sugarcane bagasse. **Chemical Engineering Research and Design**, vol. 107, p. 137–146, 1 mar. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.10.050>.
- DA SILVA, Marcio José; DE ANDRADE DA SILVA, Pedro Henrique; FERREIRA, Sukarno Olavo; DA SILVA, Rene Chagas; BRUSIQUEZI, Carlos Giovanni Oliveira. How the Cobalt Position in the Keggin Anion Impacts the Activity of Tungstate Catalysts in the Furfural Acetalization with Alkyl Alcohols. **ChemistrySelect**, vol. 7, no 4, 27 jan. 2022. <https://doi.org/10.1002/slct.202104174>.
- FREDENSLUND, A.; JONES, R. L.; PRAUSNITZ, J. M. UNIFAC: A Contribution to Thermodynamic Theory. **Chemical Engineering Science**, v. 32, n. 8, p. 1055-1064, 1977.
- HODEL, Jan; O'DONOVAN, Tadhg; HILL, Annie E. Influence of still design and modelling of the behaviour of volatile terpenes in an artificial model gin. **Food and Bioproducts Processing**, vol. 129, p. 46–64, 1 set. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2021.07.002>.
- KUMAR, Komal; PATHAK, Shailesh; UPADHYAYULA, Sreedevi. Acetalization of 5-hydroxymethyl furfural into biofuel additive cyclic acetal using protic ionic liquid catalyst- A thermodynamic and kinetic analysis. **Renewable Energy**, vol. 167, p. 282–293, 1 abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.11.084>.
- LEANDRO JUNIOR, Adilson de Oliveira. **Síntese de metanol via hidrogenação do dióxido de carbono: modelagem e otimização no simulador DWSIM**. 2021. 49 f. Trabalho de Graduação (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- SAIDI, Majid; KADKHODAYAN, Hossein. Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no 3, 1 jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103772>.
- SANT'ANA, A. S. A importância da gestão ambiental na indústria. In: Congresso Brasileiro de Engenharia química, 22., 2015, Florianópolis. **Anais eletrônicos [...]**. Florianópolis: UFSC, 2015. Disponível em: http://www.eventos.ufsc.br/CBEQ22/pages/anais/files/3038_2015-6-25-15-13-51.pdf. Acesso em: 06 maio 2023.

TARAZANOV, Sergey; GRIGOREVA, Katharine; SHIPITCYNA, Anastasiia; REPINA, Olga; ERSHOV, Michael; KUZNETSOVA, Svetlana; NIKULSHIN, Pavel. Assessment of the chemical stability of furfural derivatives and the mixtures as fuel components. **Fuel**, vol. 271, 1 jul. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117594>.

TEIXEIRA, Milena Galdino; NATALINO, Ricardo; DA SILVA, Márcio José. A kinetic study of heteropolyacid-catalyzed furfural acetalization with methanol at room temperature via ultraviolet spectroscopy. **Catalysis Today**, vol. 344, p. 143–149, 15 mar. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.11.071>.

SAIDI, Majid; KADKHODAYAN, Hossein. Experimental and simulation study of copper recovery process from copper oxide ore using aspen plus software: Optimization and sensitivity analysis of effective parameters. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 8, no 3, 1 jun. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103772>.

ANEXOS

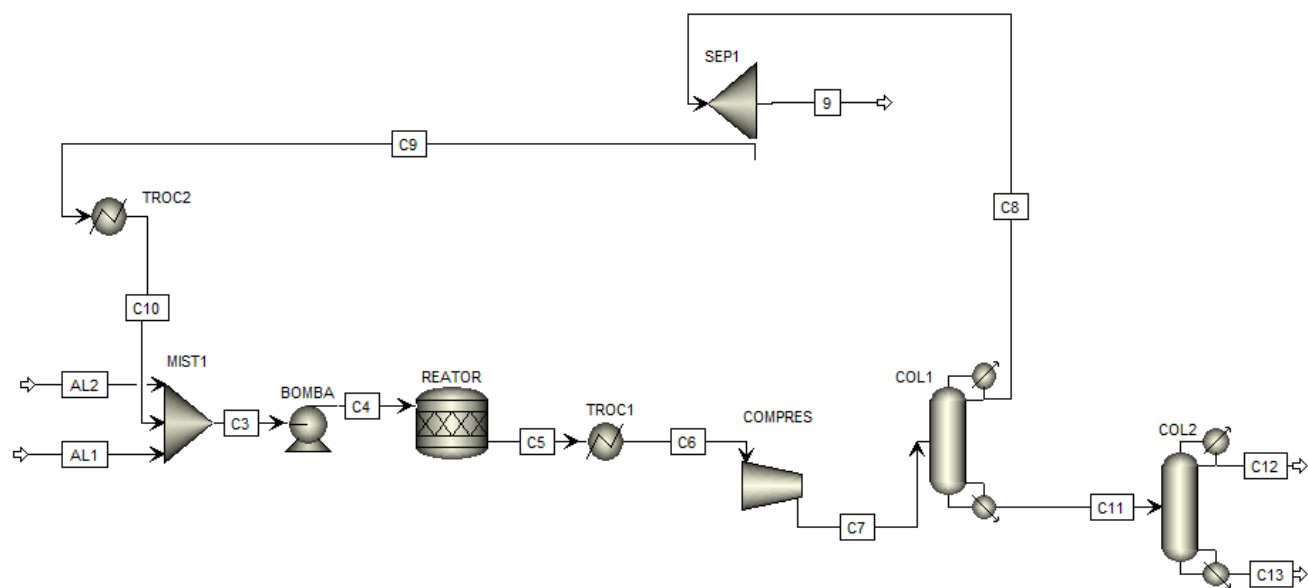


Figura 2. Diagrama de Fluxo do processo