

DAMÁZIO BORBA SANT'ANA JÚNIOR

**OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DA GLICOSE**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2021**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S231o
2021 Sant'Ana Júnior, Damázio Borba, 1995-
Otimização e análise técnico-econômica da produção de
5-hidroximetilfurfural a partir da glicose / Damázio Borba
Sant'Ana Júnior. – Viçosa, MG, 2021.
117 f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f. 102-106.

1. 5-hidroximetilfurfural. 2. Otimização matemática.
3. Processos de fabricação - Aspectos econômicos.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. II. Título.

CDD 22. ed. 547.59

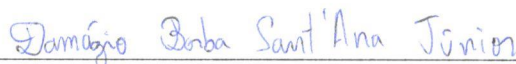
DAMÁZIO BORBA SANT'ANA JÚNIOR

OTIMIZAÇÃO E ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA PRODUÇÃO DE
5-HIDROXIMETILFURFURAL A PARTIR DA GLICOSE

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de fevereiro de 2021.

Assentimento:



Damázio Borba Sant'Ana Júnior
Autor



Fábio de Ávila Rodrigues
Orientador

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus pais, família e colegas,

À Universidade Federal de Viçosa, pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

SANT'ANA JÚNIOR, Damázio Borba, M.Sc. Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2021. **Otimização e análise técnico-econômica da produção de 5-hidroximetilfurfural a partir da glicose.** Orientador: Fábio de Ávila Rodrigues.

A busca pela diminuição do impacto ambiental e possíveis reduções das reservas de recursos fósseis tem incentivado o desenvolvimento de alternativas e tecnologias sustentáveis. Nesse sentido, a biomassa lignocelulósica constituída de resíduos agroindustriais e material orgânico vem se destacando como fonte de matéria prima para obtenção de compostos químicos provenientes do petróleo e utilizados em polímeros e compostos químicos valiosos. O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é um composto químico de plataforma obtido a partir da biomassa e utilizado para fazer a conexão entre biomassa e os produtos provenientes de recursos fósseis. Apesar de sua ampla aplicabilidade problemas associados à sua síntese atrapalharam sua maior utilização, nesse cenário a utilização de programa computacional destaca-se, pois pode ser empregado na simulação e otimização de processos químicos, assim, avaliando os fatores e encontrando parâmetros que minimizem os custos associados à sua produção. Nesse trabalho foram simulados quatro sistemas com configurações distintas, a otimização destes sistemas foi realizada a partir da minimização da função objetivo que calcula o custo total anual do processo por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v.11, além disso, foi realizada a viabilidade econômica do processo. A partir da otimização dos sistemas foi possível obter em três sistemas o HMF a $1,00 \text{ \$.kg}^{-1}$, preço competitivo em relação a compostos oriundos do petróleo, e ainda foi possível obter o coproduto ácido levulínico com preços inferiores à $5,00 \text{ \$.kg}^{-1}$, menores que os praticados atualmente no mercado, mostrando-se assim viáveis economicamente. Dentre os custos operacionais, os provenientes da glicose geraram maior efeito em seu valor, já em relação aos custos dos equipamentos, os reatores e colunas de destilação foram os que causaram maior influência.

Palavras-chave: 5-Hidroximetilfurfural. Otimização de processos. Análise econômica.

ABSTRACT

SANT'ANA JÚNIOR, Damázio Borba, M.Sc Universidade Federal de Viçosa, February, 2021. **Optimization and economic analysis of 5-hydroxymethylfurfural production from glucose.** Adviser: Fábio de Ávila Rodrigues.

The search for the reduction of the environmental impact and possible reductions in reserves of fossil resources has encouraged the development of alternatives and sustainable technologies. In this sense, lignocellulosic biomass consisting of agro-industrial waste and organic material has been standing out as a source of raw material for obtaining chemical compounds from petroleum and used in polymers and valuable chemical compounds. 5-hydroxymethylfurfural (HMF) is a chemical platform compound obtained from biomass and used to cause the connection between biomass and products from fossil resources. Despite its wide applicability, problems associated with its synthesis hindered its greater use, in this scenario the use of a computer program stands out, as it can be used in the simulation and optimization of chemical processes, thus, evaluating factors and finding parameters that minimize costs associated with its production. In this work, four systems with different configurations were simulated, the optimization of these systems was performed from the minimization of the objective function that calculates the total annual cost of the process through the computer program Aspen Plus® v.11, in addition, the feasibility was performed cost-effectiveness of the process. From the optimization of the systems, it was possible to obtain in three systems the HMF at 1.00 \$.kg⁻¹, a competitive price in relation to compounds from petroleum, and it was also possible to obtain the co-product levulinic acid with prices below 5, 00 \$.kg⁻¹, smaller than those currently practiced in the market, thus proving to be economically viable. Among operating costs, those from glucose had the greatest effect on its value, whereas in relation to equipment costs, reactors and distillation columns had the greatest influence.

Keywords: 5-Hydroxymethylfurfural. Process optimization. Economic analysis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Linha do tempo com os principais marcos no desenvolvimento do 5-hidróximetilfurfural, desde sua descoberta no final do século passado até 2019.	20
Figura 2 – Número de publicações relacionadas ao 5-hidróximetilfurfural desde o relatório DOE até o presente ano: Período entre 2004 e 2020.	23
Figura 3 – Representação da estrutura química do 5-hidróximetilfurfural.	24
Figura 4 – Compostos de valor agregado obtidos a partir do HMF.	25
Figura 5 – Representação esquemática da síntese 5-hidróximetilfurfural desde a biomassa lignocelulósica até a desidratação ácida das hexoses.	27
Figura 6 – Representação esquemática do caminho acíclico para a síntese 5-hidróximetilfurfural pela desidratação ácida da glicose e/ou frutose.	28
Figura 7 – Representação esquemática do caminho cíclico para a síntese 5-hidróximetilfurfural pela desidratação ácida da glicose e/ou frutose.	29
Figura 8 – Representação esquemática do processo de produção de HMF partindo da glicose, com os sistemas reacional e de separação para obtenção do produto final.	30
Figura 9 – Representação esquemática das reações associadas a produção de HMF partindo da glicose.	36
Figura 10 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 1.	55
Figura 11 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 1.	59
Figura 12 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 2.	66
Figura 13 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 2.	70
Figura 14 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 3.	76
Figura 15 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 3.	80
Figura 16 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 4.	86
Figura 17 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 4.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do 5-hidróximetilfurfural.	24
Tabela 2 – Compostos de valor agregado obtidos a partir do 5-hidróximetilfurfural e suas aplicações.....	25
Tabela 3 – Condições de temperatura e pressão utilizadas para destilação envolvendo 5-hidroximetilfurfural.....	31
Tabela 4 – Informações associadas aos quatro sistemas desenvolvidos na simulação utilizando glicose como matéria prima em meio reacional aquoso.....	34
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para decomposição da glicose (G) formação de HMF (H).	38
Tabela 6 – Informações relacionadas a etapa de separação para a simulação utilizando glicose como matéria prima em meio reacional aquoso.....	38
Tabela 7 – Limites inferior e superior das variáveis manipuladas dos sistemas otimizados.	40
Tabela 8 – Valores utilizados para o cálculo do custo da bomba.	44
Tabela 9 – Valores utilizados para o cálculo do custo do filtro.....	45
Tabela 10 – Valores utilizados para o cálculo do custo do reator.	45
Tabela 11 – Valores utilizados para o cálculo do custo dos trocadores de calor.....	46
Tabela 12 – Valores utilizados para o cálculo do custo das colunas de destilação. .	48
Tabela 13 – Valores utilizados para o cálculo do custo dos pratos das colunas de destilação.	49
Tabela 14 – Parâmetros utilizados para o cálculo do custo do condensador e refervedor da coluna de destilação.	50
Tabela 15 – Valores utilizados para o cálculo do custo operacional dos reagentes. .	51
Tabela 16 – Valores utilizados para o cálculo do custo operacional dos catalisadores.	52
Tabela 17 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 1.	56
Tabela 18 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 1.	57
Tabela 19 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 1.	58

Tabela 20 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 1.	58
Tabela 21 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes e catalisador para o Sistema 1.	60
Tabela 22 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 1.	60
Tabela 23 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 1.	61
Tabela 24 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 1.	62
Tabela 25 – Fluxo de Caixa para o Sistema 1.	64
Tabela 26 – Preço de venda para os produtos no Sistema 1.	65
Tabela 27 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 2.	67
Tabela 28 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 2.	68
Tabela 29 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 2.	69
Tabela 30 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 2.	69
Tabela 31 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes e catalisador para o Sistema 2.	71
Tabela 32 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 2.	71
Tabela 33 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 2.	72
Tabela 34 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 2.	73
Tabela 35 – Fluxo de Caixa para o Sistema 2.	74
Tabela 36 – Preço de venda para os produtos no Sistema 2.	75
Tabela 37 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 3.	77
Tabela 38 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 3.	78

Tabela 39 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 3.	79
Tabela 40 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 3.	79
Tabela 41 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes e catalisador para o Sistema 3.	81
Tabela 42 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 3.	81
Tabela 43 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 3.	82
Tabela 44 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 3.	83
Tabela 45 – Fluxo de Caixa para o Sistema 3.	84
Tabela 46 – Preço de venda para os produtos no Sistema 3.	85
Tabela 47 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 4.	87
Tabela 48 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 4.	88
Tabela 49 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 4.	89
Tabela 50 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 4.	89
Tabela 51 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes para o Sistema 4.	91
Tabela 52 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 4.	92
Tabela 53 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 4.	93
Tabela 54 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 4.	93
Tabela 55 - Fluxo de Caixa para o Sistema 4.	95
Tabela 56 – Preço de venda para os produtos no Sistema 4.	96
Tabela 57 – Preços de venda dos produtos nos sistemas estudados.	96

Tabela 58 – Produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para os sistemas estudados.....	97
Tabela 59 – Custos operacionais dos quatro sistemas estudados.	98
Tabela 60 – Comparação entre os custos dos equipamentos nos sistemas estudados.	99
Tabela 61 – Custos total anual dos sistemas estudados.	100
Tabela 62 – Balanço de massa e energia para o Sistema 1.....	113
Tabela 63 – Balanço de massa e energia para o Sistema 2.....	114
Tabela 64 – Balanço de massa e energia para o Sistema 3.....	115
Tabela 65 – Balanço de massa e energia para o Sistema 4.....	116

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACCD1	log10 do parâmetro A do condensador da coluna de destilação 1
ACCD2	log10 do parâmetro A do condensador da coluna de destilação 2
ACCD3	log10 do parâmetro A do condensador da coluna de destilação 3
APCD1	log10 do parâmetro A dos pratos da coluna de destilação 1
APCD2	log10 do parâmetro A dos pratos da coluna de destilação 2
APCD3	log10 do parâmetro A dos pratos da coluna de destilação 3
APUMP	log10 do parâmetro A da bomba
ARC	Vazão da água de resfriamento do condensador
ARCD1	log10 do parâmetro A do refeedor da coluna de destilação 1
ARCD2	log10 do parâmetro A do refeedor da coluna de destilação 2
ARCD3	log10 do parâmetro A do refeedor da coluna de destilação 3
AREATOR1	log10 do parâmetro A do reator 1
AREATOR2	log10 do parâmetro A do reator 2
ARPCD1	Área do prato da coluna de destilação 1
ARPCD2	Área do prato da coluna de destilação 2
ARPCD3	Área do prato da coluna de destilação 3
ATC1	log10 do parâmetro A do trocador de calor 1
ATC2	log10 do parâmetro A do trocador de calor 2
ATC3	log10 do parâmetro A do trocador de calor 3
ATT1	Área de troca térmica do trocador de calor 1
ATT2	Área de troca térmica do trocador de calor 2
ATT3	Área de troca térmica do trocador de calor 3
CAGUA	Custo operacional de alimentação da água
CARC	Custo operacional da água de resfriamento do condensador
CCAT	Custo operacional de alimentação do catalisador
CCCCD	Somatório dos custos dos condensadores das colunas
CCCCD1	Custo do condensador da coluna de destilação 1
CCCCD2	Custo do condensador da coluna de destilação 2
CCCCD3	Custo do condensador da coluna de destilação 3
CCFILTRO	Custo do filtro
CCPCD	Somatório dos custos dos pratos das colunas de destilação
CCPCD1	Custo dos pratos da coluna de destilação 1

CCPCD2	Custo dos pratos da coluna de destilação 2
CCPCD3	Custo dos pratos da coluna de destilação 3
CCPUMP	Custo da bomba
CCRCD	Somatório dos custos dos revedores das colunas de destilação
CCRCD1	Custo do revedor da coluna de destilação 1
CCRCD2	Custo do revedor da coluna de destilação 2
CCRCD3	Custo do revedor da coluna de destilação 3
CCREATOR	Somatório dos custos dos reatores
CCREATOR1	Custo do reator 1
CCREATOR2	Custo do reator 2
CCTC	Somatório dos custos dos trocadores de calor
CCTC1	Custo do trocador de calor 1
CCTC2	Custo do trocador de calor 2
CCTC3	Custo do trocador de calor 3
CDEST	Somatório dos custos operacionais das colunas de destilação
CDEST1	Custo operacional da coluna de destilação 1
CDEST2	Custo operacional da coluna de destilação 2
CDEST3	Custo operacional da coluna de destilação 3
CEPUMP	Custo operacional da bomba
CEREA	Custo Operacional do reator
CETC	Somatório dos custos operacionais dos trocadores de calor
CGLICOSE	Custo operacional da glicose
CPETC1	$C_p^0(2001)$ do trocador de calor 1
CPETC2	$C_p^0(2001)$ do trocador de calor 2
CPETC3	$C_p^0(2001)$ do trocador de calor 3
CPPCD1	$C_p^0(2001)$ dos pratos da coluna de destilação 1
CPPCD2	$C_p^0(2001)$ dos pratos da coluna de destilação 2
CPPCD3	$C_p^0(2001)$ dos pratos da coluna de destilação 3
CPPUMP	$C_p^0(2001)$ da bomba
CPRCD1	$C_p^0(2001)$ do revedor da coluna de destilação 1
CPRCD2	$C_p^0(2001)$ do revedor da coluna de destilação 2
CPRCD3	$C_p^0(2001)$ do revedor da coluna de destilação 3

CPREATOR1	$C_p^0(2001)$ do reator 1
CPREATOR2	$C_p^0(2001)$ do reator 2
CrCl ₃	Cloreto de cromo
CREAG	Custo operacional dos reagentes
CUSTO	Custo total anual
CUSTOCAP	Custos capitais
CUSTOOP	Custos operacionais
CVAR	Custo operacional com vapor de aquecimento do refeedor
DELTATLNC1	Força motriz do condensador do condensador da coluna 1
DELTATLNC2	Força motriz do condensador do condensador da coluna 2
DELTATLNC3	Força motriz do condensador do condensador da coluna 3
DELTATLNR1	Força motriz do condensador do refeedor da coluna 1
DELTATLNR2	Força motriz do condensador do refeedor da coluna 2
DELTATLNR3	Força motriz do condensador do refeedor da coluna 3
DEST1CON	Gasto energético do condensador da coluna de destilação 1
DEST1REF	Gasto energético do refeedor da coluna de destilação 1
DEST2CON	Gasto energético do condensador da coluna de destilação 2
DEST2REF	Gasto energético do refeedor da coluna de destilação 2
DEST3CON	Gasto energético do condensador da coluna de destilação 3
DEST3REF	Gasto energético do refeedor da coluna de destilação 3
DLOG10	Operação de cálculo do logaritmo na base 10
DPCD1	Diâmetro do prato da coluna de destilação 1
DPCD2	Diâmetro do prato da coluna de destilação 2
DPCD3	Diâmetro do prato da coluna de destilação 3
EPUMP	Gasto energético da bomba
ERAT	Gasto energético do reator
ETC1	Gasto energético do trocador de calor 1
ETC2	Gasto energético do trocador de calor 2
ETC3	Gasto energético do trocador de calor 3
FPCCD1	Fator F_p do condensador da coluna de destilação 1
FPCCD2	Fator F_p do condensador da coluna de destilação 2
FPCCD3	Fator F_p do condensador da coluna de destilação 3
FPETC1	Fator F_p do trocador de calor 1

FPPUMP	Fator F_p da bomba
FPRCD1	Fator F_p do refeedor da coluna de destilação 1
FPRCD2	Fator F_p do refeedor da coluna de destilação 2
FPRCD3	Fator F_p do refeedor da coluna de destilação 3
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
NEA	Número de estágios da coluna de destilação 1
NEB	Número de estágios da coluna de destilação 2
NEC	Número de estágios da coluna de destilação 3
PBOMBA	log10 da pressão de operação da bomba
PCAT	Preço do catalisador
PCCD1	log10 da pressão do condensador da coluna de destilação 1
PCCD2	log10 da pressão do condensador da coluna de destilação 2
PCCD3	log10 da pressão do condensador da coluna de destilação 3
PETC1	Pressão de operação do trocador de calor 1
PPUMP	Pressão de operação da bomba
PRCD1	log10 da pressão do refeedor da coluna de destilação 1
PRCD2	log10 da pressão do refeedor da coluna de destilação 2
PRCD3	log10 da pressão do refeedor da coluna de destilação 3
PREF1	Pressão refeedor da coluna de destilação 1
PREF2	Pressão refeedor da coluna de destilação 2
PREF3	Pressão refeedor da coluna de destilação 3
PTOP1	Pressão condensador da coluna de destilação 1
PTOP2	Pressão condensador da coluna de destilação 2
PTOP3	Pressão condensador da coluna de destilação 3
PTROC1	Pressão trocador de calor 1
QCCL1	Carga térmica do condensador da coluna de destilação 1
QCCL2	Carga térmica do condensador da coluna de destilação 2
QCCL3	Carga térmica do condensador da coluna de destilação 3
QRCL1	Carga térmica do refeedor da coluna de destilação 1
QRCL2	Carga térmica do refeedor da coluna de destilação 2
QRCL3	Carga térmica do refeedor da coluna de destilação 3
[SMIM] [FeCl ₄]	Ácido 1-sulfônico-3-metil imidazólio tetracloroferrato
VAGUA	Vazão volumétrica de água na alimentação
VAR	Vazão de vapor para aquecimento do refeedor

VCAT

Vazão mássica de catalisador na alimentação

VGLICOSE

Vazão molar de glicose na alimentação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1.1. Período de descoberta	21
2.1.2. Período de desenvolvimento	21
2.1.3. Período de evidência.....	22
2.2. HMF (5-Hidróximetilfurfural).....	23
2.3. Métodos de síntese do HMF	26
2.4. Sistemas de Separação.....	30
2.5. Conceito de Otimização	31
2.6. Trabalhos de Otimização Relacionados a Produção de HMF.....	32
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1. Simulação do processo de produção de HMF a partir da glicose	34
3.1.1. Sistemas para simulação	34
3.1.2. Inserção dos componentes	35
3.1.3. Pacote Termodinâmico.....	35
3.1.4. Adição de equipamentos	36
3.1.5. Sistema Reacional	36
3.1.6. Sistema de Separação	38
3.2. Otimização do processo de produção de HMF a partir da glicose.....	39
3.2.1. Função objetivo	39
3.2.2. Variáveis Otimizadas.....	40
3.2.3. Custos dos Equipamentos.....	41
3.2.4. Custos Operacionais	51
3.3. Análise Econômica	53
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. Sistema 1: $\text{CrCl}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$	55
4.1.1. Otimização do sistema	55
4.1.2. Custos Capitais	58
4.1.3. Custos Operacionais	60
4.1.4. Custo Total Anual (CTA)	62
4.1.5. Análise Econômica.....	62
4.2. Sistema 2: Zeólito Fe/HY	66
4.2.1. Otimização do sistema	66

4.2.2.	Custos Capitais	69
4.2.3.	Custos Operacionais	71
4.2.4.	Custo Total Anual (CTA)	73
4.2.5.	Análise Econômica	73
4.3.	Sistema 3: [SMIM][FeCl ₄]	76
4.3.1.	Otimização do sistema	76
4.3.2.	Custos Capitais	79
4.3.3.	Custos Operacionais	81
4.3.4.	Custo Total Anual (CTA)	83
4.3.5.	Análise Econômica	83
4.4.	Sistema 4: Sem catalisador	86
4.4.1.	Otimização do sistema	86
4.4.2.	Custos Capitais	89
4.4.3.	Custos Operacionais	91
4.4.4.	Custo Total Anual (CTA)	93
4.4.5.	Análise Econômica	94
4.5.	Comparação entre os Sistemas	96
4.5.1.	Preços de venda	96
4.5.2.	Produção de HMF	97
4.5.3.	Custos Operacionais	98
4.5.4.	Custos Capitais	99
4.5.5.	Custo Total Anual (CTA)	100
5.	CONCLUSÕES	101
	REFERÊNCIAS	102
	APÊNDICE A - Código utilizado na otimização	107
	APÊNDICE B - Correntes dos processos	113

1. INTRODUÇÃO

Desde o início do século XX os recursos fósseis são as principais fontes de energia e matéria prima para obtenção de compostos químicos finos. Mediante a estas fontes houve grandes avanços industriais que permitiram uma melhor qualidade de vida da sociedade moderna. Ainda que o petróleo tenha vantagens associadas ao seu uso, aspectos como a redução do impacto ambiental e possíveis reduções das reservas de recursos fósseis têm estimulado a busca por técnicas sustentáveis (CHENG, 2018; ZHOU et al., 2017).

Nesse cenário, a biomassa surge como opção de fonte sustentável, dispõe de grande disponibilidade, sendo a única fonte de carbono extensamente disponível, além do carvão e petróleo. A biomassa constitui-se de carboidratos, proteínas, ácidos graxos, lignina, lipídios e outros. Particularmente, a biomassa lignocelulósica é vista de forma auspiciosa, pois compreende a maior fonte natural de carbono (VAN PUTTEN et al., 2013).

A biomassa lignocelulósica é constituída de resíduos agroindustriais e material orgânico oriundo de seu processamento ou propriamente de fontes vegetais. Maior parte de origem agrícola ou de seus resíduos (bagaço de cana-de-açúcar, palha de milho, casca de arroz, dentre outros) e florestal (madeira), estes constituídos por carboidratos como hexoses, pentoses, xilose e arabinose. (CORMA, IBORRA e VELTY, 2007; RINALDI e SCHUTH, 2009). Dentre os carboidratos, destacam-se as hexoses ($C_6H_{12}O_6$), monossacarídeos com seis átomos de carbono, os mais numerosos na natureza. Destes, a glicose e a frutose são os mais apropriados para aplicação como matéria prima de partida para a obtenção de produtos químicos (TONG, MA e LI, 2010).

Um produto químico de relevância obtido através destas hexoses é o 5-hidróximetilfurfural (HMF), a partir dele e de seus derivados, é possível substituir componentes químicos provenientes do petróleo utilizados em polímeros e compostos químicos valiosos, tais quais ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), polibutileno tereftalato (PBT), entre outros (SUTTON et al., 2013; MUKHERJEE, DUMONT E RAGHAVAN, 2015). Um problema na obtenção de HMF são as reações secundárias que reduzem o seu rendimento, inclui-se a reidratação de HMF na formação de ácidos levulínico, fórmicos, polimerização cruzada, entre outros (MENEGAZZO, GHEDINI e SIGNORETTO, 2018).

Neste aspecto, a modelagem computacional é uma alternativa para descrever modelos matemáticos que representam o comportamento dinâmico de processos. Estes modelos podem auxiliar no desenvolvimento e colaborar com a melhor eficiência da técnica e a diminuição de seus custos. A utilização de modelos de simulação é uma das técnicas mais utilizadas de pesquisa-operação e gerenciamento de ciências, se não a mais utilizada. Pois, permite o estudo das interações entre variáveis e parâmetros, viabilizando um melhor entendimento do processo durante as etapas de otimização (LAW, 2014).

E ainda, a otimização de processos surge como uma ferramenta importante na engenharia, sendo utilizada para comparar distintas alternativas de caminho de processamento e estabelecer a viabilidade desses processos, buscando uma melhor eficiência energética e econômica de modo a determinar a melhor alternativa (EDGAR e HIMMELBLAU, 2001).

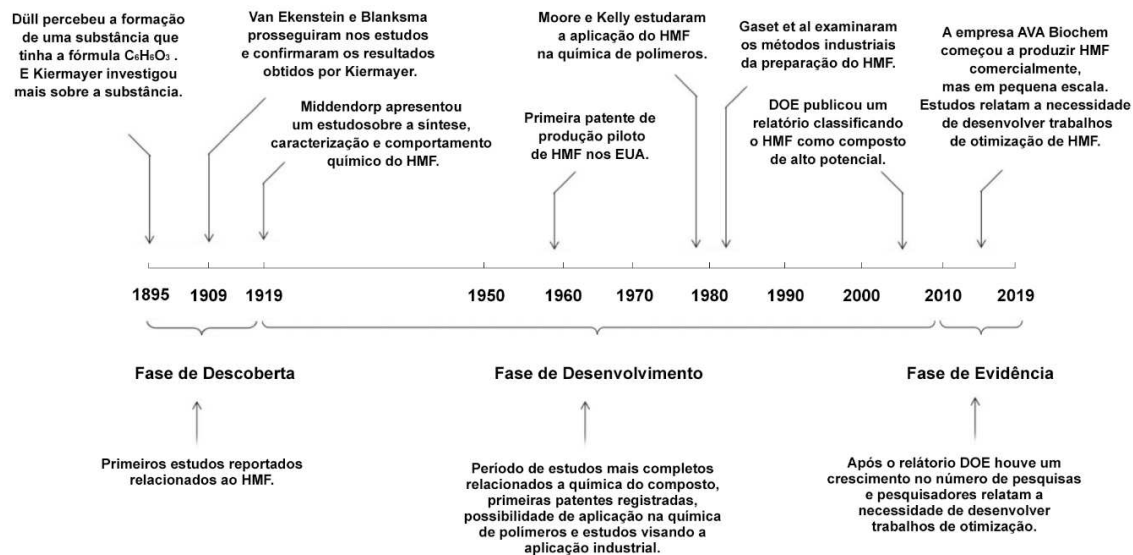
Portanto, este trabalho propõe-se a colaborar com o estudo da produção de HMF, encontrando condições de processo adequadas de modo a otimizar as condições operacionais e custos capitais, assim minimizando o custo total anual do processo de obtenção de HMF utilizando a glicose como matéria prima.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Histórico do 5-hidróximetilfurfural (HMF)

O histórico do 5-hidroximetilfurfural pode ser dividido em três períodos, estes são: período de descoberta, desenvolvimento e evidência. O esquema apresentado na Figura 1 ilustra o desenvolvimento do HMF:

Figura 1 – Linha do tempo com os principais marcos no desenvolvimento do 5-hidróximetilfurfural, desde sua descoberta no final do século passado até 2019.



