

**ESTUDO DA ECOEFICIÊNCIA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA****Danyelle Soares Bastião**danyellesoares@id.uff.brUniversidade Federal Fluminense –
UFF, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil**Igor Nardi Caxiano**igornardi@id.uff.brUniversidade Federal Fluminense –
UFF, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil**Diego Martinez Prata**pratadiego@gmail.comUniversidade Federal Fluminense –
UFF, Niterói, Rio de Janeiro, Brasil**RESUMO****Destaques**

Simulação de processos de produção da acrilonitrila.

Simulação das plantas de utilidades para resultados mais realistas.

Análise do ganho em ecoeficiência considerando cinco ecoindicadores.

O processo com etapa de condensação parcial mostrou-se a opção mais sustentável.

Objetivo

Avaliar o ganho em ecoeficiência pela introdução de uma etapa de condensação parcial no processo convencional de produção de acrilonitrila.

MetodologiaO processo de produção de acrilonitrila convencional e o modificado, bem como a planta de utilidades associada, foram simulados computacionalmente utilizando o *software* UniSim Design Suite R390.1. Com base nos resultados, desenvolveram-se cinco ecoindicadores (consumo de água, combustível e energia, emissão de CO₂ e geração de efluentes líquidos) que foram simultaneamente avaliados por meio do Índice Comparativo de Ecoeficiência dos processos considerados.**Resultados**

A modificação do processo convencional de produção de acrilonitrila, realizada a partir da introdução de uma etapa de condensação parcial com o intuito principal de reduzir o consumo da água de processo, resultou em um aumento de 76% na ecoeficiência considerando-se os ecoindicadores empregados no estudo. A redução no consumo de água foi evidenciada pelo cálculo do ecoindicador correspondente, que se mostrou 47% menor para o processo modificado.

Limitações da investigação

A ecoeficiência foi avaliada desconsiderando-se fatores sociais e de segurança. Além disso, os poucos dados fornecidos sobre o processo e dimensionamento dos equipamentos da seção de recuperação, por parte dos autores de referência, limitou a comparação de resultados.

Implicações práticas

O trabalho apresenta um exemplo prático do uso de ecoindicadores na análise do aumento da ecoeficiência pela modificação de processos industriais, principalmente para a redução do consumo de água. Embora a modificação avaliada neste trabalho tenha sido implementada em uma planta de produção de acrilonitrila, a metodologia pode ser aplicada de maneira similar a outros processos industriais.

Originalidade

O presente trabalho apresenta uma avaliação quantitativa do ganho em ecoeficiência (destacadamente no que se refere ao consumo de água) pela introdução de uma etapa de condensação parcial no processo convencional de produção de acrilonitrila.

Palavras-chave: Acrilonitrila; Ecoindicadores; Ecoeficiência; Simulação Computacional.



1. INTRODUÇÃO

A acrilonitrila é um composto orgânico utilizado principalmente na fabricação de fibras acrílicas para a indústria têxtil e na produção de polímeros como o plástico ABS (*Acrylonitrile Butadiene Styrene* – Acrilonitrila Butadieno Estireno). Esse composto é empregado ainda como intermediário na fabricação de borrachas nitrílicas, resinas e diversos termoplásticos (Licht *et al.*, 2016; Guerrero-Pérez *et al.* Bañares, 2015).

Apenas em 2015, a produção mundial de acrilonitrila somou mais de 6 milhões de toneladas (Qin, 2015). Grande parte dessa produção é proveniente de rotas industriais que utilizam o processo Sohio, baseado na reação do oxigênio e amônia (ou amoxidação) com propileno na presença de um catalisador adequado. Esse processo é empregado em grande escala desde 1960 – quando passou a substituir o processo de produção a partir de acetileno e cianeto de hidrogênio (HCN), utilizado pela IG Farben – devido ao seu melhor desempenho econômico e ambiental e à maior disponibilidade do propileno (Hansora, 2013; Grasselli, 2002). Apesar de haver na literatura propostas de rotas alternativas de produção de acrilonitrila, estas não são significativamente competitivas. A produção a partir da biomassa, por exemplo, apresenta conversões mais baixas e a origem da matéria prima limita o uso do produto final, além de apresentar uma eficiência energética inferior (Grasselli *et al.* Trifirò, 2016). A amoxidação do propano é a rota alternativa mais empregada. Entretanto, essa ainda deve avançar devido à baixa eficiência dos sistemas catalíticos utilizados, que reduzem o desempenho ambiental do processo (Cespi *et al.*, 2014).

Uma característica da produção da acrilonitrila pelo processo Sohio é o elevado consumo de água de processo e a consequente geração elevada de rejeitos líquidos, que devem ser tratados antes do descarte para evitar a contaminação das águas e solos. Alternativas para esse tratamento presentes na literatura incluem a utilização combinada de processos de tratamento aeróbico e anaeróbico e de biorreator com lodo ativado imobilizado por poliuretano a base de água (Dong *et al.*, 2017; Na *et al.*, 2016). O processo gera, ainda, correntes gasosas que devem ser tratadas para remoção de nitrilas tóxicas e acroleína (Dimian *et al.* Bildea, 2008).

Estes fatores de impacto ambiental, somados ao elevado consumo de água e energia para a produção de acrilonitrila, tornam interessante, do ponto de vista da sustentabilidade, o desenvolvimento de novas tecnologias ou modificações nas plantas existentes para reduzir os impactos ambientais associados ao processo, destacadamente pela redução do uso de água de processo, geração de efluentes e emissões gasosas. Uma alternativa para a redução de geração de rejeitos como produtos indesejados é a modificação das especificações de projeto da seção de reação, conforme enfatizado por Hopper *et al.* (1993) e Shadiya *et al.* (2012). Para a redução no consumo de água, Dimian *et al.* Bildea (2008) sugerem a implementação de uma etapa

de condensação parcial seguida por um decantador trifásico, de forma similar à proposta de Wu (1980).

O desenvolvimento sustentável e a busca por estratégias para tornar processos produtivos mais ecoeficientes é um tema frequentemente abordado nas indústrias química e petroquímica. Neste contexto, diversos métodos foram propostos para quantificar a sustentabilidade no setor industrial (Azapagic *et al.* Perdan, 2000). Um desses conceitos propostos foram os ecoindicadores, definidos comumente pela razão entre uma variável ambiental e uma variável econômica (UNCTAD, 2004). A metodologia do Índice Comparativo de Ecoeficiência (ICE), por sua vez, foi proposta por Pereira *et al.* (2014; 2018) com o objetivo de utilizar simultaneamente um conjunto de ecoindicadores para comparar e quantificar os ganhos em sustentabilidade de ações propostas e implementadas em um processo industrial petroquímico em diferentes períodos do tempo (antes, durante e após as modificações). Essa mesma metodologia também pode ser aplicada para comparar diferentes tecnologias industriais e, desta maneira, determinar quantitativamente qual apresenta maior ecoeficiência, conforme já realizado na literatura (Mangili *et al.*, 2018; Junqueira *et al.*, 2018). Tendo em vista que a ecoeficiência é útil a empreendimentos por permitir associar os desempenhos ambiental e econômico (Müller *et al.*, 2015), esta metodologia pode auxiliar na tarefa de tomada de decisões, definindo modificações nas rotas de produção existentes (integração energética, substituição do catalisador etc.) ou no processo, ainda na fase de projeto conceitual, que apresenta a melhor ecoeficiência.

