

08 a 11 de Outubro de 2018 Instituto Federal Fluminense Búzios - RJ

AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA ECOEFICIÊNCIA DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE ISOPROPILAMINA

Danyelle Soares Bastião¹ – danyellesoares@id.uff.br Igor Nardi Caxiano¹ – igornardi@id.uff.br Rafael Oliveira dos Santos¹ – ro_santos@id.uff.br Diego Martinez Prata¹ – pratadiego@gmail.com ¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química – Niterói, RJ, Brasil

Resumo. No presente trabalho, avaliou-se a ecoeficiência relativa de três processos de produção de isopropilamina a partir da aminação do isopropanol que utilizam diferentes etapas de separação para obtenção do reciclo do reagente não consumido na etapa reacional e de diisopropilamina, produto lateral que pode ser convertido no produto de interesse por aminação. A análise foi realizada através do Índice Comparativo de Ecoeficiência com base nos ecoindicadores de consumo energético, emissão de CO₂ e consumo de água. Os dados utilizados no estudo são provenientes da simulação computacional das plantas de produção e respectivas plantas de utilidades, responsáveis pelo fornecimento de água de resfriamento e vapor. Os resultados mostraram que o processo no qual a separação dos compostos orgânicos da água ocorre por destilação azeotrópica apresenta o melhor desempenho comparativo.

Palavras-chave: Isopropilamina, Ecoindicadores, ICE, Simulação Computacional.

1. INTRODUÇÃO

A monoisopropilamina (MIPA) é um composto químico utilizado principalmente como intermediário na produção de defensivos agrícolas como o glifosato. A maioria das rotas industriais de produção de MIPA é baseada na aminação catalítica do isopropanol ou acetona em presença de hidrogênio seguida por sucessivas etapas de separação (Hayes, 2001; Nouwen *et al.*, 2003).

O conceito de ecoeficiência surgiu como resposta à necessidade da análise de processos industriais com base em aspectos de impacto ambiental acoplados a fatores econômicos e apresenta grande importância no cenário mundial atual onde o desenvolvimento sustentável é uma meta constante. A ecoeficiência é avaliada por meio dos ecoindicadores, calculados como uma relação entre uma variável ambiental – emissões, consumo de água ou energia, por exemplo – e uma econômica como a taxa de produção (Pache-Durán *et al.*, 2017).

Com base na importância comercial da isopropilamina, o presente trabalho tem como intuito avaliar comparativamente três processos de produção de MIPA com relação às suas ecoeficiências considerando os ecoindicadores de emissão de CO₂, consumo de água e energia. O cálculo dos ecoindicadores é baseado na simulação dos processos que são apresentados na próxima seção e de suas respectivas plantas de utilidades para geração de vapor e fornecimento de água de resfriamento.

2. DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO

Os processos de produção de MIPA considerados neste trabalho, baseados naqueles propostos por Luyben (2011) e Sharma e Kaistha (2015), são compostos por uma seção de reação, onde se dá a aminação de isopropanol, seguida por sucessivas etapas de separação. Nessa configuração, uma etapa crítica da produção é a separação da diisopropilamina (DIPA), subproduto indesejado, e isopropanol remanescente da água formada no processo para serem reciclados ao reator devido à formação de azeótropo no sistema.

Por esta razão, os processos avaliados, descritos nos próximos tópicos, apresentam três alternativas para conduzir essa separação, a saber destilação azeotrópica, retificação e decantação seguida por destilação. As informações contidas nas representações esquemáticas apresentadas correspondem aos dados obtidos pela simulação dos processos citados.

Posteriormente, apresenta-se ainda a planta de utilidades obtida a partir de heurísticas disponíveis na literatura e simulada computacionalmente com a finalidade de se obter dados mais realísticos e pertinentes do consumo de água e energia pelos processos.

2.1 Processo com destilação azeotrópica

No processo representado pela Fig. 1, isopropanol (IPA) e amônia são alimentados como líquidos puros e misturados às correntes de amônia, correspondente ao destilado da primeira torre de destilação, e de DIPA/IPA/água proveniente da corrente de destilado da terceira torre de destilação.