Fonte: Autor (2021).

2.1.1. Período de descoberta

O 5-hidróximetilfurfural, também conhecido pela sigla HMF, teve seu primeiro registro histórico em 1895, pelo alemão Düll no estudo sobre inulina e seus produtos de hidrólise, ele percebeu a formação de uma substância de fórmula $C_6H_6O_3$ e se assemelhava a furfural em suas propriedades, ele chamou essa substância de “oximetilfurfural”. Ainda em 1895, Kiermayer investigou mais sobre a substância e percebeu que na presença de frutose e sacarose ocorria a formação desse produto, ao final, concluiu que provavelmente tratava-se do β -hidroxi- δ -methilfurfural (DÜLL, 1895; KIERMAYER, 1895; NEWTH, 1951).

Posteriormente, em 1909, Van Ekenstein e Blanksma prosseguiram nos estudos e confirmaram os resultados obtidos por Kiermayer, eles foram os que primeiramente notaram que a degradação completa das hexoses ao ácido levulínico ocorria através da formação intermediária de 5-hidroximetilfurfural. No ano seguinte, trabalhos adicionais dos mesmos autores levaram a uma revisão da formulação do composto. Já em 1919, Middendorp apresentou um estudo detalhado sobre a síntese, caracterização e comportamento químico do 5-hidróximetilfurfural (VAN EKENSTEIN e BLANKSMA, 1909, 1910; MIDDENDORP, 1919; NEWTH, 1951).

2.1.2. Período de desenvolvimento

Nas décadas seguintes diversos autores seguiram publicando estudos relacionados ao HMF entre eles, Reichstein, Karashima, Haworth e Jones avançaram no estudo relacionado a química do composto. Apenas ao final da década de 50 foi publicada a primeira patente de produção piloto de HMF por Cope nos Estados Unidos. Já na década de 60 foi publicado o primeiro estudo buscando a aplicabilidade em maior escala do 5-hidróximetilfurfural, Moye publicou um estudo detalhando métodos sintéticos e aplicações industriais do composto (REICHSTEIN, 1926; KARASHIMA, 1928; HAWORTH e JONES, 1944; COPE, 1959; MOYE, 1964; LEWKOWSKI, 2001).

Ao final da década de 70, Moore e Kelly estudaram a aplicação do HMF na química de polímeros, mas somente nos anos 80 que Gaset, Gorrichone e Truchot examinaram os métodos industriais da preparação do HMF. No final desta década

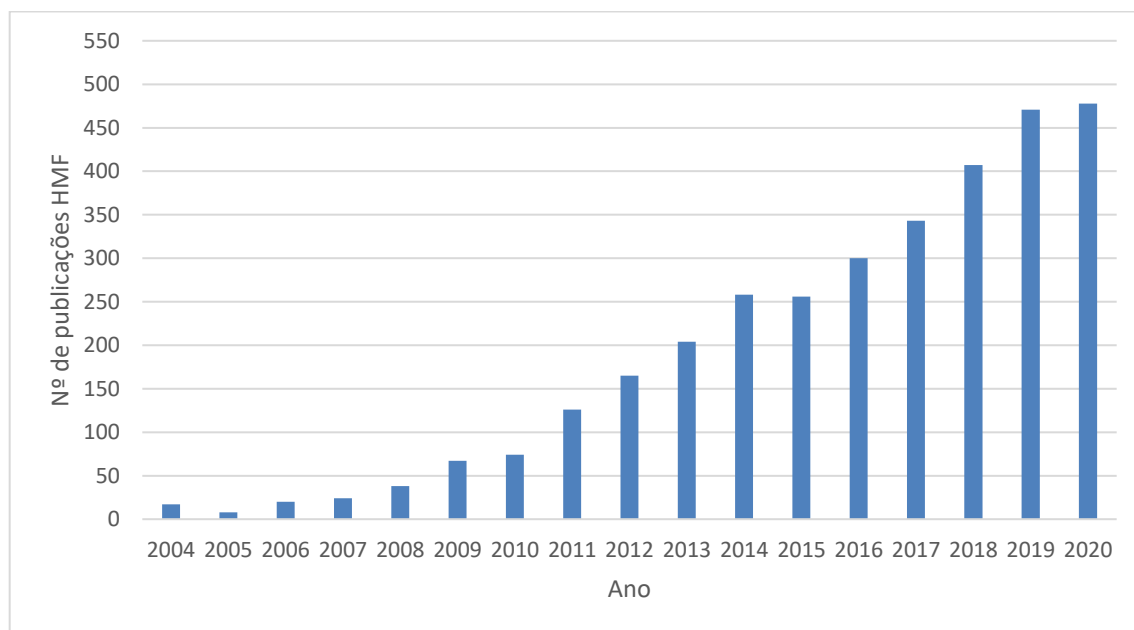
ainda publicada outra patente pela Süddeutsche Zucker-Aktiengesellschaft (Südzucker AG) para a produção de HMF, na década de 90, Kuster, Cottier e Descotes produziram revisões descrevendo a fabricação da HMF (MOORE e KELLY, 1978; GASET, GORRICHONE e TRUCHOT, 1981; RAPP, 1988; KUSTER, 1990; COTTIER E DESCOTES, 1991; LEWKOWSKI, 2001).

No atual século diversos estudos verificaram a química e a cinética associada ao 5-hidróximetilfurfural. Lewkowski e Moreau, Belgacem e Gandini revisaram a síntese e a química do composto. Em 2004, o Departamento de Energia dos EUA (DOE) publicou um relatório informando uma lista de compostos de alto potencial para obtenção de produtos químicos e combustíveis, o 5-hidróximetilfurfural e alguns de seus derivados integraram parte da lista. Neste período também foram publicados estudos destacando a conversão de biomassa em HMF, Corma, Iborra e Velty dedicaram um capítulo à síntese de HMF revisando as transformações a partir da biomassa, Zhang e Chan estudaram a utilização de líquidos iônicos como solventes (LEWKOWSKI, 2001; DOE, 2004; MOREAU, BELGACEM e GANDINI, 2004; CORMA, IBORRA e VELTY, 2007; ZHANG e CHAN, 2010; ROSALETA et al, 2010).

2.1.3. Período de evidência

Em 2010, Bozell e Petersen publicaram uma revisão do relatório do DOE detalhando os progressos nos 6 anos após a publicação do relatório do DOE. Desde então, houve um aumento no número de pesquisas relacionadas ao 5-hidróximetilfurfural (BOZELL e PETERSEN, 2010). O gráfico apresentado na Figura 2 ilustra o aumento do número de publicações sobre HMF no decorrer dos anos:

Figura 2 – Número de publicações relacionadas ao 5-hidróximetilfurfural desde o relatório DOE até o presente ano: Período entre 2004 e 2020.



Fonte: Web of Science (2021).

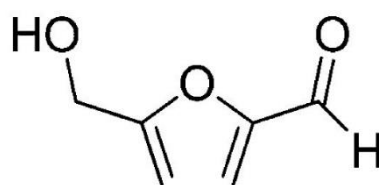
Em 2013, Van Putten et al publicaram uma grande revisão sobre o HMF com diversas informações sobre a química, processos de obtenção, separação, relevância e aplicações do composto, além de destacar os progressos até então. Em 2014, a empresa suíça AVA Biochem começou a produzir HMF comercialmente, mas em pequena escala (20 ton./ano). Já nos últimos anos, Mukherjee, Dumont e Raghavan (2015) publicaram uma outra revisão sobre a produção sustentável de HMF e ácido levulínico ressaltando os desafios e oportunidades, ainda salientaram o alto potencial de HMF e que o desafio é tornar sua produção em escala comercial economicamente viável, porém é necessário um aperfeiçoamento tecno-econômico. Os pesquisadores também relatam a necessidade de desenvolver trabalhos de otimização, além de técnicas de isolamento para obter produtos de alta pureza (VAN PUTTEN et al, 2013; KLÄUSLI, 2014; MUKHERJEE, DUMONT e RAGHAVAN, 2015).

2.2. HMF (5-Hidróximetilfurfural)

O 5-hidróximetilfurfural (HMF) é um composto químico multifuncional, apresenta em sua molécula de forma concomitante os grupos funcionais: álcool e

aldeído, além de possuir um anel furano. A Figura 3 apresenta a estrutura química do HMF:

Figura 3 – Representação da estrutura química do 5-hidróximetilfurfural.



Fonte: Autor (2021).

O 5-hidróximetilfurfural à temperatura ambiente está no estado físico sólido, apresenta coloração amarela e odor que se assemelha a flores de camomila. A Tabela 1 apresenta as propriedades físico-químicas do HMF.

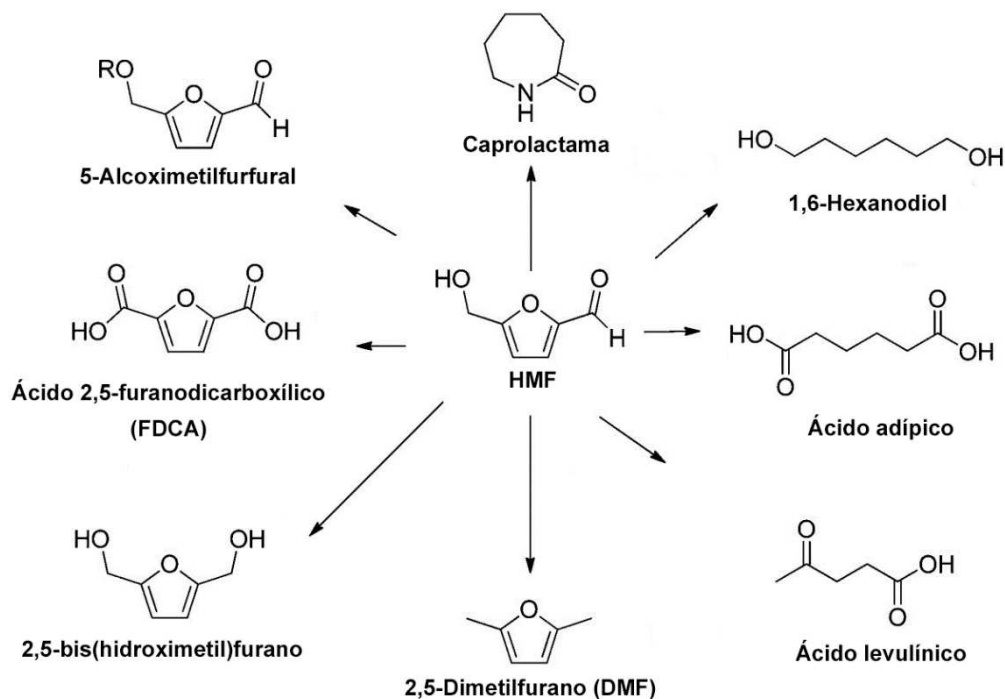
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do 5-hidróximetilfurfural.

Propriedade	Valor
Fórmula molecular	C ₆ H ₆ O ₃
Peso molecular	126,11 g/mol
Densidade	1,243 g/cm ³ a 25 °C e 1 atm
Ponto de ebulição	114–116 °C a 1 mbar
Ponto de fusão	28–34 °C
Comprimento de onda	λ _{máx} : 283 nm

Fonte: Van Putten et al, 2013 (Adaptado).

O 5-hidroximetilfurfural (HMF) é visto como um composto de plataforma versátil e um intermediário essencial para interligar recursos provenientes da biomassa com a indústria de combustíveis fósseis (MENEGAZZO, GHEDINI e SIGNORETTO, 2018). A Figura 4 apresenta alguns dos compostos de interesse obtidos a partir do HMF:

Figura 4 – Compostos de valor agregado obtidos a partir do HMF.



Fonte: Van Putten et, 2013(Adaptado).

Dentre os diversos compostos de relevância são obtidos por intermédio do HMF, destacam-se os compostos furânicos: 5-alcoximetilfurfural, ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA), 2,5-dimetilfurano (DMF), 2,5-bis(hidroximetil)furano, etoximetilfurfural. Além dos compostos não furânicos: ácido levulínico, ácido adípico, ácido fórmico, 1,6-hexanodiol, caprolactama, entre outros. A Tabela 2 apresenta os compostos de valor agregado provenientes do HMF e suas aplicações:

Tabela 2 – Compostos de valor agregado obtidos a partir do 5-hidroximetilfurfural e suas aplicações.

Composto Químico	Aplicação
Ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA)	Na produção de polietileno furanoato (PEF) substituto do polietileno (PET), polimerização, além de ser utilizado na farmacologia.

2,5-Dimetilfurano (DMF)	Biocombustível.
5-Alcoximetilfurfural	Combustível ou aditivo e na conversão em monômeros para processos de polimerização.
2,5-bis(hidroximetil)furano	Na fabricação de espumas e poliésteres de poliuretano.
Etoximetilfurfural	Biocombustível.
Ácido levulínico	Precursor de produtos farmacêuticos, plastificantes e aditivos, também aplicado em perfumes e cosméticos em geral.
Ácido adípico	Polímeros, como monômero para produção de nylon, poliuretano, também utilizado em alimentos como aromatizando e gelificantes, além de aplicações farmacológicas.
Ácido fórmico	Produto químico, catalisador, sal de estrada, células de combustível, além da indústria têxtil.
1,6-Hexanodiol	Na produção industrial de poliéster e poliuretano e é um intermediário para acrílicos, adesivos e corantes.
Caprolactama	Na produção de fibras e plásticos, além de ser matéria prima para produção de diversos fármacos.

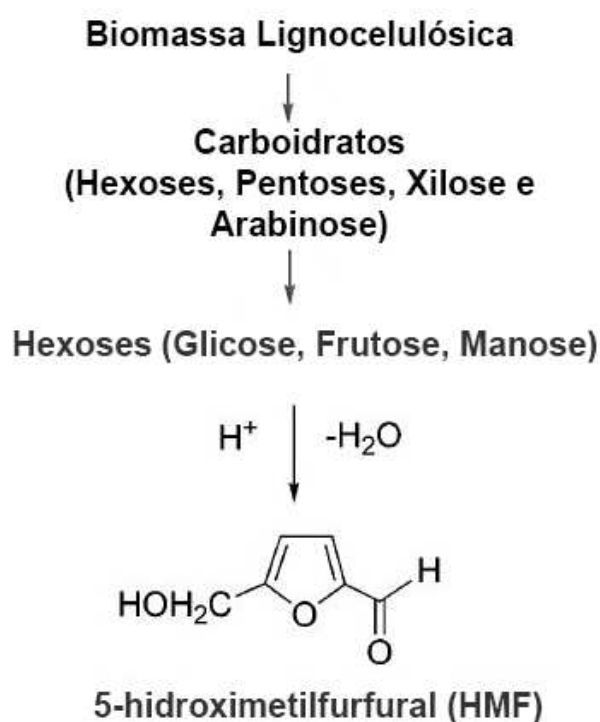
Fontes: Bozell e Petersen, 2010, Van Putten et al, 2013, Mukherjee, Dumont e Raghavan, 2015 (Adaptado).

2.3. Métodos de síntese do HMF

O método de obtenção do 5-hidroximetilfurfural habitualmente utilizado é a partir da desidratação catalisada por ácido das hexoses, nas quais destacam-se a

glicose e frutose. Também é possível partir de oligossacarídeos e polissacarídeos, porém, são pouco utilizados como matéria prima (CORMA, IBORRA e VELTY, 2007; TONG, MA e LI, 2010; VAN PUTTEN et al, 2013). A Figura 5 apresenta o caminho de obtenção do HMF a partir da biomassa lignocelulósica:

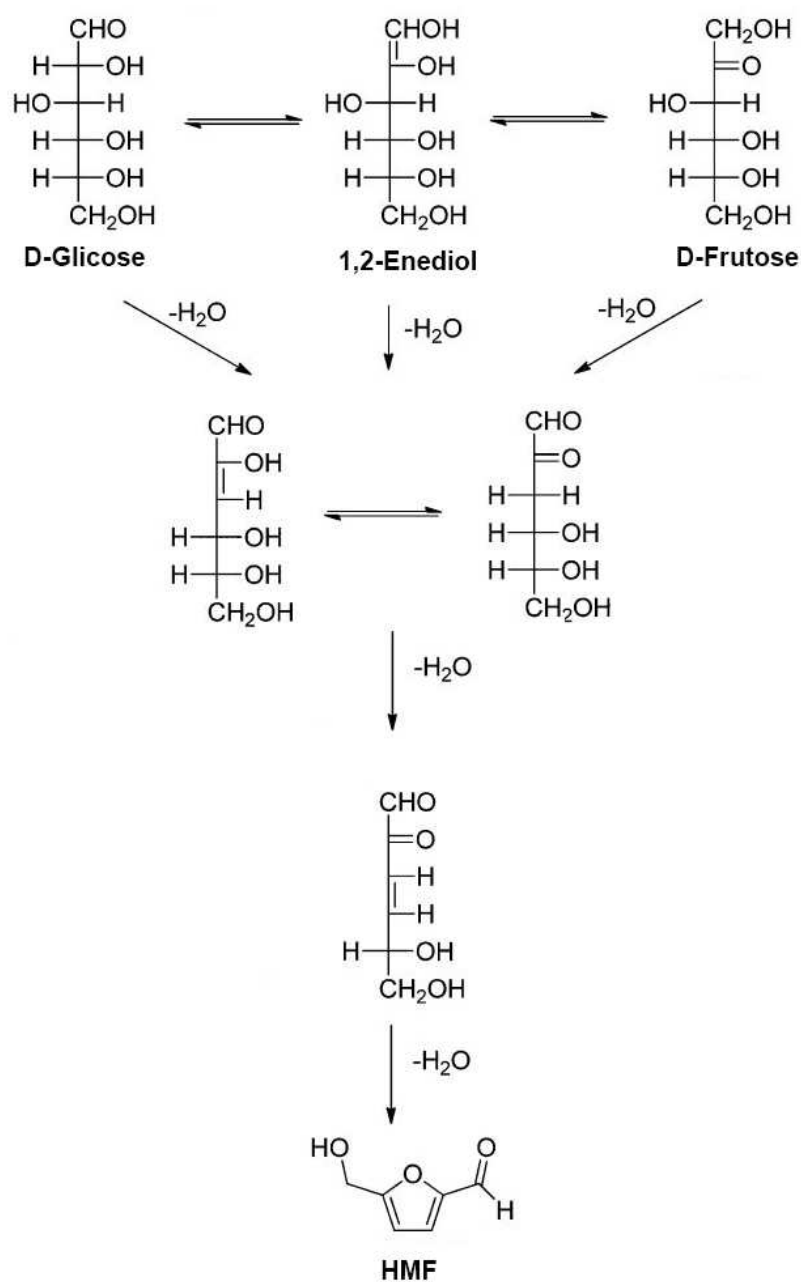
Figura 5 – Representação esquemática da síntese 5-hidróximetilfurfural desde a biomassa lignocelulósica até a desidratação ácida das hexoses.



Fontes: Corma, Iborra e Veltly, 2007 (Adaptado).

Na literatura é relatado que ocorre a desidratação das hexoses pela eliminação de três moléculas de água, que acontecem por dois caminhos possíveis, um por via acíclica, em que os intermediários são compostos acíclicos e por via cíclica, no qual, os intermediários são compostos cíclicos. Ainda é relatado que em ambos caminhos diversas etapas secundárias acontecem e tendem a reduzir o rendimento de 5-hidróximetilfurfural. (ANTAL e MOK, 1990; CORMA, IBORRA E VELTY, 2007; WANG, NOLTE e SHANKS, 2014). A Figura 6 apresenta o caminho acíclico:

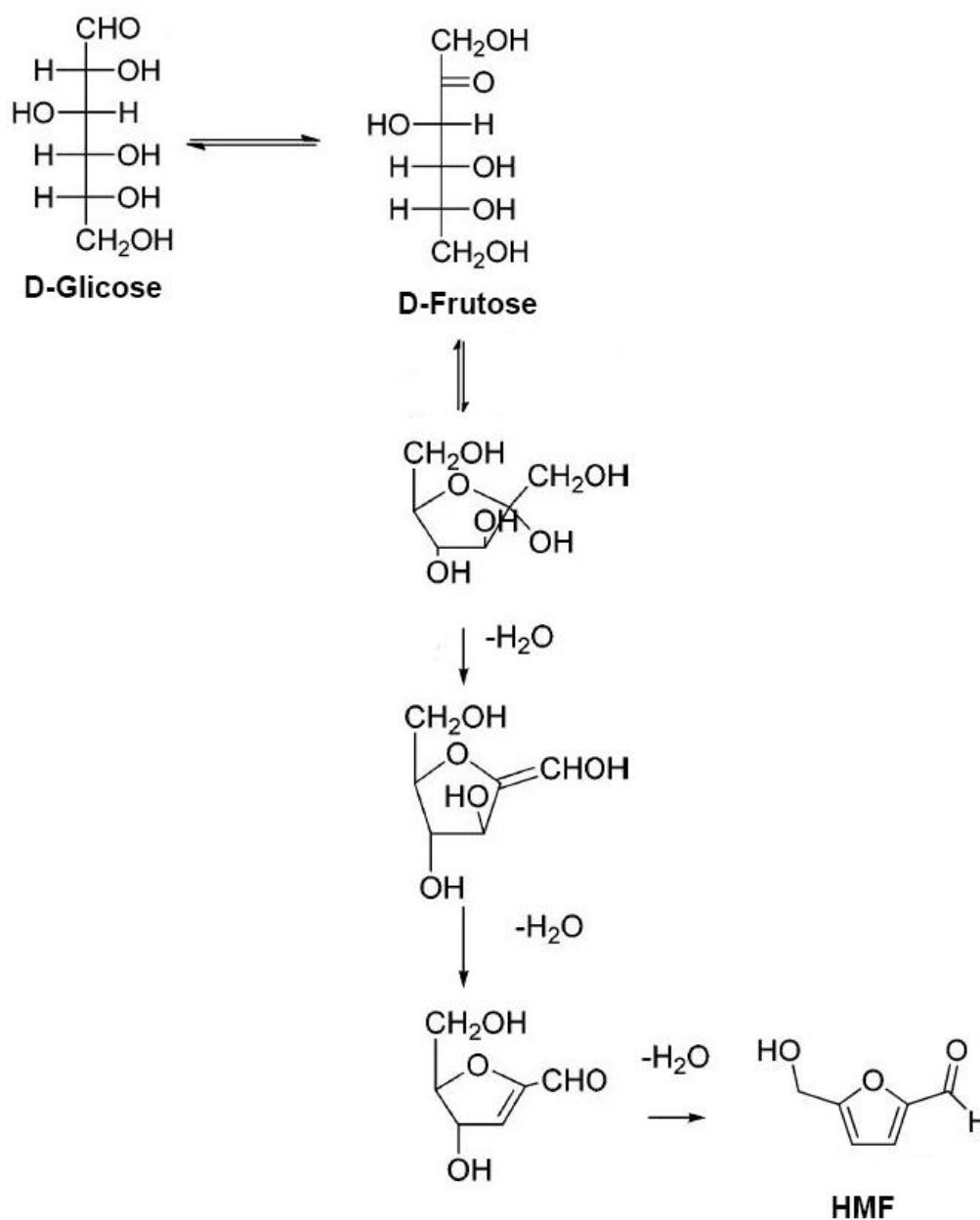
Figura 6 – Representação esquemática do caminho acíclico para a síntese 5-hidróximetilfurfural pela desidratação ácida da glicose e/ou frutose.



Fonte: Van Putten et, 2013(Adaptado).

Na etapa acíclica acontece a formação do 1,2-enediol linear a partir da isomerização da hexose (glicose e/ou frutose), após esta etapa ocorrem duas desidratações e o fechamento do anel com uma desidratação final formando o 5-hidroximetilfurfural (CORMA, IBORRA e VELTY, 2007; VAN PUTTEN et al, 2013). A Figura 7 apresenta o caminho acíclico:

Figura 7 – Representação esquemática do caminho cíclico para a síntese 5-hidroximetilfurfural pela desidratação ácida da glicose e/ou frutose.



