

AVALIAÇÃO DAS EMISSÕES DE CO₂ EM PLANTAS DE SEPARAÇÃO ACETONA – METANOL VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Área temática: Gestão Ambiental e Sustentabilidade

Patrick Vaz Mangili

patrickmangili@gmail.com

Yuri Pacheco Dias March e Souza

yuri_march@hotmail.com

Diego Queiroz Faria de Menezes

diego.diegoqueiroz@gmail.com

Lizandro de Sousa Santos

lizandrosousa@id.uff.br

Diego Martinez Prata

pratadiego@gmail.com

Resumo: *Nas indústrias, a avaliação de processos em relação às suas variáveis econômicas e ambientais apresenta papel fundamental na redução de custos, riscos, matérias-primas e impactos ambientais. Particularmente para este último, fatores como consumo energético, consumo de água e emissão de gases de efeito estufa devem ser rigorosamente avaliados, principalmente na fase de projeto de novos processos. Atualmente a simulação computacional tem sido amplamente utilizada para essa finalidade. Este trabalho visa estimar e comparar, através de simulação computacional, as emissões de CO₂ para três diferentes processos de separação acetona-metanol. O conceito de ecoindicador, uma relação entre uma variável ambiental e outra econômica foi utilizado. Os resultados mostraram que a destilação extrativa integrada energeticamente é o processo com menor emissão de CO₂ por quantidade produzida.*

Palavras-chaves: Destilação; Acetona; Metanol; Ecoindicador de Emissão de CO₂; Simulação



1. INTRODUÇÃO

A conscientização da sociedade sobre desenvolvimento sustentável e a competitividade cada vez mais acirrada no mercado mundial tem impulsionado as indústrias a melhorarem o desempenho de seus processos. Esta busca está relacionada ao custo/qualidade dos produtos e à redução do consumo de matéria-prima e dos impactos ambientais causados por suas ações, resultando na chamada ecoeficiência (WBCSD, 2000).

A ecoeficiência é um objetivo comum das indústrias que visam sustentabilidade, uma vez que relaciona os impactos ambientais diretamente com o desenvolvimento econômico (Müller *et al.*, 2014) e está baseada na avaliação de ecoindicadores, globais ou não. Segundo a UNCTAD (2004) um ecoindicador é uma métrica representada geralmente de forma simples, pela razão entre uma variável ambiental (consumos energético, de água e de matéria prima, geração de efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissão de CO₂, entre outras) e uma variável econômica (receita ou produção). Métricas matematicamente mais complexas também podem ser desenvolvidas (Callens e Tyteca, 1999).

Assim, além da tradicional avaliação técnico-financeira, os ecoindicadores têm sido utilizados para realização de estudos comparativos e auxílio na tomada de decisões (por ações de engenharia ou modificações nos processos produtivos existentes), bem como na avaliação de novos projetos industriais que visam sustentabilidade por meio de ecoeficiência.

A avaliação de processos industriais correlacionando suas variáveis econômicas e ambientais tem se tornado parâmetro chave para comparação de processos (principalmente na fase de desenvolvimento de novos projetos). Nesta avaliação, estão inclusos os estudos: de diferentes rotas produtivas, isto é, utilização de diferentes matérias-primas; de diferentes *layouts* de processo, como por exemplo, com ou sem integração energética ou substituição de um reator químico e uma coluna de destilação convencional por uma coluna de destilação reativa; na avaliação de novas tecnologias, como por exemplo, diferentes catalisadores em reatores de leito fixo (conversão em produto/ temperatura no leito/ seletividade); entre outras.

Entre as diversas possibilidades de avaliação de projetos, pode-se destacar: consultoria de equipe de projeto (*expertise*), dados reais (produção, receita econômica, impactos ambientais, entre outros) e simulação computacional. Essa última tem sido amplamente utilizada, uma vez que, além de apresentar custos relativamente menores, torna muito mais eficiente e viável a



análise de modificações e adaptações em projetos de equipamentos e processos (Turton *et al.*, 2012). Isto é conhecido genericamente como Engenharia de Processos Auxiliada por Computadores (do acrônimo em inglês CAPE: "*Computer Aided Process Engineering*") que está conquistando novas fronteiras na área de engenharia de processos.

Nesse contexto, processos de separação de acetona-metanol são particularmente desafiadores, devido à importância desses insumos e à existência de diferentes configurações (*design/layout*) e, por isso, tem ganhado atenção de pesquisadores em problemas envolvendo modelagem, simulação, controle, configuração operacional e otimização (Langston *et al.*, 2005; Luyben, 2008; Gil *et al.*, 2009; Youa *et al.*, 2014). Entretanto, esses estudos não avaliaram emissões de CO₂, ou qualquer outro fator de impacto ambiental.

A estimativa inicial das emissões de CO₂ para a avaliação de três configurações de processos de separação de acetona-metanol (destilação por pressão variante, destilação extrativa e destilação extrativa integrada energeticamente) por meio de ecoindicadores e através de simulação computacional constitui o caráter inovador e desafiador que motivou a realização deste trabalho.

Este trabalho está organizado em cinco seções, além desta introdução. A seção 2 apresenta as características dos compostos acetona e metanol, suas rotas produtivas e aplicações e revisa os processos de separação acetona-metanol e ecoindicadores na indústria. A seção 3 apresenta a metodologia de simulação e desenvolvimento dos ecoindicadores de emissão CO₂. A seção 4 apresenta os processos de separação acetona-metanol em detalhes. A seção 5 apresenta os resultados para a simulação e ecoindicador. Finalmente, a seção 6 conclui o artigo.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção apresenta as características da acetona e do metanol, suas rotas de produção e aplicações na indústria. Apresenta, também, uma revisão sobre os processos de separação de destes compostos. É ressaltada, ainda, a utilização de pacotes computacionais para simulação e as aplicações de ecoindicadores na indústria, conforme descrito a seguir.



2.1. Processo de separação acetona-metanol

A acetona, nome popular da propanona, é um líquido incolor, inflamável e que evapora facilmente. É um composto orgânico de fórmula química $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, miscível em água e possui peso molecular de 58,08 g/mol e ponto de ebulição de 56,14 °C (Weber *et al.*, 2014). Na indústria química, a acetona é principalmente utilizada na reação com fenol para a fabricação do bisfenol-A e na produção de metacrilato de metila, além de ser utilizada como solvente em diversas aplicações, como por exemplo, na indústria farmacêutica como solvente de extração para gorduras e óleos (ICIS, 2007). Segundo Weber e colaboradores (2014) as principais rotas de produção da acetona são: oxidação do cumeno, oxidação do propileno, oxidação do di-isopropil-benzeno, fermentação da biomassa e desidrogenação do álcool isopropílico. Cada rota tecnológica apresenta diferentes vantagens e desvantagens técnico-econômicas e ambientais quando comparadas entre si, as quais são amplamente discutidas na literatura.