A corrente resultante segue para o preaquecedor FEHE onde ocorre a integração energética com a corrente de saída do reator. Esta última passa ainda por um trocador de calor e é enviado para o separador gás-líquido onde o hidrogênio recirculante é separado em uma corrente rica em amônia, enquanto a primeira é enviada para o vaporizador que recebe também as correntes de reciclo do tanque flash e da primeira torre de destilação.

A corrente que deixa o vaporizador passa por um trocador de calor e é enviado ao reator, onde ocorre a aminação do isopropanol conforme a Eq. (1), que é acompanhada pela formação de diisopropilamina, reação indesejada dada pela Eq. (2).

$$CH_{3}CHOHCH_{3} + NH_{3} \rightarrow CH_{3}CHNH_{2}CH_{3} + H_{2}O$$
(1)

$$CH_{3}CHOHCH_{3} + CH_{3}CHNH_{2}CH_{3} \rightarrow (CH_{3})_{2}HC-NH-CH(CH_{3})_{2} + H_{2}O$$
(2)

O excesso de amônia no sistema reacional e o reciclo da DIPA formada no processo são favoráveis ao rendimento final no produto desejado devido à reação de aminação dada pela Eq. (3). As reações ocorrem na fase gasosa em reator de leito fixo de porosidade de leito igual a 0,5 - cujo catalisador apresenta massa específica de 3203,7 kg/m³.

 $(CH_3)_2HC-NH-CH(CH_3)_2 + NH_3 \rightleftharpoons 2 CH_3CHNH_2CH_3$

(3)



Figura 1 – Processo de produção de MIPA com destilação azeotrópica.

Os parâmetros cinéticos correspondentes às três reações são apresentados na Tabela 1, na qual os índices $R3_F e R3_R$ representam as reações direta e reversa para a reação de equilíbrio de formação de MIPA a partir da DIPA. A Eq. (4) representa a taxa de reação de formação de MIPA a partir da aminação do isopropanol, Eq. (1), em kmol/m³.s.

$$r_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) C_{IPA} C_{NH_3}$$
(4)

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos das reações

	R 1	R2	$R3_F$	$R3_R$
A (m ³ /kmol.s)	$2,533 \times 10^{13}$	1,086x10 ¹⁶	8,53x10 ¹⁵	8,53x10 ¹⁵
E (kJ/kmol)	1,256x10 ⁵	1,570x10 ⁵	1,570x10 ⁵	1,570x10 ⁵
Termo de Concentração	CIPACNH3	CIPACMIPA	C _{NH3} C _{DIPA}	$(C_{MIPA})^2$

Neste primeiro processo, o volume do reator foi fixado em 69,9 m³, com diâmetro de 2,1 m e razão L/D igual a 10. Conforme sugerido por Luyben (2011), o reator opera adiabaticamente e permite uma conversão por passe de 95,5% de isopropanol.

Como mencionado anteriormente, a corrente de saída do reator é enviada para o tanque *flash*. A fase líquida que deixa esse equipamento – contento o produto de interesse, a IPA não reagida, NH₃, DIPA, água e pequena quantidade de hidrogênio – é enviada para a primeira coluna de destilação, cuja pressão de operação é 2068 kPa.

Essa coluna apresenta diâmetro de 0,85 m e permite a obtenção de amônia como destilado, contendo 0,001 mol % de MIPA, que é reciclada ao início do processo. A corrente de fundo, livre de amônia, segue para a segunda etapa de destilação onde a MIPA é separada com pureza de 99,9 %. A segunda torre é especificada com diâmetro de 0,75 m e opera a 206,8 kPa.

Considerando a concentração relativamente baixa de isopropanol na corrente de fundo da coluna C2, a terceira etapa de separação tem como objetivo a obtenção de uma corrente de destilado com composição próxima à composição do azeótropo DIPA/H₂O na fase orgânica para ser reciclada dentro do processo. Para tanto, a coluna C3 é especificada como uma torre trifásica com refluxo total da fase aquosa no condensador. A coluna opera a 34,5 kPa e possui diâmetro de 1,3 m. As três torres apresentam 0,6 m de espaçamento entre os pratos.