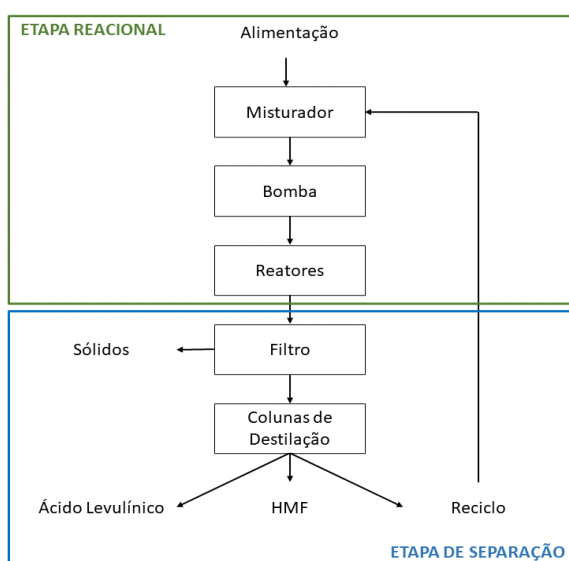
Fonte: Corma, Iborra e Velty, 2007(Adaptado).

Na etapa cíclica é necessária a isomerização de D-glicose em D-frutose, em seguida, ocorrem desidratações sucessivas até a formação do 5-hidroximetilfurfural (CORMA, IBORRA e VELTY, 2007; VAN PUTTEN et al, 2013).

2.4. Sistemas de Separação

As separações de misturas são etapas fundamentais na indústria química, a partir destas é possível garantir a pureza dos produtos de interesse. Na produção de 5-hidroximetilfurfural é necessário ter boas estratégias na separação para obter composto com boa pureza e remover solventes, subprodutos, catalisadores, entre outros componentes obtidos na saída do sistema reacional. Habitualmente, em sistemas aquosos o HMF é separado dos outros componentes pelas etapas de filtração de sólidos, neutralização do meio, separação do HMF (geralmente por extração com solventes) e utilização de colunas de destilação para separação de HMF com pureza (SZABÓ, NEMETH e SZEIFERT, 2011; VAN PUTTEN et al, 2013; MENEGAZZO, GHEDINI e SIGNORETTO, 2018). De modo geral o processo é separado nas etapas reacional e de separação, apresentados na Figura 8:

Figura 8 – Representação esquemática do processo de produção de HMF partindo da glicose, com os sistemas reacional e de separação para obtenção do produto final.



Fonte: Autor (2021)

Na etapa de filtração são utilizados filtros de gravidade para separação dos componentes sólidos no processo (huminas e catalisador). A Figura 8 ilustra a operação unitária em que os sólidos são separados da corrente de produtos que deixa o reator. Quando necessário, é incluída uma etapa de neutralização em seguida, aonde é comum a utilização de bases para o aumento do pH e deixa-lo em torno de 5-6 (RAPP, 1988).

Em seguida, ocorre a etapa de destilação, onde o HMF é separado dos outros componentes líquidos que compõem a saída do filtro, esta etapa de separação é uma das etapas mais importantes no processo de separação de 5-hidroximetilfurfural, um problema relacionado a esta operação é a degradação térmica resultando na formação de materiais carbonosos, devido a isso, normalmente a destilação é conduzida sob baixas pressões (ROMAN-LESHKOV e DUMESIC, 2009). A Tabela 3 apresenta as condições de pressão e temperatura utilizadas para destilação envolvendo HMF:

Tabela 3 – Condições de temperatura e pressão utilizadas para destilação envolvendo 5-hidroximetilfurfural.

Pressão (mmHg)	Temperatura (°C)	Referência
1 ou inferior	114-117	Teunissen, 1930
0,4	118	Cope, 1959
0,19-3,34	175	Hunter, 1965
0,05-0,5	130-190	Jones, 1961

Fonte: Van Putten et al, 2013 (Adaptado).

2.5. Conceito de Otimização

De modo geral, a solução de algum problema na Engenharia de Processos tem como resultado as possíveis situações: o problema pode não admitir solução; o problema admite uma única solução ou o problema admite mais de uma solução. A primeira circunstância acontece quando os objetivos do projeto são inconsistentes ou em número excessivo. Na segunda situação quando as metas são consistentes, mas

não deixam graus de liberdade. E por fim, a terceira, quando as condições de projeto não são suficientes dando possibilidade a graus de liberdade. Nesta última situação, é possível examinar a solução ótima, sendo a mais satisfatória dentre as soluções viáveis (PERLINGEIRO, 2005).

Independente da área de aplicação os problemas de otimização constituem alguns itens a serem avaliados, estes são: as variáveis de decisão, critérios, função objetivo, restrições e região viável. As variáveis de decisão são as variáveis independentes no problema de otimização, se tratam dos parâmetros que são manipulados para se chegar a solução ótima. Critérios são o que estabelece a solução ótima do problema, geralmente se trata do caráter econômico: custo ou lucro. A função objetivo trata-se da expressão matemática do critério de otimização em termos das variáveis físicas do sistema, esta função pode assumir dos mais diversos, afetando decisivamente no modo de abordar o problema, por isso, é indispensável analisar critérios relacionados a sua continuidade, modalidade e convexidade (PERLINGEIRO, 2005; ZHU, 2013).

As restrições são limitações estabelecidas pelas leis da natureza que governam o comportamento do sistema, elas podem ser de dois tipos, representadas pela igualdade, exemplo $f(x)=0$, como também, por desigualdades, exemplo $g(x) \leq 0$ ou $g(x) \geq 0$. A região viável ou região de busca trata-se da região do espaço estabelecida pelas variáveis de decisão, delimitas pelas restrições cujo a fronteira localiza-se o máximo ou mínimo da função objetivo, conhecer a localização e a natureza dessa região é essencial para a aplicação de diversos métodos de otimização. Os valores ótimos de função só podem ser encontrados em certos pontos da região viável os únicos que precisam ser investigados durante a busca (EDGAR e HIMMELBLAU, 2001; PERLINGEIRO, 2005; ZHU, 2013).

2.6. Trabalhos de Otimização Relacionados a Produção de HMF

Na literatura são relatados trabalhos relacionados a otimização da produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF). Torres, Daoutidis e Tsapatsis (2010) elaboraram o design e otimização de um processo contínuo de produção de HMF utilizando a frutose como matéria prima e ainda desenvolveram um modelo matemático relacionando balanços de massa, relações de equilíbrio e restrições de projeto. Por meio de programação

não-linear eles encontraram uma solução que minimiza o custo de produção por mol de HMF. O menor custo obtido foi de 0,248 \$.mol⁻¹ de HMF. Porém o custo obtido através da otimização foi superior ao custo de produção do p-xileno (0,109 \$.mol⁻¹), a molécula derivada do petróleo e utilizada na produção de PET para a qual o HMF pode ser usado como substituto. De acordo com os autores o processamento e o capital não afetam de forma significativamente o custo e sim a utilização da frutose.

Torres, Tsapatsis e Daoutidis (2012) continuaram seus estudos buscando melhorar as condições para obter melhores condições para produção de HMF, eles conseguiram custos mínimos entre 0,21 \$.mol⁻¹ e 0,24 \$.mol⁻¹, esses resultados representaram uma melhoria de 21% em relação ao estudo anterior. Apesar da melhora, o custo ainda não se torna competitivo em comparação aos valores anteriores para o p-xileno. De acordo com os autores, houve um aumento no preço do p-xileno no ano de 2011, em 2010 o custo foi de 0,11 \$.mol⁻¹ e em 2011 o valor subiu para 0,19 \$.mol⁻¹, para os autores, se essa tendência se manter, o HMF pode se tornar competitivo em termos de custo.

Segundo a literatura, o preço de venda do HMF por volta de 1,00 \$.kg⁻¹ é considerado um bom ponto de partida para permitir seu uso em aplicações químicas em maior escala (FACHRI et al, 2015). A partir de um estudo de Athaley, Saha e Ierapetritou (2019) que realizam uma análise tecno-econômica relacionada a produção de p-xileno e verificou que o seu preço flutuou entre 0,14 e 0,16 \$.mol⁻¹, desse modo a tendência de aumento do custo de p-xileno avaliada por Torres, Tsapatsis e Daoutidis não aconteceu, sendo necessário buscar formas de tornar o processo viável economicamente.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Simulação do processo de produção de HMF a partir da glicose

A simulação do processo de produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da glicose foi realizada por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v.11 disponível no Laboratório de Simulação de Processos Químicos (LaSip), localizado no Departamento de Química (DEQ) da Universidade Federal de Viçosa (UFV).

3.1.1. Sistemas para simulação

Baseando-se na literatura foram escolhidas quatro cinéticas com condições iniciais distintas para simulação do processo de produção de 5-hidroximetilfurfural. As temperaturas de reação, vazões iniciais de glicose, água, e os catalisadores utilizados em cada sistema são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Informações associadas aos quatro sistemas desenvolvidos na simulação utilizando glicose como matéria prima em meio reacional aquoso.

Parâmetros	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
Temperatura de Reação (°C)	150	120	110	180
Vazão Inicial de Glicose (kmol/h)	16,65	33,30	16,65	8,29
Vazão Inicial de Água (m ³ /h)	60,25	30,18	30,18	35,14
Catalisador	H ₃ PO ₄ e CrCl ₃	Zeólito de Fe/HY	[SMIM] [FeCl ₄]	Sem Catalisador
Fonte	Weiqi e Shubin, 2017.	Ramli e Amin, 2016.	Ramli e Amin, 2018.	Jing e Lü, 2008.

3.1.2. Inserção dos componentes

Após a definição dos sistemas, foram inseridos ao programa computacional os componentes integrantes do sistema: água, glicose, 5-hidroximetilfurfural, ácido fórmico, ácido levulínico. Estes componentes adicionados fazem parte da biblioteca do programa computacional Aspen Plus® v.11 com suas respectivas propriedades físico-químicas estabelecidas. O conjugado $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CrCl}_3$, zeólito Fe/HY e o [SMIM][FeCl₄] não integrantes da biblioteca foram criados e inseridos no sistema com suas respectivas massas moleculares. Os produtos de decomposição (huminas) não possuem estrutura química definida, sendo assim, foram inseridos como um composto sem estrutura definida e com massa molecular de $108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, desse modo, respeitando a lei de conservação do sistema e fechando o balanço de massa.

3.1.3. Pacote Termodinâmico

Após a inserção dos componentes, foi definido o pacote termodinâmico no Aspen Plus® v.11, que se refere ao modelo que forneça a energia de Gibbs em excesso (G^E), os coeficientes de atividade (γ_i) em função da temperatura, pressão e composição com intuito de realizar os cálculos de equilíbrio de fases. Os coeficientes de atividade estão relacionados à energia de Gibbs em excesso, pelas relações subsequentes:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln(\gamma_i) \quad (1)$$

$$RT \ln(\gamma_i) = \left[\frac{\partial(nG^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n} \quad (2)$$

Podem ser utilizados dois tipos de modelos de Gibbs em excesso, modelos moleculares como: NRTL (Non-Random Two-Liquid), UNIQUAC (Universal Quasi-Chemical), entre outros e métodos de contribuição de grupos como: UNIFAC (UNIQUAC Functional Activity Coefficients), além de diversos outros modelos de Gibbs em excesso (MAGNUSSEN et al., 1980; SMITH et al, 2018). Para o presente trabalho, utilizou o modelo molecular NRTL e o método de contribuição de grupos UNIQUAC.

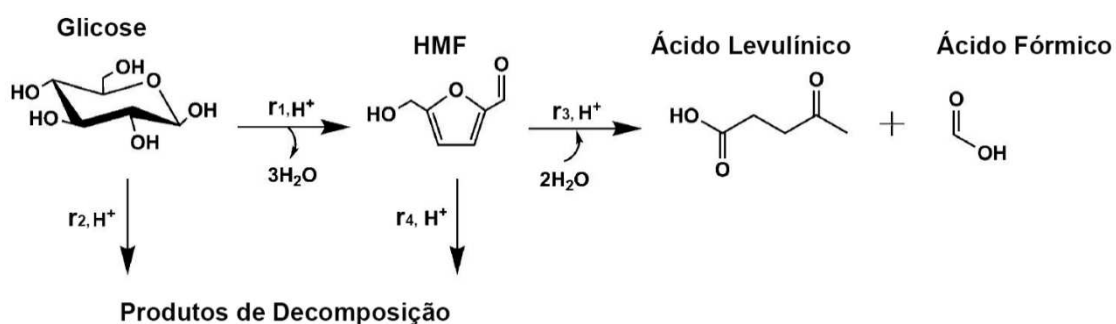
3.1.4. Adição de equipamentos

Após a inserção dos componentes e definição do pacote termodinâmico, iniciou-se a adição de equipamentos e correntes no ambiente de simulação do Aspen Plus® v.11. Para etapa reacional, foi adicionado o reator Continuous Stirred-Tank Reactor (CSTR) denominado “RCSTR” no programa computacional, para separação utilizou-se a coluna de destilação denominada “DSTWU”, para misturar ou dividir correntes, foram utilizados o misturador “Mixer” e o separador “FSplit” respectivamente, além dos trocadores de calor “Heater” para aquecer ou esfriar correntes, além da bomba “Pump” para pressurizar a corrente e o filtro “Filter” para separação de sólidos. Porém, cada sistema possui suas configurações distintas.

3.1.5. Sistema Reacional

A simulação do sistema reacional para produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) no sistema reacional aconteceu a partir das seguintes reações relacionadas a desidratação da glicose. A Figura 9 apresenta as reações associadas a produção de HMF:

Figura 9 – Representação esquemática das reações associadas a produção de HMF partindo da glicose.



Fonte Weingarten et al, 2012 (Adaptado).

A reação acontece em etapas, na etapa inicial r_1 acontece a desidratação da glicose para produzir HMF, na etapa seguinte, r_3 ocorre a hidratação do HMF produzindo ácido levulínico e ácido fórmico, nas etapas r_2 e r_4 ocorrem a degradação

da glicose e HMF respectivamente formando os produtos de decomposição (huminas).

O modelo cinético é baseado nas reações descritas e nas seguintes hipóteses de Girisuta, Janssen e Heeres (2006), Chang, Ma e Cen (2006), Ramli e Amin (2016) e Weiqi e Shubin (2017):

- Todas as taxas de reação foram quantificadas usando abordagem de pseudo-primeira ordem.
- A formação de intermediários é insignificante e todos sólidos insolúveis e produtos solúveis indefinidos são considerados subprodutos de huminas.
- A decomposição de glicose e HMF é uma série de reações irreversíveis.

As reações apresentadas na Figura 9 possuem taxas de reação (r_i) descritas pelas equações 3, 4, 5 e 6.

$$r_1 = k_{1G} [\text{glicose}] \quad (3)$$

$$r_2 = k_{2G} [\text{glicose}] \quad (4)$$

$$r_3 = k_{1H} [\text{HMF}] \quad (5)$$

$$r_4 = k_{2H} [\text{HMF}] \quad (6)$$

Em que: k_i são as constantes cinéticas, estas são descritas pelas equações 7, 8, 9 e 10:

$$k_{1G} = A_{1RG} e^{\left[-\left(\frac{E_{A1G}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right]} \quad (7)$$

$$k_{2G} = A_{2RG} e^{\left[-\left(\frac{E_{A2G}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right]} \quad (8)$$

$$k_{1H} = A_{1RH} e^{\left[-\left(\frac{E_{A1H}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right]} \quad (9)$$

$$k_{2H} = A_{2RH} e^{\left[-\left(\frac{E_{A1H}}{R}\right)\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_R}\right)\right]} \quad (10)$$

Em que, E_A é a energia de ativação, A o fator pré-exponencial e T_R a temperatura de referência. As energias de ativação e os fatores pré-exponenciais para os sistemas propostos são descritos na Tabela 5:

Tabela 5 – Parâmetros cinéticos para decomposição da glicose (G) formação de HMF (H).

Parâmetros	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
E_{A1G} (kJ.mol⁻¹)	65,4	64	37	108
E_{A2G} (kJ.mol⁻¹)	85,60	76	41	136
A_{1RG} (min⁻¹)	9,16x10 ⁵	39,9x10 ⁴	371,7	5,1 x10 ⁹
A_{2RG} (min⁻¹)	7,21x10 ⁷	69,3x10 ⁵	803,8	4,3x10 ¹²
E_{A1H} (kJ.mol⁻¹)	60,64	61	30	89
E_{A2H} (kJ.mol⁻¹)	82,12	70	43	109
A_{1RH} (min⁻¹)	2,88x10 ⁵	22,3x10 ⁴	44,9	2,6x10 ⁶
A_{2RH} (min⁻¹)	6,79x10 ⁷	27,0x10 ⁵	1826,8	3,6x10 ⁹
Fonte	Wei qi e Shubin, 2017.	Ramli e Amin, 2016.	Ramli e Amin, 2018.	Jing e Lü, 2008.

3.1.6. Sistema de Separação

As condições iniciais de operação das colunas de destilação da etapa de separação do processo de produção de 5-hidroximetilfurfural são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Informações relacionadas a etapa de separação para a simulação utilizando glicose como matéria prima em meio reacional aquoso.

Coluna de Destilação 1	
Parâmetros	Valor
Razão de Refluxo	0,55
Pressão do Refervedor (bar)	0,03
Pressão do Condensador (bar)	0,03

Coluna de Destilação 2

Parâmetros	Valor
Razão de Refluxo	0,50
Pressão do Refervedor (bar)	0,05
Pressão do Condensador (bar)	0,05

Coluna de Destilação 3

Parâmetros	Valor
Razão de Refluxo	2,3
Pressão do Refervedor (bar)	0,05
Pressão do Condensador (bar)	0,05

3.2. Otimização do processo de produção de HMF a partir da glicose

A otimização do processo de produção de produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) a partir da glicose também foi realizada por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v.11. utilizando os métodos Complex e Sequential Quadratic Programming (SQP).

3.2.1. Função objetivo

A função objetivo (f) escolhida para otimização foi o Custo Total Anual (CTA), expressão que relaciona o somatório dos custos em dólares de todos os equipamentos (capitais) dividido pelo tempo de retorno de investimento em ano somado aos custos operacionais em dólares por ano, levando em conta as especificidades dos equipamentos que influenciam no fluxograma de produção de HMF.

A expressão do Custo Total Anual (CTA) foi apresentada por Luyben (2013) e Junior (2019) e adaptada para o este trabalho. A Equação 11 apresenta de modo geral o cálculo da função objetivo:

$$f = CTA = \frac{\text{custos capitais}}{\text{tempo de retorno de investimento}} + \text{custos operacionais} \quad (11)$$

De acordo com Turton et al. (2018), os custos capitais são os associados a construção de uma nova unidade industrial ou as alterações em uma unidade industrial existente. Para o cálculo da função objetivo os itens considerados como custos capitais foram os trocadores de calor, reatores, colunas de destilação, refervedores, condensadores e os pratos da coluna. Já o tempo de retorno do investimento foi definido como 1 ano, a definição desse valor implica num cenário em que a quitação dos custos capitais tem de ocorrer no prazo de 1 ano.

Já os custos operacionais, de acordo com Turton et al. (2018) são os custos diretos de fabricação e variam de acordo com a taxa de produção de uma unidade industrial. A taxa de produção foi considerada fixa para os processos estudados, segundo os autores os custos operacionais são: matéria-prima, utilidades, custos dos trabalhadores, manutenção, tratamento de água, pesquisa e patentes. Nesse sentido os itens considerados na função objetivo foram: vapor de água, água de resfriamento para o condensador, catalisador, reagentes.

3.2.2. Variáveis Otimizadas

As variáveis otimizadas dos sistemas foram tempo de residência, vazão de glicose e água na alimentação, razão de refluxo, pressão dos refervedores e condensadores das colunas de destilação, o limite inferior e superior de cada parâmetro é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Limites inferior e superior das variáveis manipuladas dos sistemas otimizados.

Parâmetros	Limite Inferior	Limite Superior
Tempo de residência (min)	45	300
Vazão de glicose (kmol.h ⁻¹)	12	100
Vazão de água (m ³ .h ⁻¹)	30	100

Pressão do Refervedor da Coluna de Destilação 1 (bar)	0,01	1,00
Pressão do Condensador da Coluna de Destilação 1 (bar)	0,01	1,00
Razão de Refluxo da Coluna de Destilação 1	0,1	100
Pressão do Refervedor da Coluna de Destilação 2 (bar)	0,01	1,00
Pressão do Condensador da Coluna de Destilação 2 (bar)	0,01	1,00
Razão de Refluxo da Coluna de Destilação 2	0,1	100
Pressão do Refervedor da Coluna de Destilação 3 (bar)	0,01	1,00
Pressão do Condensador da Coluna de Destilação 3 (bar)	0,01	1,00
Razão de Refluxo da Coluna de Destilação 3	0,1	100

3.2.3. Custos dos Equipamentos

Os custos capitais são o somatório do custo cada equipamento calculado pela Equação 13, esse somatório é expresso pela Equação 12:

$$Custos\ capitais = \sum C_{BM, equipamento}(2019) \quad (12)$$

As expressões utilizadas para estimar os custos dos equipamentos foram baseadas no “Module Costing Technique”, a partir desta técnica é possível estimar os custos de uma nova unidade industrial e é usualmente aceita como a melhor para estimativas preliminares (Turton et al, 2018). Os custos dos equipamentos foram cálculos por meio das Equações 13 a 20.

$$C_{BM, equipamento}(2019) = C_p^0(2019)F_{BM} \quad (13)$$

$$C_{BM,pratos}(2019) = C_p^0(2019)F_{BM}NF_{BM}F_q \quad (14)$$

Em que o termo C_{BM} representa a totalidade dos custos diretos e indiretos, tais quais: equipamentos, tubulações, construções auxiliares, isolamento, seguro, custos com transporte, custos com os trabalhadores, etc.

Já o termo C_p^0 é corresponde aos custos relacionados com as condições base de determinado ano, tais quais: pressão de operação do equipamento e o tipo de material utilizado para sua produção, outras especificações associadas a custo são atribuídas ao fator F_{BM} .

O fator F_{BM} é um termo que soma os itens que se enquadram além das condições base, este termo considera os materiais específicos da construção e da pressão de operação do equipamento em avaliação. Os termos N e F_q estão associados ao número de pratos da coluna.

Sendo que N é o número de pratos e F_q é o fator de quantidade para bandejas, sendo 1 quando $N \geq 20$, quando $N < 20$, utiliza-se a Equação 15:

$$\log_{10}F_q = 0,4771 + 0,08516\log_{10}(N) - 0,3473[\log_{10}(N)]^2 \quad (15)$$

$$\log_{10}C_p^0(2001) = K_1 + K_2\log_{10}(A) + K_3[\log_{10}(A)]^2 \quad (16)$$

Os termos K_1 , K_2 e K_3 são especificações que relacionam os equipamentos ao seu tipo de configuração. Já o termo A , representa a capacidade de um equipamento, sendo que, esta capacidade pode ser representada pelo volume, potencia, área, entre outros, esta representação da capacidade depende do tipo de equipamento que é analisado, além disso, estes valores são limitados a um intervalo.

$$C_p^0(2019) = C_p^0(2001) \left[\frac{CEPCI(2019)}{CEPCI(2001)} \right] \quad (17)$$

O Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) é um índice utilizado para ajustar os custos de construção de uma planta de processo de um período para o outro. O CEPCI do ano de 2001 foi adotado como referência para o cálculo do CTA,

com o valor de 397 (TURTON et al., 2018). Posteriormente, o valor obtido com o CEPCI de 2001 foi convertido para o valor do CEPCI de 2019, que foi de 607.5 de acordo com Chemical Engineering (2020).

$$F_{BM} = B_1 + B_2 F_M F_P \quad (18)$$

$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 [\log_{10}(P)]^2 \quad (19)$$

$$F_{P,coluna} = \frac{\frac{(P + 1)D}{2SE - 1,2(P + 1)} + CA}{t_{\min}} \quad (20)$$

B_1 e B_2 são termos da equação 18 que relacionam os equipamentos a seu tipo e modo de operação. Já o F_M , é um fator que associa o tipo de material do equipamento que foi fabricado. F_P é o fator que contabiliza a pressão manométrica de operação do equipamento em questão. Os termos C_1 , C_2 e C_3 são os parâmetros que correlacionam o equipamento avaliado com a Equação 19. E P é a pressão manométrica de operação do equipamento em questão. $F_{P,coluna}$ é o fator que contabiliza a pressão manométrica de operação da coluna de destilação, D é o diâmetro da coluna de destilação, S é a pressão máxima de trabalho permitida para a coluna de destilação, dada suas características estruturais, o termo E é referente a eficiência de solda da coluna de destilação, t_{\min} é a espessura mínima permitida pela coluna e CA é a tolerância à corrosão do material que constitui um vaso de processo.

A seguir são apresentadas as informações necessárias para o cálculo dos custos de cada equipamento:

- Cálculo do Custo da Bomba:

O cálculo do custo da bomba utilizou a Equação 13. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 foram especificados pelo tipo de equipamento bomba centrífuga, assim, a capacidade A é a potência de eixo da bomba, sendo válido para valores na faixa entre 1 a 300 kW.

A equação 18 foi utilizada para calcular o fator F_{BM} . Assim, conforme o equipamento foi especificado como uma bomba centrífuga os parâmetros B_1 e B_2 foram obtidos. O termo F_M foi obtido a partir da definição do material da bomba, que foi aço carbono. O termo F_P foi calculado pela Equação 19 e os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 foram obtidos pela especificação da pressão e pelo tipo de equipamento avaliado.

Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo da bomba estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores utilizados para o cálculo do custo da bomba.

Parâmetros	Valor
Tipo do Equipamento	Bomba Centrífuga
K_1	3,3892
K_2	0,0536
K_3	0,1538
B_1	1,89
B_2	1,35
F_M	1,55
C_1	-0,3935
C_2	0,3957
C_3	-0,00226

Fonte: Turton et al, 2018.