O metanol, também chamado de álcool metílico, é um líquido incolor, inflamável e que possui chama invisível. É um álcool de fórmula química CH_3OH , miscível em água e possui peso molecular de 32,04 g/mol e ponto de ebulição de 64,7 °C (Ott *et al.*, 2012). É utilizado nas unidades de olefinas em plantas petroquímicas, na produção de biodiesel e éter dimetílico, e na preparação de produtos na indústria química, como por exemplo, na preparação de formaldeídos, ácido acético, éter metil terciário butílico (MTBE) e corantes. É amplamente utilizado na indústria como solvente, principalmente em reações de importância farmacológica, como no preparo de colesterol, vitaminas e hormônios. Ademais, atualmente tem recebido maior importância na sua utilização como uma fonte combustível alternativa aos hidrocarbonetos (Hilmen, 2000). Segundo Ott e colaboradores (2012) as principais rotas de produção de metanol são a partir do petróleo bruto, gasolina, butanol, carvão, biomassa, gás de síntese (rico em monóxido e dióxido de carbono) e gás natural.

Na indústria farmacêutica resíduos de solventes formam uma mistura de acetona-metanol. Essa é uma mistura azeotrópica de mínimo ponto (especificamente na temperatura de 55,24°C à pressão atmosférica), isto é, dada uma composição específica, apresenta ponto de ebulição constante, comportando-se como uma substância pura e ferve a temperaturas inferiores à dos



componentes puros (Atkins, 2012). A destilação, ou seja, a separação desta mistura, é interessante economicamente devido à utilização destes compostos em diferentes processos.

Para separação de misturas binárias homogêneas, duas abordagens podem ser adotadas com sucesso: destilação extrativa e destilação por pressão variante. Segundo Luyben (2008), estes métodos são os mais comuns para separação de misturas azeotrópicas homogêneas, sendo o primeiro eficaz quando a composição da mistura varia significativamente com a pressão e o segundo quando se é possível utilizar um solvente adequado.

A destilação extrativa é um método de separação muito frequente na indústria e baseia-se na alteração da volatilidade relativa, de forma a permitir a separação dos componentes, através da adição de um terceiro agente, ou seja, um solvente (Lei *et al.*, 2003). De outra forma, o uso de mudança de pressão na separação de misturas azeotrópicas é conhecido em aplicações para separação de misturas como tetrahidrofurano (THF)-água, acetonitrila-água, acetona-metanol, entre outras.

Essas diferentes configurações de processo para separação da mistura acetona-metanol tem atraído a atenção de pesquisadores em diversos estudos: simulação e estimação de parâmetros a partir de dados de planta piloto (Lang *et al.*, 1994), identificação de condições viáveis para separação com base nas parâmetros operacionais: número de estágios, vazão de entrada de solvente e razão de refluxo (Lelkes *et al.*, 1998), maximização da recuperação de produto de topo via otimização da vazão de solvente (Milani, 1999), simulação e otimização (Langston *et al.*, 2005), estratégias de controle e integração energética (Luyben, 2008), configuração ótima de operação (Gil *et al.*, 2009), otimização energética (Youa *et al.*, 2014), entre outras. Entretanto, em nenhum desses estudos foram avaliadas as emissões de CO₂, ou qualquer outro fator de impacto ambiental decorrente de tal atividade industrial.

O presente trabalho visa comparar, por meio de ecoindicadores, os métodos de destilação extrativa e destilação por pressão variante na separação de uma mistura azeotrópica binária homogênea (acetona-metanol). As plantas simuladas na análise foram apresentadas originalmente por Luyben (2008), operando nas condições economicamente otimizadas.



2.2. Simulação Computacional

Com os atuais avanços tecnológicos, as simulações computacionais passaram a ser identificadas como um dos pilares da engenharia de processos. Isto se deve à utilização de seus resultados, que promoveu a otimização de processos conhecidos, sintonia de malhas de controle, desenvolvimento de novas estratégias de controle, análises de risco e custo, análise de estabilidade, dimensionamento de equipamentos, estimativa de parâmetros, reconciliação de dados, treinamento de operadores, bem como na diminuição da necessidade de realização de experimentos práticos e diversas outras atividades.

Particularmente, um novo ramo da utilização de simulação computacional - a análise de impactos ambientais (Casavant e Côté, 2004) - tem ganhado importância na literatura. Algumas aplicações incluem as estimativas de consumo de energia, consumo de água, geração de resíduos sólidos, geração de efluentes líquidos, e emissões de SO₂ e de CO₂.

Diante desta demanda de simulações, pacotes computacionais foram (e estão sendo) desenvolvidos pela comunidade técnico-científica para suprir esta necessidade. Alguns destes softwares são: Aspen PlusTM, Aspen/HYSYSTM, UniSim[®], CHEMCADTM, PRO/IITM, EMSOTM, gPROMSTM, CAPE-COCOTM, iiSETM, ProSimTM, entre outros.

Uma vez que o resultado da simulação computacional de um processo geralmente inclui variáveis econômicas como produção ou receita líquida e pode, também, incluir variáveis ambientais, o desenvolvimento de uma métrica (ecoindicadores) correlacionando ambas pode ser desenvolvida.

2.3. Ecoindicadores

Segundo o *World Business Council for Sustainable Development* (WBCSD, 2000), a ecoeficiência, avaliada através do desenvolvimento de ecoindicadores, está relacionada à capacidade de realização de operações industriais que visam satisfazer as necessidades humanas em paralelo à preservação ambiental. Desta forma, o conceito de ecoeficiência vincula-se diretamente à ideia de desenvolvimento sustentável.

A análise de ecoindicadores fornece informações sobre o desempenho ambiental do processo industrial relacionado ao seu desempenho financeiro e melhora a eficiência de



projeções de impactos econômicos e ambientais (UNCTAD, 2004). Esta análise permite, também, a organização com Sistema de Gestão Ambiental (SGA) avaliar a sustentabilidade de seu negócio e promover a conscientização ecológica e engajamento de pessoas.

Os gestores de grandes empresas perceberam que ter consciência ecológica poderia trazer benefícios importantes para as empresas (El Sayed e Paton, 2005). Desenvolver produtos com melhor performance e menor impacto ambiental é atualmente uma importante estratégia de mercado (Picazo-Tadeo *et al.*, 2012). Neste sentido, a ecoeficiência e os ecoindicadores apresentam um papel importante nas tarefas de tomada de decisão, uma vez que avaliam o desempenho de práticas econômicas e sustentáveis através da relação entre uma variável ambiental e uma variável econômica (Callens e Tyteca, 1999). Isso é particularmente verdade em procedimentos de otimização de processos reais, ou ainda na fase de projeto de um processo com mais de uma opção, escolhendo-se o de melhor ecoeficiência.

Dentre os diversos ecoindicadores analisados na indústria, o ecoindicador de CO₂ é o de maior destaque, muito provavelmente pela notória preocupação com o aquecimento global.

Brown *et al.* (2012) apontaram que 40% da emissão global de CO₂ é proveniente da indústria de transformação (metalúrgica, siderúrgica, fertilizantes, cimento, papel e celulose, química e petroquímica), provavelmente como consequência deste setor ser responsável por aproximadamente um terço do consumo de energia global (Siitonen *et al.*, 2010).