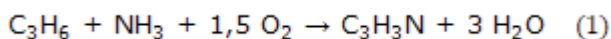
Considerando a importância comercial da acrilonitrila e as características dos impactos ambientais resultantes de seu processo de produção, o presente trabalho teve como intuito avaliar a ecoeficiência relativa das rotas de produção propostas por Dimian *et al.* Bildea (2008), a saber: processo convencional; e processo modificado pela introdução de uma etapa de condensação parcial, objetivando-se a redução do consumo de água pelo processo. Os ecoindicadores de consumo de água, combustível e energia, emissões de CO₂ e geração de efluentes líquidos foram calculados para os processos estudados para, por meio da metodologia do ICE, determinar quantitativamente se a modificação sugerida é de fato capaz de reduzir consideravelmente os impactos ambientais da produção de acrilonitrila.

2. PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACRILONITRILA

Neste trabalho foi estudado o processo de produção de acrilonitrila a partir de propileno, conforme apresentado por Dimian *et al.* Bildea (2008). Os autores basearam-se no processo Sohio, bem como em tecnologias empregadas industrialmente na síntese do composto e nos processos de purificação envolvidos, para desenvolver uma planta com capacidade de 120.000 t/ano de acrilonitrila que seria utilizada na fabricação de polímeros. A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo.



O processo possui três correntes de alimentação a 623,15 K e 222,9 kPa: propileno (C_3H_6) a 340 kmol/h; amônia (NH_3) a 408 kmol/h; e ar contendo 646 kmol/h de oxigênio e 2584 kmol/h de nitrogênio. A acrilonitrila (AN) é produzida em reator de leito fluidizado a partir da reação de amoxidação do propileno em fase gasosa, conforme a Equação 1. Devido ao caráter exotérmico da reação, o reator é resfriado com água por meio de serpentinas, formando vapor de alta pressão.



Os catalisadores mais utilizados no processo de produção de acrilonitrila são baseados em misturas metálicas de óxidos de bismuto e molibdênio, suportadas ou não, que permitem a obtenção de conversões em torno de 80%. Outros catalisadores comercializados são produzidos a partir de óxidos de antimônio e estrôncio (Brazdil, 2017). A mistura do oxigênio aos demais reagentes é realizada em configurações adequadas diretamente no reator devido ao seu caráter explosivo (Jordan, 1989) e às características do mecanismo de reação, no qual a quimissorção da amônia é um fator fundamental. A ausência de NH_3 nos sítios ativos do catalisador favorece a ocorrência de reações indesejadas do propileno com oxigênio, reduzindo a conversão do propileno no produto desejado e dificultando a sua recuperação (Pudar et Goddard, 2015; Dimian et Bildea, 2008).

A Tabela 1 apresenta as principais reações que ocorrem no reator e suas respectivas conversões. A primeira reação corresponde à reação principal de formação de acrilonitrila (C_3H_3N), enquanto as demais são reações paralelas indesejadas de for-

mação de acetonitrila (C_2H_3N ou ACN), cianeto de hidrogênio (HCN), CO_2 , acroleína (C_3H_4O ou ACR) e succinonitrila ($C_4H_4N_2$ ou SCN), respectivamente.

Tabela 1. Reações no reator de amoxidação do propileno para produção de acrilonitrila

Reação	Conversão
$C_3H_6 + NH_3 + 1,5 O_2 \rightarrow C_3H_3N + 3 H_2O$	0,801
$2 C_3H_6 + 3 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 3 C_2H_3N + 6 H_2O$	0,021
$C_3H_6 + 3 NH_3 + 3 O_2 \rightarrow 3 HCN + 6 H_2O$	0,027
$C_3H_6 + 4,5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 3 H_2O$	0,107
$C_3H_6 + O_2 \rightarrow C_3H_4O + H_2O$	0,027
$C_3H_3N + HCN \rightarrow C_4H_4N_2$	0,005

Fonte: Dimian et Bildea (2008)

O efluente do reator é resfriado com água no refrigerador HX1 e submetido a um *quench* ácido, no qual NH_3 é neutralizada com solução 40% de H_2SO_4 . A corrente de rejeito deste processo pode conter polímeros e outros materiais condensáveis e solúveis (Godbole, 2000), devendo ser encaminhada para um sistema de tratamento apropriado onde é possível recuperar o sulfato de amônia formado como um subproduto comercializado para fabricação de fertilizantes. A fase vapor resultante é resfriada com água no refrigerador HX2 e posteriormente enviada à torre absorvedora de acrilonitrila que opera a 162,1 kPa e utiliza como solvente a água de processo a 278,15 K (corrente 17, proveniente do fundo da coluna desabsorvedora). Os compostos orgânicos leves, nitrogênio, óxidos de carbono e propile-

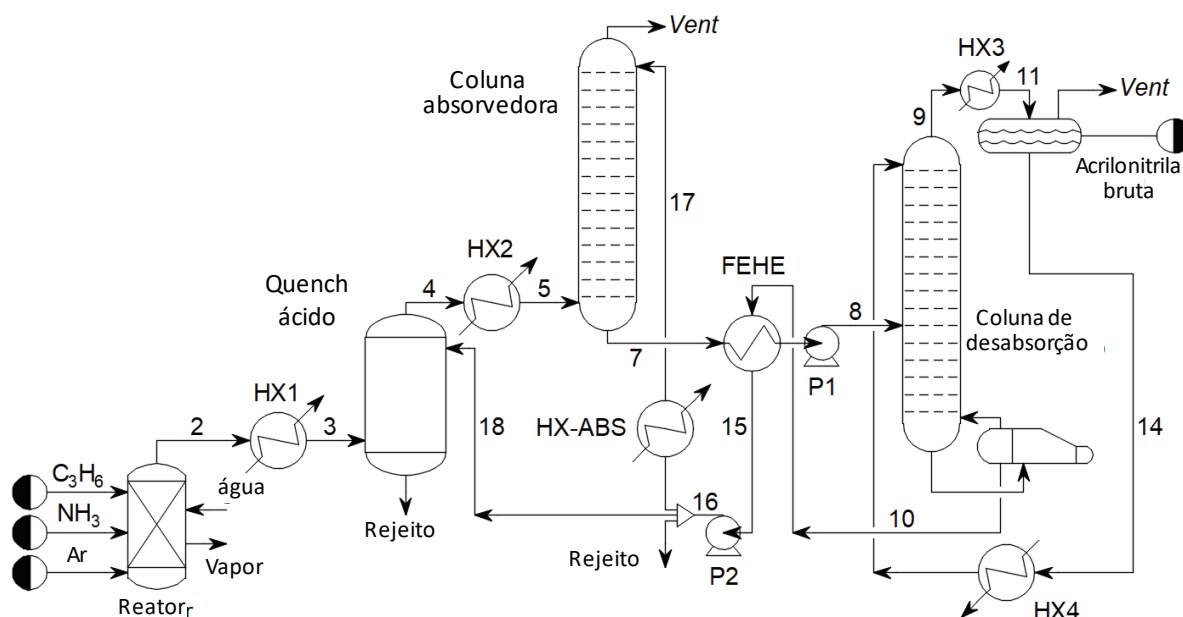


Figura 1. Fluxograma do processo de produção de acrilonitrila

Fonte: Elaborado a partir de Dimian et Bildea (2008)

*AN - acrilonitrila



no não reagido são removidos em uma corrente gasosa (*vent*) e encaminhados para tratamento. Assumiu-se perdas de carga de 9,7 e 20,7 kPa nos trocadores de calor HX1 e HX2, respectivamente.