- Cálculo do Custo do Filtro:

O cálculo do custo do filtro também utilizou a Equação 13. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 foram especificados pelo tipo de equipamento: filtro de gravidade, assim, a capacidade A foi

a área transversal do filtro, sendo válido para valores na faixa entre 0,5 a 80 m². Não foi necessário a utilização da Equação 18, pois o fator F_{BM} é fixado para os filtros. Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo do filtro estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores utilizados para o cálculo do custo do filtro.

Parâmetros	Valor
Tipo do Equipamento	Filtro de Gravidade
K_1	4,2756
K_2	0,3520
K_3	0,0714
F_{BM}	1,6500

Fonte: Turton et al, 2018.

Para os quatro sistemas desenvolvidos no presente trabalho foi definido em 80 m² a área transversal do filtro, sendo o valor máximo permitido pela técnica “Module Costing Technique”, utilizado por Turton et al, (2018).

- Cálculo do Custo do Reator:

O cálculo do custo de forma similar aos anteriores, utilizou a Equação 13. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 foram especificados pelo tipo de equipamento: reator de mistura, assim, a capacidade A é o volume do reator, sendo válido para valores na faixa entre 0,04 a 60 m³. Não foi necessário a utilização da equação 17, pois o fator F_{BM} é fixado em 4,00 para os reatores de mistura.

Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo do reator estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Valores utilizados para o cálculo do custo do reator.

Parâmetros	Valor
-------------------	--------------

Tipo do Equipamento	Reator de Mistura
K_1	4.7116
K_2	0.4479
K_3	0.0004
F_{BM}	4,00

Fonte: Turton et al, 2018.

Para os sistemas estudados no presente trabalho foram fixados o volume do reator em 60 m³, sendo o valor máximo permitido pela técnica “Module Costing Technique”, utilizado por Turton et al, (2018).

- Cálculo do Custo dos Trocadores de Calor:

De forma similar aos anteriores, foi utilizada a Equação 13 para o cálculo do custo dos trocadores de calor. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 foram especificados pelo tipo de equipamento: trocador de calor casco e tubo do tipo Cabeçote Flutuante, a capacidade A é a área de troca térmica do trocador de calor, sendo válido para valores entre 10 a 1000 m². A equação 18 foi utilizada para calcular o fator F_{BM} . Assim, conforme os equipamentos foram especificados como trocadores de calor do tipo Cabeçote Flutuante, os parâmetros B_1 e B_2 foram obtidos. O termo F_M foi obtido a partir da definição do material do trocador, que foi aço carbono. O termo F_P foi calculado pela Equação 19 e os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 foram obtidos pela especificação da pressão e pelo tipo de equipamento avaliado.

Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo dos trocadores de calor estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores utilizados para o cálculo do custo dos trocadores de calor.

Parâmetros	Valor
------------	-------

Tipo do Equipamento	Cabeçote Flutuante
K ₁	4,8306
K ₂	-0,8509
K ₃	0,3187
B ₁	1,63
B ₂	1,66
F _M	1,00
C ₁	0.03881
C ₂	-0.11272
C ₃	0.08183

Fonte: Turton et al, 2018.

- Cálculo do Custo da Coluna de Destilação:

Similarmente aos outros equipamentos o custo da coluna de destilação utilizou a Equação 13. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros K₁, K₂ e K₃ foram especificados pelo tipo de equipamento: vaso vertical, assim, a capacidade A é o volume da coluna de destilação (V_{CD}), sendo válido para valores na faixa entre 0,3 a 520 m³, apresentado pela Equação 21:

$$V_{CD} = \frac{\pi d^2}{4} L \quad (21)$$

Em que L é o comprimento da coluna de destilação, expressa pela Equação 22, apresentada por Luyben (2013) e Junior (2019) e adaptada para este trabalho:

$$L = 1,2 (0,6096) (N - 1) \quad (22)$$

A equação 21 considera um acréscimo de 20% denotado pelo fator 1,2 levando em conta a instalação das tubulações de alimentação e refluxo. O valor 0,6098 em unidade de metros, diz respeito a distância entre os pratos da coluna de destilação determinado pelo próprio programa computacional Aspen Plus® v.11. Já o termo $(N-1)$ representa o número total de estágios menos o refeedor.

A equação 19 foi utilizada para calcular o fator F_{BM} . Assim, conforme o equipamento foi especificado como vaso vertical, os parâmetros B_1 e B_2 foram obtidos. O termo F_M foi obtido a partir da definição do material da coluna de destilação, que foi aço carbono.

O termo F_P foi calculado pela Equação 19 e os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 foram obtidos pela especificação da pressão e pelo tipo de equipamento avaliado. Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo da coluna de destilação estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores utilizados para o cálculo do custo das colunas de destilação.

Parâmetros	Valor
Tipo do Equipamento	Vaso Vertical
K_1	3,4974
K_2	0,4485
K_3	0,1074
B_1	2,25
B_2	1,82
F_M , aço carbono	1

Fonte: Turton et al, 2018.

- Cálculo do Custo dos Pratos da Coluna de Destilação:

O cálculo do custo dos pratos da coluna de destilação utilizou a Equação 14. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros

K_1 , K_2 e K_3 foram especificados pelo tipo de equipamento pratos do tipo perfurado, assim, a capacidade A é área de um prato (A_P), válido para faixa entre 0,07 a 12,30 m^2 , apresentado pela Equação 23.

$$A_P = \frac{\pi d^2}{4} \quad (23)$$

Não foi necessário a utilização da equação 18, pois o fator F_{BM} é fixado para os pratos perfurados. Os valores de N e F_q dependem do número de pratos. Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo dos pratos da coluna de destilação estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores utilizados para o cálculo do custo dos pratos das colunas de destilação.

Parâmetros	Valor
Tipo do Equipamento	Prato perfurado
K_1	2,9949
K_2	0,4465
K_3	0,3961
F_{BM}	1,00

Fonte: Turton et al, 2018.

- Cálculo do Custo do Refervedor e Condensador da Coluna de Destilação

O cálculo do custo dos refervedores e condensadores das colunas de destilação, são similares aos trocadores de calor e utilizaram a Equação 13. As condições base foram calculadas por meio das Equações 16 e 17. Os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 foram especificados pelo tipo de equipamento: trocador de calor do tipo Cabeçote Flutuante, assim, a capacidade A é a área de troca térmica do trocador de calor (A_{TT}), válido para valores na faixa de 100 a 1000 m^2 , expressa pela Equação 24.

$$A_{TT} = \frac{Q}{U\Delta T_{ln}} \quad (24)$$

Em que, Q é a carga térmica do refeedor, U é o coeficiente global de transferência de calor. O termo ΔT_{ln} representa a força motriz em unidade de temperatura, com base na diferença de temperatura média logarítmica entre a temperatura da utilidade e a temperatura do fluido de processo.

A equação 18 foi utilizada para calcular o fator F_{BM} . Assim, conforme o equipamento foi especificado como um refeedor ou condensador do tipo Cabeçote Flutuante, os parâmetros B_1 e B_2 foram obtidos. O termo F_M foi obtido a partir da definição do material do trocador, que foi aço carbono. O termo F_P foi calculado pela Equação 19 e os parâmetros C_1 , C_2 e C_3 foram obtidos pela especificação da pressão e pelo tipo de equipamento avaliado.

Os valores dos parâmetros e dos fatores necessários para o cálculo do custo do refeedor e condensador da coluna de destilação estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros utilizados para o cálculo do custo do condensador e refeedor da coluna de destilação.

Parâmetros	Valor
Tipo do Equipamento	Cabeçote Flutuante
K_1	4,8306
K_2	-0,8509
K_3	0,3187
B_1	1,63
B_2	1,66
F_M , aço carbono	1,0
C_1	0,03881
C_2	-0,11272
C_3	0,08183

Fonte: Turton et al, 2018.

3.2.4. Custos Operacionais

Os custos operacionais são o somatório do custo operacional das Equações 26 a 31 que se referem aos custos dos reagentes, catalisadores, energia, vapor de água para o refeedor e água de resfriamento utilizada no condensador. Esse somatório é expresso pela Equação 25:

$$C_{\text{Custos operacionais}} = \sum (C_{\text{Reag}} + C_{\text{Cat}} + C_{\text{Energia}} + C_{\text{VAR}} + C_{\text{ARC}}) \quad (25)$$

A seguir são apresentadas as informações necessárias para o cálculo dos custos operacionais individuais:

- Reagentes

O custo operacional relacionado a compra de reagentes engloba o custo da água e glicose, foi calculado pela Equação 26:

$$C_{\text{Reag}} = (\$G F_{GO} + \$W \dot{V}_{W0}) h_{TA} \quad (26)$$

Em que $\$G$ é o custo por mol de glicose e $\$W$ é o custo por m^3 de água, Já F_{GO} é a vazão molar de glicose e \dot{V}_{W0} é a vazão volumétrica de água, e h_{TA} são as horas trabalhadas por ano, definidas em 8000 horas por ano. A Tabela 15 apresenta as informações associadas aos custos.

Tabela 15 – Valores utilizados para o cálculo do custo operacional dos reagentes.

Reagente	Custo	Fonte
Glicose	59,45 \$.kmol ⁻¹	Santiago e Guirardello (2020a).
Água	0,53 \$.m ⁻³	Torres, Daoutidis e Tsapatsis (2010).

- Catalisador

O custo operacional relacionado a compra de catalisadores engloba o custo dos catalisadores utilizados, foi calculado pela Equação 27:

$$C_{cat} = \$_{CAT}M_{CAT} \quad (27)$$

Em que $\$_{CAT}$ é o custo por quilograma de catalisador e M_{CAT} é a massa de catalisador em quilograma utilizada por ano. A Tabela 16 apresenta as informações associadas aos custos dos catalisadores.

Tabela 16 – Valores utilizados para o cálculo do custo operacional dos catalisadores.

Catalisador	Custo (\$·kg⁻¹)	Fonte
H ₃ PO ₄ + CrCl ₃	2,65	Davis et al, (2013); ICIS, (2016)
Zeolita de FeHY	5,00	Athaley, Saha e Ierapetritou, (2019).
[SMIM][FeCl ₄]	2,11	Athaley, Saha e Ierapetritou (2019); Avci et al, (2021); Sangian et al, (2014).

- Energia

O custo operacional relacionado a energia engloba os custos de energia utilizados por todos os equipamentos do processo, expressas pelas Equações 28 e 29:

$$C_{Energia} = \$_E \sum E_{equipamentos} \quad (28)$$

$$C_{Energia} = \$_E(E_{TC} + E_B + E_R + E_{CD}) \quad (29)$$

Sendo $\$E$ o custo de energia no Brasil definido em $0,012 \text{ \$.(kW.h)}^{-1}$ de acordo com Karkour et al, (2020). E_{TC} , E_B , E_R e E_{CD} , as energias requeridas pelos trocadores de calor, bomba, reatores e colunas de destilação, respectivamente, medidas em kW.

- Vapor de água para o refeedor

O custo operacional relacionado ao vapor de água para o refeedor foi calculado baseado na vazão mássica de vapor utilizados (\dot{m}_V) em quilograma por hora. A expressão é apresentada pela Equação 30:

$$C_{VAR} = \$_{VAR} \dot{m}_V \quad (30)$$

Em que $\$_{VAR}$ é o custo do vapor de água por quilograma, definido em $6.10^{-3} \text{ \$/kg}$ (PETERS, TIMMERHAUS e WEST, 2003).

- Água de resfriamento para o condensador

O custo operacional relacionado a água de resfriamento para o condensador foi calculado baseado na vazão volumétrica de água de resfriamento utilizada (\dot{V}_{ARC}) em metros cúbicos por hora. A expressão é apresentada pela Equação 31:

$$C_{ARC} = \$_{ARC} \dot{V}_{ARC} \quad (31)$$

Em que $\$_{VAR}$ é o custo de água de resfriamento por metro cúbico, definido em $0,08 \text{ \$.m}^{-3}$ (PETERS, TIMMERHAUS e WEST, 2003).

3.3. Análise Econômica

A análise econômica consistiu em verificar a viabilidade econômica para cada um dos sistemas otimizados, foi realizada por intermédio do programa computacional Microsoft Office Excel utilizando a planilha disponibilizada por Peters, Timmerhaus e

West (2003). O procedimento foi dividido na inserção das informações em quatro tópicos: Capital Investido, Materiais e Custos de Pessoal, Utilidades e Depreciação.

No tópico Capital Investido, foi inserido o valor estimado dos custos dos equipamentos utilizados no processo. Este valor foi estimado pela expressão do custo capital, calculada pelo somatório do custo dos equipamentos, que leva em consideração os custos de todos os equipamentos envolvidos no processo (Equação 12).

Em Materiais e Custos de Pessoal foram adicionadas as demandas necessárias dos reagentes e seus custos, assim como o valor das quantidades produzidas de produtos e valor de venda. Em Utilidades foram inseridas as quantidades de vapor de água para o refeedor, água de resfriamento e eletricidade necessárias pelo processo, a obtenção de cada quantidade foi baseada nas Equações 26 a 31 respectivamente. Em depreciação de equipamentos, foi estabelecido por padrão, como cinco anos de depreciação.

A partir da inserção das informações a avaliação foi realizada a partir dos seguintes parâmetros, retorno de investimento (ROI), tempo de retorno (payback) e valor presente líquido (VPL), respectivamente apresentados pelas Equações 32, 33 e 34.

$$ROI_{\%} = \left(\frac{\text{Ganho total} - \text{Investimento}}{\text{Investimento}} \right) 100 \quad (32)$$

$$\text{Payback}_{\text{ano}} = \frac{\text{Investimento}}{\text{Fluxo de Caixa médio}} \quad (33)$$

$$\text{VPL}_{\$} = \text{Fluxo de Caixa médio} - \text{Investimento} * m_{RA} \quad (34)$$

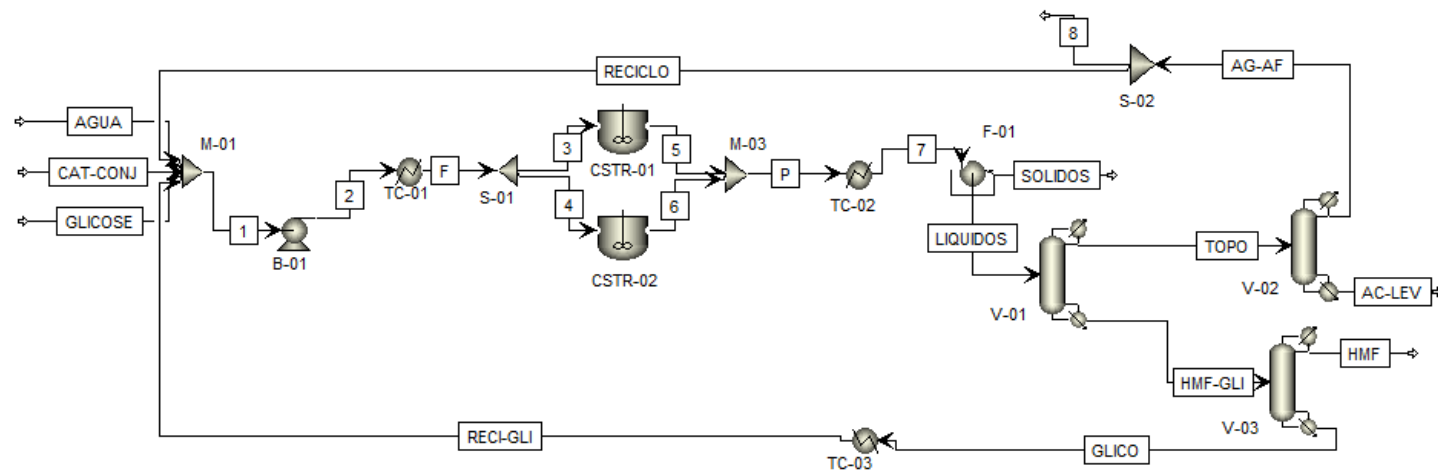
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Sistema 1: $\text{CrCl}_3\text{-H}_3\text{PO}_4$

4.1.1. Otimização do sistema

O Sistema 1 foi simulado por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v11 seguindo as informações dispostas nas Tabelas 5, 6 e 7. A Figura 10 apresenta o diagrama de fluxo de processo (PFD) proposto o processo de produção de HMF:

Figura 10 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 1.



Fonte: Autor (2021)

Por intermédio da ferramenta de análise “Optimization” do programa computacional Aspen Plus® v11, obteve-se as condições ótimas de produção de HMF a partir da minimização do cálculo Custo Total Anual pela função objetivo apresentada pela Equação 11. Como explicado no Capítulo 4, o cálculo do custo de cada equipamento leva em conta a capacidade A de cada equipamento integrante do Sistema. As capacidades dos equipamentos para o Sistema 1 são apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 1.

Equipamento	Valor da Capacidade (A)
Filtro	80 m ²
Bomba	27,53 kW
Reator 1	60 m ³
Reator 2	60 m ³
Trocador de Calor 1	161,12 m ²
Trocador de Calor 2	47,75 m ²
Trocador de Calor 3	10,00 m ²
Coluna de Destilação 1	82,63 m ³
Coluna de Destilação 2	13,53 m ³
Coluna de Destilação 3	0,854 m ³
Pratos da Coluna de Destilação 1	1,77 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 2	1,77 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 3	0,16 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 1	402,67 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 1	396,30 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 2	213,29 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 2	90,34 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²

Os maiores valores estão relacionados ao trocador de calor 1 que eleva a temperatura da corrente de alimentação do reator para temperatura de reação, os refrervedores e condensadores das colunas de destilação 1 e 2 também possuem

maiores valores devido a carga térmica dos equipamentos. As configurações ótimas obtidas a partir da minimização da função objetivo no Sistema 1 são apresentadas na Tabela 18:

Tabela 18 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 1.

Parâmetro	Condição Ótima
Vazão inicial de Glicose (kmol.h^{-1})	90,00
Vazão inicial de Água ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	50,00
Temperatura da Reação ($^{\circ}\text{C}$)	150,00
Pressão dos Reatores (bar)	10,00
Tempo de Residência (min)	90,00
Pressão da Bomba (bar)	10,00
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 1 (bar)	0,01
Pressão Condensador Coluna de Destilação 1 (bar)	0,20
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 1	0,10
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 2 (bar)	0,02
Pressão Condensador Coluna de Destilação 2 (bar)	0,14
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 2	0,10
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 3 (bar)	0,01
Pressão Condensador Coluna de Destilação 3 (bar)	0,01
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 3	2,30

Nas condições ótimas para o Sistema 1 a produção de HMF foi de $0,918 \text{ kmol.h}^{-1}$ e $46,76 \text{ kmol.h}^{-1}$ de ácido levulínico. Para ambos produtos foi possível obtê-los com alta pureza, ambos acima de 99%. Os resultados da produção anual dos produtos em tonelada por ano e sua respectiva pureza são apresentados pela Tabela 19.

Tabela 19 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 1.

Produto	Produção (ton.ano⁻¹)	Pureza (%)
HMF	925,75	99,51
Ácido Levulínico	43.179,86	99,89

4.1.2. Custos Capitais

Os custos capitais foram calculados utilizando os dados da Tabela 18 e as Equações de 12 a 24. Os resultados obtidos dos custos de cada equipamento integrante do Sistema 1 são apresentados pela Tabela 20.

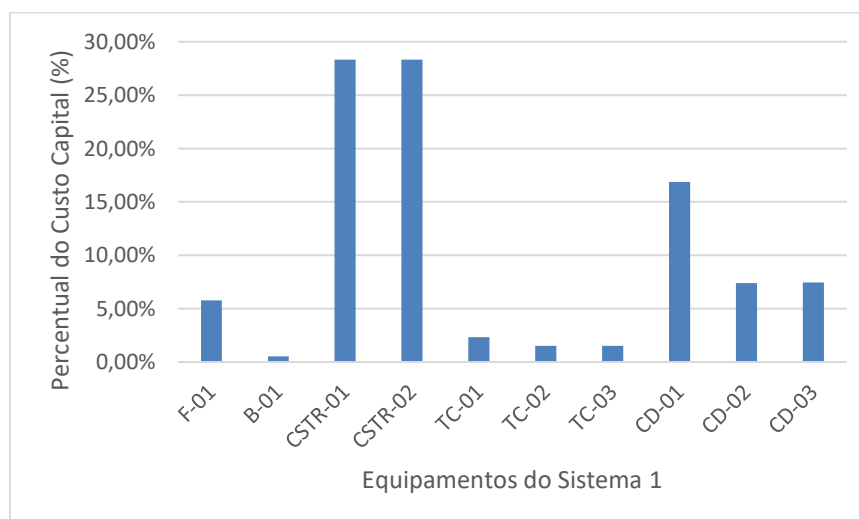
Tabela 20 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 1.

Equipamento	Custo (\$)
Filtro (F-01)	403.943,34
Bomba (B-01)	37.318,51
Reator 1 (CSTR-01)	1.977.490,66
Reator 2 (CSTR-02)	1.977.490,66
Trocador de Calor 1 (TC-01)	162.934,73
Trocador de Calor 2 (TC-02)	105.276,37
Trocador de Calor 3 (TC-03)	104.801,34
Coluna de Destilação 1 (V-01)	460.704,03
Coluna de Destilação 2 (V-02)	117.555,96
Coluna de Destilação 3 (V-03)	20.302,12
Pratos Coluna de Destilação 1 (PCD-01)	90.726,59
Pratos Coluna de Destilação 2 (PCD-02)	14.433,78
Pratos Coluna de Destilação 3 (PCD-03)	5.951,78

Refervedor Coluna de Destilação 1 (RCD-01)	315.234,88
Condensador Coluna de Destilação 1 (CCD-01)	311.203,79
Refervedor Coluna de Destilação 2 (RCD-02)	233.415,30
Condensador Coluna de Destilação 2 (CCD-02)	150.005,92
Refervedor Coluna de Destilação 3 (RCD-03)	246.751,04
Condensador Coluna de Destilação 3 (CCD-03)	246.751,04
Custos Totais Coluna de Destilação 1 (CD-01)	1.177.869,29
Custos Totais Coluna de Destilação 2 (CD-01)	515.410,96
Custos Totais Coluna de Destilação 3 (CD-01)	519.755,98
Custo total dos equipamentos	6.982.291,84

Dentre os custos capitais, os custos dos reatores representaram a maior parcela de gasto, juntos, totalizam quase 57% do valor total, a etapa de separação (três colunas de destilação e seus associados) representaram cerca de 32% dos gastos. Os demais equipamentos apresentam pouco impacto no valor total dos custos capitais representando todos cerca de 11% do custo capital dos equipamentos. O percentual do custo capital dos equipamentos integrantes do Sistema 1 são apresentados graficamente na Figura 11.

Figura 11 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 1.



Fonte: Autor (2021)

4.1.3. Custos Operacionais

Já os custos operacionais obtidos para os reagentes e catalisador do Sistema 1 têm seus resultados apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes e catalisador para o Sistema 1.

Reagentes	Custo (\$·ano⁻¹)
Água	212.000,00
Glicose	42.805.065,60
Catalisador	Custo (\$·ano⁻¹)
H ₃ PO ₄ -CrCl ₃	1.050,29

O custo operacional da glicose é muito superior aos gastos com água e catalisador H₃PO₄-CrCl₃, este maior custo é ocasionado devido a maior demanda e custo da glicose de 59,45 \$.kmol⁻¹.

Já os custos operacionais das utilidades, que contam com a energia dos equipamentos e demais gastos com água de resfriamento para o condensador e vapor de água para o revedor das colunas de destilação foram calculados pelas Equações 28 a 31, e os resultados obtidos para o Sistema 1 são apresentados pela Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 1.

Utilidades		
Energia	Custo (\$·ano⁻¹)	%
Trocador de Calor 1	976.260,93	4,99
Trocador de Calor 2	442.541,84	2,26
Trocador de Calor 3	5.244,29	0,03
Bomba	2.665,46	0,01
Reator 1	246.040,57	1,26
Reator 2	246.040,57	1,26
Revedor Coluna de Destilação 1	4.036.623,29	20,63
Condensador Coluna de Destilação 1	4.288.185,91	21,91

Refervedor Coluna de Destilação 2	4.215.123,74	21,53
Condensador Coluna de Destilação 2	4.245.700,13	21,70
Refervedor Coluna de Destilação 3	7.875,27	0,04
Condensador Coluna de Destilação 3	6.302,94	0,03
Custos Totais Coluna de Destilação 1	8.324.809,20	42,54
Custos Totais Coluna de Destilação 2	8.460.823,87	43,23
Custos Totais Coluna de Destilação 3	14.178,22	0,07
Demais utilidades	Custo (\$ano⁻¹)	%
Água de Resfriamento	28,91	0,0001
Vapor para aquecimento	850.430,75	4,35
Custo total das utilidades	19.567.189,98	100,00

Os maiores custos operacionais das utilidades estão relacionados a etapa de separação, especificamente das colunas de destilação devido a maior carga térmica nestes equipamentos, a primeira e segunda colunas de destilação que representam 42,54 e 43,23% dos gastos, respectivamente. Devido ao maior número de pratos, operação em temperaturas elevadas e baixas pressões o seu gasto energético foi mais elevado que os demais equipamentos, além disso o vapor para aquecimento dos refervedores representou 4,35% dos gastos. O primeiro trocador de calor também representou um maior gasto que os demais, equivalente a 5,22% de todo custo operacional, causado pela elevação da temperatura de toda corrente pressurizada à temperatura de reação. Os resultados dos custos operacionais obtidos para o Sistema 1 são apresentados pela Tabela 23:

Tabela 23 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 1.