Para avaliação de ecoeficiência, o ecoindicador de CO₂ foi desenvolvido em diversas indústrias: cimento (Oggioni *et al.*, 2011), cálcio (Liu *et al.*, 2011), amônia (Zhou *et al.*, 2010), ferro (Kharel e Charmondusit, 2008), aço (Siitonen *et al.*, 2010) e ferro e aço (Zhang *et al.*, 2012). Entretanto, a avaliação de diferentes fluxogramas de processo para separação de mistura acetona-metanol oriunda de rejeitos da indústria farmacêutica não foi realizada.

Em relação às emissões de CO₂, o ecoindicador pode ser definido da seguinte maneira:

- Ecoindicador de Emissão de CO₂ – Razão do total de emissão de CO₂ em um determinado período pela produção total equivalente (unidade tCO₂/t). Para fins de avaliação, quanto menor o valor dessa relação, melhor é a ecoeficiência do processo.



3. METODOLOGIA

Esta seção apresenta a metodologia para simulação e determinação do ecoindicador de emissão de CO₂.

3.1. Metodologia de Simulação

Como base para a simulação dos processos de separação de acetona - metanol foi utilizado neste trabalho o pacote computacional UniSim[®] Design Suite R390, da Honeywell. A simulação foi realizada em um Notebook Intel[®] Core™ i7 2,0 GHz com 8 GB de memória e sistema operacional Windows 8.1.

É essencial o preenchimento correto no software das especificações fornecidas pela planta apresentada por Luyben (2008), de modo a permitir uma avaliação pertinente. Portanto, é necessário especificar as correntes de alimentação (vazões, composições, temperaturas e pressões), as variáveis independentes (parâmetros, dimensões e eficiências dos equipamentos) e as condições operacionais. Desta forma, as variáveis dependentes de saída da planta (i.e. vazões de topo e fundo dos equipamentos, suas composições, temperaturas e pressões) serão corretamente fornecidas pela simulação, através da resolução de sistemas de equações fenomenológicas MESH (*Mass Equilibrium Summation Heat*) que representam o sistema.

3.2. Metodologia de Obtenção do Ecoindicador de CO₂

De acordo com as diretrizes apresentadas pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change* - IPCC (IPCC, 2006), as emissões de CO₂ podem ser quantificadas conforme:

- Emissão por combustão – Proveniente da queima de combustíveis líquidos ou gasosos, para aquecimento direto ou para geração de vapor na caldeira.
- Emissão indireta - Proveniente de fonte externa vapor ou de energia elétrica.
- Emissão fugitiva - Proveniente de pequenos vazamentos (válvulas, flanges, etc.), de veículos de transporte de produtos e, principalmente, por alívio para *flare*.

Os fatores de conversão utilizados nos cálculos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Fatores de conversão para emissões indiretas de CO₂.

Dados de conversão/ propriedades	Valor	Referência
Conversão Energia Elétrica em CO ₂	0,1244 tCO ₂ /MWh	MCT (2016)
Conversão de Energia em CO ₂ (base Gás Natural)	0,0561 tCO ₂ /GJ*	IPCC (2006)

* 0,20196 tCO₂/ MWh. (3,6 GJ = 1 MWh).

O valor de 0,1244 tCO₂/MWh é a média de emissão de CO₂ por geração de energia elétrica do Brasil para o ano de 2015, segundo MCT (2016).

A determinação do ecoindicador de CO₂ foi realizada através da razão entre a quantidade de CO₂ emitida (tCO₂/h) e a produção (t/h) de acetona e metanol considerando-se:

- Emissões fugitivas por vazamento e transporte são negligenciáveis;
- As bombas e compressores operam com energia elétrica e com eficiência de 75% (padrão do UniSim[®]);
- Os refeedores operam com vapor de água gerado pela queima de gás natural na caldeira, que opera com eficiência de 80%.

4. PROCESSO DE SEPARAÇÃO ACETONA-METANOL

Os processos de separação acetona-metanol estudados neste trabalho foram baseados nas plantas originalmente apresentadas por Luyben (2008), e seus respectivos fluxogramas são ilustrados nas Figuras 1, 2 e 3. Os processos foram considerados em estado estacionário.

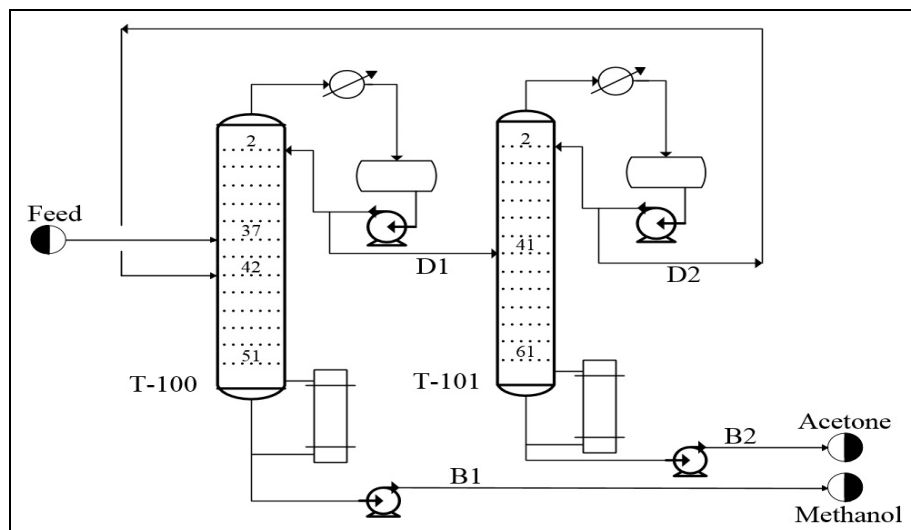


Figura 1 - Planta de destilação por pressão variante apresentada por Luyben (2008).

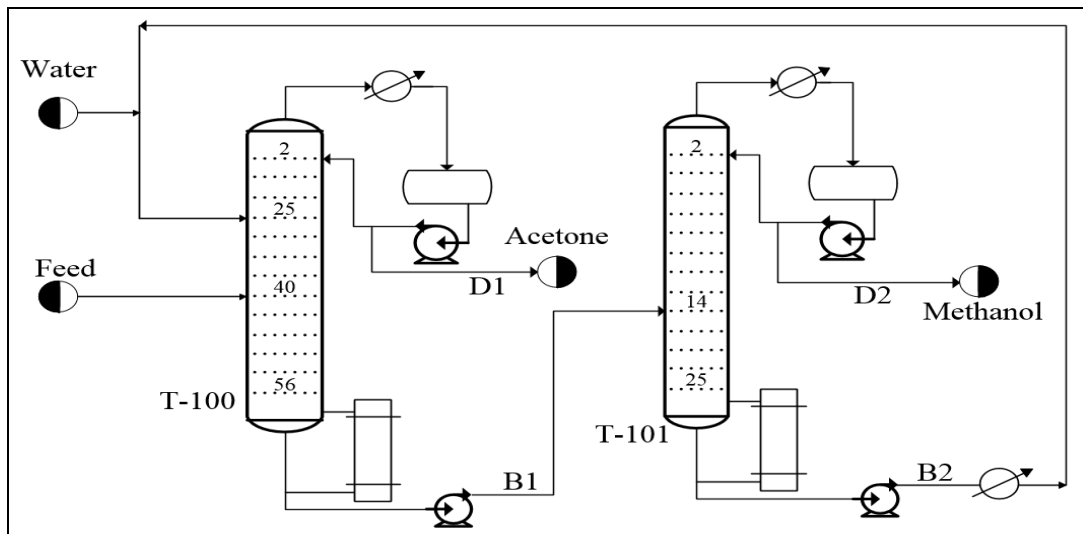


Figura 2 - Planta de destilação extrativa apresentada por Luyben (2008).