A corrente líquida da absorvedora é resfriada no trocador FEHE (que utiliza apenas correntes de processo para as quais foi estabelecida uma perda de carga de 34,5 kPa), posteriormente pressurizada na bomba P1 a 152 kPa e introduzida na coluna de desabsorção. O vaso de topo da coluna é um decantador com reciclo da fase aquosa, e a acrilonitrila recuperada na fase orgânica é encaminhada para processos posteriores de purificação, que não foram abordados neste trabalho. O produto de fundo da desabsorvedora, constituído majoritariamente de água, refrigera o efluente da coluna de absorção, sendo posteriormente pressurizada na bomba P2 a 206,7 kPa. Em seguida, uma parte é descartada e outra parte reutilizada no *quench* ácido e na coluna de absorção, sendo, neste último caso, previamente resfriada com água no refrigerador HX-ABS, no qual a perda de carga equivale a 34,5 kPa.

Uma modificação do processo de produção de acrilonitrila, segundo Dimian *et Bildea* (2008), foi proposta pelos próprios autores com base em uma tecnologia patenteada por Wu (1980). Nessa configuração, o efluente do reator é parcialmente condensado a 283,15 K após o *quench*, sendo em seguida encaminhado ao decantador trifásico (inserido no processo), no qual aproximadamente 50% da acrilonitrila é recuperada em uma fase orgânica que é direcionada às etapas de purificação juntamente com a acrilonitrila bruta obtida no final do processo. A fase vapor é pressurizada no compressor K1 a 450 kPa, resfriada no refrigerador a ar AC até 293,15 K e enviada, posteriormente, à coluna de absorção que, no processo modificado, opera a 450

kPa. A fase aquosa, por sua vez, é pressurizada na bomba P1 a 202,6 kPa e misturada com a saída de fundo da absorvedora para a recuperação da acrilonitrila.

A Figura 2 apresenta o fluxograma do processo de produção de acrilonitrila com a modificação descrita, sendo destacadas (em vermelho) as alterações em relação ao processo convencional. Neste trabalho, manteve-se as condições operacionais do *quench* do processo modificado idênticas àquelas utilizadas no processo convencional. Ressalta-se que a configuração das bombas foi modificada para atender às novas condições operacionais.

Segundo Wu (1980), a tecnologia é capaz de aumentar a eficiência de recuperação da acrilonitrila, além de diminuir o investimento inicial de capital (mesmo com a aquisição de um compressor, pois as dimensões das colunas e trocadores de calor podem ser reduzidas) e os custos operacionais do processo, principalmente relacionados à queima de combustível na caldeira da planta de utilidades. A modificação do processo foi proposta por Dimian *et Bildea* (2008) com o objetivo principal de reduzir o consumo de água total da planta. A possibilidade de redução dos impactos ambientais por meio desta tecnologia será avaliada quantitativamente com o cálculo dos ecoindicadores e a metodologia do ICE.

3. PLANTA DE UTILIDADES

Devido aos processos de troca térmica presentes na planta de produção de acrilonitrila, torna-se necessária uma planta de utilidades auxiliar para o fornecimento de água de refrigeração e vapor de aquecimento ao processo. De maneira a obter-se

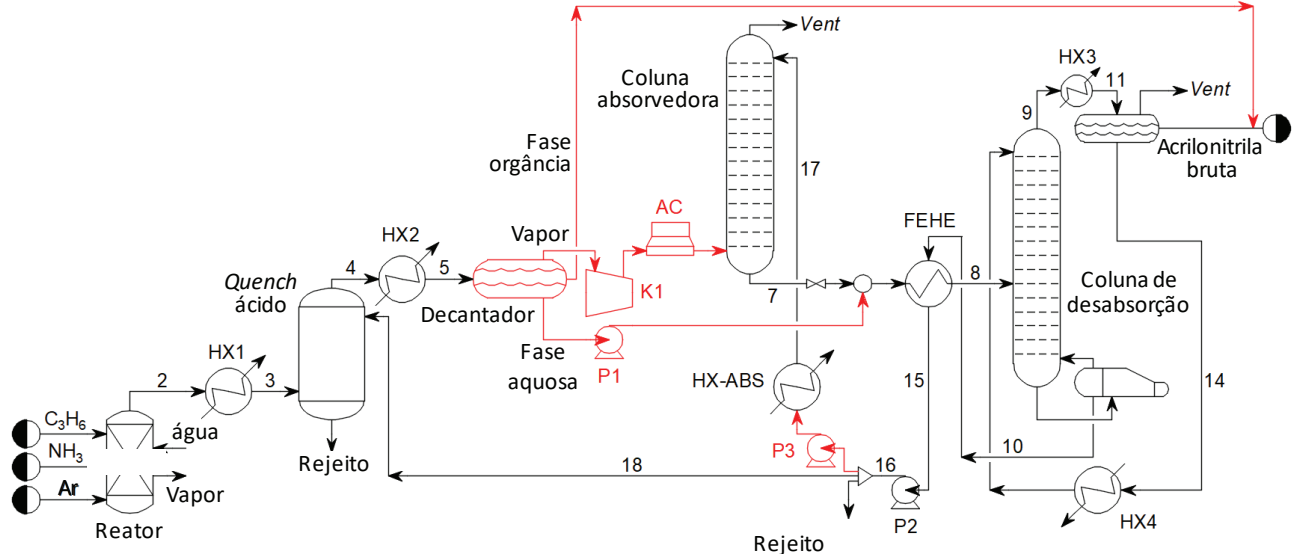


Figura 2. Processo de produção de acrilonitrila com condensação parcial

Fonte: Elaborado a partir de Dimian *et Bildea* (2008)



resultados mais realistas para o consumo de água e energia na análise da ecoeficiência, uma planta de utilidades para o processo de produção de acrilonitrila foi desenvolvida com base nos sistemas de água de refrigeração e vapor de aquecimento apresentados por Turton *et al.* (2012) e Boyd (2011), respectivamente. Seu fluxograma é apresentado na Figura 3.