Custos Operacionais	Custo (\$ano⁻¹)	%
Reagentes	43.017.065,60	68,733
Catalisador	1.050,29	0,002
Utilidades	19.567.189,98	31,265
Total	62.585.305,87	100,00

Os maiores custos operacionais são provenientes dos reagentes, que representam quase 69% de todos os gastos operacionais, devido ao custo da glicose e sua maior demanda no sistema 90 kmol.h^{-1} . Os gastos operacionais das utilidades também representaram uma quantidade significativa dos gastos, aproximadamente 31%. Os custos operacionais com catalisador são insignificantes em comparação aos demais gastos.

4.1.4. Custo Total Anual (CTA)

O custo total anual (CTA) foi calculado somando os custos operacionais com os custos capitais pelo tempo de retorno de investimento definido em um ano, de acordo com a Equação 12. Os custos associados ao CTA são apresentados na Tabela 24:

Tabela 24 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 1.

Custos	Custo (\$ano⁻¹)
Capitais	6.982.291,84
Operacionais	62.585.305,87
Total Anual	69.567.597,71

O custo total anual (CTA) para o Sistema 1 foi de 69,6 milhões de dólares, convertendo em reais, o custo total anual foi de R\$ 377,7 milhões.

4.1.5. Análise Econômica

A análise econômica do sistema otimizado baseou-se no método “Cost & Evaluation” de Peters, Immerhaus e West, foi assumido operação da planta em modo contínuo por 8000 horas por ano com uma taxa de imposto de 20%. Os valores de venda dos produtos HMF e ácido levulínico ($\$. \text{kg}^{-1}$) foram baseados no fluxo de caixa, que deve cumprir com os requisitos, estes calculados pelas Equações 32 a 34 em que foi adotado o retorno de investimento de 15% ao ano, tempo de retorno de 3,6 anos e

valor presente líquido igual a zero, a taxa de desconto anual (m_{RA}) foi fixada em 15%.
A Tabela 25 apresenta a montagem do fluxo de caixa utilizada para o Sistema 1.

Tabela 25 – Fluxo de Caixa para o Sistema 1.

Fluxo de Caixa – Sistema 1 Itens	Tempo (ano)										Soma				
	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6		7	8	9	10
1. Terra, \$.10 ⁶		0,00	0,00	0,00										0,00	0,00
2. Investimento de capital fixo, \$.10 ⁶		-5,81	-13,82	-20,14											-39,76
3. Capital de giro, \$.10 ⁶				-7,02										7,02	0,00
4. Valor do salvamento, \$.10 ⁶														0,00	0,00
5. Investimento de capital total, \$.10 ⁶		-5,81	-13,82	-27,16											-46,78
6. Investimento anual, \$.10 ⁶					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. Custo de início, \$.10 ⁶					-3,98										
8. Taxa de operação					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. Vendas anuais, \$.10 ⁶					42,09	75,76	84,18	84,18	84,18	84,18	84,18	84,18	84,18	84,18	791,26
10. Custo total anual do produto (s/ depreciação), \$.10 ⁶					-35,31	-56,96	-63,44	-64,71	-66,00	-67,32	-68,67	-70,04	-71,44	-72,87	-636,77
11. Fator de depreciação, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058					
12. Desvalorização anual, \$.10 ⁶ /ano					7,95	12,72	7,63	4,58	4,58	2,29					39,76
13. Lucro bruto anual, \$.10 ⁶					-5,15	6,07	13,10	14,89	13,59	14,56	15,51	14,13	12,73	11,30	110,75
14. Lucro líquido anual, \$.10 ⁶					-5,15	3,95	8,52	9,68	8,84	9,47	10,08	9,19	8,28	7,35	70,18
15. Fluxo de caixa operacional anual, \$.10 ⁶					2,80	16,67	16,15	14,26	13,42	11,76	10,08	9,19	8,28	7,35	109,95
16. Total do fluxo de caixa anual, \$.10 ⁶	0,00	-5,81	-13,82	-27,16	2,80	16,67	16,15	14,26	13,42	11,76	10,08	9,19	8,28	7,35	63,16
17. Posição de caixa acumulada, \$.10 ⁶	0,00	-5,81	-19,63	-46,78	-43,98	-27,31	-11,16	3,10	16,52	28,27	38,35	47,54	55,81	63,16	

Os preços de venda dos produtos foram calculados pelo método “Cost & Evaluation” e são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Preço de venda para os produtos no Sistema 1.

Produto	Preço venda (\$·kg⁻¹)
HMF	1,00
Ácido Levulínico	1,92

Para o Sistema 1 foi possível obter o preço de venda do produto principal HMF a 1,00 \$·kg⁻¹ e do coproduto, ácido levulínico a 1,92 \$·kg⁻¹. De acordo a literatura, para o 5-hidroxiacetilfurfural ser uma opção atrativa é necessário seu preço estar em torno de 1,00 \$·kg⁻¹ (0,126 \$·mol⁻¹). De acordo com Athaley, Saha e Ierapetritou (2019), compostos oriundos de reservas fósseis, como o p-xileno tiveram seu preço flutuando entre 0,14 e 0,16 \$·mol⁻¹, atualmente o tereftalato de polietileno (PET) e tereftalato de polibutileno (PBT) são obtidos a partir do p-xileno, com o custo de 0,135 \$·mol⁻¹. Já em relação ao ácido levulínico, de acordo com Santiago e Guiraderllo (2020b) os principais valores de mercado giram em torno de 5,00 \$·kg⁻¹.

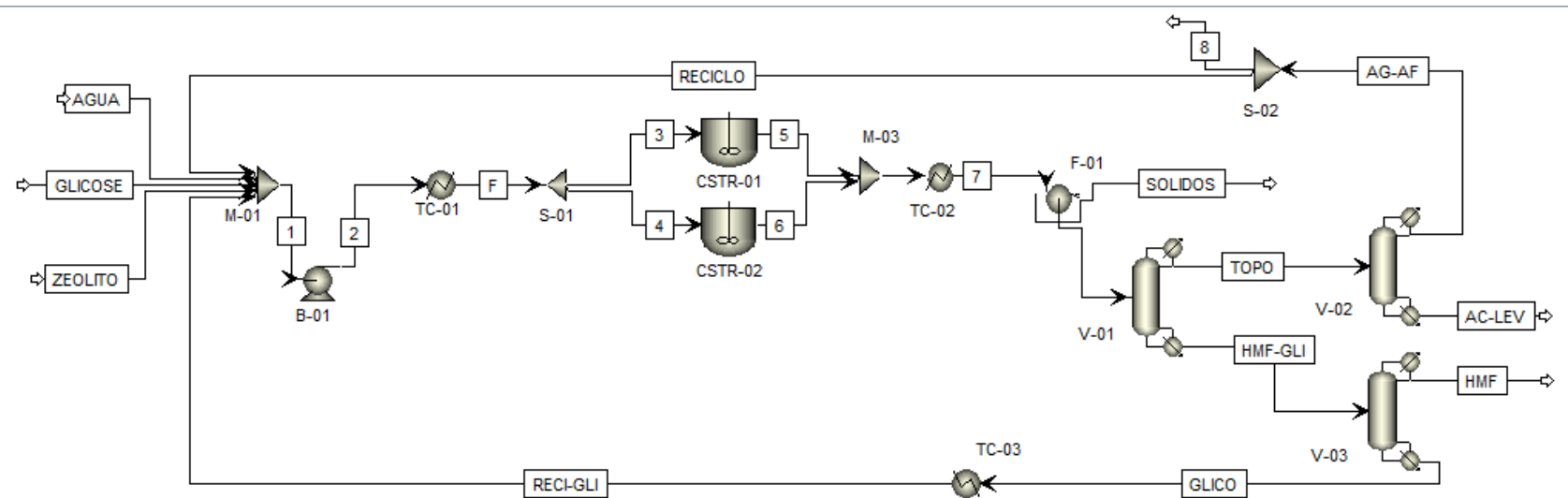
Portanto é possível obter HMF à preços competitivos em relação a produtos provenientes de recursos fósseis e ainda vender o ácido levulínico com valor inferior ao que é praticado no mercado atualmente.

4.2. Sistema 2: Zeólito Fe/HY

4.2.1. Otimização do sistema

O Sistema 2 foi simulado por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v11 seguindo as informações dispostas nas Tabelas 5, 6 e 7. A Figura 12 apresenta o diagrama de fluxo de processo (PFD) proposto o processo de produção de HMF:

Figura 12 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levúlnico a partir da glicose para o Sistema 2.



Fonte: Autor (2021)

Por intermédio da ferramenta de análise “Optimization” do programa computacional Aspen Plus® v11, obteve-se as condições ótimas de produção de HMF a partir da minimização do cálculo Custo Total Anual pela função objetivo apresentada pela Equação 11. Como explicado no Capítulo 4, o cálculo do custo de cada equipamento leva em conta a capacidade A de cada equipamento integrante do Sistema 2. As capacidades dos equipamentos são apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 2.

Equipamento	Valor da Capacidade (A)
Filtro	80 m ²
Bomba	38,90 kW
Reator 1	60 m ³
Reator 2	60 m ³
Trocador de Calor 1	87,54 m ²
Trocador de Calor 2	40,29 m ²
Trocador de Calor 3	10,00 m ²
Coluna de Destilação 1	135,31 m ³
Coluna de Destilação 2	13,45 m ³
Coluna de Destilação 3	0,72 m ³
Pratos da Coluna de Destilação 1	1,77 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 2	1,77 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 3	0,071 m ²
Refervedor da Coluna de Destilação 1	296,99 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 1	40,77m ²
Refervedor da Coluna de Destilação 2	594,77 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 2	10,00 m ²
Refervedor da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²

De forma análoga ao sistema anterior, os maiores valores estão relacionados aos refervedores da primeira e segunda colunas de destilação devido a maior carga

térmica nos refeedores e condensadores. A Tabela 28 apresenta as configurações ótimas obtidas a partir da minimização da função objetivo no Sistema 2.

Tabela 28 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 2.

Parâmetro	Condição Ótima
Vazão de Glicose (kmol.h^{-1})	30,00
Vazão de Água ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	50,00
Temperatura da Reação ($^{\circ}\text{C}$)	120,00
Pressão dos Reatores (bar)	10,00
Tempo de Residência (min)	60,86
Pressão da Bomba (bar)	10,00
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 1 (bar)	0,98
Pressão Condensador Coluna de Destilação 1 (bar)	1,00
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 1	0,10
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 2 (bar)	0,42
Pressão Condensador Coluna de Destilação 2 (bar)	1,00
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 2	0,10
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 3 (bar)	0,05
Pressão Condensador Coluna de Destilação 3 (bar)	0,05
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 3	0,52

Nas condições ótimas para o Sistema 2 a produção de HMF foi de $1,62 \text{ kmol.h}^{-1}$ e $11,61 \text{ kmol.h}^{-1}$ de ácido levulínico. Para ambos produtos foi possível obtê-los com alta pureza, ambos acima de 99%. Os resultados da produção anual dos produtos em tonelada por ano e sua respectiva pureza são apresentados pela Tabela 29.

Tabela 29 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 2.

Produto	Produção (ton.ano⁻¹)	Pureza (%)
HMF	1.636,81	99,90
Ácido Levulínico	10.334,07	99,15

4.2.2. Custos Capitais

Os custos capitais foram calculados utilizando os dados da Tabela 19 e as Equações de 12 a 24. Os resultados obtidos dos custos de cada equipamento integrante do Sistema 2 são apresentados pela Tabela 30.

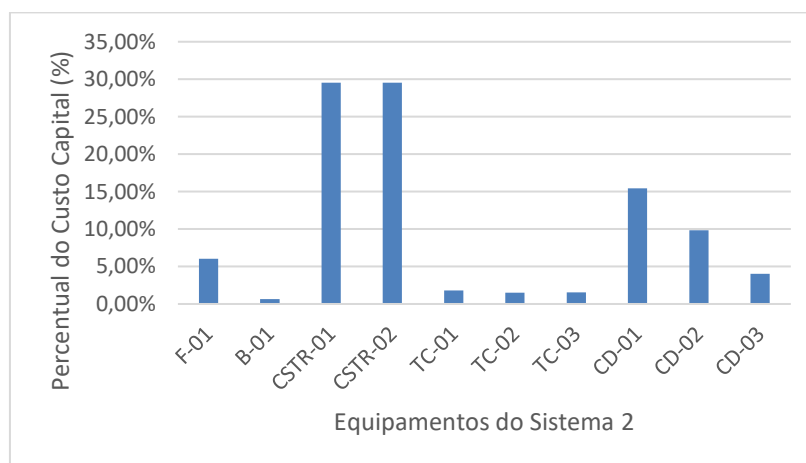
Tabela 30 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 2.

Equipamento	Custo (\$)
Filtro (F-01)	403.943,34
Bomba (B-01)	44.472,86
Reator 1 (CSTR-01)	1.977.490,66
Reator 2 (CSTR-02)	1.977.490,66
Trocador de Calor 1 (TC-01)	121.936,76
Trocador de Calor 2 (TC-02)	101.831,24
Trocador de Calor 3 (TC-03)	104.801,34
Coluna de Destilação 1 (V-01)	552.114,98
Coluna de Destilação 2 (V-02)	95.686,83
Coluna de Destilação 3 (V-03)	18.885,09
Pratos Coluna de Destilação 1 (PCD-01)	127.842,01
Pratos Coluna de Destilação 2 (PCD-02)	16.495,74
Pratos Coluna de Destilação 3 (PCD-03)	9.300,03

Refervedor Coluna de Destilação 1 (RCD-01)	249.564,91
Condensador Coluna de Destilação 1 (CCD-01)	102.041,04
Refervedor Coluna de Destilação 2 (RCD-02)	442.629,84
Condensador Coluna de Destilação 2 (CCD-02)	104.801,34
Refervedor Coluna de Destilação 3 (RCD-03)	120.618,07
Condensador Coluna de Destilação 3 (CCD-03)	120.618,07
Custos Totais Coluna de Destilação 1 (CD-01)	1.031.562,94
Custos Totais Coluna de Destilação 2 (CD-01)	677.552,46
Custos Totais Coluna de Destilação 3 (CD-01)	269.421,26
Custo total dos equipamentos	6.692.564,81

Dentre os custos capitais, os custos dos reatores representaram a maior parcela de gasto, juntos, totalizam 59,10% do valor total, a etapa de separação (três colunas de destilação e seus associados) representaram cerca de 29,30% dos gastos. Os demais equipamentos apresentam pouco impacto no valor total dos custos capitais representando todos cerca de 12% do custo capital dos equipamentos. O percentual do custo capital dos equipamentos integrantes do Sistema 2 são apresentados graficamente na Figura 13.

Figura 13 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 2.



Fonte: Autor (2021)

4.2.3. Custos Operacionais

Já os custos operacionais obtidos para os reagentes e catalisador do Sistema 2 têm seus resultados apresentados na Tabela 31.

Tabela 31 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes e catalisador para o Sistema 2.

Reagentes	Custo (\$ano⁻¹)
Água	212.000,00
Glicose	14.268.355,20
Catalisador	Custo (\$ano⁻¹)
Zeólito Fe/HY	9.571.200,00

O custo operacional da glicose e do catalisador zeólito Fe/HY foram maiores que os gastos com a água, isso pode ser explicado pelo seus custos, a glicose custa 59,45 \$.kmol⁻¹ e o zeólito Fe/HY 5,0 \$.kg⁻¹.

Já os custos operacionais das utilidades, que contam com a energia dos equipamentos e demais gastos com água de resfriamento para o condensador e vapor de água para o refeedor das colunas de destilação foram calculados pelas Equações 28 a 31, e os resultados obtidos para o Sistema 2 são apresentados pela Tabela 32.

Tabela 32 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 2.

Energia	Custo (\$ano⁻¹)	%
Trocador de Calor 1	722.457,21	2,45
Trocador de Calor 2	321.144,41	1,09
Trocador de Calor 3	19.553,99	0,07
Bomba	3.734,35	0,01
Reator 1	85.106,59	0,29
Reator 2	85.106,59	0,29
Refeedor Coluna de Destilação 1	6.943.510,34	23,58
Condensador Coluna de Destilação 1	6.864.155,71	23,31
Refeedor Coluna de Destilação 2	6.882.975,08	23,38
Condensador Coluna de Destilação 2	6.878.090,59	23,36

Refervedor Coluna de Destilação 3	4.218,11	0,01
Condensador Coluna de Destilação 3	4.585,52	0,02
Custos Totais Coluna de Destilação 1	13.807.666,05	46,90
Custos Totais Coluna de Destilação 2	13.761.065,68	46,74
Custos Totais Coluna de Destilação 3	8.803,63	0,03
Demais Utilidades	Custo (\$·ano⁻¹)	%
Água de Resfriamento	21,99	0,0001
Vapor para aquecimento	629.038,80	2,14
Total	29.443.699,29	100,00

Os maiores custos operacionais das utilidades estão relacionados a etapa de separação, especificamente das colunas de destilação, como citado anteriormente devido a maior carga térmica nos refervedores e condensadores, a primeira e segunda colunas de destilação que representam 46,90% e 46,74% dos gastos, respectivamente. Devido ao maior número de pratos (62) na primeira coluna a e operação em temperaturas elevadas na segunda coluna o seu gasto energético foi mais elevado que os demais equipamentos. Os resultados dos custos operacionais obtidos para o Sistema 2 são apresentados pela Tabela 33:

Tabela 33 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 2.

Custos Operacionais	Custo (\$·ano⁻¹)	%
Reagentes	14.480.355,20	27,07
Catalisador	9.571.200,00	17,89
Utilidades	29.443.699,29	55,04
Total	53.495.254,49	100,00

Os maiores custos operacionais no Sistema 2 são provenientes das utilidades que representam cerca de 55% dos gastos operacionais, diferente do Sistema 1, a glicose não impactou tanto nos custos operacionais, visto que neste sistema a condição ótima gasta 30 kmol.h⁻¹, o valor é três vezes menor que do sistema anterior.

4.2.4. Custo Total Anual (CTA)

O custo total anual (CTA) foi calculado somando os custos capitais e os custos operacionais, de acordo com a Equação 12. Os custos associados ao CTA são apresentados na Tabela 34:

Tabela 34 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 2.

Custos	Custo (\$ano⁻¹)
Capitais	6.692.564,81
Operacionais	53.495.254,49
Total Anual	60.187.819,30

O custo total anual (CTA) para o Sistema 2 foi de 60,2 milhões de dólares, convertendo em reais, o custo total anual foi de R\$ 326,8 milhões.

4.2.5. Análise Econômica

A análise econômica do sistema otimizado baseou-se no método “Cost & Evaluation” de Peters, Immerhaus e West, foi assumido operação da planta em modo contínuo por 8000 horas por ano com uma taxa de imposto de 20%. Os valores de venda dos produtos HMF e ácido levulínico ($\$.kg^{-1}$) foram baseados no fluxo de caixa, que deve cumprir com os requisitos, estes calculados pelas Equações 32 a 34 em que foi adotado o retorno de investimento de 15% ao ano, tempo de retorno de 3,6 anos e valor presente líquido igual a zero, a taxa de desconto anual (m_{RA}) foi fixada em 15%. A Tabela 35 apresenta a montagem do fluxo de caixa utilizada para o Sistema 2.

Tabela 35 – Fluxo de Caixa para o Sistema 2.

Fluxo de Caixa – Sistema 2 Itens	-3	-2	-1	0	1	2	Tempo (ano)						Soma	
							3	4	5	6	7	8		9
1. Terra, \$.10 ⁶		0,00	0,00	0,00									0,00	0,00
2. Investimento de capital fixo, \$.10 ⁶		-5,57	-13,25	-19,30										-38,11
3. Capital de giro, \$.10 ⁶				-6,73									6,73	0,00
4. Valor do salvamento, \$.10 ⁶													0,00	0,00
5. Investimento de capital total, \$.10 ⁶		-5,57	-13,25	-26,03										-44,84
6. Investimento anual, \$.10 ⁶					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. Custo de início, \$.10 ⁶					-3,81									
8. Taxa de operação					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. Vendas anuais, \$.10 ⁶					22,83	41,10	45,67	45,67	45,67	45,67	45,67	45,67	45,67	429,29
10. Custo total anual do produto (s/ depreciação), \$.10 ⁶					-16,61	-25,24	-27,86	-28,42	-28,99	-29,57	-30,16	-30,77	-31,38	-281,01
11. Fator de depreciação, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058				
12. Desvalorização anual, \$.10 ⁶ /ano					7,62	12,20	7,32	4,39	4,39	2,20				38,11
13. Lucro bruto anual, \$.10 ⁶					-5,21	3,66	10,49	12,86	12,29	13,90	15,51	14,90	14,29	106,35
14. Lucro líquido anual, \$.10 ⁶					-5,21	2,38	6,82	8,36	7,99	9,04	10,08	9,69	9,29	67,31
15. Fluxo de caixa operacional anual, \$.10 ⁶					2,42	14,58	14,13	12,75	12,38	11,23	10,08	9,69	9,29	105,42
16. Total do fluxo de caixa anual, \$.10 ⁶	0,00	-5,57	-13,25	-26,03	2,42	14,58	14,13	12,75	12,38	11,23	10,08	9,69	9,29	60,58
17. Posição de caixa acumulada, \$.10 ⁶	0,00	-5,57	-18,81	-44,84	-42,43	-27,85	-13,71	-0,97	11,41	22,64	32,72	42,41	51,70	60,58

Os preços de venda dos produtos foram calculados pelo método “Cost & Evaluation” e são apresentados na Tabela 36.

Tabela 36 – Preço de venda para os produtos no Sistema 2.

Produto	Preço venda (\$·kg⁻¹)
HMF	1,00
Ácido Levulínico	4,30

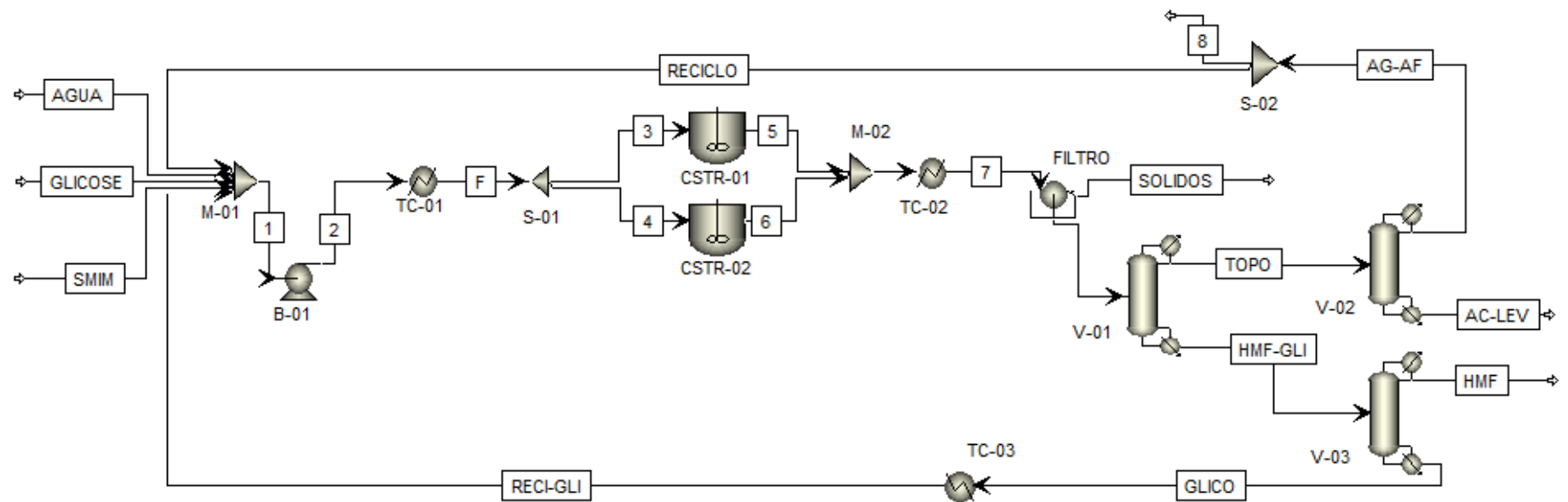
Para o Sistema 2 foi possível obter o 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 1,00 \$·kg⁻¹ e ácido levulínico a 4,30 \$·kg⁻¹. Portanto é possível obter HMF em preços competitivos em relação a produtos provenientes de recursos fósseis e ainda vender o ácido levulínico com preço inferior a 5,0 \$·kg⁻¹, valor que é praticado no mercado atualmente.

4.3. Sistema 3: [SMIM][FeCl₄]

4.3.1. Otimização do sistema

O Sistema 3 foi simulado por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v11 seguindo as informações dispostas nas Tabelas 5, 6 e 7. A Figura 14 apresenta o diagrama de fluxo de processo (PFD) proposto o processo de produção de HMF:

Figura 14 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 3.



Fonte: Autor (2021)

Por intermédio da ferramenta de análise “Optimization” do programa computacional Aspen Plus® v11, obteve-se as condições ótimas de produção de HMF a partir da minimização do cálculo custo total anual pela função objetivo apresentada pela Equação 11. Como explicado no Capítulo 4, o cálculo do custo de cada equipamento leva em conta a capacidade A de cada equipamento integrante do Sistema. As capacidades dos equipamentos são apresentadas na Tabela 37.

Tabela 37 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 3.