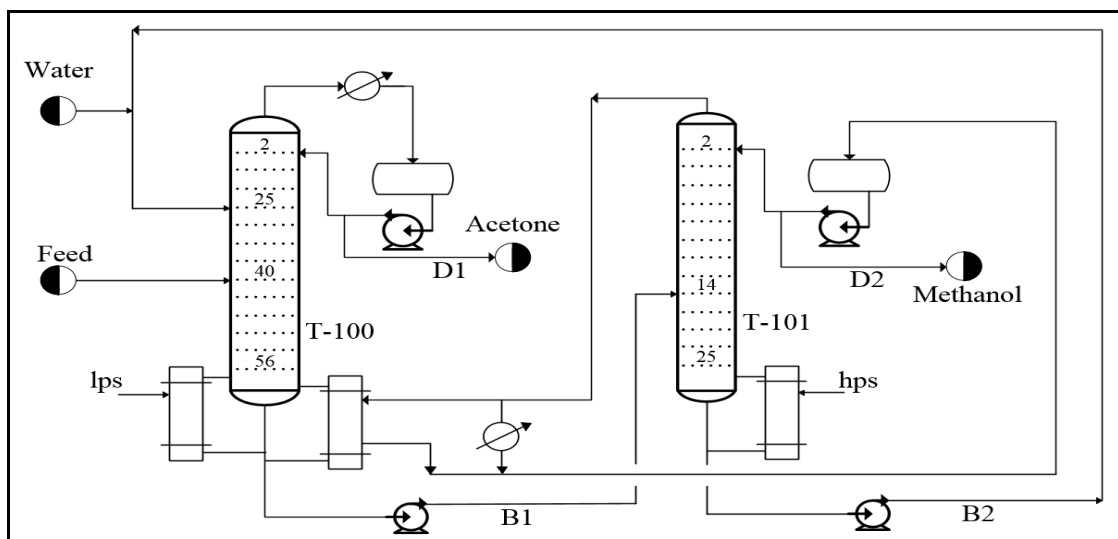


Figura 3 - Planta de destilação extrativa com integração energética apresentada por Luyben (2008).

Para a simulação das plantas, utilizou-se o modelo termodinâmico UNIQUAC, o mesmo utilizado por Luyben (2008). Ademais, foram utilizadas as mesmas especificações de entrada (vazões, temperaturas e pressões) e variáveis independentes (parâmetros, dimensões e eficiências dos equipamentos) para os processos, exceto quando especificado nesta seção.

Na planta de destilação com variação de pressão, a corrente Feed é alimentada na coluna de metanol (T-100). O produto dessa coluna (corrente B1) é retirado como produto de fundo com 99,5 mol% de metanol e o destilado (corrente D1) é encaminhado à coluna de acetona



(T-101). Na segunda coluna, o produto de fundo (corrente B2) é retirado com 99,4 mol% de acetona e o destilado é reciclado para a primeira coluna.

Nas plantas de destilação extrativa, a corrente F é alimentada na coluna de acetona (T-100). O destilado desta coluna (corrente D1) é retirado como destilado contendo 99,5 mol% de acetona e o produto de fundo (corrente B1) é, por sua vez, encaminhado à coluna de metanol (T-101), na qual o produto (corrente D2) é obtido como destilado contendo 99,5 mol% de metanol. O produto de fundo da segunda coluna (corrente B2) é resfriado, misturado com uma corrente *makeup* de água (Water) e, então, reciclado para a coluna de acetona.

Para integrar energeticamente a planta de destilação extrativa, é necessário elevar a pressão da coluna de metanol (T-101) de 1 atm para 5 atm a fim de obter um suficiente diferencial de temperatura entre o refeedor da coluna de acetona (T-100) e o condensador da coluna de metanol. Ademais, é importante mencionar que a corrente Water é utilizada a fim de compensar pequenas perdas deste solvente nas correntes de produto (Luyben, 2008).

4.1. DESTILAÇÃO POR VARIAÇÃO DE PRESSÃO

4.1.1. Coluna de Metanol

A coluna de metanol (T-100) é dotada de 50 pratos com 100% de eficiência, refeedor e condensador total. O diâmetro da coluna é de 3,30 m e a razão de refluxo de 2,84. A alimentação é realizada no prato 36 pela corrente Feed, de vazão de 540,00 kmol/h contendo 0,50 mol% de acetona e 0,50 mol% de metanol a 320,0K e pressão atmosférica. A coluna T-100 é também alimentada no estágio 42 pela corrente de reciclo (D2) proveniente da coluna de acetona (T-101). A corrente D2, contendo 41,62 mol% de acetona e 58,38 mol% de metanol a 407,7K e 10 atm, apresenta vazão de 177,5 kmol/h.

O produto da coluna de metanol (corrente B1) é obtido com vazão de 269,8 kmol/h, contendo 99,5 mol% de metanol a 337,5K e 1 atm. O destilado desta coluna (corrente D1), contém 76,5 mol% de acetona e 23,5 mol% de metanol, encontra-se a 328,5K e 1 atm com vazão de 447,7 kmol/h.



4.1.2. Coluna de Acetona

A coluna de acetona (T-101) é dotada de 60 pratos com 100% de eficiência, refeedor e condensador total. O diâmetro da coluna é de 1,89 m e a razão de refluxo de 3,11. Esta coluna é alimentada no prato 40 pela corrente D1, que contém 76,50 mol% de acetona e 23,50 mol% de metanol. Além disso, esta corrente apresenta uma vazão de 447,7 kmol/h e uma temperatura de 329,2K a 10 atm. O produto da coluna de acetona (corrente B2) é obtido com uma vazão de 270,3 kmol/h, contendo 99,40 mol% de acetona a 416,8K e 10 atm. O destilado desta coluna (corrente D2), contendo 41,62 mol% de acetona e 58,38 mol% de metanol à 407K e 10 atm, apresenta vazão de 177,5 kmol/h e é reciclado à primeira coluna.

4.1. DESTILAÇÃO EXTRATIVA

4.1.1. Coluna de Acetona

A coluna de acetona (T-100) é dotada de 55 pratos com 100% de eficiência, refeedor e condensador total. O diâmetro da coluna é de 2,79 m e as razões de refluxo são de 3,91 para a planta convencional e de 3,81 para a planta com integração energética. Esta coluna é alimentada no estágio 39 pela corrente Feed, que contém 0,50 mol% de acetona e 0,50 mol% de metanol. Esta corrente apresenta uma vazão de 540,00 kmol/h a 320,0K e pressão atmosférica.

