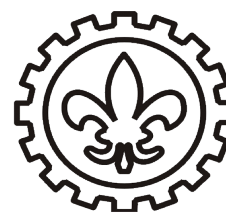


PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS III

Introdução



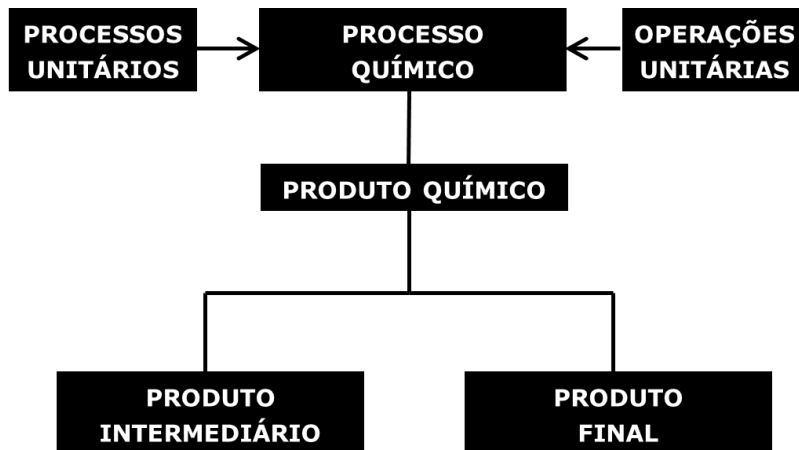
EEL - USP



Prof. Marcos Villela Barcza

1. Processo Químico:

É utilizado para formação de um produto químico, intermediário ou final, compreendendo duas situações bem distintas que funcionam em conjunto para se alcançar o objetivo, que é a formação econômica do produto desejado:



Também é definido com um conjunto de equipamentos, escolhidos pelas suas funções específicas, interligados de modo a possibilitar a transformação de uma matéria-prima em um produto de interesse, de forma segura e em escala comercial.

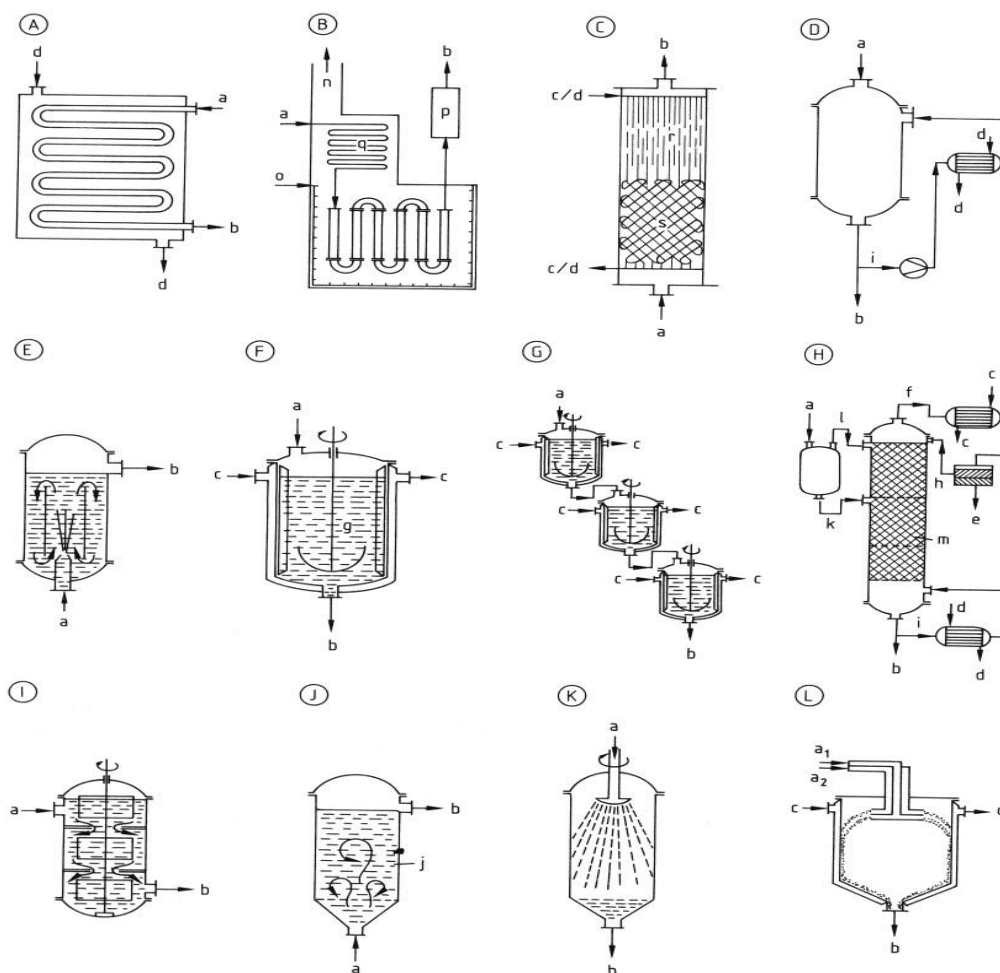
Quaisquer que sejam a indústria química existirão etapas semelhantes entre elas, que podem ser estudadas à luz dos princípios físicos e químicos envolvidos, independentemente do material que está sendo manufaturado.