Equipamento	Valor da Capacidade (A)
Filtro	80 m ²
Bomba	67,98 kW
Reator 1	60 m ³
Reator 2	60 m ³
Trocador de Calor 1	114,93 m ²
Trocador de Calor 2	42,96 m ²
Trocador de Calor 3	10,00 m ²
Coluna de Destilação 1	229,14 m ³
Coluna de Destilação 2	25,94 m ³
Coluna de Destilação 3	1,80 m ³
Pratos da Coluna de Destilação 1	1,77 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 2	1,77 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 3	0,071 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 1	445,30 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 1	250,00 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 2	674,03 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 2	126,69 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²

De forma análoga aos sistemas anteriores, os maiores valores estão relacionados as colunas de destilação 1 e 2 e seus associados (pratos, condensador e refrervedor), devido a maior carga térmica sobre seus componentes.

A Tabela 38 apresenta as configurações ótimas obtidas a partir da minimização da função objetivo no Sistema 3.

Tabela 38 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 3.

Parâmetro	Condição Ótima
Vazão de Glicose (kmol.h^{-1})	80,00
Vazão de Água ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	50,00
Temperatura da Reação ($^{\circ}\text{C}$)	120,00
Pressão dos Reatores (bar)	15,00
Tempo de Residência (min)	55,68
Pressão da Bomba (bar)	15,00
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 1 (bar)	0,22
Pressão Condensador Coluna de Destilação 1 (bar)	0,25
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 1	0,10
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 2 (bar)	0,11
Pressão Condensador Coluna de Destilação 2 (bar)	0,18
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 2	0,10
Pressão Refervedor Coluna de Destilação 3 (bar)	0,09
Pressão Condensador Coluna de Destilação 3 (bar)	0,06
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 3	0,15

Nas condições ótimas para o Sistema 1 a produção de HMF foi de $1,73 \text{ kmol.h}^{-1}$ e $27,34 \text{ kmol.h}^{-1}$ de ácido levulínico. Para ambos produtos foi possível obtê-los com alta pureza, ambos acima de 99%. Os resultados da produção anual dos produtos em tonelada por ano e sua respectiva pureza são apresentados pela Tabela 39.

Tabela 39 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 3.

Produto	Produção (ton.ano⁻¹)	Pureza (%)
HMF	1.743,03	99,83
Ácido Levulínico	24.923,52	99,63

4.3.2. Custos Capitais

Os custos capitais foram calculados utilizando os dados da Tabela 19 e as Equações de 12 a 24. Os resultados obtidos dos custos de cada equipamento integrante do Sistema 3 são apresentados pela Tabela 40.

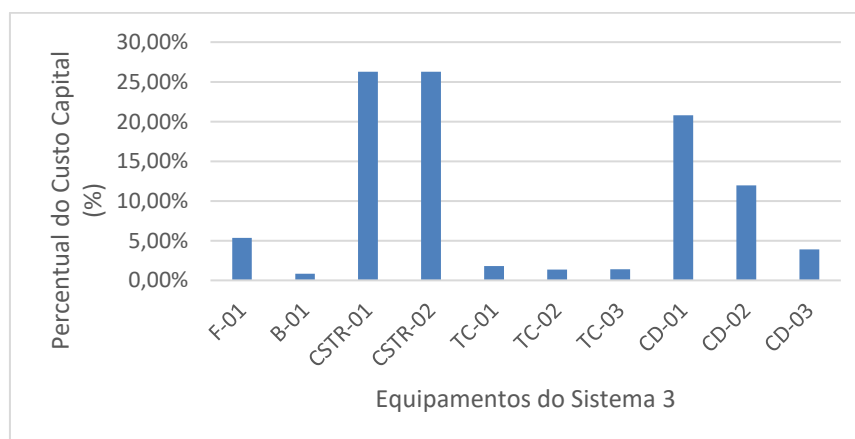
Tabela 40 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 3.

Equipamento	Custo (\$)
Filtro (F-01)	403.943,34
Bomba (B-01)	61.476,15
Reator 1 (CSTR-01)	1.977.490,66
Reator 2 (CSTR-02)	1.977.490,66
Trocador de Calor 1 (TC-01)	136.875,44
Trocador de Calor 2 (TC-02)	103.024,27
Trocador de Calor 3 (TC-03)	104.801,34
Coluna de Destilação 1 (V-01)	888.152,13
Coluna de Destilação 2 (V-02)	153.700,46
Coluna de Destilação 3 (V-03)	28.802,99
Pratos Coluna de Destilação 1 (PCD-01)	111.346,27
Pratos Coluna de Destilação 2 (PCD-02)	14.433,78
Pratos Coluna de Destilação 3 (PCD-03)	24.800,09

Refervedor Coluna de Destilação 1 (RCD-01)	342.204,59
Condensador Coluna de Destilação 1 (CCD-01)	220.994,65
Refervedor Coluna de Destilação 2 (RCD-02)	562.873,32
Condensador Coluna de Destilação 2 (CCD-02)	168.728,96
Refervedor Coluna de Destilação 3 (RCD-03)	120.405,42
Condensador Coluna de Destilação 3 (CCD-03)	120.405,42
Custos Totais Coluna de Destilação 1 (CD-01)	1.562.697,64
Custos Totais Coluna de Destilação 2 (CD-01)	899.736,52
Custos Totais Coluna de Destilação 3 (CD-01)	294.413,92
Custo total dos equipamentos	7.521.949,94

Assim como ocorreu nos sistemas anteriores, dentre os custos capitais, os custos dos reatores representaram a maior parcela de gasto, juntos, totalizam quase 53% do valor total, a etapa de separação (três colunas de destilação e seus associados) representaram cerca de 37% dos gastos. Os demais equipamentos apresentam pouco impacto no valor total dos custos capitais representando todos cerca de 10% do custo capital dos equipamentos. O percentual do custo capital dos equipamentos integrantes do Sistema 3 são apresentados graficamente na Figura 15.

Figura 15 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 3.



Fonte: Autor (2021)

4.3.3. Custos Operacionais

Já os custos operacionais obtidos para os reagentes e catalisador do Sistema 3 têm seus resultados apresentados na Tabela 41.

Tabela 41 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes e catalisador para o Sistema 3.

Reagentes	Custo (\$.ano⁻¹)
Água	212.000,00
Glicose	38.048.000,00
Catalisador	Custo (\$.ano⁻¹)
[SMIM][FeCl ₄]	52.750,00

O custo operacional da glicose é muito superior aos gastos operacionais com água e o catalisador [SMIM][FeCl₄], assim como ocorreu no sistema 1 este maior custo é ocasionado devido a maior demanda e custo da glicose de 59,45 \$.kmol⁻¹.

Já os custos operacionais com energia dos equipamentos foram calculados pelas Equações 28 a 31, os resultados obtidos para o Sistema 3 são apresentados pela Tabela 42.

Tabela 42 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 3.

Energia	Custo (\$.ano⁻¹)	%
Trocador de Calor 1	1.098.666,23	3,35
Trocador de Calor 2	353.617,67	1,08
Trocador de Calor 3	12.579,27	0,04
Bomba	6.952,91	0,02
Reator 1	244.426,93	0,74
Reator 2	244.426,93	0,74
Refervedor Coluna de Destilação 1	7.194.360,90	21,91
Condensador Coluna de Destilação 1	7.567.605,23	23,05
Refervedor Coluna de Destilação 2	7.557.860,49	23,02
Condensador Coluna de Destilação 2	7.628.458,05	23,23

Refervedor Coluna de Destilação 3	4.151,07	0,01
Condensador Coluna de Destilação 3	4.024,37	0,01
Custos Totais Coluna de Destilação 1	14.761.966,13	44,95
Custos Totais Coluna de Destilação 2	15.186.318,54	46,25
Custos Totais Coluna de Destilação 3	8.175,44	0,02
Demais Utilidades	Custo (\$.ano⁻¹)	%
Água de Resfriamento	22,86	0,0001
Vapor para aquecimento	921.169,91	2,81
Total	32.838.322,82	100,00

Assim como nos sistemas anteriores, os maiores custos operacionais das utilidades estão relacionados a etapa de separação, especificamente das colunas de destilação devido a maior dificuldade em separar os componentes, as colunas de destilação 1 e 2 representam 44,95 e 46,25% dos gastos, respectivamente. Devido a operação em temperaturas elevadas e baixas pressões, os gastos energéticos foram mais elevados que os demais equipamentos. Os resultados dos custos operacionais obtidos para o Sistema 3 são apresentados pela Tabela 43:

Tabela 43 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 3.

Custos Operacionais	Custo (\$.ano⁻¹)	%
Reagentes	38.260.000,00	53,77
Catalisador	52.750,00	0,07
Utilidades	32.838.322,82	46,15
Total	71.151.072,82	100,00

Os maiores custos operacionais são provenientes dos reagentes, que representam quase 53,77% de todos os gastos operacionais, devido ao custo da glicose e sua maior demanda no sistema como citado anteriormente. Os gastos operacionais das utilidades também representaram uma quantidade significativa dos gastos, aproximadamente 46%. Os custos operacionais com catalisador são insignificantes em comparação aos demais gastos.

4.3.4. Custo Total Anual (CTA)

O custo total anual (CTA) foi calculado somando os custos operacionais com os custos capitais pelo tempo de retorno de investimento definido em um ano, de acordo com a Equação 12. Os custos associados ao CTA são apresentados na Tabela 44:

Tabela 44 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 3.

Custos	Custo (\$ano⁻¹)
Capitais	7.521.949,94
Operacionais	71.151.072,82
Total Anual	78.673.022,76

O custo total anual (CTA) para o Sistema 3 foi de 78,7 milhões de dólares, convertendo em reais, o custo total anual foi de R\$ 427,2 milhões.

4.3.5. Análise Econômica

A análise econômica do sistema otimizado baseou-se no método “Cost & Evaluation” de Peters, Immerhaus e West, foi assumido operação da planta em modo contínuo por 8000 horas por ano com uma taxa de imposto de 20%. Os valores de venda dos produtos HMF e ácido levulínico ($\$.kg^{-1}$) foram baseados no fluxo de caixa, que deve cumprir com os requisitos, estes calculados pelas Equações 32 a 34 em que foi adotado o retorno de investimento de 15% ao ano, tempo de retorno de 3,6 anos e valor presente líquido igual a zero, a taxa de desconto anual (m_{RA}) foi fixada em 15%. A Tabela 45 apresenta a montagem do fluxo de caixa utilizada para o Sistema 3.

Tabela 45 – Fluxo de Caixa para o Sistema 3.

Fluxo de Caixa – Sistema 3		Tempo (ano)													
Itens	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Soma
1. Terra, \$.10 ⁶		0,00	0,00	0,00										0,00	0,00
2. Investimento de capital fixo, \$.10 ⁶		-6,26	-14,89	-21,69											-42,84
3. Capital de giro, \$.10 ⁶				-7,56										7,56	0,00
4. Valor do salvamento, \$.10 ⁶														0,00	0,00
5. Investimento de capital total, \$.10 ⁶		-6,26	-14,89	-29,26											-50,40
6. Investimento anual, \$.10 ⁶					0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7. Custo de início, \$.10 ⁶					-4,28										
8. Taxa de operação					0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
9. Vendas anuais, \$.10 ⁶					39,97	71,95	79,94	79,94	79,94	79,94	79,94	79,94	79,94	79,94	751,47
10. Custo total anual do produto (s/ depreciação), \$.10 ⁶					-32,72	-52,36	-58,25	-59,42	-60,61	-61,82	-63,06	-64,32	-65,60	-66,92	-585,07
11. Fator de depreciação, 1/ano					0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058					
12. Desvalorização anual, \$.10 ⁶ /ano					8,57	13,71	8,22	4,93	4,93	2,47					42,84
13. Lucro bruto anual, \$.10 ⁶					-5,60	5,88	13,47	15,59	14,40	15,66	16,89	15,63	14,34	13,03	119,28
14. Lucro líquido anual, \$.10 ⁶					-5,60	3,82	8,75	10,13	9,36	10,18	10,98	10,16	9,32	8,47	75,57
15. Fluxo de caixa operacional anual, \$.10 ⁶					2,97	17,53	16,98	15,07	14,30	12,64	10,98	10,16	9,32	8,47	118,41
16. Total do fluxo de caixa anual, \$.10 ⁶	0,00	-6,26	-14,89	-29,26	2,97	17,53	16,98	15,07	14,30	12,64	10,98	10,16	9,32	8,47	68,01
17. Posição de caixa acumulada, \$.10 ⁶	0,00	-6,26	-21,14	-50,40	-47,43	-29,90	-12,93	2,14	16,44	29,08	40,06	50,22	59,54	68,01	

Os preços de venda dos produtos foram calculados pelo método “Cost & Evaluation” e são apresentados na Tabela 46.

Tabela 46 – Preço de venda para os produtos no Sistema 3.

Produto	Preço venda (\$·kg⁻¹)
HMF	1,00
Ácido Levulínico	3,08

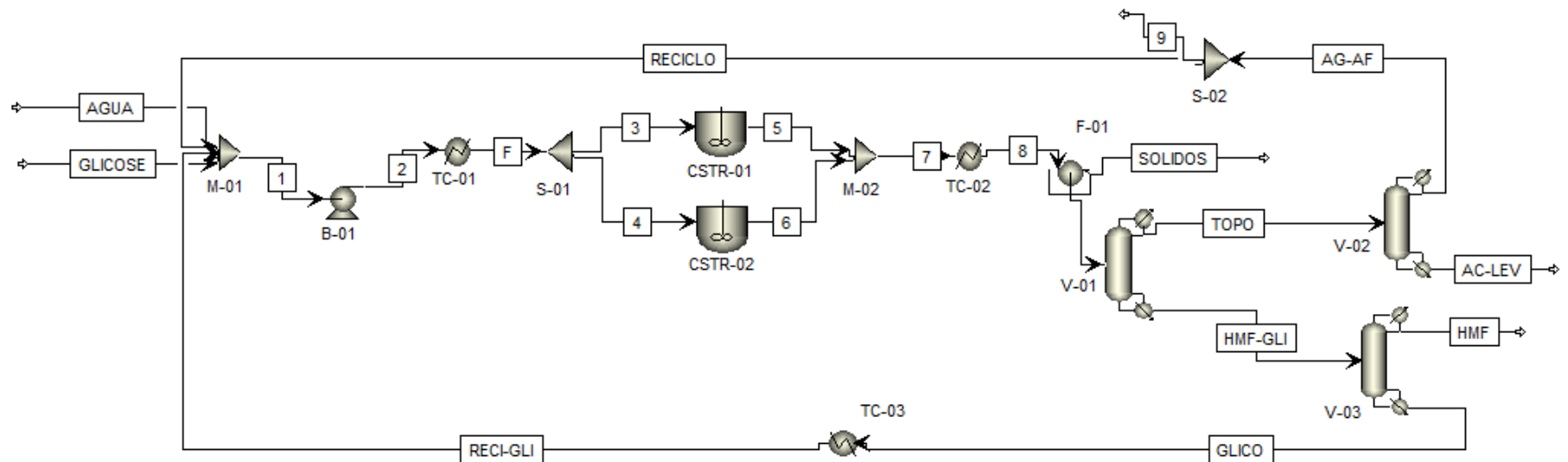
Para o Sistema 3 foi possível obter o 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 1,00 \$.kg⁻¹ e ácido levulínico a 3,08 \$.kg⁻¹. Portanto é possível obter HMF em preços competitivos em relação a produtos provenientes de recursos fósseis e ainda vender o ácido levulínico com preço inferior ao valor que é praticado no mercado atualmente.

4.4. Sistema 4: Sem catalisador

4.4.1. Otimização do sistema

O Sistema 3 foi simulado por intermédio do programa computacional Aspen Plus® v11 seguindo as informações dispostas nas Tabelas 5, 6 e 7. A Figura 16 apresenta o diagrama de fluxo de processo (PFD) proposto o processo de produção de HMF:

Figura 16 – Diagrama de fluxo de processo da produção de HMF e ácido levulínico a partir da glicose para o Sistema 4.



Fonte: Autor (2021).

Por intermédio da ferramenta de análise “Optimization” do programa computacional Aspen Plus® v11, obteve-se as condições ótimas de produção de HMF a partir da minimização do cálculo custo total anual pela função objetivo apresentada pela Equação 11. Como explicado no Capítulo 4, o cálculo do custo de cada equipamento leva em conta a capacidade A de cada equipamento integrante do Sistema. As capacidades dos equipamentos são apresentadas na Tabela 47.

Tabela 47 – Capacidade A de cada equipamento nas condições ótimas do Sistema 4.

Equipamento	Valor da Capacidade (A)
Filtro	80 m ²
Bomba	198,63 kW
Reator 1	60 m ³
Reator 2	60 m ³
Trocador de Calor 1	194,86 m ²
Trocador de Calor 2	53,55 m ²
Trocador de Calor 3	10,00 m ²
Coluna de Destilação 1	52,09 m ³
Coluna de Destilação 2	9,69 m ³
Coluna de Destilação 3	2,28 m ³
Pratos da Coluna de Destilação 1	0,50 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 2	1,13 m ²
Pratos da Coluna de Destilação 3	0,071 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 1	128,43 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 1	62,18 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 2	309,33 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 2	61,41 m ²
Refrervedor da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²
Condensador da Coluna de Destilação 3	10,00 m ²

Diferente dos sistemas anteriores, a reação no Sistema 4 ocorre em 10 MPa. Os maiores valores estão relacionados a bomba que pressuriza a corrente de alimentação do reator, ao primeiro trocador de calor que eleva a temperatura até

180°C e a primeira e segunda colunas de destilação e seus refeedores e condensadores respectivos devido a maior carga térmica.

A Tabela 48 apresenta as configurações ótimas obtidas a partir da minimização da função objetivo no Sistema 4.

Tabela 48 – Condições ótimas obtidas pela minimização da função objetivo para o Sistema 4.

Parâmetro	Condição Ótima
Vazão de Glicose (kmol.h^{-1})	40,00
Vazão de Água ($\text{m}^3.\text{h}^{-1}$)	35,00
Temperatura da Reação ($^{\circ}\text{C}$)	180,00
Pressão dos Reatores (bar)	100,00
Tempo de Residência (min)	139,07
Pressão da Bomba (bar)	100
Pressão Refevedor Coluna de Destilação 1 (bar)	0,99
Pressão Condensador Coluna de Destilação 1 (bar)	0,96
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 1	0,10
Pressão Refevedor Coluna de Destilação 2 (bar)	0,69
Pressão Condensador Coluna de Destilação 2 (bar)	0,45
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 2	0,15
Pressão Refevedor Coluna de Destilação 3 (bar)	0,31
Pressão Condensador Coluna de Destilação 3 (bar)	0,13
Razão de Refluxo Coluna de Destilação 3	0,15

Nas condições ótimas para o Sistema 4 a produção de HMF foi de $2,57 \text{ kmol.h}^{-1}$ e $3,07 \text{ kmol.h}^{-1}$ de ácido levulínico. Para ambos produtos foi possível obtê-los com

alta pureza, ambos acima de 98%. Os resultados da produção anual dos produtos em tonelada por ano e sua respectiva pureza são apresentados pela Tabela 49.

Tabela 49 – Resultados da produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para o Sistema 4.

Produto	Produção (ton.ano⁻¹)	Pureza (%)
HMF	2.589,14	99,98
Ácido Levulínico	2.881,99	98,82

4.4.2. Custos Capitais

Os custos capitais foram calculados utilizando os dados da Tabela 19 e as Equações de 12 a 24. Os resultados obtidos dos custos de cada equipamento integrante do Sistema 4 são apresentados pela Tabela 50.

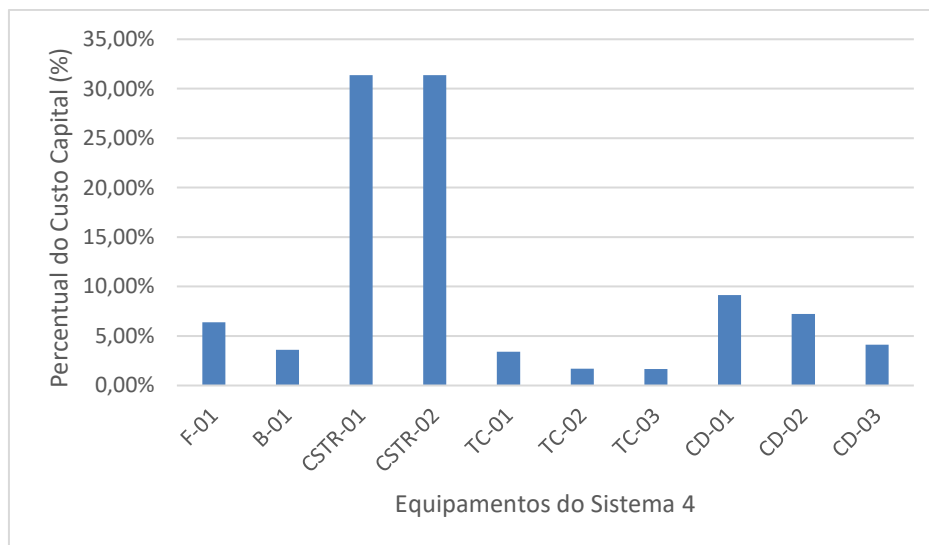
Tabela 50 – Resultados obtidos do cálculo dos custos dos equipamentos para o Sistema 4.

Equipamento	Custo (\$)
Filtro (F-01)	403.943,34
Bomba (B-01)	226.599,18
Reator 1 (CSTR-01)	1.977.490,66
Reator 2 (CSTR-02)	1.977.490,66
Trocador de Calor 1 (TC-01)	214.668,74
Trocador de Calor 2 (TC-02)	108.151,93
Trocador de Calor 3 (TC-03)	104.801,34
Coluna de Destilação 1 (V-01)	238.936,54
Coluna de Destilação 2 (V-02)	76.657,78
Coluna de Destilação 3 (V-03)	32.527,48
Pratos Coluna de Destilação 1 (PCD-01)	74.819,07

Pratos Coluna de Destilação 2 (PCD-02)	9.611,81
Pratos Coluna de Destilação 3 (PCD-03)	17.050,06
Refervedor Coluna de Destilação 1 (RCD-01)	149.641,00
Condensador Coluna de Destilação 1 (CCD-01)	112.544,84
Refervedor Coluna de Destilação 2 (RCD-02)	257.680,56
Condensador Coluna de Destilação 2 (CCD-02)	112.474,69
Refervedor Coluna de Destilação 3 (RCD-03)	104.858,00
Condensador Coluna de Destilação 3 (CCD-03)	104.858,00
Custos Totais Coluna de Destilação 1 (CD-01)	575.941,45
Custos Totais Coluna de Destilação 2 (CD-01)	456.424,84
Custos Totais Coluna de Destilação 3 (CD-01)	259.293,54
Custo total dos equipamentos	6.304.805,68

No Sistema 4 o comportamento foi similar aos sistemas anteriores, dentre os custos capitais, os custos dos reatores representaram a maior parcela de gasto, juntos, totalizam 63% do valor total, a etapa de separação (três colunas de destilação e seus associados) representaram cerca de 20% dos gastos. Os demais equipamentos apresentam pouco impacto no valor total dos custos capitais representando todos cerca de 17% do custo capital dos equipamentos. O percentual do custo capital dos equipamentos integrantes do Sistema 4 são apresentados graficamente na Figura 17.

Figura 17 – Percentual do custo de cada equipamento integrante do Sistema 4.



Fonte: Autor (2021)

4.4.3. Custos Operacionais

Os custos operacionais obtidos para os reagentes e catalisador do Sistema 4 têm seus resultados apresentados na Tabela 51.

Tabela 51 – Resultados obtidos dos custos operacionais dos reagentes para o Sistema 4.

Reagentes	Custo (\$·ano⁻¹)
Água	148.403,50
Glicose	19.024.473,60
Catalisador	Custo (\$·ano⁻¹)
-	-

Nos custos operacionais com reagentes, o Sistema 4 também demonstrou comportamento similar aos sistemas 1 e 3. O custo operacional da glicose foi superior aos gastos operacionais com água, neste sistema não há presença de catalisador.

Os custos operacionais das utilidades, que contam com a energia dos equipamentos e demais gastos com água de resfriamento para o condensador e vapor de água para o refeedor das colunas de destilação foram calculados pelas Equações 28 a 31, os resultados obtidos para o Sistema 4 são apresentados pela Tabela 52.

Tabela 52 – Resultados obtidos dos custos operacionais com utilidades para o Sistema 4.

Energia	Custo (\$.ano⁻¹)	%
Trocador de Calor 1	798.021,40	5,73
Trocador de Calor 2	525.920,52	3,77
Trocador de Calor 3	7.154,98	0,05
Bomba	19.068,67	0,14
Reator 1	144.745,73	1,04
Reator 2	144.745,73	1,04
Refervedor Coluna de Destilação 1	2.864.957,59	20,56
Condensador Coluna de Destilação 1	2.786.322,35	19,99
Refervedor Coluna de Destilação 2	2.908.757,55	20,87
Condensador Coluna de Destilação 2	3.007.237,86	21,58
Refervedor Coluna de Destilação 3	3.924,23	0,03
Condensador Coluna de Destilação 3	5.447,36	0,04
Custos Totais Coluna de Destilação 1	5.651.279,93	40,55
Custos Totais Coluna de Destilação 2	5.915.995,41	42,45
Custos Totais Coluna de Destilação 3	9.371,59	0,07
Demais Utilidades	Custo (\$.ano⁻¹)	%
Água de Resfriamento	34,40	0,0002
Vapor para aquecimento	719.274,542	5,16
Total	13.935.612,91	100,00

De forma similar aos sistemas anteriores, os maiores custos operacionais das utilidades estão relacionados a etapa de separação, especificamente das colunas de destilação devido a maior dificuldade em separar os componentes, a primeira e segunda colunas de destilação que representam 40,55 e 42,45% dos gastos, respectivamente. Devido ao maior número de pratos, operação em temperaturas elevadas. Os resultados dos custos operacionais obtidos para o Sistema 4 são apresentados pela Tabela 53:

Tabela 53 – Resultados dos custos operacionais obtidos nas condições ótimas para o Sistema 4.