2.2 Processo com coluna retificadora

A principal diferença do segundo processo considerado (apresentado na Fig. 2) em relação ao primeiro está na utilização de uma torre de retificação para separação da mistura DIPA/IPA da água produzida no processo. O reator deste processo tem volume de 30,8 m³, diâmetro de 3,4 m e razão L/D igual a 10. A conversão de isopropanol por passe é de 91,9 %.



Figura 2 – Processo de produção de MIPA com torre de retificação.

As colunas C1 e C2 possuem diâmetros iguais a 0,8 m e 1,0 m, respectivamente. A torre de retificação opera a 101,3 kPa, sendo o reciclo obtido nesta etapa composto de uma maior fração molar de água que o processo anterior (34,0 % contra 18,7 %).

2.3 Processo com decantador

No terceiro e último processo, a maior parte da IPA e DIPA que deixa a segunda torre de destilação é separada em um decantador antes da corrente aquosa seguir para uma terceira etapa de destilação, que permite a separação do restante desses compostos para reciclo. O decantador opera a 121,6 kPa e 79,0 °C. O reator nessa configuração apresenta volume igual a 33,9 m³, com diâmetro de 3,5 m e razão D/L mantida igual a 10. A coluna C3 apresenta diâmetro de 1,5 m e razão L/D igual a 10.



Figura 3 – Processo de produção de MIPA com destilador.

2.4 Planta de utilidades

A planta de utilidades necessária ao suprimento de vapor e água de resfriamento para cada processo apresentado anteriormente é esquematizada pela Fig. 4. Nos três processos de produção de MIPA considerados, é utilizada água de resfriamento nos condensadores, trocadores de calor HX2 e HX3 e decantador. Vapor de média pressão é usado no refervedor da primeira coluna, no trocador de calor HX1 e no vaporizador. Os demais equipamentos operam com vapor de baixa pressão.



Figura 4 – Planta de utilidades.

Para a obtenção de estimavas mais realistas do consumo de água e vapor nos processos analisados, a simulação da planta de utilidades foi realizada com base em heurísticas disponíveis na literatura, conforme apresentado na Tabela 2.

Característica	Utilizado	Referência
Vapor de média pressão fornecido	185,5 °C e 1136 kPa	Walas (2002)
Vapor de baixa pressão fornecido	121,0 °C e 204,7 kPa	Walas (2002)
Eficiência da caldeira	80 %	USA (1989)
Purga na caldeira	5 % da vazão de entrada	USA (1989)
Vapor purgado no desaerador	0,2 % (p/p) da alimentação	Spirax Sarco (2018)
Patarno da condensado	80.04	Papoulias e
Retorno de condensado	80 %	Grossmann (1983)
Temperatura de saída da água da torre	29,6 °C	Hensley (2009)
Temperatura de entrada na torre	44,3 °C	Walas (2002)
Pressão da água fornecida pela planta	490,3 kPa	Walas (2002)
Perdas por evaporação na torre	2,6 % da vazão de entrada	Walas (2002)
Perdas por arraste	0,2 % da vazão de entrada	GE (2018)
Número de ciclos de concentração	4	Ortega et al. (2010)

Tabela 2 – Heurísticas para simulação da planta de utilidades

3. METODOLOGIA

A análise da ecoeficiência dos processos em estudo foi realizada com base nos ecoindicadores de consumo energético, consumo de água e emissão de CO₂. A base para o cálculo dos ecoindicadores foi a razão dada pela Eq. (5), conforme apresentada pela UNCTAD (2004), onde o menor valor representa o melhor resultado. A variável ambiental foi estimada a partir de dados da simulação dos processos e suas respectivas plantas de utilidades na plataforma do *software* UniSim R390.1.

$$Ecoindicador = \frac{variável ambiental}{variável econômica}$$
(5)

Em todos os casos, a variável econômica está representada pela taxa de produção de MIPA em t/h multiplicada pela pureza da corrente, já que a planta com destilação azeotrópica obtém um produto final com pureza mais elevada que aquele resultante dos demais processos.