As etapas na produção de qualquer produto químico podem ser divididas em três grandes grupos.

Com raras exceções, a parte principal de qualquer unidade de produção é o reator químico, onde ocorre a transformação das matérias-primas em produtos. As reações químicas podem ser classificadas como reações de hidrogenação, nitração, sulfonação, oxidação etc. Esses grupos de reações estudadas sob o mesmo enfoque são conhecidos como conversões químicas ou processos unitários. Compreende o conjunto de parâmetros que processam as reações químicas: mecanismo de reação, condições dos reagentes (grau de pureza, composição de mistura etc.) que serão utilizadas nos processos, condição de pressão e temperatura, tipos de catalisadores etc. (**Parâmetros Químicos**).

São utilizados diferentes tipos de reatores, sempre levando em consideração o tipo de reação, por exemplo processos em fase líquida ou gasosa, tipo de reagente (sólido, líquido ou gasoso), etc. A Figura 01 apresenta reatores utilizados em reações que ocorrem em fase líquida.

Figura 01 – Reatores para reações em fase líquida.

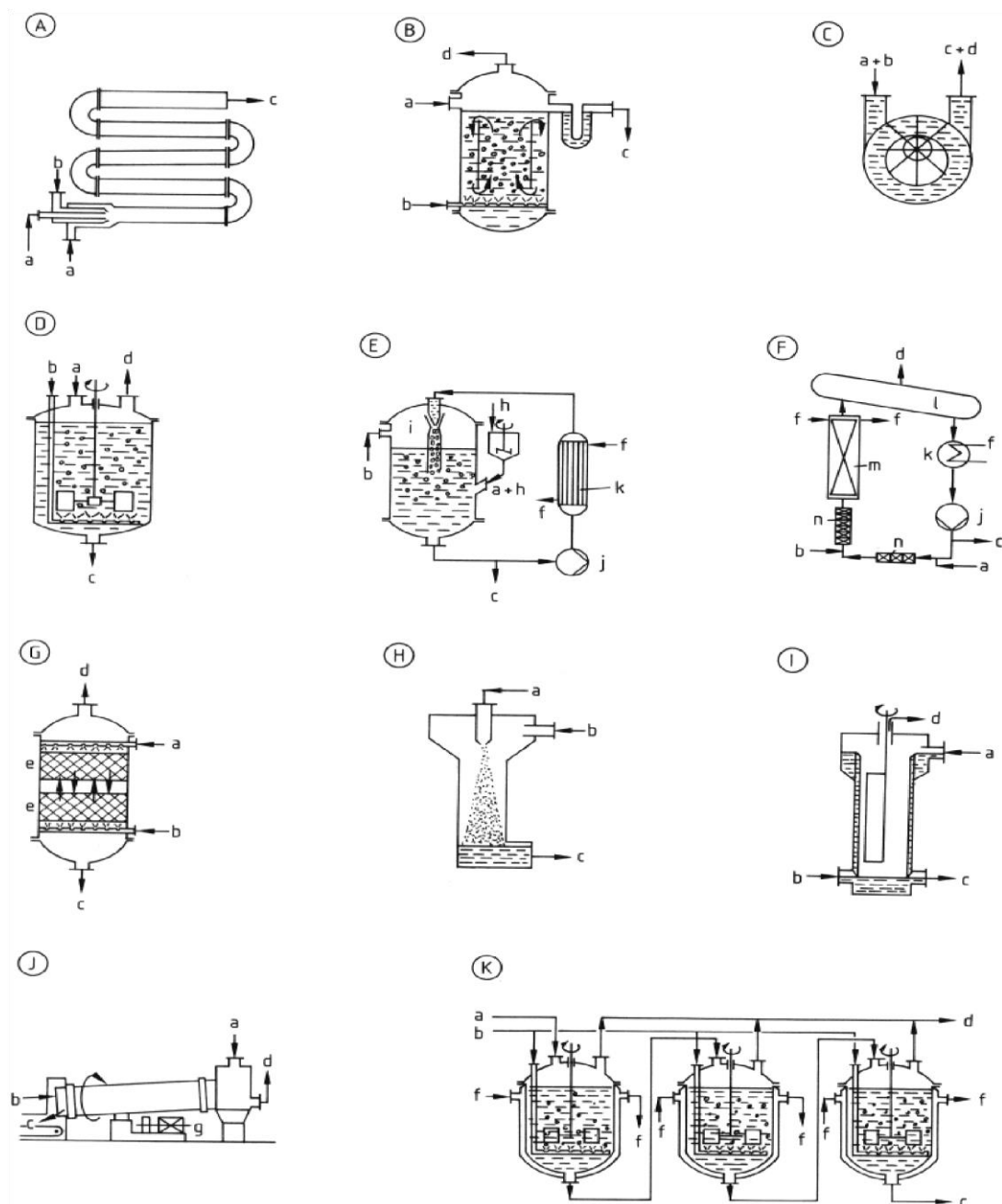


A- Tubular; **B-** Reforma; **C-** Reator "Sulzer"; **D-** Recirculação externa; **E-** Recirculação interna (Tubos de distribuição); **F-** Com agitação; **G-** Em cascata; **H-** Coluna reativa; **I-** Multi-câmara; **J-** Leito fluidizado; **K-** Spray; **L-** A filme.