Considerou-se que a água de refrigeração é inserida nos processos a 303,15 K e sai a 318,15 K (Turton *et al.*, 2012), sendo reaproveitada por meio de um sistema de refrigeração aberto com recirculação. Para os processos de aquecimento, vapor de baixa pressão (*lps* – *low pressure steam*) é formado a 408,15 K e 308,2 kPa em uma caldeira a partir de água a 303,15 K e pressão atmosférica, segundo as heurísticas apresentadas por Seider *et al.* (2009). Ainda segundo os autores, considerou-se que o resfriamento do reator com água gera vapor de alta pressão (*hps* – *high pressure steam*) a 527,59 K e 4228 kPa.

Apesar de a planta de utilidades empregar sistemas de reciclo da água de refrigeração e do condensado dos processos de aquecimento, perdas do tratamento da água fornecida à caldeira e por arraste e evaporação na torre de refrigeração, além das purgas presentes na torre e na caldeira, tornam necessária a introdução de uma corrente de reposição ou *makeup*, responsável pelo consumo de água para suprimento da demanda dos processos de troca térmica presentes na produção de acrilonitrila. O consumo energético dos equipamentos da planta de utilidades também é contabilizado no ecoindicador de consumo de energia, assim como as correntes de perda de água na fase líquida são empregadas no cálculo do ecoindicador de geração de efluentes. Considerou-se que o vapor gerado no resfriamento do reator é exportado, visando fins econômicos, e deve ser reduzido do consumo de água total da planta.

Na Tabela 2 são apresentadas as heurísticas relacionadas às perdas de água empregadas na planta de utilidades e suas respectivas referências.

Tabela 2. Expressões para cálculo dos ecoindicadores

Processo	Perda	Referência
Arraste (torre de refrigeração)	0,2%	Walas (1990)
Evaporação (torre de refrigeração)	2,68%	Walas (1990)
Perdas do tratamento (água da caldeira)	1%	Turton et al. (2012)
Perdas no condensado	20%	Boyd (2011)
Purga na torre	3%	Walas (1990)
Purga na caldeira	1%	Seneviratne (2007)

Fonte: Os próprios autores

4. ECOINDICADORES E ÍNDICE COMPARATIVO DE ECOEFICIÊNCIA

Conforme definição da BASF (2018), a análise da ecoeficiência tem como objetivo harmonizar a economia e ecologia, o que envolve a realização de um estudo global de soluções alternativas para incluir uma determinação do custo total e o cálculo do impacto ecológico. Essa análise permite a entrega a preços competitivos de bens e serviços ao mesmo tempo em que são progressivamente reduzidos os impactos ambientais (Verfaille *et Bidwell*, 2000). Assim, a ecoeficiência é um conceito de grande utilidade para empreendimentos industriais por auxiliar a tomada de decisões relacionadas à escolha de projetos e implementação de modificações de processos, visto que permite a avaliação conjunta dos impactos ambientais e do desempenho econômico (Müller *et al.*, 2015).

Neste contexto, os ecoindicadores são ferramentas que permitem quantificar a ecoeficiência de uma rota industrial e, desta maneira, verificar se novos processos ou tecnologias podem agregar valor ao empreendimento, aumentando seu desempenho. Segundo a *United Nations Conference on Trade and Development* (UNCTAD, 2004), um ecoindicador é expressado pela

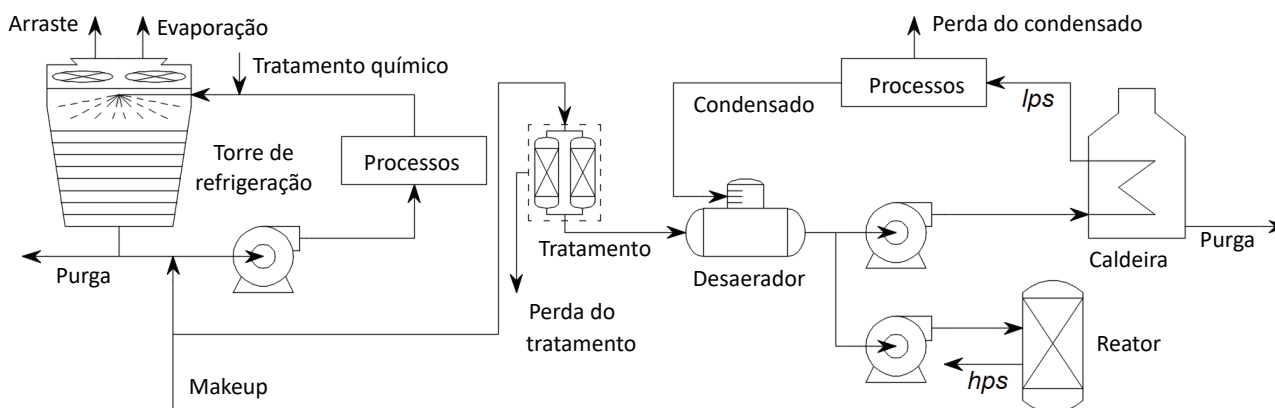


Figura 3. Planta de utilidades para o processo de produção de acrilonitrila

Fonte: Elaborado a partir de Turton *et al.* (2012) e Boyd (2011)



razão entre uma variável ambiental (como o consumo de água, emissões de CO₂ ou geração de efluentes) e uma variável econômica (como a taxa de produção ou receita líquida), conforme a Equação 2.

$$\text{Ecoindicador} = \frac{\text{Variável ambiental}}{\text{Variável econômica}} \quad (2)$$

Na forma apresentada pela Equação 2, a análise considera os menores valores de ecoindicadores como os melhores resultados obtidos, sendo usualmente empregada a taxa de produção como a variável econômica. A definição de ecoindicador como a razão inversa (variável econômica por variável ambiental) também é utilizada na literatura, conforme a definição apresentada por Verfaillie *et al.* (2000), onde o objetivo da análise passa a ser a obtenção dos valores mais elevados dos indicadores, com a receita líquida como variável econômica.

No entanto, a análise de um único ecoindicador geralmente não é suficiente para a avaliação da ecoeficiência, diante da variedade de impactos ambientais associados a plantas industriais. Uma solução proposta para comparar quantitativamente os desempenhos econômico e ambiental de processos é a metodologia do Índice Comparativo de Ecoeficiência ou ICE, proposta por Pereira *et al.* (2014; 2018). A metodologia consiste inicialmente na avaliação simultânea de um conjunto de ecoindicadores para os processos em estudo, cujos valores são normalizados por divisão pelo maior valor de sua respectiva categoria. Os valores normalizados dos ecoindicadores são utilizados para a elaboração de gráficos de radar para cada processo, conforme ilustrado na Figura 4 para um caso hipotético.