A coluna T-100 é também alimentada no estágio 24 pela corrente resultante da mistura entre a corrente Water e a corrente de reciclo (B2), proveniente da coluna de metanol (T-101). A corrente Water, contendo água pura a uma vazão de 1,73 kmol/h, encontra-se a 320,0K e 1 atm. A corrente B2, contendo 99,97 mol% de água e 0,03 mol% de metanol a 320,0K e 1 atm, apresenta vazões de 1024,00 kmol/h na planta convencional e de 1098,00 kmol/h na planta com integração energética.

O produto da coluna de acetona (corrente D1) é obtido com uma vazão de 270,70 kmol/h, contendo 99,47 mol% de acetona a 329,2K e 1 atm. O produto de fundo desta coluna (corrente B1) apresenta diferentes características para cada planta. Na planta convencional, a corrente B1, contendo aproximadamente 79 mol% de água e 21 mol% de metanol, encontra-se à 354K e 1 atm, com vazão de 1295,00 kmol/h. Na planta com integração energética, a



corrente B1 contém aproximadamente 80 mol% de água e 20 mol% de metanol e apresenta vazão de 1370,00 kmol/h à 354,7K e 1 atm. Ademais, nesta planta a corrente B1 é ainda resfriada para 289,3K antes de ser levada à coluna de metanol.

4.1.2. Coluna de Metanol

A coluna de metanol (T-101) é dotada de 24 pratos com 100% de eficiência, refeedor e condensador total. O diâmetro da coluna é de 2,91 m e as razões de refluxo são de 1,75 para a planta convencional e de 4,10 para a planta com integração energética. Esta coluna é alimentada no estágio 13 pela corrente B1, cujas especificações foram apresentadas na seção 4.1. Diferentemente da coluna de acetona, esta coluna opera a uma pressão de 5 atm.

O produto da coluna de metanol (corrente D2) é obtido com uma vazão de 271,10 kmol/h, contendo 99,50 mol% de metanol a 337,6K e 1 atm para a planta convencional, e à 384,9K e 5 atm para a planta com integração energética. O produto de fundo desta coluna (corrente B2) contém aproximadamente 100 mol% de água e também apresenta diferentes características para cada planta. Na planta convencional, a corrente B2 encontra-se a 373,1K e 1 atm com vazão de 1024,00 kmol/h. Na planta com integração energética, a corrente B2 apresenta vazão de 1099,00 kmol/h à 425,5K e 5 atm. Ademais, nesta planta a corrente B1 é ainda resfriada para 289,4K antes de entrar na coluna de metanol. Esta corrente é, em seguida, resfriada para 320,0K, misturada com a corrente Water e reciclada para a coluna de acetona.

5. RESULTADOS

Esta seção apresenta os resultados da simulação e do ecoindicador de emissão de CO₂.

5.1. Resultados da Simulação

As Figuras 4, 5 e 6 ilustram as plantas simuladas no UniSim[®]. Os resultados da simulação dos processos são apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

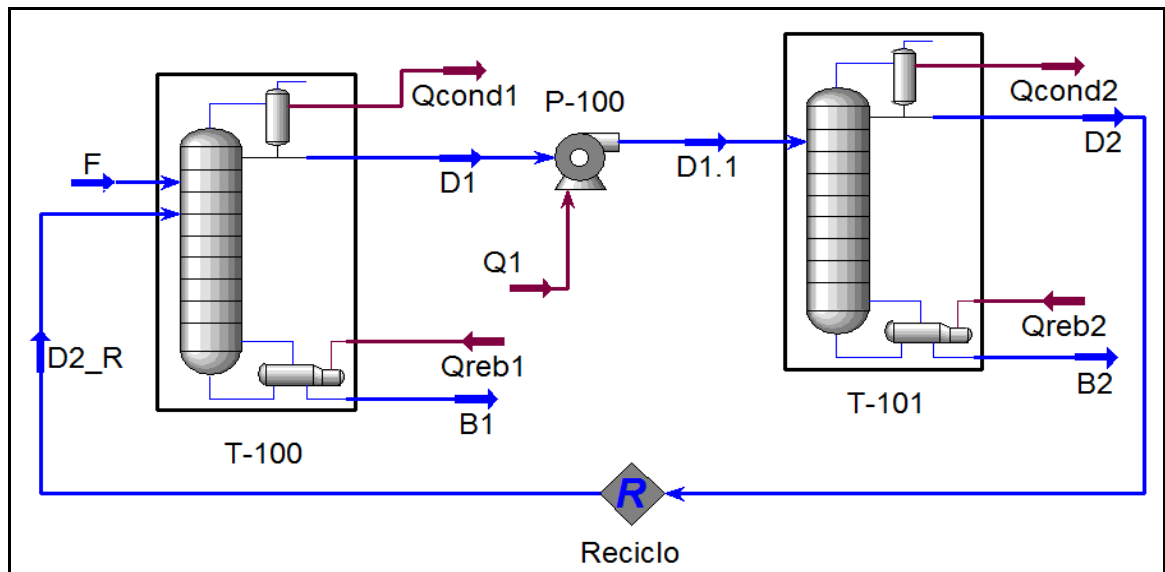


Figura 4 - Planta de destilação por pressão variante simulada no UniSim®.

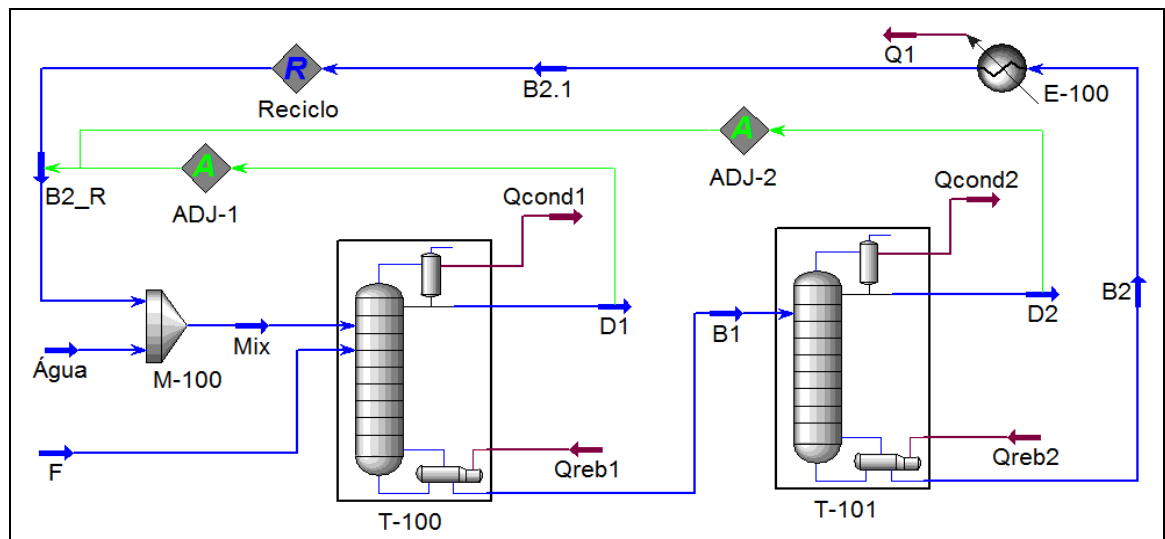


Figura 5 - Planta de destilação extrativa simulada no UniSim®.