a- Mistura de reagentes; **a1 e a2-** Reagentes; **b-** Produto; **c-** Refrigeração; **d-** Aquecimento; **e-** Água; **f-** Fase orgânica e água; **g-** Agitador; **h-** fase orgânica; **i-** Produto para recirculação; **j-** Catalisador; **k-** Mistura de reagentes parcialmente reagidos; **l-** Água; **m-** Recheio; **n-** Gás; **o-** gás combustível; **p-** Resfriador; **q-** Zona de convecção; **r e s-** elementos de mistura (tubos de transferência de calor).

Na figura 02 são apresentados principais reatores utilizados em processos onde reagentes e produtos encontram-se nas fases líquida ou gás.

Figura 02 – Reatores para reações gás líquido.



A- Tubular com injeção; **B-** Com borbulhador; **C-** Líquido bombeado; **D-** Com agitação e borbulhador; **E-** Recirculação externa; **F-** Com agitação; **G-** Leito fixo; **H-** Spray; **I-** A filme; **J-** Forno Rotativo; **K-** Em cascata.

a- Reagente líquido; **b-** Reagente gasoso; **c-** Produto (Líquido); **d-** Gás; **e-** Recheio; **f-** Aquecimento ou refrigeração; **g-** Motor; **h-** Catalisador; **i-** Bocal para mistura; **j-** Bomba; **k-** Trocador de calor; **l-** Separador de gases; **m-** Sulzer; **n-** Misturador estático;

Antes de entrarem no reator, as matérias-primas passam através de vários equipamentos, onde pressão, temperatura, composição e fase são ajustadas para que sejam alcançadas as condições em que ocorrem as reações químicas, ou seja, é a etapa de preparação da carga para o reator.