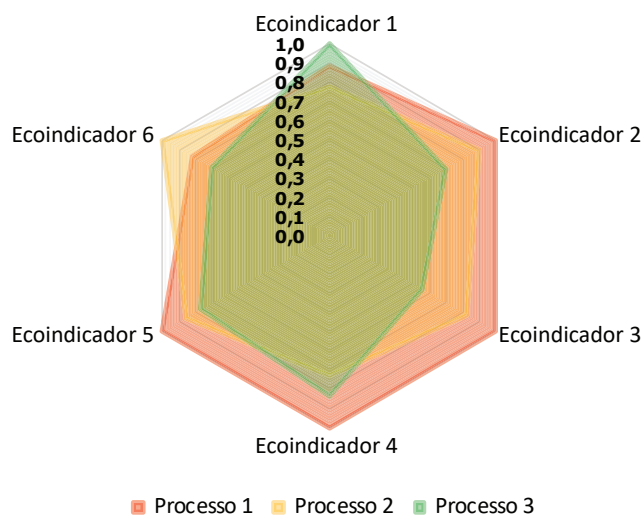


Figura 4. Gráficos de radar para comparação da ecoeficiência de processos hipotéticos

Fonte: Os próprios autores

A ecoeficiência dos processos é comparada pelo cálculo da área de cada gráfico de radar, utilizando-se a Lei dos Senos conforme a Equação 3 (Pereira *et al.*, 2018).

$$S = \frac{1}{2} \cdot \text{sen} \left(\frac{2 \cdot \pi}{n} \right) \cdot \left(EI_1 \cdot EI_n + \sum_{i=1}^n EI_i \cdot EI_{i+1} \right) \quad (3)$$

Em que,

S: área do gráfico

n: número de ecoindicadores avaliados

EI: valores normalizados dos ecoindicadores

Pela metodologia, o processo cujo gráfico de radar possui a menor área é o mais ecoeficiente dentre os processos estudados, uma vez que é utilizada a definição dos ecoindicadores conforme a Equação (2). O ICE é calculado por meio da Equação 4 (Pereira *et al.*, 2018), e seu valor apresenta o ganho percentual em ecoeficiência em relação ao processo menos ecoeficiente.

$$\text{ICE} = \left(1 - \frac{S}{S^*} \right) \cdot 100 \quad (4)$$

Em que,

ICE: Índice Comparativo de Ecoeficiência

S: área do gráfico

S*: área do gráfico de maior área dentre os processos

A metodologia do ICE possui grande aplicação na área de Simulação de Processos, devido à facilidade de obter-se computacionalmente os dados necessários ao cálculo de ecoindicadores. No trabalho de Mangili *et al.* (2018), três plantas de separação de acetona e metanol são comparadas com respeito aos ecoindicadores de consumo de água e energia e emissão de CO₂, concluindo-se pelo cálculo do ICE que o processo com integração energética é 42,3% mais ecoeficiente.

De maneira similar, a metodologia do ICE foi utilizada no trabalho de Junqueira *et al.* (2018) para comparar seis processos de produção de cumeno (que empregam as tecnologias convencional, de transalquilação, com integração energética, coluna dividida, coluna reativa e destilação de duplo efeito) em relação a sete ecoindicadores (consumo de matéria-prima, combustível, água e energia, emissões de CO₂, custo específico de produção e geração de efluentes). Os autores concluíram que os processos com intensificação apresentam um ganho de até 79,2% em ecoeficiência com relação ao processo convencional.

No presente trabalho, a metodologia do ICE foi utilizada para avaliar a economia de água e as possíveis reduções nos impactos ambientais pela modificação do processo de produção de acrilonitrila com a etapa de condensação parcial, sendo escolhidos para a análise os ecoindicadores de consumo de água,



combustível e energia, emissão de CO₂ e geração de efluentes líquidos para representar a ecoeficiência do processo.

5. METODOLOGIA

As simulações computacionais foram realizadas no *software* UniSim Design Suite R390.1, da Honeywell, no estado estacionário. O processo de produção de acrilonitrila foi especificado com base nos dados de correntes de processo, condições operacionais e dimensões dos equipamentos conforme descritos no trabalho de Dimian *et al.* (2008), utilizando-se o modelo termodinâmico UNIQUAC-RK. Por simplicidade, a corrente de ácido sulfúrico necessária ao *quench* ácido foi desconsiderada na simulação. A planta de utilidades, por sua vez, foi especificada com as heurísticas apresentadas nas seções anteriores, utilizando-se o modelo termodinâmico UNIQUAC.

Os resultados obtidos foram utilizados para calcular os ecoindicadores de consumo de água, combustível e energia, emissão de CO₂ e geração de efluentes líquidos por meio das expressões apresentadas na Tabela 3.

A variável econômica escolhida foi a taxa de recuperação de acrilonitrila, que corresponde à vazão mássica da substância na corrente bruta encaminhada para os processos de purificação. As vazões volumétricas consideradas nos ecoindicadores de consumo de água e geração de efluentes foram obtidas com as simulações do processo principal e da planta de utilidades.

O consumo de energia por combustão é proveniente da caldeira da planta de utilidades, onde considerou-se, para um cenário mais conservador, a queima de gás natural a uma eficiência de 80% (Seider *et al.*, 2009). A quantidade de gás natural utilizada pelo equipamento foi determinada considerando-se um poder calorífico mínimo de 48 GJ/kg para o combustível empregado (IPCC, 2006). Para o consumo de energia elétrica, considerou-se que as bombas e compressores operam com 75% de eficiência (Walas, 1990).

As emissões de CO₂ por combustão foram determinadas por meio do fator de conversão para o gás natural de 0,0561

t_{CO₂}/GJ (IPCC, 2006); para as emissões indiretas por consumo de energia elétrica, por sua vez, utilizou-se o fator de conversão de 0,0258 t_{CO₂}/GJ, correspondente ao fator médio das emissões para o ano de 2017 no Brasil (MCTIC, 2018).

Os valores dos ecoindicadores para o processo original e o modificado com a etapa de condensação parcial são utilizados, finalmente, para comparar quantitativamente os dois processos por meio da metodologia do ICE.

6. RESULTADOS

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos por simulação computacional para as principais correntes de processo da planta de produção de acrilonitrila sem a etapa de condensação parcial (processo convencional). Os resultados são comparados com os dados apresentados por Dimian *et al.* (2008) por meio dos respectivos desvios relativos.

Observa-se, por meio dos dados da Tabela 4, que a simulação no UniSim foi satisfatória, uma vez que se obtiveram resultados similares aos informados pelos autores de referência, sendo os maiores desvios observados em componentes com fluxos molares muito baixos. É importante ressaltar que alguns dos pequenos desvios devem-se ao trabalho de Dimian *et al.* (2008) desconsiderar a reação de formação de succinonitrila a partir de acrilonitrila e HCN (conforme a última reação apresentada na Tabela 1), além de os autores terem utilizado na simulação computacional o *software* Aspen Plus, enquanto no presente trabalho utilizou-se o UniSim, cujos parâmetros dos modelos termodinâmicos e estratégias numéricas de solução, incluindo tolerâncias para convergência, podem ser diferentes.