Custos Operacionais	Custo (\$ano⁻¹)	%
Reagentes	19.172.877,10	57,91
Utilidades	13.935.612,91	42,09
Total	33.108.490,01	100,00

Os maiores custos operacionais são provenientes dos reagentes, que representam 57,91% de todos os gastos operacionais, devido ao custo da glicose e sua maior demanda no sistema como citado anteriormente. Os gastos operacionais das utilidades também representaram uma quantidade significativa dos gastos, 42,09%.

4.4.4. Custo Total Anual (CTA)

O custo total anual (CTA) foi calculado somando os custos operacionais com os custos capitais pelo tempo de retorno de investimento definido em um ano, de acordo com a Equação 12. Os custos associados ao CTA são apresentados na Tabela 54:

Tabela 54 – Custos capitais, operacionais e total anual relacionados ao Sistema 4.

Custos	Custo (\$ano⁻¹)
Capitais	6.304.805,68
Operacionais	33.108.490,01
Total Anual	39.413.295,69

O custo total anual (CTA) para o Sistema 4 foi de 39,4 milhões de dólares, convertendo em reais, o custo total anual foi de R\$ 214 milhões.

4.4.5. Análise Econômica

A análise econômica do sistema otimizado baseou-se no método “Cost & Evaluation” de Peters, Immerhaus e West, foi assumido operação da planta em modo contínuo por 8000 horas por ano com uma taxa de imposto de 20%. Os valores de venda dos produtos HMF e ácido levulínico ($\$.kg^{-1}$) foram baseados no fluxo de caixa, que deve cumprir com os requisitos, estes calculados pelas Equações 32 a 34 em que foi adotado o retorno de investimento de 15% ao ano, tempo de retorno de 3,6 anos e valor presente líquido igual a zero, a taxa de desconto anual (m_{RA}) foi fixada em 15%. A Tabela 55 apresenta a montagem do fluxo de caixa utilizada para o Sistema 4.

Tabela 55 - Fluxo de Caixa para o Sistema 4.

Fluxo de Caixa – Sistema 4 Itens	Tempo (ano)													Soma	
	0,00	0,00	0,00										0,00		
1. Terra, \$.10 ⁶	-5,24	-12,48	-18,18											0,00	0,00
2. Investimento de capital fixo, \$.10 ⁶			-6,34											6,34	-35,90
3. Capital de giro, \$.10 ⁶														0,00	0,00
4. Valor do salvamento, \$.10 ⁶	-5,24	-12,48	-24,52												0,00
5. Investimento de capital total, \$.10 ⁶				0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-42,24
6. Investimento anual, \$.10 ⁶				-3,59											0,00
7. Custo de início, \$.10 ⁶				0,50	0,90	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	
8. Taxa de operação				25,28	45,50	50,55	50,55	50,55	50,55	50,55	50,55	50,55	50,55	50,55	
9. Vendas anuais, \$.10 ⁶				-19,38	-30,10	-33,33	-34,00	-34,68	-35,37	-36,08	-36,80	-37,54	-38,29		475,17
10. Custo total anual do produto (s/ depreciação), \$.10 ⁶				0,20	0,320	0,192	0,115	0,115	0,058						-335,55
11. Fator de depreciação, 1/ano				7,18	11,49	6,89	4,14	4,14	2,07						
12. Desvalorização anual, \$.10 ⁶ /ano				-4,87	3,91	10,33	12,42	11,74	13,11	14,47	13,75	13,01	12,26		35,90
13. Lucro bruto anual, \$.10 ⁶				-4,87	2,54	6,71	8,07	7,63	8,52	9,41	8,94	8,46	7,97		100,13
14. Lucro líquido anual, \$.10 ⁶				2,31	14,03	13,61	12,21	11,77	10,59	9,41	8,94	8,46	7,97		63,38
15. Fluxo de caixa operacional anual, \$.10 ⁶	0,00	-5,24	-12,48	-24,52	2,31	14,03	13,61	12,21	11,77	10,59	9,41	8,94	8,46	7,97	99,28
16. Total do fluxo de caixa anual, \$.10 ⁶	0,00	-5,24	-17,72	-42,24	-39,94	-25,91	-12,30	-0,09	11,67	22,26	31,67	40,61	49,06	57,04	57,04
17. Posição de caixa acumulada, \$.10 ⁶		0,00	0,00	0,00										0,00	

Os preços de venda dos produtos foram calculados pelo método “Cost & Evaluation” e são apresentados na Tabela 56.

Tabela 56 – Preço de venda para os produtos no Sistema 4.

Produto	Preço venda (\$·kg⁻¹)
HMF	6,14
Ácido Levulínico	12,21

Para o Sistema 4 foi possível obter o 5-hidroximetilfurfural (HMF) a 6,14 \$.kg⁻¹ e ácido levulínico a 12,21 \$.kg⁻¹. Para esse sistema não foi possível obter HMF a preços competitivos em relação a produtos provenientes de recursos fosseis, e o preço do ácido levulínico foi maior do que é praticado no mercado atualmente. Isso pode ser explicado pela baixa quantidade de ácido levulínico obtido no Sistema 4, em comparação com os demais sistemas, foi possível obter quantidades significativamente maiores que para esse sistema.

4.5. Comparação entre os Sistemas

4.5.1. Preços de venda

Na literatura são relatados os preços de venda obtidos para o 5-hidroximetilfurfural em outros estudos de otimização, segundo Torres, Tsapatsis e Daoutidis (2010) o preço de venda do HMF foi de 1,97 \$.kg⁻¹, em um estudo seguinte apresentado pelos mesmos autores, o preço do HMF variou entre 1,66 e 1,90 \$.kg⁻¹ (Torres, Tsapatsis e Daoutidis, 2012), em ambos os estudos foi utilizado a frutose como matéria prima. Para os sistemas estudados, os preços de venda dos produtos são apresentados na Tabela 57.

Tabela 57 – Preços de venda dos produtos nos sistemas estudados.

Sistema	HMF (\$·kg⁻¹)	Ácido Levulínico (\$·kg⁻¹)
1	1,00	1,92
2	1,00	4,30

3	1,00	3,08
4	6,14	12,21

Comparando os resultados obtidos com a literatura, nos Sistemas 1, 2 e 3 foi possível obter o HMF a preços inferiores aos da literatura e com preço em torno de 1,00 \$.kg⁻¹, desejável para ser competitivo com os provenientes de fontes fosseis. Apenas o Sistema 4 não apresentou bons resultados de preço de venda, em virtude destes valores do 5-hidroximetilfurfural e ácido levulínico serem 6,14 e 12,21 \$.kg⁻¹, respectivamente, estes foram valores muito superiores aos praticados no mercado, diferentemente dos demais sistemas. E ainda, os Sistemas 1,2 e 3 destacaram-se por obter o ácido levulínico a valores 38,4; 86% e 61,6% inferiores ao praticado no mercado atualmente.

4.5.2. Produção de HMF

A produção anual de produtos para cada sistema é apresentada na Tabela 58.

Tabela 58 – Produção anual de produtos obtidos nas condições ótimas para os sistemas estudados.

Sistema	HMF (ton.ano⁻¹)	Ácido Levulínico (ton.ano⁻¹)
1	925,75	43.179,86
2	1.636,81	10.334,07
3	1.743,03	24.923,52
4	2.589,14	2.881,99

Dentre os sistemas, o Sistema 4 foi o que apresentou maior produção de HMF, em contrapartida foi o sistema que produziu menos ácido levulínico, que acabou contribuindo para o sistema não ser viável economicamente. Já o Sistema 1 apresentou grande produção de ácido levulínico, e menor de HMF, porém foi o sistema que apresentou melhores resultados econômicos ao obter preços inferiores de venda.

4.5.3. Custos Operacionais

Os custos operacionais que envolveram os gastos energéticos das utilidades, os custos com catalisador, reagentes e utilidades para cada sistema são apresentados na Tabela 59.

Tabela 59 – Custos operacionais dos quatro sistemas estudados.

Custos Operacionais	1	2	3	4
Reagentes	43.017.065,60	14.480.355,20	38.260.000,00	19.172.877,10
Catalisador	1.050,29	9.571.200,00	52.750,00	-
Utilidades	19.567.189,98	29.443.699,29	32.838.322,82	13.935.612,91
Total	62.585.305,87	53.495.254,49	71.151.072,82	33.108.490,01

Dentre os custos operacionais, dentre os custos com utilidades, foram menores nos sistemas 1 e 4, isso ocorreu devido as menores energias requeridas com a etapa de separação, os revedores e condensadores das colunas de destilação destes sistemas demandaram menor energia. Já os sistemas 2 e 3 demandaram maiores gastos, nestes, a coluna de destilação operaram em maiores temperaturas em comparação aos demais.

Em relação aos reagentes, os sistemas 2 e 4 apresentaram menores valores de custos, isso ocorreu devido a menor demanda de glicose (reagente de maior custo) nesses sistemas a demanda de glicose foi de 30 e 40 kmol.h⁻¹, respectivamente. Por outro lado, os sistemas 1 e 4 requisitaram maior quantidade de glicose, 90 e 70 kmol.h⁻¹, assim, elevando o custo com reagentes.

Os custos provenientes dos reagentes foram maiores apenas no sistema 2 devido ao custo do catalisador ser de 5,00 \$.kg⁻¹, no sistema 4 não há presença de catalisador. De modo geral, nos sistemas 1 e 3 que apresentaram melhores resultados demandaram maiores gastos com reagentes, sendo esse o fator de maior influência nos custos operacionais e consequentemente no custo total anual.

4.5.4. Custos Capitais

Os custos do filtro, reatores e trocador de calor 3 foram os mesmos em todos os sistemas, pois foram fixados pela capacidade A destes, os demais equipamentos em cada sistema são apresentados na Tabela 60.

Tabela 60 – Comparação entre os custos dos equipamentos nos sistemas estudados.

Equipamento	Sistema 1	Sistema 2	Sistema 3	Sistema 4
Bomba	37.318,51	44.472,86	61.476,15	226.599,18
Trocador de Calor 1	162.934,73	121.936,76	136.875,44	214.668,74
Trocador de Calor 2	105.276,37	101.831,24	103.024,27	108.151,93
Coluna de Destilação 1	1.177.869,29	1.031.562,94	1.562.697,64	575.941,45
Coluna de Destilação 2	515.410,96	677.552,46	899.736,52	456.424,84
Coluna de Destilação 3	519.755,98	269.421,26	294.413,92	259.293,54
Custo Capital	6.982.291,84	6.692.564,81	7.521.949,94	6.304.805,68

Os custos da bomba foram superiores nos sistemas de acordo com a pressão de descarga, o maior custo ocorreu no sistema 4 que opera a 100 bar. Já no sistema 1 a pressão de descarga foi 10 bar, enquanto nos sistemas 2 e 3 foram 15 bar, porém, no sistema 3, a capacidade A foi superior, causando maior custo.

O trocador de calor 1 nos sistemas tiveram seu maior custo associado a área de troca térmica requerida, nos sistemas que possuem maior temperatura de reação os custos foram maiores, com exceção do sistema 3 que teve custo levemente superior ao 2, apesar da temperatura de reação no sistema 3 ser 110 °C e no sistema 2 ser 120 °C, a vazão de alimentação do trocador de calor 1 é superior no terceiro sistema. O trocador de calor 2 nos sistemas tiveram custos bem próximos, entre 101 e 108 mil dólares, pois em ambos os casos resfriam a corrente de saída do reator.

Quanto a etapa de separação, a coluna de destilação 1 tem dois fatores principais de impacto que são o custo relacionado a coluna em si determinado pelo volume como parâmetro de capacidade (A) e os custos relacionados a operação do refeedor e condensador. O sistema 3 apresentou maior custo, causado pelo maior volume da coluna, neste sistema o diâmetro da coluna obtido pela otimização foi

superior aos demais sistemas, em contrapartida o sistema 4 teve menor valor, causado pelo menor diâmetro, conseqüentemente menor volume da coluna, além disso, neste sistema, o condensador e refeedor dessa coluna apresentaram menores valores ocasionados pela menor área de troca térmica.

O custo da coluna de destilação 3 foi próximo em todos sistemas com exceção do sistema 1, nesta coluna, os fatores de maior influência ao custo são os relacionados a operação do refeedor e condensador, apesar de apresentar área de troca térmica semelhante aos demais sistemas, no sistema 1, estes equipamentos operaram a 0,01 bar, nos demais sistemas as pressões foram com valores superiores. Assim como na terceira coluna, na coluna de destilação 2, os fatores de maior impacto são relacionados ao refeedor e condensador, no sistema 3, a área de troca térmica foi superior aos demais e causou maior custo em comparação aos demais sistemas.

4.5.5. Custo Total Anual (CTA)

O custo total anual foi a soma dos custos operacionais com os custos capitais pelo ano de retorno de investimento. Os resultados do custo total anual para todos os sistemas são apresentados na Tabela 61.

Tabela 61 – Custos total anual dos sistemas estudados.

Sistema	Custo (\$·ano⁻¹)
1	69.569.472,34
2	60.187.819,30
3	78.673.022,76
4	39.413.295,69

O sistema 4 apresentou menor custo total anual, porém, este sistema não foi viável economicamente. Os demais sistemas foram viáveis economicamente apesar de apresentarem maior valor, nos sistemas 1, 2 e 3 este custo está associado ao custo da glicose que foi um fator relevante no maior custo operacional e desse modo, causando maior custo total anual.

5. CONCLUSÕES

A partir do presente estudo, foi possível desenvolver quatro sistemas de produção de 5-hidroximetilfurfural (HMF) com configurações distintas e realizar sua otimização e análise técnico-econômica.

Dentre os quatro sistemas, apenas três foram viáveis economicamente, sendo os três primeiros sistemas, nestes, foi possível obter o preço de venda do HMF a 1,00 \$.kg⁻¹ este valor, segundo a literatura, é o ideal para o HMF ser competitivo com produtos oriundos de fontes fosséis e o ácido levulínico variou entre 1,92 e 3,08 \$.kg⁻¹, valores menores que os praticados atualmente no mercado.

Quanto a produção dos sistemas, dentre os viáveis economicamente a produção girou em torno de 0,92 a 1,74 mil toneladas de HMF por ano, já a de ácido levulínico variou entre 10,3 e 43,2 mil toneladas/ano, enquanto no sistema 4 que não foi viável economicamente produziu mais HMF, 2,6 mil toneladas por ano, porém a produção do coproduto foi de apenas 2,9 mil toneladas/ano.

Em relação aos custos operacionais, os gastos com catalisadores representaram uma menor parcela, com exceção do sistema 2, em que o preço do catalisador foi de 5,00 \$.kg⁻¹, apesar disso, os custos com reagentes e utilidades foram superiores, estes são os que representam a maior porcentagem dos gastos operacionais. Os custos provenientes dos reagentes representam maior parcela dos gastos devido ao preço da glicose (59,45 \$.kmol⁻¹), com exceção do sistema 2 que utilizou apenas 30 kmol.h⁻¹ do reagente. Dentre os gastos com equipamentos, a maior parcela desse gasto é resultante dos maiores gastos energéticos com a etapa de separação (colunas de destilação).

Dentre custos capitais o valor total variou entre \$ 6,3 e 7,5 milhões, sendo que os reatores representaram a maior parcela destes custos, seguidos das colunas de destilação, as diferenças entre os custos foram ocasionadas por necessidades específicas de cada sistema tais quais: pressão de operação da bomba, refeedores e condensadores da coluna de destilação, temperatura do trocador de calor e reação.

O custo total anual do sistema 4 foi o menor, porém o sistema não foi viável economicamente, os demais sistemas apresentaram maior valor e apresentaram resultados melhores de acordo com a literatura.

REFERÊNCIAS

- ANTAL, M. J.; MOK, W. S. L.; RICHARDS, G. N. **Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furalde-hyde from D-fructose and sucrose.** Carbohydrate Research, 1990.
- AVCI, A.H., VAN GOETHEM C., RIJNAARTS T. ET AL. **Tuning the Electrochemical Properties of Novel Asymmetric Integral Sulfonated Polysulfone Cation Exchange Membranes.** Molecules, 2021.
- BAUGH, K.; MCCARTY, P. L. **Thermochemical Pretreatment of Lignocellulose to Enhance Methane Fermentation: I. Monosaccharide and Furfurals Hydrothermal Decomposition and Product Formation Rates.** Biotechnol Bioeng, 31(1), 1988.
- BOZELL, J. J.; PETERSEN, G. R. **Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates - The US Department of Energy's "top 10" revisited.** Green Chemistry, 2010.
- CHANG, C. MA, X. CEN, P. **Kinetics of Levulinic Acid Formation from Glucose Decomposition at High Temperature*.** Chinese Journal of Chemical Engineering, 2006.
- CHEMICAL ENGINEERING. **2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average.** Disponível em: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/> Acesso em: 11 de janeiro de 2021.
- CHENG, J. J. **Biomass to Renewable Energy Processes,** CRC Press, 2018.
- COPE, A.C. **Production and recovery of furans.** US2917520A, United States, 1959.
- CORMA C., A.; IBORRA, S.; VELTY, A. **Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals.** Chemical Reviews, 2007.
- COTTIER, L.; DESCOTES, G. **5-Hydroxymethylfurfural syntheses and chemical transformations.** Trends in Heterocyclic Chemistry, v. 2, 233, 1991.
- DAVIS, R.; TAO, L; TAN, E. C. D.; BIDDY, M. J.; BECKHAM, G. T.; SCARLATA, C. **Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbons: Dilute-Acid and Enzymatic Deconstruction of Biomass to Sugars and Biological Conversion of Sugars to Hydrocarbons.** Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2013.
- DÜLL, G. **Action of oxalic acid on inulin.** Chemiker Zeitung. 19:216–7, 1895.
- EDGAR T. F., HIMMELBLAU D., M. **Optimization of Chemical Processes,** McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 2001.

- FACHRI, B.A., ABDILLA, R.M., RASRENDRA, C.B. et al. **Experimental and modelling studies on the uncatalysed thermal conversion of inulin to 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid**. *Sustain Chem Process*, v.3, 8, 2015.
- GALLO, J. M. R.; TRAPP, M. A. **The chemical conversion of biomass-derived saccharides: An overview**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 28, n. 9, p. 1586–1607, 2017.
- GASET, A. GORRICHON J. P. TRUCHOT, E. **Inf. Chim**, 212, 179, 1981.
- GIRISUTA, B.; JANSSEN, L. P.B.M.; HEERES, H. J. **A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid**. *Green Chemistry*, v. 8, n. 8, 2006.
- HAWORTH, W. N.; JONES, W. G. M. J. **Journal of the American Chemical Society**, 667, 1944.
- HAWORTH, W. N.; WIGGINS, L. F. **U.S. Patent 2498918**, 1950.
- CIS - CHEMICAL INDUSTRY NEWS & CHEMICAL MARKET INTELLIGENCE. Indicative Chemical Prices A-Z. **Site do Chemical Industry News & Chemical Market Intelligence (ICIS)**, 2016. Disponível em: <<https://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>>. Acesso em: 21 dez. 2020.
- JING, Q; LÜ, X. **Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of Glucose in High-temperature Liquid Water**, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 16, 6, 2008.
- JUNIOR, V.B. Produção de acetato de n-Butila via destilação reativa, Universidade Estadual de Campinas, 2019.
- KARASHIMA, J. **Chemiker Zeitung**. 180, 241, 1928.
- KARKOUR, S.; ICHISUGI, Y.; ABEYNAYAKA, A.; ITSUBO, N. **External-Cost Estimation of Electricity Generation in G20 Countries: Case Study Using a Global Life-Cycle Impact-Assessment Method**. *Sustainability* v. 12, 2020.
- KIERMAYER J. **A derivative of furfuraldehyde from laevulose**. *Chemiker Zeitung*.; 19:1003–6, 1895.
- KLÄUSLI, T. **AVA Biochem: commercialising renewable platform chemical 5-HMF**. *Green Processing and Synthesis*, 3(3), 235–236, 2014.
- KUSTER, B F M. **5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A Review Focussing on its Manufacture**. *Starch*, v.42 P. 314-321, 1990.
- LAW, A. M. **Simulation Modeling and Analysis**, McGraw-Hill Education, 2014.

- LEWKOWSKI, J. **Synthesis, chemistry and applications of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives**. *Arkivoc*, v. 2001, n. 1, p. 17–54, 2001.
- LUYBEN, W. L. **Distillation Design and Control Using Aspen Simulation**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 489 p. 2013.
- MAGNUSSEN, T. SØRENSEN, J. M., RASMUSSEN, P. FREDENSLUND, A. **Liquid liquid equilibrium data: Their retrieval, correlation and prediction Part III: Prediction**. *Fluid Phase Equilibria*, v. 4, n. 1–2, p. 151–163, 1980.
- MENEGAZZO, F., GHEDINI, E., SIGNORETTO, M. **5-Hydroxymethylfurfural (HMF) production from real biomasses**. *Molecules*. v. 23, n. 9, 2018.
- MIDDENDORP, J. A. **Sur l'oxyméthylfurfurol**. *Recueil des Travaux Chimiques*. 38, 1, 1919.
- MOREAU, C. M. N. BELGACEM e A. GANDINI, **Topics in Catalysis**. 27, 2004.
- MOORE, J. A.; KELLY, J. E. **Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei**. *Macromolecules*, v. 11, n. 3, p. 568–573, 1978.
- MOYE, C. J. **Rev. Pure and Applied Chemistry**, 14, 161, 1964.
- MUKHERJEE, A., DUMONT, M. J., RAGHAVAN, V. **Review: Sustainable production of hydroxymethylfurfural and levulinic acid: Challenges and opportunities**. *Biomass and Bioenergy*, 72, 2015.
- NEWTH, F. H. **The formation of furan compounds from hexoses**. *Advances in Carbohydrate Chemistry* 6, 83-106, 1951.
- PENISTON, Q. P. **Manufacture of 5-hydroxymethyl 2-furfural**. Food, Chemical and Research Laboratories, Inc. U.S. Patent Appl. US 2750394, 1956.
- PERLINGEIRO, C.A.G. **Engenharia de Processos: Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos**. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2005.
- PETERS, M. S.; TIMMERHAUS, K. D. **Plant Design and Economics for Chemical Engineers**. Nova Iorque: McGraw-Hill Chemical Engineering Series, 2003.
- RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. **Kinetic study of glucose conversion to levulinic acid over Fe/HY zeolite catalyst**. *Chemical Engineering Journal*, v. 335, p. 221-230, 2018.
- RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. **Thermo-kinetic assessment of glucose decomposition to 5-hydroxymethyl furfural and levulinic acid over acidic functionalized ionic liquid**, *Chemical Engineering Journal*, v. 283, p. 150–159, 2016.
- RAPP, K. M. **Process for preparing pure 5-hydroxymethylfurfuraldehyde**. *Süddeutsche Zucker-Aktiengesellschaft*. U.S. Patent 4740605, 1988.

- REICHSTEIN, T. **Helvetica Chimica Acta**, 9, 1066, 1926.
- RINALDI, R; SCHUTH, F. **Design of solid catalysts for the conversion of biomass**. *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, p. 610–626, 2009.
- ROMÁN-LESHKOV, Y.; DUMESIC, J. A. **Solvent effects on fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural in biphasic systems saturated with inorganic salts**. *Topics in Catalysis*, v. 52, n. 3, p. 297–303, 2009.
- ROSATELLA, A. A. et al. **5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications**. *Green Chemistry*, 2011
- SANGIAN, H et al., **Preparation of Reducing Sugar Hydrolyzed from High-Lignin Coconut Coir Dust Pretreated by the Recycled Ionic Liquid [mmim][dmp] and Combination with Alkaline**. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, vol. 10, no. 1, pp. 8-22, 2015.
- SANTIAGO B.S., GUIRARDELLO R., **5-hydroxymethylfurfural Production in a Lignocellulosic Biorefinery: Techno-economic Analysis**, *Chemical Engineering Transactions*, v. 80, p. 139-144, 2020^a.
- SANTIAGO, B. S., GUIRARDELLO, R., **Optimal Flowsheet Design for Levulinic Acid Production from Lignocellulosic Biomass: a Superstructure-based Approach**. *Chemical Engineering Transactions*, v. 80, p. 145-150, 2020^b.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C. ABBOTT, M. M., SWIHART, M. T. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**, 8th Edition, McGraw-Hill Chemical Engineering Series. McGraw-Hill, Boston, 2018.
- SUTTON, A. D. et al. **The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes**. *Nature Chemistry*, v. 5, n. 5, p. 428–432, 24, 2013.
- SZABÓ, L., NÉMETH, S., & SZEIFERT, F. **Separation of Multicomponent Mixtures**. *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprém*, 39(2), 295–300, 2011.
- TONG, X.; MA, Y.; LI, Y. **Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes**. *Applied Catalysis A: General*, v. 385, n. 1-2, 2010.
- TORRES, A. I.; DAOUTIDIS, P.; TSAPATSIS, M. **Continuous production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose: A design case study**. *Energy and Environmental Science*, v. 3, n. 10, p. 1560–1572, 2010.