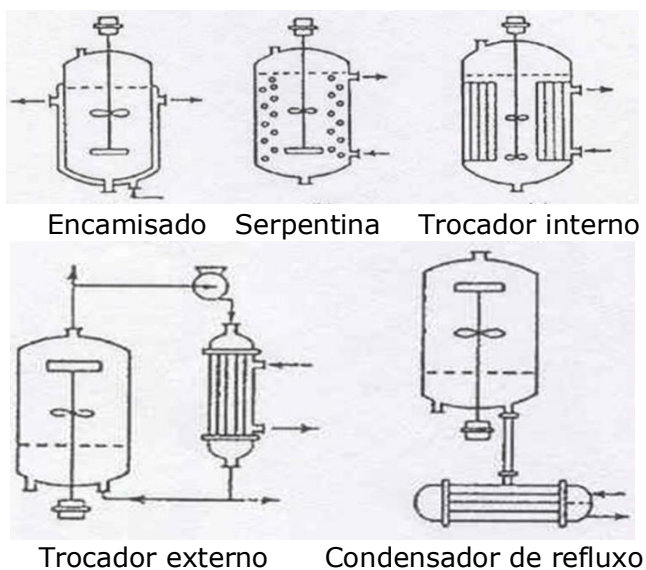
Os efluentes do reator são, em geral, uma mistura de produto, subproduto(s), impurezas, matérias-primas não reagidos, solvente que devem ser separados em equipamentos apropriados a fim de obter o(s) produto(s) na pureza adequada ao mercado.

Em geral, em todos os equipamentos usados antes e após o reator ocorrem apenas mudanças físicas no material, tais como: elevação da pressão (bombas e compressores), aquecimento ou resfriamento (trocadores de calor), mistura, separação etc. Estas várias operações que envolvem mudanças físicas, independentemente do material que está sendo processado, são chamadas de *operações unitárias* da indústria química. São tão importantes quanto as reações químicas utilizadas para a obtenção do produto. (**Parâmetros Físicos**).

Estas operações unitárias podem ser agrupadas em cinco grandes divisões que envolvem a engenharia química:

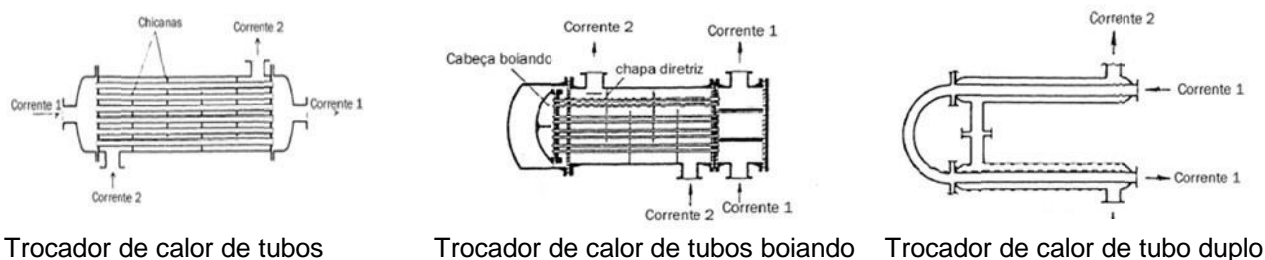
- **Mecânica dos fluidos**: é o primeiro assunto normalmente estudado nos cursos de operações unitárias. Em toda planta industrial é necessário transportar reagentes e produtos para diferentes pontos da planta. Na maioria dos casos, os materiais são fluidos (gases ou líquidos) e há necessidade de determinar os tamanhos e os tipos de tubulações, acessórios e bombas (ou compressores) para movimentá-los.
- **Transmissão de calor**: é o assunto normalmente estudado após a mecânica dos fluidos. A maioria das reações químicas não ocorre a temperatura ambiente e, portanto, os reagentes e produtos precisam ser aquecidos ou resfriados. Algumas reações são exotérmicas, o calor deve ser removido; outras são endotérmicas, o calor deve ser fornecido. São necessários cálculos de taxas de calor envolvidas e dimensionar os equipamentos (trocadores de calor) necessários. A Figura 03 exemplifica tipos de transferência de calor em tanques e reatores:

Figura 03 – Transferência de calor em tanques e reatores.



Na Figura 04 são mostrados principais tipos de trocadores utilizados em processos industriais:

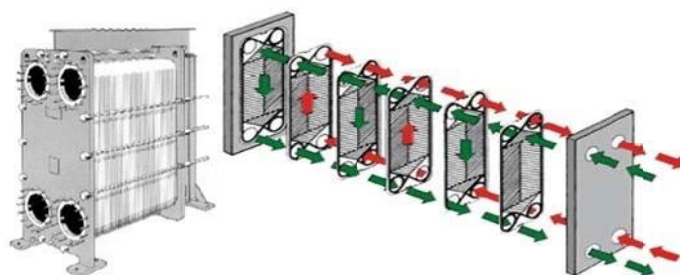
Figura 04 – Trocadores de calor.