A simulação do processo com a etapa de condensação parcial foi realizada conforme descrito pelos autores de referência, objetivando-se a obtenção da mesma corrente de acrilonitrila bruta do processo original. Para esta corrente de processo, a simulação obteve divergências em relação aos resultados apresentados por Dimian *et al.* (2008) apenas na vazão molar de HCN (de valor igual a 26,0 kmol/h) e na presença de pequena quantidade de succinonitrila (1,28.10⁻⁴ kmol/h). Isto se deve no-

Tabela 3. Expressões para cálculo dos ecoindicadores

Ecoindicador	Expressão	Unidade
Consumo de água	$EI_{H_2O} = \frac{\text{Makeup} - \text{Vapor exportado}}{\text{Taxa de recuperação de AN}}$	m ³ H ₂ O/t _{AN}
Consumo de combustível	$EI_C = \frac{\text{Gás natural consumido}}{\text{Taxa de recuperação de AN}}$	kg _{GN} /t _{AN}
Consumo de energia	$EI_E = \frac{\text{Energia (elétrica + combustão)}}{\text{Taxa de recuperação de AN}}$	GJ/t _{AN}
Emissão de CO ₂	$EI_{CO_2} = \frac{\text{Emissões (combustão + indiretas)}}{\text{Taxa de recuperação de AN}}$	t _{CO₂} /t _{AN}
Geração de efluentes	$EI_{Ef} = \frac{\text{Purga (refrigeração + caldeira)} + \text{Perdas (processos + rejeitos)}}{\text{Taxa de recuperação de AN}}$	m ³ _{ef} /t _{AN}

Fonte: Os próprios autores



Tabela 4. Resultados da simulação computacional

	Corrente 5			Corrente 7			AN Bruta		
	D&B	UniSim	Desvio (%)	D&B	UniSim	Desvio (%)	D&B	UniSim	Desvio (%)
Fluxo molar (kmol/h)									
C3H6	5,78	5,78	-	4,6E-3	2,3E-2	-400,0	1,1E-3	1,1E-3	-
O2	26,35	26,18	0,6	4,9E-3	2,0E-2	-314,9	1,8E-4	1,8E-4	-
N2	2584	2584	-	0,252	1,017	-303,1	5,5E-3	5,5E-3	-
NH3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CO2	109,14	109,15	0,0	0,54	0,50	7,5	0,277	0,277	-
HCN	27,54	26,18	4,9	27,54	26,16	5,0	26,93	26,15	2,9
AN	272	271	0,5	271,0	271,1	-0,1	271,0	271,0	-
ACR	9,18	9,18	-	9,04	9,14	-1,1	9,03	9,03	-
ACN	10,71	10,74	-0,2	10,71	12,38	-15,6	10,45	10,45	-
H2O	993,47	993,55	0,0	10999	10929	0,6	49,4	49,4	-
SCN	-	1,36	-	-	15,96	-	-	-	-
Total	4038	4037	2,5E-2	11318	11265	0,5	367,1	366,3	0,2
T (K)	303,15	303,15	-	301,15	297,20	1,3	303,15	303,15	-
P (kPa)	172,3	172,3	-	162,1	162,1	-	152,0	152,0	-

Fonte: Dimian et Bildea (2008); os próprios autores

vamente ao fato da reação de formação do último composto ser desconsiderada no trabalho dos autores.

Na Figura 5 é apresentada uma comparação da utilização de água em m³/h por equipamento pelo processo de produção de acrilonitrila convencional e no modificado com a etapa de condensação parcial. Nota-se que o modificado apresenta considerável redução no consumo de água para praticamente todos os equipamentos, sendo que o aumento no uso de água pelo refrigerador HX2 é explicado devido à realização da condensação parcial do efluente do reator neste equipamento.

A Tabela 5 apresenta os resultados para o consumo de água e vazão de vapor exportado nos dois processos, assim como o valores resultantes para o ecoindicador de consumo de água.

Os resultados da Tabela 5 demonstram que a modificação do processo convencional reduz a quantidade de *makeup* necessária aos sistemas da planta de utilidades, acarretando em uma redução de 299,9 m³/h ou 47% do consumo de água na planta. Ressalta-se que a quantidade de vapor exportado, gerado pela refrigeração do reator, não apresenta modificação, visto que não houve mudança nas condições operacionais para a reação.

A Figura 6 apresenta a contribuição quantitativa por fonte de perda de água na planta de utilidades para ambos os processos, assim como as parcelas correspondentes à geração de efluentes, considerando-se em um cenário mais conservador a captação total das correntes líquidas, que são encaminhadas para tratamento e posterior descarte. Nota-se que as perdas para o processo modificado são menores em relação ao convencional em todas as categorias e que, em ambos os casos, a corrente de purga na torre de refrigeração é o principal contribuinte para o consumo de água, seguida das perdas por evaporação que ocor-

rem no mesmo equipamento.

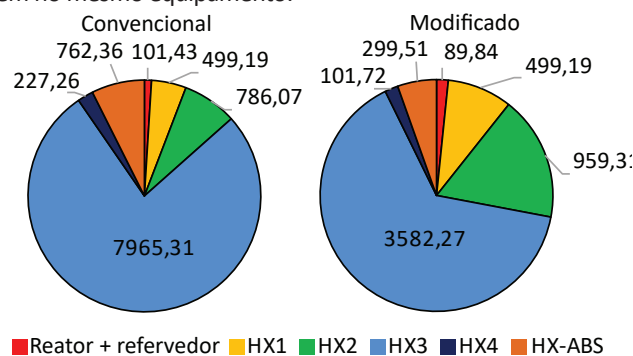


Figura 5. Utilização de água em m³/h por equipamento nos dois processos

Fonte: Os próprios autores

Tabela 5. Resultados para o ecoindicador de consumo de água

	Vazão volumétrica (m ³ H ₂ O/h)	
	Convencional	Modificado
Makeup para o sistema de refrigeração	133,4	104,2
Makeup para geração de vapor	580,1	309,4
Vapor exportado	79,7	79,7
Total (m ³ H ₂ O/h)	633,8	333,9
Acrilonitrila recuperada (t _{AN} /h)	14,4	14,4
Ecoindicador de consumo de água (m ³ H ₂ O/t _{AN})	44,1	23,2

Fonte: Os próprios autores

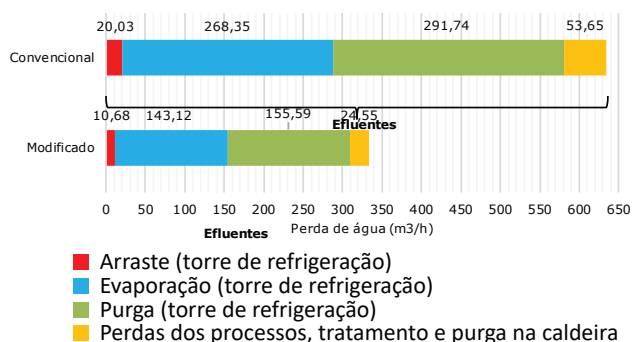


Figura 6. Fontes de perda de água

Fonte: Os próprios autores

No processo convencional e no modificado, a combustão de gás natural na caldeira da planta de utilidades é responsável por 99% e 96% do consumo energético total, respectivamente, sendo o restante proveniente da utilização de energia elétrica. Na Figura 7 são comparadas as fontes de consumo de energia elétrica.