Para o ecoindicador de consumo de água, a variável ambiental é dada pela soma da vazão mássica da água de reposição que entra na planta de utilidades (*makeup*), enquanto que para o ecoindicador de consumo energético essa variável corresponde à energia total utilizada pelos equipamentos elétricos (bombas e compressores) e a energia consumida que é proveniente da queima de combustível na caldeira.

Para o ecoindicador de CO₂, é necessário correlacionar o uso de energia elétrica e a queima de combustível fóssil na caldeira com as emissões de CO₂. Assim, o consumo total de energia elétrica por cada processo deve ser multiplicado pelo fator de 0,0258 tCO₂/GJ, que corresponde à média anual dos fatores para emissões do tipo no país para o ano de 2017 (MCTIC, 2018).

As emissões resultantes da queima de combustíveis são obtidas com base na reação de combustão do gás natural seco, cujo fator de conversão para a energia gerada na caldeira é 0,0561 tCO₂/GJ (IPCC, 1996). A soma das emissões obtidas através desses cálculos corresponde ao valor relacionado à variável ambiental da Eq. (5).

Os desempenhos individuais dos processos em análise são comparados através do Índice Comparativo de Ecoeficiência (ICE), obtido como a relação apresenta pela Eq. (6), conforme proposto por Pereira *et al.* (2018)

$$ICE = \left(1 - \frac{S_T}{S_T^*}\right). \ 100 \tag{6}$$

Onde S_T é a área do gráfico de radar gerado pelos ecoindicadores normalizados com base no maior valor de cada ecoindicador e S_T^* é a área do maior gráfico obtido, correspondente ao processo com menor ecoeficiência dentre todos aqueles sendo comparados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nos próximos tópicos, são apresentados os resultados do consumo de água e energia pelas plantas de produção de MIPA estudadas e o cálculo individual dos ecoindicadores considerados. Afinal, é computado o ICE correspondente aos processos com destilação azeotrópica, com coluna de retificação e com decantador.

4.1 Dados de consumo de água

Os dados de consumo de água e energia das plantas de produção avaliadas foram obtidos por meio da simulação computacional dos respectivos processos e plantas de utilidades, conforme mencionado anteriormente. Na Tabela 3 apresentam-se os resultados para o consumo de água por equipamento para cada planta. Os números I, II e III referem-se aos processos com destilação azeotrópica, com coluna de retificação e com decantador, respectivamente.

	Tino de consume	Consumo (m ³ /h)			
	Tipo de consumo	Ι	II	III	
HX2	Água de resfriamento	30,93	115,12	100,69	
HX3	Água de resfriamento	-	-	2,06	
Condensador da torre C1	Água de resfriamento	40,67	41,35	41,29	
Condensador da torre C2	Água de resfriamento	59,74	54,68	52,50	
Condensador da torre C3	Água de resfriamento	33,53	15,23	4,14	
Decantador	Água de resfriamento	-	-	0,28	
HX1	Vapor MP	0,04	0,11	0,13	
Vaporizador	Vapor MP	0,63	3,54	3,04	
Refervedor da torre C1	Vapor MP	2,41	2,14	2,10	
Refervedor da torre C2	Vapor BP	0,99	0,84	0,80	
Refervedor da torre C3	Vapor BP	0,84	0,41	0,15	

T 1 1 0	0	1	/		•	
Tabela 4 -	(onsumo	de	20112	nor	60111	namento
I abela 5	Consumo	uc	agua	por	cyui	pamento

Observa-se pelos valores apresentados que o maior reciclo da mistura DIPA/IPA/água e especificações da integração energética promovida pelo equipamento FEHE referentes aos processos II e III aumentam consideravelmente a quantidade de água de resfriamento requerida para a operação do trocador de calor HX2, responsável por adequar a temperatura da corrente de saída do reator para entrada no separador gás-líquido. As especificações de projeto do equipamento FEHE mostram-se relevantes também no consumo de vapor no vaporizador, que é cerca de 80 % menor no primeiro processo.