Trocador de calor de tubos

Trocador de calor de tubos boiando

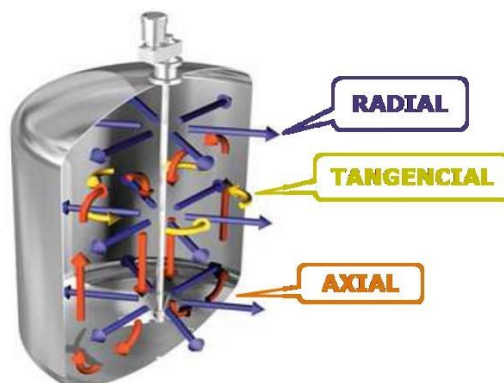
Trocador de calor de tubo duplo



- **Operações de agitação e mistura:** são operações normais em plantas químicas para homogeneizar a mistura formada por diferentes componentes. **Agitação** refere-se ao movimento induzido de um material em forma determinada, geralmente circulatória, dentro de um recipiente; pode-se agitar uma só substância homogênea. **Mistura** é movimento aleatório de duas ou mais fases inicialmente separadas. São importantes em processos químicos, em especial, processos orgânicos, principalmente quando estão envolvidos componentes em fases diferentes (sólido, líquido ou gás), líquidos imiscíveis etc.

O movimento do fluido, ou padrão de fluxo (Figura 05), em um tanque agitado depende do tipo de rotor selecionado, das características do fluido, tamanho e proporções do tanque (geometria), dos inibidores de vórtices (chicanas) e do agitador.

Figura 05 – Padrões de fluxo.



A velocidade do fluido em qualquer ponto possui três componentes:

- Velocidade radial: atua na direção perpendicular ao eixo;
- Velocidade axial: atua na direção paralela ao eixo;
- Velocidade tangencial ou rotacional: atua na direção tangente, o que propicia um movimento circular ao redor do misturador.

Para cada tarefa de mistura se tem o modelo apropriado de agitador. Os mais importantes são: agitador de hélice, disco, impulsor, lâminas, âncora e de parafuso (Figura 06).

Os agitadores de lâmina e de parafuso são modelos de rotações lentas, enquanto o agitador de hélice é operado a altas rotações. A escolha do agitador depende do tamanho e da geometria do equipamento, do efeito que se pretende obter (em determinado tempo) e das propriedades da matéria a ser misturada.

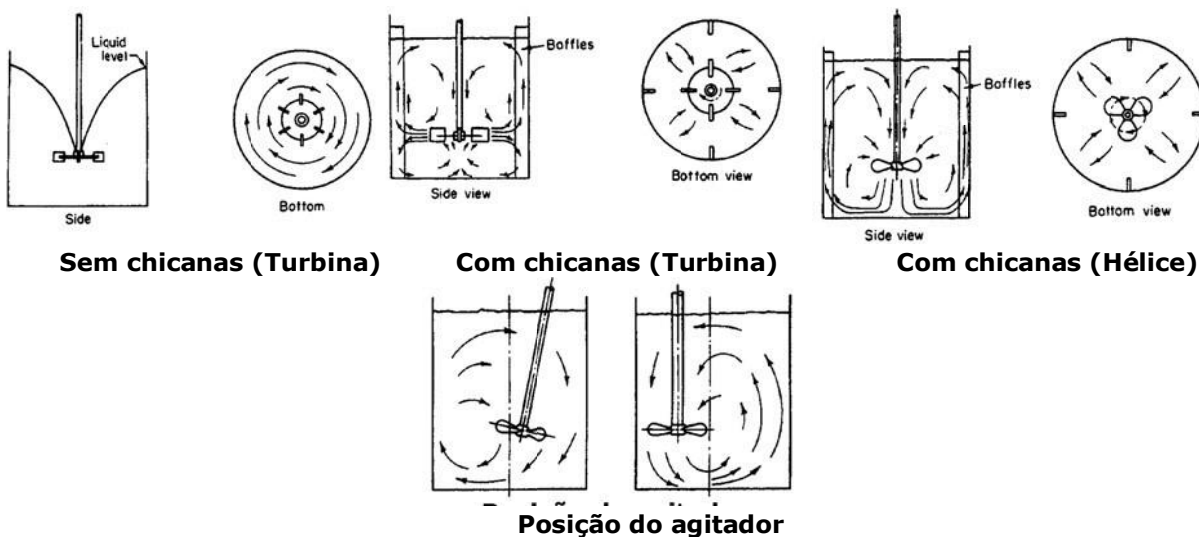
A escolha do tipo de agitador, uso de chicanas, velocidade e outras características estão relacionados com a viscosidade, massa específica e miscibilidade para gás ou líquido. Em sólidos, considera-se o tamanho, massa específica, forma, rugosidade e molhabilidade.