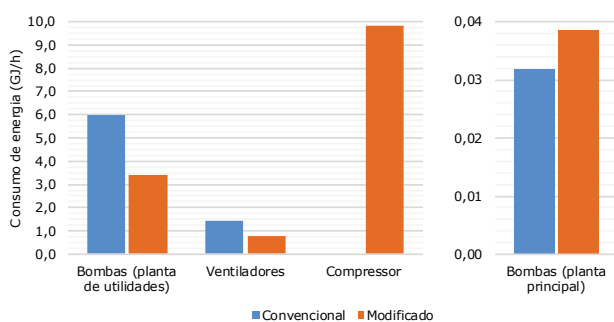


Figura 7. Consumo de energia elétrica

Fonte: Os próprios autores

Nota-se que, apesar de o processo modificado apresentar redução no consumo proveniente dos equipamentos da planta de utilidades, o consumo por bombas na planta principal é maior do que para o processo convencional. Isto deve-se à adição da bomba P3 e da nova configuração desses equipamentos, de maneira a atender às novas condições operacionais do processo tendo em vista a introdução da etapa de condensação parcial. O compressor K1 e o refrigerador a ar AC adicionados contribuem consideravelmente para o consumo de energia; no entanto, esse efeito é compensado pela redução do consumo energético total em 439 GJ/h ou 54% com relação ao processo convencional.

A Figura 8 apresenta as emissões de CO₂ no processo convencional e no modificado por cada fonte. Novamente, nota-se que a introdução do compressor acarreta em um aumento nas emissões de CO₂ indiretas pelo consumo de energia elétrica, mas o menor consumo de combustível pela caldeira permite reduzir as emissões totais em 24,8 t_{CO₂}/h ou 54% em relação ao processo convencional.

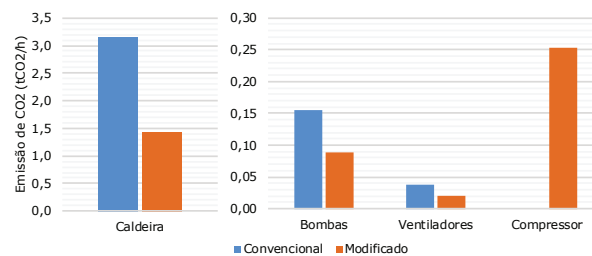


Figura 8. Fontes de emissão de CO₂

Fonte: Os próprios autores

Os ecoindicadores de consumo de água, combustível e energia, emissão de CO₂ e geração de efluentes líquidos foram calculados a partir dos resultados das simulações conforme as expressões apresentadas na metodologia. A Tabela 6 apresenta os valores dos ecoindicadores para os dois processos, assim como seus respectivos valores normalizados.

Tabela 6. Ecoindicadores calculados e valores normalizados

Categoria	Ecoindicador		Valor normalizado	
	Convencional	Modificado	Convencional	Modificado
Consumo de água (M ³ H ₂ O/t _{AN})	44,07	23,24	1,00	0,53
Consumo de combustível (kg _{GN} /t _{AN})	1,17	0,53	1,00	0,45
Consumo de energia (GJ/t _{AN})	56,79	26,28	1,00	0,46
Emissão de CO ₂ (t _{CO₂} /t _{AN})	3,17	1,44	1,00	0,46
Geração de efluentes (m ³ ef/t _{AN})	25,44	13,97	1,00	0,55

Fonte: Os próprios autores

Com os valores normalizados dos ecoindicadores, foi possível construir os gráficos de radar para os processos (Figura 9). A área dos gráficos permitiu avaliar quantitativamente os processos por meio do ICE, cujos resultados são apresentados na Tabela 7.

Conforme os resultados apresentados anteriormente, a introdução da etapa de condensação parcial no processo de produção de acrilonitrila reduz consideravelmente o consumo de água pela planta. Essa redução no consumo afeta diretamente os demais ecoindicadores avaliados, e seus efeitos na ecoeficiência são facilmente observados nos resultados da Tabela 7, que demonstram que o processo modificado é 76% mais ecoeficiente do que o processo de produção de acrilonitrila convencional.

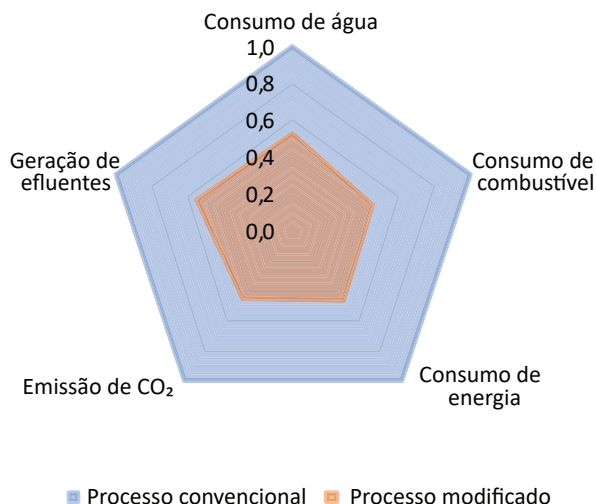


Figura 9. Gráficos de radar para o Índice Comparativo de Ecoeficiência
Fonte: Os próprios autores

Tabela 7. Resultados do Índice Comparativo de Ecoeficiência

Ecoindicador x Ecoindicador	Convencional	Modificado
Consumo de água x Consumo de combustível	1,00	0,24
Consumo de combustível x Consumo de energia	1,00	0,21
Consumo de energia x Emissão de CO ₂	1,00	0,21
Emissão de CO ₂ x Geração de efluentes	1,00	0,25
Geração de efluentes x Consumo de água	1,00	0,29
Soma	5,00	1,20
Área do gráfico	2,38	0,57
Índice Comparativo de Ecoeficiência		76 %

Fonte: Os próprios autores

7. CONCLUSÕES

A simulação computacional do processo de produção de acrilonitrila foi satisfatória, uma vez que os resultados obtidos apresentaram desvios pequenos em relação aos dados dos autores de referência, justificados pela diferença entre os *softwares* utilizados e na inclusão da reação de formação de succinonitrila, o que é mais fidedigno ao processo real. Os resultados das simulações do processo convencional e do modificado, assim como da planta de utilidades, forneceram as informações necessárias para o cálculo dos cinco ecoindicadores propostos para a análise da ecoeficiência.

Os valores calculados para os ecoindicadores e o resultado da metodologia do ICE demonstraram que a modificação do

processo reduziu os impactos ambientais em todas as categorias, fazendo com que a recuperação de acrilonitrila por meio do processo com etapa de condensação parcial apresente uma melhoria de 76% na ecoeficiência do processo, agregando valor ao processo. Destacadamente, a introdução da etapa de condensação parcial reduziu consideravelmente o consumo de água total do processo, obtendo-se uma economia de 47% ou 299,9. Estas observações puderam ser realizadas devido à praticidade do cálculo de ecoindicadores e à análise comparativa possibilitada pela metodologia do ICE. O método utilizado neste trabalho, apesar de considerar os resultados de simulação computacional para análise de um processo de produção de acrilonitrila, pode ser aplicado a outros processos, inclusive com dados reais.