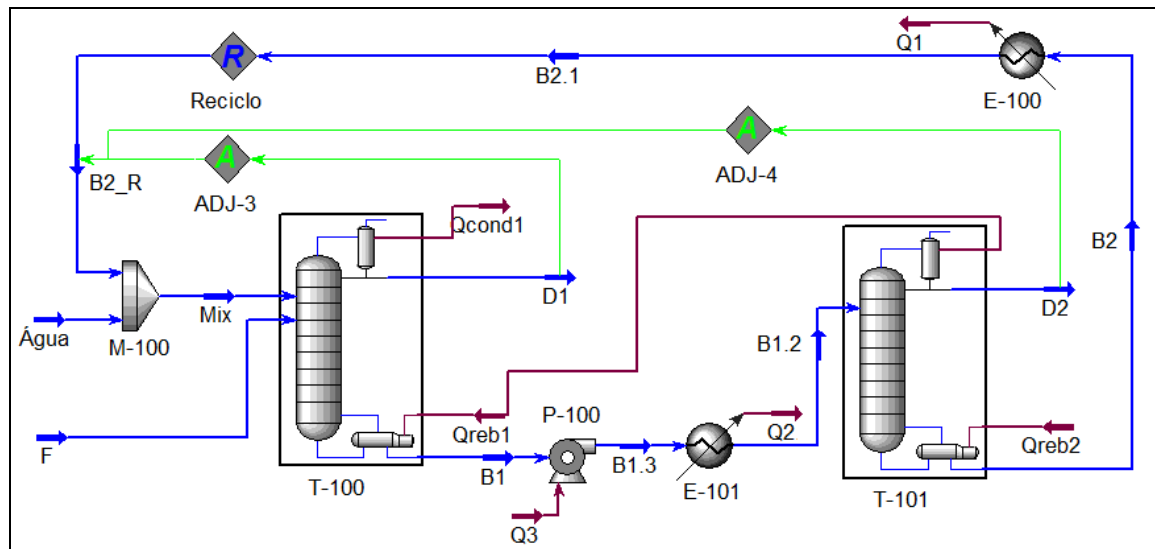


Figura 6 - Planta de destilação extrativa com integração energética simulada no UniSim®.

Tabela 2 - Resultados da simulação para a planta de destilação por pressão variante.

Corrente		Temperatura (K)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	Metanol	Acetona
F	Luyben	320,0	1	540,00	0,5000	0,5000
	UniSim®	320,0	1	540,00	0,5000	0,5000
D1	Luyben	329,0	1	458,7	0,2500	0,7500
	UniSim®	328,5	1	447,7	0,2350	0,7650
B1	Luyben	345,0	1	269,7	0,9950	0,0050
	UniSim®	337,5	1	269,8	0,9950	0,0050
D2	Luyben	337,0	10	188,4	0,6000	0,4000
	UniSim®	407,7	10	177,5	0,5838	0,4162
B2	Luyben	418,0	10	270,3	0,9940	0,0060
	UniSim®	416,8	10	270,3	0,9940	0,0060

Tabela 3 - Resultados da simulação para a destilação extrativa original.

Corrente		Temperatura (K)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	Metanol	Acetona	Água
F	Luyben	320,0	1	540,00	0,5000	0,5000	0,0000
	UniSim®	320,0	1	540,00	0,5000	0,5000	0,0000
Água	Luyben	320,0	1	1,73	0,0000	0,0000	1,0000
	UniSim®	320,0	1	1,73	0,0000	0,0000	1,0000
D1	Luyben	329,0	1	270,70	0,0011	0,9940	0,0039



	UniSim®	329,2	1	270,70	0,0009	0,9947	0,0044
B1	Luyben	364,0	1	1369,00	0,1974	0,0005	0,8021
	UniSim®	354,1	1	1295,00	0,2085	0,0006	0,7909
D2	Luyben	338,0	1	271,10	0,9950	0,0025	0,0025
	UniSim®	337,6	1	271,10	0,9950	0,0027	0,0022
B2	Luyben	378,0	1	1098,30	0,0005	0,0000	0,9995
	UniSim®	373,1	1	1024,00	0,0003	0,0000	0,9997
B2.1	Luyben	*	*	*	*	*	*
	UniSim®	320,0	1	1024,00	0,0003	0,0000	0,9997
B2_R	Luyben	320,0	1	1098,30	0,0005	0,0000	0,9995
	UniSim®	320,0	1	1024,00	0,0003	0,0000	0,9997

*Valores não apresentados por Luyben (2008)

Tabela 4 - Resultados para a destilação extrativa com integração energética.

Corrente		Temperatura (K)	Pressão (atm)	Vazão (kmol/h)	Metanol	Acetona	Água
F	Luyben	308,0	1	540,00	0,5000	0,5000	0,0000
	UniSim®	308,0	1	540,00	0,5000	0,5000	0,0000
Água	Luyben	320,0	1	2,50	0,0000	0,0000	1,0000
	UniSim®	320,0	1	2,50	0,0000	0,0000	1,0000
D1	Luyben	329,0	1	270,70	0,0011	0,9950	0,0039
	UniSim®	329,2	1	270,70	0,0004	0,9950	0,0047
B1	Luyben	364,0	1	1369,00	0,1974	0,0005	0,8021
	UniSim®	354,7	1	1370,00	0,1971	0,0004	0,8025
B1.1	Luyben	*	*	*	*	*	*
	UniSim®	354,2	5	1296,00	0,2082	0,0005	0,7913
B1.2	Luyben	*	*	*	*	*	*
	UniSim®	289,3	5	1296,00	0,2082	0,0005	0,7913
D2	Luyben	385,0	5	271,10	0,9950	0,0025	0,0025
	UniSim®	384,9	5	271,10	0,9960	0,0024	0,0016
B2	Luyben	427,0	5	1098,30	0,0005	0,0000	0,9995
	UniSim®	425,5	5	1099,00	0,0001	0,0000	0,9999

B2.1	Luyben	*	*	*	*	*	*
	UniSim®	320,0	1	1099,00	0,0001	0,0000	0,9999
B2_R	Luyben	320,0	1	1098,30	0,0005	0,0000	0,9995
	UniSim®	320,0	1	1098,00	0,0001	0,0000	0,9999

*Valores não apresentados por Luyben (2008)

Apesar de se utilizar correntes de entrada (correntes F e Água) rigorosamente idênticas, é possível observar nas Tabelas 2, 3 e 4 pequenas divergências que, provavelmente, são resultado da divergência entre os simuladores utilizados. Luyben (2008) utilizou o Aspen Plus.