4.2 Ecoindicadores

As Tabelas 4, 5 e 6 trazem o resumo dos cálculos dos ecoindicadores de consumo energético, emissão de CO_2 e consumo de água, respectivamente, para os três processos.

Favinamente	Cons	sumo energético (C	GJ/h)
Equipamento	Ι	II	III
Compressores	0,004	0,007	0,012
P-100	0,001	0,002	0,002
P-101	0,009	0,008	0,008
PU-100	0,009	0,012	0,011
PU-101	0,085	0,098	0,087
Ventilador da torre de resf.	0,059	0,080	0,071
Caldeira	17,484	24,987	22,146
Consumo total (GJ/h)	17,651	25,194	22,336
Produção (tMIPA/h)	2,674	2,669	2,670
Ecoindicador (GJ/tMIPA)	6,602	9,439	8,365

Tabela 4 - Cálculo do ecoindicador de consumo energético

Tabela 5 – Cálculo do ecoindicador de emissão de CO₂

Equinamente		Emissão (tCO ₂ /h)	
Equipamento	Ι	II	III
Compressores	0,0002	0,0001	0,0003
P-100	0,0000	0,0000	0,0000
P-101	0,0002	0,0002	0,0002
PU-100	0,0002	0,0003	0,0003
PU-101	0,0022	0,0025	0,0022
Vent. Torre de resf.	0,0015	0,0021	0,0018
Caldeira	1,2261	1,4018	1,2424
Emissão total (tCO ₂ /h)	1,2304	1,4071	1,2473
Produção (tMIPA/h)	2,6738	2,6690	2,670
Ecoindicador (tCO ₂ /tMIPA)	0,4602	0,5272	0,4671

Tabela 6 - Cálculo do ecoindicador de consumo de água

Uas	Consumo (m ³ /h)			
USO	Ι	II	III	
Makeup p/ Geração de vapor	1,527	2,181	1,933	
Makeup p/ Sistema de resfriamento	6,394	8,779	7,794	
Consumo total (m ³ /h)	7,920	1,960	9,727	
Produção (tMIPA/h)	2,6738	2,6690	2,6701	
Ecoindicador (m ³ H ₂ O/tMIPA)	2,962	4,106	3,643	

Os resultados apresentados permitem verificar a superioridade no desempenho da planta com destilação azeotrópica com relação aos três fatores ambientais analisados quando comparada às plantas com coluna de retificação e com decantador.

4.3 Índice Comparativo de Ecoeficiência

Como é possível observar nos resultados apresentados nas seções anteriores, a planta de produção com coluna de retificação tem o pior desempenho dentre os processos analisados, o que é evidenciado pelo gráfico de radar construído a partir dos ecoindicadores normalizados e apresentado pela Fig. 5.





De fato, os ICE's calculados mostram que o processo com decantador é 21 % mais ecoeficiente que o segundo processo, enquanto que para o processo com destilação azeotrópica esse valor chega a 42 %. Os valores dos ecoindicadores normalizados com base nos piores resultados para cada indicador podem ser consultados na Tabela 7.

	Ι	II	III
Ecoindicador de consumo energético	0,70	1,00	0,89
Ecoindicador de emissão de CO ₂	0,87	1,00	0,89
Ecoindicador de consumo de água	0,72	1,00	0,89
ICE	0,42	-	0,21

Tabela 7 - Valores normalizados dos ecoindicadores

5. CONCLUSÕES

A simulação computacional dos processos estudados e suas respectivas plantas de utilidades permitiu obter dados pertinentes ao desempenho ambiental da produção de MIPA. Os resultados obtidos através da análise comparativa mostraram que o melhor desempenho com relação aos ecoindicadores de emissão de CO_2 , consumo de água e energia é apresentado pelo processo com destilação azeotrópica, 42 % mais ecoeficiente que o processo com coluna de retificação.

A maior ecoeficiência do processo com decantador em comparação com o processo com coluna de retificação, calculada em 21 %, foi obtida devido principalmente à redução do consumo de vapor no refervedor da terceira coluna e no vaporizador, haja vista que o uso do decantador é a diferença mais marcante entre esses processos. Por fim, o presente estudo permitiu exemplificar a utilização da ecoeficiência como critério de escolha entre processos com diferentes configurações.