REFERÊNCIAS

- Azapagic, A.; Perdan, S. (2000), "Indicators of sustainable development for industry: A General Framework", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 78, No. 4, pp. 243-261.
- BASF (2018), "Análise de Eco-eficiência", disponível em: <https://www.basf.com/br/pt/company/sustainability/management-and-instruments/quantifying-sustainability/eco-efficiency-analysis.html> (acesso em 11 set. 2018).
- Boyd, B. (2011), *Guidelines for Estimating Unmetered Industrial Water Use*, Department of Energy, Washington, D.C.
- Brazdil, J.F. (2017), "A critical perspective on the design and development of metal oxide catalysts for selective propylene ammoxidation and oxidation", *Applied Catalysis A, General*, Vol. 543, pp. 225-233.
- Cespi, D.; Passarini, F.; Neri, E.; Vassura, I.; Ciacci, L.; Cavani, F. (2014), "Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 69, pp. 17-25.
- Dimian, A.C.; Bildea, C.S. (2008), *Chemical Process Design – Computer-Aided Case Studies*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Dong, H.; Wang, W.; Song, Z.; Dong, H.; Wang, J.; Sun, S. et al. (2017), "A high-efficiency denitrification bioreactor for the treatment of acrylonitrile wastewater using waterborne polyurethane immobilized active sludge", *Bioresource Technology*, Vol. 239, pp. 472-481.
- Godbole, S.P. (2000), *Acrylonitrile Recovery Process*, US Patent 6054603.
- Grasselli, R.K. (2002), "Fundamental principles of selective heterogeneous oxidation catalysis", *Topics in Catalysis*, Vol. 21, Nos. 1-3, pp. 79-88.
- Grasselli, R.K.; Trifirò, F. (2016), "Acrylonitrile from Biomass: Still Far from Being a Sustainable Process", *Topics in Catalysis*, Vol. 59, pp. 1651-1658.



- Guerrero-Pérez, M.O.; Bañares, M.A. (2015), "Metrics of acrylonitrile: From biomass vs. Petrochemical route", *Catalysis Today*, Vol. 239, pp. 25-30.
- Hansora, D. (2013), *Industrial manufacturing process of Acrylonitrile – Acrylonitrile: Industrial, process, manufacture, design, history*, LAP Lambert Academic Publishing, Saarbrücken.
- Hopper, J.R.; Yawas; Ho, T.C.; Vichailak, M. (1993), "Waste minimization by process modification", *Waste Management*, Vol. 13, pp. 3-14.
- Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC (2006), *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Inventories*, 1 ed., IGES, Japão.
- Jordan, S.P. (1989), *Preparation of Acrylonitrile*, US Patent 4801731.
- Junqueira, P.G.; Mangili, P.V.; Santos, R.F.; Santos, L.S.; Prata, D.M. (2018), "Economic and environmental analysis of the cumene production process using computational simulation", *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, Vol. 130, pp. 309-325.
- Licht, R.B.; Vogt, D.; Bell, A.T. (2016), "The mechanism and kinetics of propene ammoxidation over α -bismuth molybdate", *Journal of Catalysis*, Vol. 339, pp. 228-241.
- Mangili, P.V.; Souza, Y.P.D.M.; Menezes, D.Q.F.; Santos, L.S.; Prata, D.M. (2018), "Eco-efficiency evaluation of acetone-methanol separation process using computational simulation", *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, Vol. 123, pp. 100-110.
- Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações – MCTIC (2018), "Fator médio: Inventários corporativos", disponível em: http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/textogeral/emissao_corporativos.html (acesso em 29 ago. 2018).
- Müller, K.; Holmes, A.; Deurer, M.; Clothier, B.E. (2015), "Eco-efficiency as a sustainability measure for kiwifruit production in New Zealand", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 105, pp. 333-342.
- Na, C.; Zhang, Y.; Deng, M.; Quan, X.; Chen, S.; Zhang, Y. (2016), "Evaluation of the detoxication efficiencies for acrylonitrile wastewater treated by a combined anaerobic oxid-aerobic biological fluidized tank (A/O-ABFT) process: Acute toxicity and zebrafish embryo toxicity", *Chemosphere*, Vol. 154, pp. 1-7.
- Pereira, C.P.; Paes, D.P.; Prata, D.M.; Monteiro, L.P.C. (2014), "Desenvolvimento de índice de comparação de ecoeficiência a partir de ecoindicadores", *Sistemas & Gestão*, Vol. 9, pp. 168-180.
- Pereira, C.P.; Prata, D.M.; Santos, L.S.; Monteiro, L.C.P. (2018), "Development of Eco-efficiency Comparison Index Through Eco-Indicators for Industrial Applications", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 35, pp. 63-84.
- Pudar, S.; Goddard, W.A. (2015), "Reaction Mechanism for Ammonia Activation in the selective Ammoxidation of Propene on Bismuth Molybdates", *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 119, pp. 27379-27381.
- Qin, M.Y. (2015), "Acrylonitrile – World Market Overview", disponível em: http://www.orbichem.com/userfiles/apic%202015/apic2015_yang_qin.pdf (acesso em 2 set. 2018).
- Seider, W.D.; Seader, J.D.; Lewin, D.R.; Widagdo, S. (2009), *Product and Process Design Principles – Synthesis, Analysis, and Evaluation*, 3 ed., John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos.
- Seneviratne, M. (2007), *A Practical Approach to Water Conservation for Commercial and Industrial Facilities*, 1 ed., Elsevier Science, Massachusetts.
- Shadiya, O.O.; Satish, V.; High, K.A. (2012), "Process enhancement through waste minimization and multiobjective optimization", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 31, pp. 137-149.
- Turton, R.; Bailie, R.; Whiting, W.B.; Shaeiwitz, J.A.; Bhattacharya, D. (2012), *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, 4 ed., Prentice Hall, New Jersey.
- United Nations Conference on Trade and Development – UNCTAD (2004), *A Manual for Preparers and Users of Eco-efficiency Indicators*, United Nations, New York.
- Verfaillie, H.A.; Bidwell, R. (2000), "Measuring Eco-efficiency: A Guide to Reporting Company Performance", WBSCD, disponível em: <https://www.gdrc.org/sustbiz/wbcsd.html> (acesso em 29 ago. 2018).
- Walas, S.M. (1990), *Chemical Process Equipment – Selection and Design*, 1 ed., Butterworth-Heinemann, Massachusetts.
- Wu, H. C. (1980), *Recovery of acrylonitrile or methacrylonitrile by condensation*, US Patent 4234510.

Recebido: 13 set. 2018

Aprovado: 14 jan. 2019

DOI: 10.20985/1980-5160.2019.v14n1.1455

Como citar: Bastião, D. S.; Caxiano, D. M.; Prata, D. M. (2019), "Estudo da ecoeficiência de processos de produção de acrilonitrila", *Sistemas & Gestão*, Vol. 14, N. 1, pp. 39-49, disponível em: <http://www.revistasg.uff.br/index.php/sg/article/view/1455> (acesso dia mês abreviado. ano).