5.2. Resultados do Ecoindicador de Emissão de CO₂

A Tabela 5 apresenta os resultados de cada fonte energética envolvida nos processos de aquecimento e bombeamento, assim como a descrição destas fontes, obtidos neste trabalho.

Tabela 5 - Resultados para as fontes energéticas obtidos neste trabalho.

Planta	Fonte	Tipo de Emissão	Energia		Eficiência*	Quantidade (tCO ₂ /h)
Por pressão variante	Bomba (P-100)	Indireta	0,0105	MW	75%	0,0017
	Refrervedor (Qreb1)	Combustão	14,42	MW	80%	3,640
	Refrervedor (Qreb2)	Combustão	6,821	MW	80%	1,730
	Total					5,370 tCO₂/h
	Produção					24,340 t/h
Ecoindicador de CO₂						0,221 tCO₂/t
Extrativa	Bomba (P-100)	Indireta	-	-	-	-
	Refrervedor (Qreb1)	Combustão	11,92	MW	80%	3,010
	Refrervedor (Qreb2)	Combustão	7,565	MW	80%	1,910
	Total					4,920 tCO₂/h
	Produção					24,340 t/h
Ecoindicador de CO₂						0,202 tCO₂/t
Extrativa	Bomba (P-100)	Indireta	0,00485	MW	75%	0,0006



com integração energética	Refervedor (Qreb1)	Combustão	11,99	MW	80%	3,030**
	Refervedor (Qreb2)	Combustão	13,02	MW	80%	3,287
Total						3,287 tCO₂/h
Produção						24,340 t/h
Ecoindicador de CO₂						0,135 tCO₂/t

*As energias das bombas foram calculadas pelo UniSim[®] já considerando suas eficiências, o que não ocorre para os refervedores. Portanto, para estes a quantidade calculada de CO₂ emitida foi dividida pela eficiência da caldeira.

**O valor de 3,030 tCO₂/h foi negligenciado pois na planta de referência o refervedor em questão utiliza energia proveniente do condensador da coluna de metanol, não resultando, deste modo, em emissão de CO₂.

A partir dos valores calculados e apresentados na Tabela 5, verifica-se que a destilação extrativa apresenta menor quantidade (em toneladas) de CO₂ emitida por tonelada de produção que a destilação por pressão variante.

Além disso, é possível observar que, devido à utilização da energia proveniente do condensador da coluna de metanol (T-101) por parte do refervedor da coluna de acetona (T-100), a planta de destilação extrativa integrada energeticamente apresenta uma redução de 33,2% na quantidade total de CO₂ emitida por tonelada de produção quando comparada à planta convencional, além de uma redução ainda mais significativa de 38,8% em relação à planta de destilação por pressão variante.

O ecoindicador referente a cada planta é representado na Figura 4. Nessa Figura é observa-se que a planta de destilação por pressão variante apresenta o maior valor do ecoindicador de CO₂. Além disso, pode-se verificar que, quando integrada energeticamente, a planta de destilação extrativa se torna menos poluente devido à redução na emissão de CO₂.

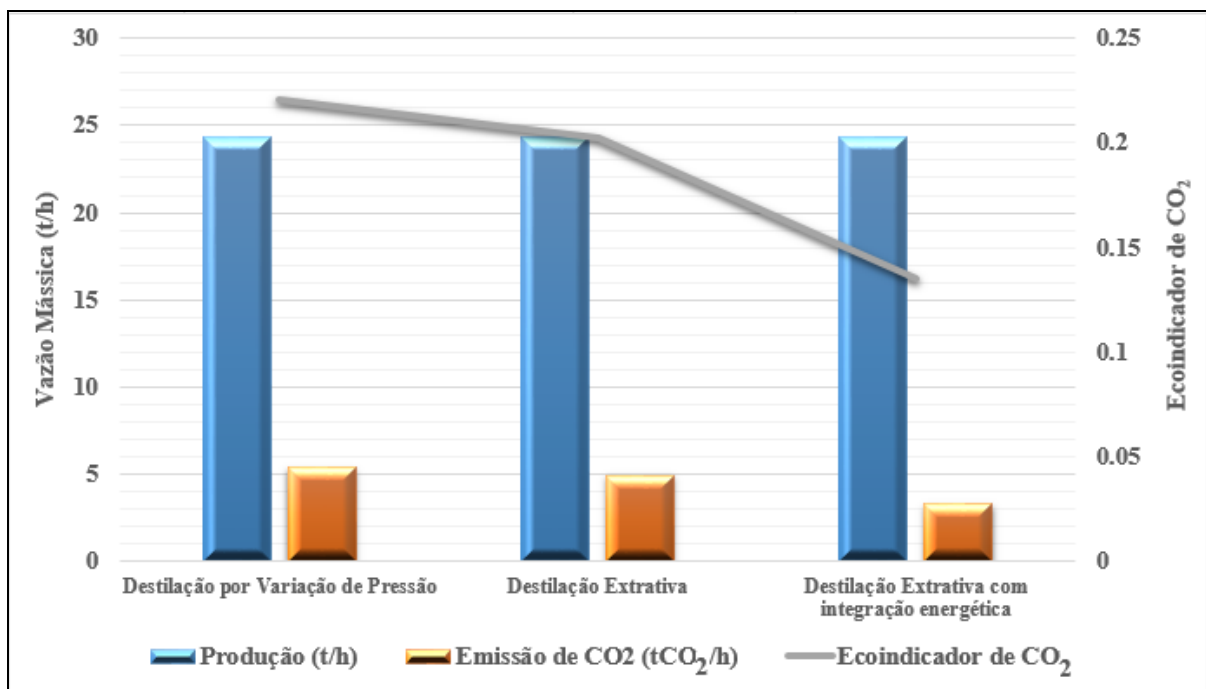


Figura 4 – Ecoindicador de emissão de CO₂ referente às plantas analisadas.

O sistema água-acetona não apresenta grande diferencial de volatilidade entre os componentes, o que torna o processo de separação mais difícil na destilação extrativa. Este problema poderia ser amenizado utilizando-se outros solventes com maior ponto de ebulição. Porém, neste caso seria necessário elevar a temperatura para recuperação do solvente, requerendo assim maiores custos de energia (Luyben, 2008).

6. CONCLUSÃO

Os resultados da simulação utilizando-se o software UniSim[®] mostraram-se satisfatórios tendo em vista a correlação entre os resultados encontrados e os resultados disponibilizados por Luyben (2008). Isto pode ser afirmado a partir da análise da pureza dos produtos obtidos.

A desvantagem da destilação extrativa é a necessidade de um terceiro componente (solvente), dificultando a obtenção da pureza desejada de produto. Entretanto, este método pode ser considerado como mais adequado por apresentar, entre outros fatores, menor índice de poluição. Esse índice foi obtido a partir da determinação do ecoindicador de emissão de CO₂ (0,202 tCO₂/h para destilação extrativa e 0,221 tCO₂/h para destilação por variação de pressão).