REFERÊNCIAS

- GE (2018). Handbook of Industrial Water Treatment. Disponível em: https://www.gewater.com/handbook/index.jsp>. Acesso em: 12 jul. 2018.
- Hayes, K.S. (2001). Industrial processes for manufacturing amines. Applied Catalysis A: General, v. 221, p. 187-195.

Hensley, J.C. (2009), "Cooling towers fundamentals". Overland Park, Kansas: SPX Cooling Tech., Inc., 2 ed.

- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). "Greenhouse Gas Inventory Reference Manual". v. 3, 1996. Disponível em: http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/gl/invs6.html. Acesso em: 12 jul. 2018.
- Luyben, W.L. (2011), "Principles and case studies of simultaneous design", John Wiley & Sons, p. 263-275.
- Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) (2018), Fatores de emissão de CO₂ pela geração de energia elétrica no Sistema Interligado Nacional (SIN) ano base 2017. Disponível em: http://www.mctic.gov.br/mctic/opencms/ciencia/SEPED/clima/textogeral/emissao_corporativos.html. Acesso em: 12 jul. 2018.
- Nouwen, J.; Käshammer, S.; Hohn, A.; Funke, F.; Melfer, J.; Gustchoven, F.; Buskens, P. (2003). Process for Preparing Monoisopropylamine. US Pat. 6.563.004 B2.
- Ortega, J.M.P.; González, M.S.; Gutiérrez, A.J. (2010), Optimization model for re-circulating cooling water systems. Computers and Chemical Engineering, v. 34, p. 177–195.
- Pache-Durán, M.; Pérez-Calderón; Milanés-Montero, P. (2017), "The Theory of ecoefficiency: environmental responsibility and company revaluation", in *Tourism, Economy and Environment*, G. Ferrari, G. Garau e J. Mondéjar-Jiménez (ed), Chartridge Books Oxford, Witney.
- Papoulias, S.A.; Grossmann, I.E. (1983), A Structural Optimization Approach in Process Synthesis I, Utility Systems. Computers and Chemical Engineering, v. 7, p. 695-706.
- 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, v. 35, p. 63-84.
- Sharma, O.; Kaistha, N. (2015), Continuous Monoisopropyl Amine Manufacturing: Sustainable Process Design and Plantwide Control. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, p. 3398–3411.
- Spirax Sarco (2018). Steam Engineering Tutorial. Disponível em: http://www.spiraxsarco.com/Resources/Pages/steam-engineering-tutorials.aspx. Acesso em: 12 jul. 2018.
- United Nations Conference on Trade and Development (UNCTAD) (2004), "A Manual for the Preparers and Users of Eco-efficiency Indicators". New York and Geneva: United Nations, v. 1.1.
- United States of America (USA) (1989), Headquarters, Department of The Army, "TM 5-650: Central Boiler Plants".
- Walas, S.M. (2002), "Heuristics in Chemical Engineering", Chemical Process Equipment Selection and Design, 1990. Versão para internet. Editado por G. J. Suppes.

COMPARATIVE ECO-EFFICIENCY ANALYSIS OF MONOISOPROPYLAMINE PRODUCTION PROCESSES

Abstract. In the present work, it was analyzed the relative ecoefficiency of three manufacture processes of monoisopropylamine based on the isopropanol (IPA) amination that use different separation steps for recovering the unreacted IPA and diisopropylamine, side product that can be converted in the desired product by amination. The analysis was carried out through the Eco-efficiency Comparison Index relative to energy consumption, CO_2 emission and water consumption eco-efficiency indicators. The data utilized in the study are originated from the computer simulation of the processes and their respective utilities plants, responsible for supplying cooling water and steam. The results obtained allowed to verify that the production process that uses azeotropic distillation for the separation of the organic compounds from the water presents the best comparative performance.

Keywords: Monoisopropylamine, Eco-efficiency indicators, ECI, Computer Simulation.