- TORRES, A. I.; TSAPATSI, M.; DAOUTIDIS, P. **Biomass to chemicals: Design of an extractive-reaction process for the production of 5-hydroxymethylfurfural.** Computers and Chemical Engineering, v. 42, 2012.
- TURTON, R. SHAEIWITZ, J. A. BHATTACHARYYA, D. WHITING, W.B.; **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes.** 5. ed. Pearson Education, 2018. 1549 p.
- VAN EKENSTEIN, W.A; BLANKSMA, J.J; **Chemisch Weekblad.** 6, p. 717, 1909.
- VAN EKENSTEIN, W.A; BLANKSMA, J.J; **Chemisch Weekblad.** 7, p. 387, 1910.
- VAN PUTTEN, R. J. et al. **Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources.** Chemical Reviews, v. 113, n. 3, p. 1499–1597, 2013.
- WANG, T.; NOLTE, M. W.; SHANKS, B. H. **Catalytic dehydration of C₆ carbohydrates for the production of hydroxymethylfurfural (HMF) as a versatile platform chemical.** Green Chemistry, 2014.
- WEB OF SCIENCE. **Principal Coleção do Web of Science.** Disponível em: <http://apps-webofknowledge.ez35.periodicos.capes.gov.br/> Acesso em: 11 de janeiro de 2021.
- WEINGARTEN, R. et al. **Kinetics and reaction engineering of levulinic acid production from aqueous glucose solutions.** ChemSusChem, v. 5, n. 7, 2012.
- WEIQI, W.; SHUBIN, W. **Experimental and kinetic study of glucose conversion to levulinic acid catalyzed by synergy of Lewis and Brønsted acids.** Chemical Engineering Journal, v. 307, 1, 2017.
- ZHANG, Y.; CHAN, J. Y. G. **Sustainable chemistry: Imidazolium salts in biomass conversion and CO₂ fixation.** Energy and Environmental Science, v. 3, n. 4, p. 408–417, 2010.
- ZHOU, C. et al. **Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in different solvents and catalysts: Reaction kinetics and mechanism.** Egyptian Journal of Petroleum, v. 26, n. 2, 2017.
- ZHU, F. X. X. **Energy optimization for the process industries,** Wiley, 2013.

APÊNDICE A - Código utilizado na otimização

A seguir é apresentado o código base utilizado na otimização de todos os sistemas no programa computacional Aspen Plus® v.11, entre aspas são apresentados comentários sobre cada trecho.

“custos operacionais”

“custos operacionais com reagentes”

$$\text{CGLICOSE}=59.45*\text{VGLICOSE}$$

$$\text{CAGUA}=0.53*\text{VAGUA}$$

“custo operacional com catalisador”

$$\text{CCAT}=\text{PCAT}*\text{VCAT}$$

“somatório dos custos operacionais com reagentes e catalisador”

$$\text{CREAG}=(\text{CGLICOSE}+\text{CAGUA}+\text{CCAT})$$

“custos operacionais com utilidades”

“custos operacionais com trocadores de calor”

$$\text{CETC}=0.012*(\text{ETC1}+\text{ETC2}+\text{ETC3})$$

“custos operacionais com refeedores e condensadores”

$$\text{CDEST1}=0.012*(\text{DEST1REF}+\text{DEST1CON})$$

$$\text{CDEST2}=0.012*(\text{DEST2REF}+\text{DEST2CON})$$

$$\text{CDEST3}=0.012*(\text{DEST3REF}+\text{DEST3CON})$$

“custos operacionais com as colunas de destilação”

$$\text{CDEST}=\text{CDEST1}+\text{CDEST2}+\text{CDEST3}$$

“custo operacional com a bomba”

$$\text{CEPUMP}=0.012*\text{EPUMP}$$

“custo operacional com reator”

$$\text{CEREAT}=0.012*\text{EREAT}$$

“custo operacional com vapor de aquecimento do refervedor”

$$\text{CVAR}=0,06*\text{VAR}$$

“custo operacional com água de resfriamento do condensador”

$$\text{CARC}=0,08*\text{ARC}$$

“somatório dos custos operacionais”

$$\text{CUSTOOP}=\left(\left(\text{CREAG}+\text{CETC}+\text{CDEST}+\text{CEPUMP}+\text{CEREAT}+\text{CVAR}+\text{CARC}\right)*8\right. \\ \left.000\right)$$

“custos capitais”

“custo do filtro”

$$\text{CCFILTRO}=403943.34$$

“custo da bomba”

$$\text{APUMP}=\text{DLOG10}(\text{EPUMP})$$

$$\text{PBOMBA}=\text{DLOG10}(\text{PPUMP})$$

$$\text{CPPUMP}=\left(10^{**}\left(3.3892+\left(0.0536*\text{APUMP}\right)+\left(0.1538*\left(\text{APUMP}\right)**2\right)\right)\right)$$

$$\text{FPPUMP}=\left(10^{**}\left(-0.3935+\left(0.3957*\text{PBOMBA}\right)+\left(-0.00226*\left(\text{PBOMBA}\right)**2\right)\right)\right)$$

$$\text{CCPUMP}=\text{CPPUMP}*\left(607.5/397\right)*\left(1.89+\left(1.35*1.55*\text{FPPUMP}\right)\right)$$

“custo dos reatores”

$$\text{AREATOR1}=\text{DLOG10}(60)$$

$$\text{CPREATOR1}=\left(10^{**}\left(4.7116+\left(0.4479*\text{AREATOR1}\right)+\left(0.0004*\left(\text{AREATOR1}\right)**2\right)\right)\right)$$

)))

$$\text{CCREATOR1}=2*\text{CPREATOR1}*\left(607.5/397\right)*4.0$$

$$\text{AREATOR2}=\text{DLOG10}(60)$$

$$CPREATOR2=(10^{**}(4.7116+(0.4479*AREATOR2)+(0.0004*((AREATOR2)**2)))$$

$$CCREATOR2=2*CPREATOR2*(607.5/397)*4.0$$

“somatório dos custos dos reatores”

$$CCREATOR=CCREATOR1+CCREATOR2$$

“custo do trocador de calor 1”

$$ATC1=DLOG10(ATT1)$$

$$PTROC1=DLOG10(PETC1)$$

$$CPETC1=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*ATC1)+(0.3187*((ATC1)**2))))$$

$$FPETC1=(10^{**}(0.03881+(-0.11272*PTROC1)+(0.08183*((PTROC1)**2))))$$

$$CCTC1=CPETC1*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1.55*FPETC1))$$

“custo do trocador de calor 2”

$$ATC2=DLOG10(ATT2)$$

$$CPETC2=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*ATC2)+(0.3187*((ATC2)**2))))$$

$$CCTC2=CPETC2*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1.55*1))$$

“custo do trocador de calor 3”

$$ATC3=DLOG10(ATT3)$$

$$CPETC3=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*ATC3)+(0.3187*((ATC3)**2))))$$

$$CCTC3=CPETC3*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1.55*1))$$

“somatório dos custos dos trocadores de calor”

$$CCTC=CCTC1+CCTC2+CCTC3$$

“custo refeedor da coluna de destilação 1”

$$ARCD1=DLOG10(QRCL1/(1000*(DELATLNR1)))$$

$$PRCD1=DLOG10(PREF1)$$

$$CPRCD1=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*ARCD1)+(0.3187*((ARCD1)**2))))$$

$$FPRCD1=(10^{**}(0.03881+(-0.11272*PRCD1)+(0.08183*((PRCD1)**2))))$$

$$CCRCD1=CPRCD1*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1*FPRCD1))$$

“custo refeedor da coluna de destilação 2”

$$\text{ARCD2}=\text{DLOG10}(\text{QRCL2}/(1000*(\text{DELTATLNR2})))$$

$$\text{PRCD2}=\text{DLOG10}(\text{PREF2})$$

$$\text{CPRCD2}=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*\text{ARCD2})+(0.3187*((\text{ARCD2})^{**2}))))$$

$$\text{FPRCD2}=(10^{**}(0.03881+(-0.11272*\text{PRCD2})+(0.08183*((\text{PRCD2})^{**2}))))$$

$$\text{CCRCD2}=\text{CPRCD1}*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1*\text{FPRCD2}))$$

“custo refeedor da coluna de destilação 3”

$$\text{ARCD3}=\text{DLOG10}(10)$$

$$\text{PRCD3}=\text{DLOG10}(\text{PREF3})$$

$$\text{CPRCD3}=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*\text{ARCD3})+(0.3187*((\text{ARCD3})^{**2}))))$$

$$\text{FPRCD3}=(10^{**}(0.03881+(-0.11272*\text{PRCD3})+(0.08183*((\text{PRCD3})^{**2}))))$$

$$\text{CCRCD3}=\text{CPRCD3}*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1*\text{FPRCD3}))$$

“somatório dos custos dos refeedores das colunas de destilação”

$$\text{CCRCD}=\text{CCRCD1}+\text{CCRCD2}+\text{CCRCD3}$$

“custo condensador da coluna de destilação 1”

$$\text{ACCD1}=\text{DLOG10}(\text{QCCL1}/(1000*(\text{DELTATLNC1})))$$

$$\text{PCCD1}=\text{DLOG10}(\text{PTOP1})$$

$$\text{CCCCD1}=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*\text{ACCD1})+(0.3187*((\text{ACCD1})^{**2}))))$$

$$\text{FPCCD1}=(10^{**}(0.03881+(-0.11272*\text{PCCD1})+(0.08183*((\text{PCCD1})^{**2}))))$$

$$\text{CCCCD1}=\text{CCCCD1}*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1*\text{FPCCD1}))$$

“custo condensador da coluna de destilação 2”

$$\text{ACCD2}=\text{DLOG10}(\text{QCCL2}/(1000*(\text{DELTATLNC2})))$$

$$\text{PCCD2}=\text{DLOG10}(\text{PTOP2})$$

$$\text{CPCCD2}=(10^{**}(4.8306+(-0.8509*\text{ACCD2})+(0.3187*((\text{ACCD2})^{**2}))))$$

$$\text{FPCCD2}=(10^{**}(0.03881+(-0.11272*\text{PCCD2})+(0.08183*((\text{PCCD2})^{**2}))))$$

$$\text{CCCCD2}=\text{CPCCD2}*(607.5/397)*(1.63+(1.66*1*\text{FPCCD2}))$$

“custo condensador da coluna de destilação 3”

$$\text{ACCD3}=\text{DLOG10}(\text{QCCL3}/(1000*(10)))$$

$$\text{PCCD3}=\text{DLOG10}(\text{PTOP3})$$

$$\begin{aligned} \text{CPCCD3} &= (10^{**}(4.8306 + (-0.8509 * \text{ACCD3}) + (0.3187 * ((\text{ACCD3})^{**2})))) \\ \text{FPCCD3} &= (10^{**}(0.03881 + (-0.11272 * \text{PCCD3}) + (0.08183 * ((\text{PCCD3})^{**2})))) \\ \text{CCCCD3} &= \text{CPCCD3} * (607.5/397) * (1.63 + (1.66 * 1 * \text{FPCCD3})) \end{aligned}$$

“somatório dos custos dos condensadores das colunas de destilação”

$$\text{CCCCD} = \text{CCCCD1} + \text{CCCCD2} + \text{CCCCD3}$$

“custo coluna de destilação 1”

$$\begin{aligned} \text{LCD1} &= 1.2 * (0.6096 * (\text{NEA} - 1)) \\ \text{VCD1} &= 0.785 * (\text{DCD1} * \text{DCD1} * \text{LCD1}) \\ \text{ACD1} &= \text{DLOG10}(\text{VCD1}) \\ \text{PCD1} &= \text{DLOG10}(\text{PTOP1}) \\ \text{CPCD1} &= (10^{**}(3.4974 + (0.4485 * \text{ACD1}) + (0.1074 * ((\text{ACD1})^{**2})))) \\ \text{FPCD1} &= 1 \\ \text{CCCD1} &= \text{CPCD1} * (607.5/397) * (2.25 + (1.82 * 1 * \text{FPCD1})) \end{aligned}$$

“custo coluna de destilação 2”

$$\begin{aligned} \text{LCD2} &= 1.2 * (0.6096 * (\text{NEB} - 1)) \\ \text{VCD2} &= 0.785 * (\text{DCD2} * \text{DCD2} * \text{LCD2}) \\ \text{ACD2} &= \text{DLOG10}(\text{VCD2}) \\ \text{PCD2} &= \text{DLOG10}(\text{PTOP2}) \\ \text{CPCD2} &= (10^{**}(3.4974 + (0.4485 * \text{ACD2}) + (0.1074 * ((\text{ACD2})^{**2})))) \\ \text{FPCD2} &= 1 \\ \text{CCCD2} &= \text{CPCD2} * (607.5/397) * (2.25 + (1.82 * 1 * \text{FPCD2})) \end{aligned}$$

“custo coluna de destilação 3”

$$\begin{aligned} \text{LCD3} &= 1.2 * (0.6096 * (\text{NEC} - 1)) \\ \text{VCD3} &= 0.785 * (\text{DCD3} * \text{DCD3} * \text{LCD3}) \\ \text{ACD3} &= \text{DLOG10}(\text{VCD3}) \\ \text{PCD3} &= \text{DLOG10}(\text{PTOP3}) \\ \text{CPCD3} &= (10^{**}(3.4974 + (0.4485 * \text{ACD3}) + (0.1074 * ((\text{ACD3})^{**2})))) \\ \text{FPCD3} &= 1 \\ \text{CCCD2} &= \text{CPCD3} * (607.5/397) * (2.25 + (1.82 * 1 * \text{FPCD3})) \end{aligned}$$

“somatórios dos custos das colunas de destilação”

$$CCCD=CCCD1+CCCD2+CCCD3$$

“custo dos pratos da coluna de destilação”

“custo prato da coluna de destilação 1”

$$ARPCD1=0.785*(DPCD1* DPCD1)$$

$$APCD1=DLOG10(ARPCD1)$$

$$CPPCD1=(10^{**}(2.9949+(0.4465*APCD1)+(0.3961*((APCD1)**2))))$$

$$CCPCD1=CPPCD1*(607.5/397)*NEA*1*1$$

“custo prato da coluna de destilação 2”

$$ARPCD2=0.785*(DPCD2* DPCD2)$$

$$APCD2=DLOG10(ARPCD2)$$

$$CPPCD2=(10^{**}(2.9949+(0.4465*APCD2)+(0.3961*((APCD2)**2))))$$

$$CCPCD2=CPPCD2*(607.5/397)*NEB*1*1$$

“custo prato da coluna de destilação 3”

$$ARPCD3=0.785*(DPCD3* DPCD3)$$

$$APCD3=DLOG10(ARPCD3)$$

$$CPPCD3=(10^{**}(2.9949+(0.4465*APCD3)+(0.3961*((APCD3)**2))))$$

$$CCPCD3=CPPCD3*(607.5/397)*NEC*1*1$$

“somatório dos custos dos pratos das colunas de destilação”

$$CCPCD=CCPCD1+CCPCD2+CCPCD3$$

“custos capitais”

$$CUSTOCAP=CCFILTRO+CCPUMP+CCREATOR+CCTC+CCRCD+CCCD+C$$

CPCD

“custo total anual (CTA)”

$$CUSTO=CUSTOCAP+CUSTOOP$$

APÊNDICE B - Correntes dos processos

- Sistema 1

Tabela 62 – Balanço de massa e energia para o Sistema 1.

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	AC-LEV	AG-AF	AGUA	CAT-CONJ
Temperatura (°C)	27,56	27,92	149,92	149,92	150,00	150,00	95,00	51,94	120,99	51,94	25,00	25,00
Pressão (bar)	0,14	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	1,01	0,14	0,02	0,14	1,01	1,01
Entalpia (cal/g)	-3.289,34	-3.289,01	-3.169,25	-3.169,25	-3.229,78	-3.229,78	-3.284,07	-3.697,41	-1.367,25	-3.697,41	-3.789,13	-588,12
Vazão Mássica (kg/h)	73.038,98	73.038,98	36.519,49	36.519,49	36.517,44	36.517,44	73.034,49	55.931,90	5.397,18	62.146,56	49.903,82	397,00
Água (%)	0,765	0,765	0,765	0,765	0,819	0,819	0,819	0,962	0,001	0,962	1,000	0,000
Glicose (%)	0,226	0,226	0,226	0,226	0,004	0,004	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HMF (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,074	0,074	0,074	0,000	0,999	0,000	0,000	0,000
Ácido fórmico (%)	0,003	0,003	0,003	0,003	0,033	0,033	0,033	0,038	0,000	0,038	0,000	0,000
Catalisador	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,063	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Parâmetro	GLICOSE	F	GLICO	HMF	HMF-GLI	LIQUIDOS	P	RECI-GLI	RECICLO	SOLIDOS	TOPO
Temperatura (°C)	25,00	150,00	243,39	150,19	173,03	94,02	149,15	25,00	51,94	94,02	59,77
Pressão (bar)	1,01	10,00	0,01	0,01	0,01	1,01	10,00	1,00	0,14	1,01	0,20
Entalpia (cal/g)	-1.691,30	-3.169,25	-1.539,41	-677,60	-1.337,91	-3.460,44	-3.229,78	-1.691,27	-3.697,41	-917,70	-3.506,92
Vazão Mássica (kg/h)	16.214,19	73.038,98	309,31	115,72	425,03	67.968,77	73.034,49	309,31	6.214,66	5.065,72	67.543,73
WATER	0,000	0,765	0,000	0,000	0,000	0,879	0,819	0,000	0,962	0,012	0,885
GLUCOSE	1,000	0,226	1,000	0,000	0,728	0,005	0,004	1,000	0,000	0,000	0,000
HMF	0,000	0,000	0,000	0,995	0,271	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
LEVUL-01	0,000	0,000	0,000	0,005	0,001	0,079	0,074	0,000	0,000	0,001	0,080
FORMI-01	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,035	0,033	0,000	0,038	0,000	0,035
FERRI-01	0,000	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005	0,000	0,000	0,078	0,000

HUMIN	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,000	0,000	0,908	0,000
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

- Sistema 2

Tabela 63 – Balanço de massa e energia para o Sistema 2.

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	AC-LEV	AG-AF	AGUA	F
Temperatura (°C)	62,48	62,79	119,88	119,88	120,00	120,00	95,00	99,65	167,87	99,65	25,00	120,00
Pressão (bar)	1,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	1,01	1,00	0,42	1,00	1,01	10,00
Entalpia (cal/g)	-3.617,28	-3.616,97	-3.557,16	-3.557,16	-3.571,30	-3.571,30	-3.597,90	-3.696,15	-1.356,34	-3.696,15	-3.789,13	-3.557,16
Vazão Mássica (kg/h)	108.175,09	108.175,09	54.087,54	54.087,54	54.086,71	54.086,71	108.173,16	51.833,08	1.291,76	103.666,17	49.903,82	108.175,09
Água (%)	0,936	0,936	0,936	0,936	0,950	0,950	0,950	0,990	0,008	0,990	1,000	0,936
Glicose (%)	0,057	0,057	0,057	0,057	0,007	0,007	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,057
HMF (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,012	0,012	0,012	0,000	0,991	0,000	0,000	0,000
Ácido fórmico (%)	0,005	0,005	0,005	0,005	0,009	0,009	0,009	0,010	0,000	0,010	0,000	0,005
Catalisador	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,017	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Parâmetro	GLICO	GLICOSE	HMF	HMF-GLI	LIQUIDOS	PROD	RECI-GLI	RECICLO	SOLIDOS	TOPO	ZEOLITO
Temperatura (°C)	337,83	25,00	211,79	321,28	94,74	120,00	25,00	99,65	94,74	99,70	25,00
Pressão (bar)	0,82	1,01	0,13	0,99	1,01	10,00	1,01	1,00	1,01	1,00	1,01
Entalpia (cal/g)	-1.470,75	-1.691,30	-642,66	-1.297,82	-3.652,14	-3.571,31	-1.691,28	-3.696,15	-1.004,86	-3.667,77	-588,12
Vazão Mássica (kg/h)	794,17	5.404,73	204,60	998,77	105.956,70	108.173,16	794,17	51.833,08	2.216,46	104.957,93	239,28
Água (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,969	0,950	0,000	0,990	0,046	0,978	0,000
Glicose (%)	1,000	1,000	0,000	0,795	0,008	0,007	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HMF (%)	0,000	0,000	0,999	0,205	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,001	0,000	0,012	0,012	0,000	0,000	0,001	0,012	0,000
Ácido fórmico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,009	0,000	0,010	0,000	0,010	0,000

Catalisador	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,108	0,000	1,000
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,844	0,000	0,000

- Sistema 3

Tabela 64 – Balanço de massa e energia para o Sistema 3.

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	AC-LEV	AG-AF	AGUA	F
Temperatura (°C)	40,50	41,03	119,74	119,74	120,00	120,00	95,00	57,79	144,27	57,79	25,00	120,00
Pressão (bar)	0,18	15,00	15,00	15,00	15,00	15,00	1,01	0,18	0,11	0,18	1,01	15,00
Entalpia (cal/g)	-2.932,45	-2.932,03	-2.866,01	-2.866,01	-2.895,48	-2.895,48	-2.916,73	-3.718,81	-1.359,55	-3.718,81	-3.789,13	-2.866,01
Vazão Mássica (kg/h)	149.064,33	149.064,33	74.532,16	74.532,16	74.529,68	74.529,68	149.059,35	55.299,34	3.107,87	110.598,68	49.903,82	149.064,33
Água (%)	0,698	0,698	0,698	0,698	0,726	0,726	0,726	0,978	0,003	0,978	1,000	0,698
Glicose (%)	0,101	0,101	0,101	0,101	0,004	0,004	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,101
HMF (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,021	0,021	0,000	0,996	0,000	0,000	0,000
Ácido fórmico (%)	0,008	0,008	0,008	0,008	0,016	0,016	0,016	0,022	0,000	0,022	0,000	0,008
Catalisador	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,193	0,000	0,000	0,000	0,000	0,193
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,037	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Parâmetro	GLICO	GLICOSE	HMF	HMF-GLI	LIQUIDOS	PROD	RECI-GLI	RECICLO	SMIM	SOLIDOS	TOPO
Temperatura (°C)	283,88	25,00	190,71	261,13	94,43	120,00	25,00	57,79	25,00	94,43	64,75
Pressão (bar)	0,09	1,01	0,06	0,22	1,01	15,00	1,00	0,18	1,01	1,01	0,25
Entalpia (cal/g)	-1.510,59	-1.691,30	-654,45	-1.279,51	-3.601,89	-2.895,48	-1.691,27	-3.718,81	-588,12	-641,37	-3.648,77
Vazão Mássica (kg/h)	623,59	14.412,61	232,35	855,94	114.562,50	149.059,35	623,59	55.299,34	28.824,96	34.496,85	113.706,56
Água (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,944	0,726	0,000	0,978	0,000	0,003	0,951
Glicose (%)	1,000	1,000	0,000	0,729	0,005	0,004	1,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HMF (%)	0,000	0,000	0,998	0,271	0,002	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,001	0,000	0,027	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,027

Ácido fórmico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,021	0,016	0,000	0,022	0,000	0,000	0,022
Catalisador	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,193	0,000	0,000	1,000	0,836	0,000
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,037	0,000	0,000	0,000	0,161	0,000

- Sistema 4

Tabela 65 – Balanço de massa e energia para o Sistema 4.

Parâmetro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	AC-LEV	AG-AF
Temperatura (°C)	30,23	34,14	179,99	179,99	180,00	180,00	180,00	85,00	78,50	174,82	78,50
Pressão (bar)	0,45	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	1,00	0,45	0,69	0,45
Entalpia (cal/g)	-3.445,33	-3.441,66	-3.288,43	-3.288,43	-3.344,25	-3.344,25	-3.344,26	-3.445,25	-3.728,65	-	-3.728,65
										1.360,41	
Vazão Mássica (kg/h)	46.645,00	46.645,00	23.322,50	23.322,50	23.320,84	23.320,84	46.641,67	46.641,67	37.697,99	360,25	41.886,65
Água (%)	0,838	0,838	0,838	0,838	0,896	0,896	0,896	0,896	0,996	0,012	0,996
Glicose (%)	0,161	0,161	0,161	0,161	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000	0,000	0,000
HMF (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,007	0,007	0,007	0,007	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,008	0,008	0,008	0,000	0,988	0,000
Ácido fórmico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,003	0,003	0,003	0,003	0,004	0,000	0,004
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,080	0,080	0,080	0,080	0,000	0,000	0,000

Parâmetro	AGUA	F	GLICO	GLICOSE	HMF	HMF-GLI	LIQUIDOS	RECI-GLI	RECICLO	SOLIDOS	TOPO
Temperatura (°C)	25,00	180,00	313,11	25,00	211,69	299,69	84,90	25,00	78,50	84,90	98,65
Pressão (bar)	1,01	100,00	0,31	1,01	0,13	0,99	1,01	1,00	0,45	1,01	0,96
Entalpia (cal/g)	-3.789,13	-3.288,43	-1.489,27	-1.691,30	-642,10	-1.040,24	-3.664,43	-1.691,21	-3.728,65	-941,00	-3.687,58
Vazão Mássica (kg/h)	34.932,68	46.645,00	317,35	7.206,31	323,64	640,99	42.887,90	317,35	4.188,67	3.753,77	42.246,90
Água (%)	1,000	0,838	0,000	0,000	0,000	0,000	0,973	0,000	0,996	0,011	0,988
Glicose (%)	0,000	0,161	1,000	1,000	0,000	0,495	0,007	1,000	0,000	0,000	0,000
HMF (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	1,000	0,505	0,008	0,000	0,000	0,000	0,000
Ácido levulínico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,008	0,000	0,000	0,000	0,008

Ácido fórmico (%)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,004	0,000	0,004
Huminas	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,989	0,000