Sabendo disso, a integração energética da planta de destilação extrativa foi reproduzida de acordo com Luyben (2008). Desta forma, o cálculo do ecoindicador de emissão de CO₂ para a planta integrada energeticamente permitiu observar uma redução na quantidade de CO₂ emitido (0,135 tCO₂/h), tanto quando comparada à planta convencional, quando comparada à planta de destilação por pressão variante. Assim, acredita-se que este trabalho contribua, com auxílio de simulação computacional, para o tema de sustentabilidade através da comparação entre diferentes métodos de separação acetona-metanol.

REFERÊNCIAS

- ATKINS, P., DE PAULA, J. **Físico-Química**. Vol. 1, 8. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2008. 590 p., ISBN 978-85-216-1600-9
- BROWN, T., GAMBHIR, A., FLORIN, N., FENNEL, P. **Reducing CO₂ emissions from heavy industry**: a review of technologies and considerations for policy makers. Grantham Institute for Climate Change - Imperial College London, nº 7, 2012.
- CALLENS, I., TYTECA, D. **Towards indicators of sustainable development for firms: A productive efficiency perspective**. Ecological Economics, v. 28, p. 41-53, 1999.
- CASAVANT, T., CÔTÉ, R. P. **Using chemical process simulation to design industrial ecosystems**. Journal of Cleaner Production, v. 12, 901-908, 2004.
- ELSAYED, K., PATON, D. **The impact of environmental performance on firms' performance**: static and dynamic panel data evidence. Structural Change and Economic Dynamics, v. 16, p 395–412, 2005.
- GIL, I. D., BOTÍA, D.C., ORTIZ, P., SÁNCHEZ, O. F. **Extractive Distillation of Acetone/Methanol Mixture Using Water as Entrainer**. Ind. Eng. Chem. Res., v. 48, pp 4858–4865, 2009.



HILMEN, E. K., **Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation.** Trondheim, Noruega: University of Science and Technology, 2000. Disponível em: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/publications/thesis/2000_hilmen/Thesis_Hilmen.pdf>. Acesso em: 20 mar. 2016.

ICIS. **Acetone Uses and Market Data.** Houston: ICIS, 2007. Disponível em: <<http://www.icis.com/resources/news/2007/11/01/9074858/acetone-uses-and-market-data/>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. IPCC. **Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories**, v. 1. Hayama: Institute for Global Environmental Strategies (IGES), 2006. Disponível em: <<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/vol1.html>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

KHAREL, G., CHARMONDUSIT, K. **Eco-efficiency evaluation of iron rod industry in Nepal.** Journal of Cleaner Production, v. 16, pp. 1379-1387, 2008.

LANG, P., YATIM, H., MOSZKOWICZ, P., OTTERBEIN, M. **Batch Extractive Distillation under Constant Reflux Ratio.** Comput. Chem. Eng., v. 18, 1057–1069, 1994.

LANGSTON, P., HILAL, N., SHINGFIELD, S., WEBB, S. **Simulation and optimization of extractive distillation with water as solvent.** Chem. Eng. Process, v. 44, 345–351, 2005.

LEI, Z., DAI, C., ZHU, J., CHEN, B. **Extractive Distillation with Ionic Liquids: A Review.** Beijing, China: American Institute of Chemical Engineers, 2014. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/263428928_Extractive_Distillation_with_Ionic_Liquids_A_Review>. Acesso em: 20 mar. 2016.

LELKES, Z., LANG, P., BENALDA, B., MOSZKOWICZ, P. **Feasibility of Extractive Distillation in a Batch Rectifier.** AIChE J., v. 44, 810–822, 1998.

LIU, X., ZHU, B., ZHOU, W., HU, S., CHEN, D., GRIFFY-BROWN, C. **CO₂ emission in calcium carbide industry: An analysis of China's mitigation potential.** International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 5, pp. 1240-1249, 2011.



LUYBEN, W. L. **Comparison of Extractive Distillation and Pressure-Swing Distillation for Acetone-Methanol Separation.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 2696–2707, 2008.

MILANI, S. M. **Optimization of Solvent Feed Rate for Maximum Recovery of High Purity Top Product in Batch Extractive Distillation.** *Trans.Inst. Chem. Eng.*, v. 77, 469-470, 1999.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. MCT. **Fator de Emissão de CO₂ pela geração de energia elétrica no Sistema Interligado Nacional (SIN).** MCT, 2016. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/321144.html#ancora>>. Acesso em: 30 mar. 2016.

MÜLLER, K., HOLMES, A., DEURER, M., CLOTHIER, B. E. **Eco-efficiency as a sustainability measure for kiwifruit production in New Zealand.** *Journal of Clear Production*, v. 106, p. 1-10, 2014.

OGGIONI, G., RICARDDI, R., TONIELLI, R. **Eco-efficiency of the world cement industry: A data envelopment analysis.** *Energy Policy*, v. 39, p. 2842-2854, 2011.

OTT, J., GRONEMANN, V., PONTZEN, F., FIEDLER, E., GROSSMANN, G., KERSEBOHM, D.B., WEISS, G., WITTE, C. **Methanol.** In: *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012.

PICAZO-TADEO, A.J., BELTRÁN-ESTEVE, M., GÓMEZ-LIMÓN, J.A. **Assessing ecoefficiency with directional distance functions.** *European Journal of Operational Research*, v. 220, p 798-809, 2012.

SIITONEN, S.; TUOMAALA, M.; AHTILA, P. **Variables affecting energy efficiency and CO₂ emissions in the steel industry.** *Energy Policy*, v. 38, 2477–2485, 2010.

TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., SHAEIWITZ, J. A., BHATTACHARYYA, D. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process.** 4. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2012. 1088 p. ISBN-13 978-0-13-261812-0.



UNITED NATIONS CONFERENCE ON TRADE AND DEVELOPMENT. UNCTAD. **A Manual for the Preparers and Users of Eco-efficiency Indicators**. Nova York & Genebra: United Nations, 2004. Disponível em: <http://unctad.org/en/docs/iteipc20037_en.pdf>. Acesso em: 22 mar. 2016.

WEBER, M., POMPETZKI, W., BONMANN, R., WEBER, M. **Acetone**. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1-19, 2014.

WORLD BUSINESS COUNCIL FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT. WBCSD. **About:** Organization. WBCSD, 2016. Disponível em: <<http://www.wbcsd.org/about/organization.aspx>>. Acesso em : 02 abr. 2016.

YOUA, X., RODRIGUEZ-DONISA, I., GERBAUDA, V. **Extractive Distillation Process Optimisation of the 1.0-1a Class System, Acetone - methanol with Water**. Computer Aided Chemical Engineering, v.33, 1315–1320, 2014.

ZHANG, B., WANG, Z., YIN, J., SU, L. **CO₂ emission reduction within Chinese iron & steel industry: practices, determinants and performance**. Journal of Cleaner Production, v. 33, p. 167-178, 2012.

ZHOU, W., ZHU, B., LI, Q., MA, T., HU, S., GRIFFY-BROWN, C. **CO₂ emissions and mitigation potential in China's ammonia industry**. Energy Policy, v. 38, pp. 3701-3709, 2010.