Figura 06 – Tipos de agitadores.

		Viscosidade do líquido					
		< 500 mPa s		500 a 5000 mPa s		5000 a 50.000 mPa s	
Movimento principal dentro do líquido	Tangencial a radial	Discos	Impulsor (PFAUDLER)	Barras cruzadas	Grade	Lâmina	Âncora
	Axial	Pás inclinadas	Hélice	Barras cruzadas com inclinação	MIG (EKATO)	INTERMIG (EKATO)	Parafuso

A Figura 07 mostra os efeitos obtidos na escolha do tipo de agitador, posição, presença ou ausência de chicanas.

Figura 07 – Formas de agitação.



- **Operações de separação:** com certeza é o maior grupo de operações unitárias aplicadas nas indústrias químicas. Este grupo inclui:

- Processos físicos em que se permite a separação de duas fases (sólido-líquido e líquido-líquido), como filtração;
- Processos em que ocorrem transferências de massa de uma fase para outra, pela afinidade do material para a segunda fase, como absorção (do gás para o líquido), extração (de líquido para outro líquido) e adsorção (de uma mistura gasosa ou líquida para um sólido);
- Processos em que ocorrem as transferências de material de uma fase para outra pela influência da troca de calor, como evaporação e destilação.

Operações de separação são as que mais envolvem cálculos de balanço de massa, também chamado de balanço material. Em alguns casos, além do balanço material é necessário realizar balanço de energia. Todas as operações de separação ocorrem no interior de um equipamento especialmente projetado para se conseguir o efeito desejado.

Analisaremos, de modo sucinto, algumas destas técnicas, incluindo equipamentos normalmente utilizados.

Separações sólido-líquido e sólido-gás são operações unitárias existentes em praticamente todas as plantas químicas. Na **filtração**, fluido permeia através de um leito contendo material filtrante que retém as partículas sólidas dispersas neste fluido. São conhecidas diversas técnicas de separação, as mais conhecidas são: filtrações (a vácuo e pressão), sedimentações (espassadores e clarificadores), entre outras. Diversos equipamentos são utilizados, dependendo da técnica aplicada. Na Figura 08 são mostrados alguns destes equipamentos.

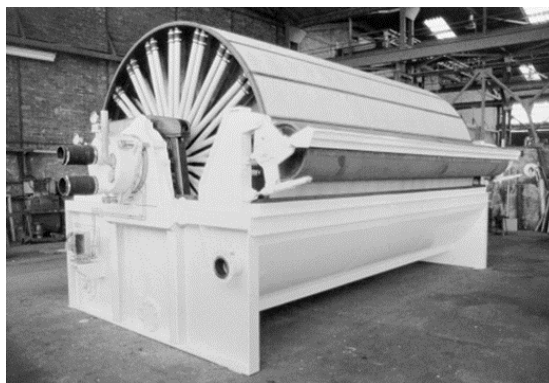
Figura 08 – Equipamentos para filtração.



Filtro Prensa



Centrífuga Decantadora



Filtro de Tambor

Absorção gasosa é utilizada quando se deseja remover de uma mistura gasosa um ou mais componentes, através do contato direto com um líquido ou uma solução líquida que tem afinidade por estes componentes e não tem com os demais. A Figura 09 mostra uma torre absorvedora.

Figura 09 – Torre ou coluna absorvedora (Scrubber)



Nesta operação, uma corrente gasosa (p.ex., ar contendo um vapor condensável como a acetona) é alimentada continuamente pela parte inferior de um equipamento absorvedor tipo torre, também conhecido como Scrubber, contendo no seu interior um leito de recheios (Figura 10) e escoam em contracorrente com um líquido solvente (água, por exemplo) que é admitido pelo topo da torre. O ar efluirá da torre com um teor menor de acetona e no fundo da torre sairá uma solução aquosa de acetona.

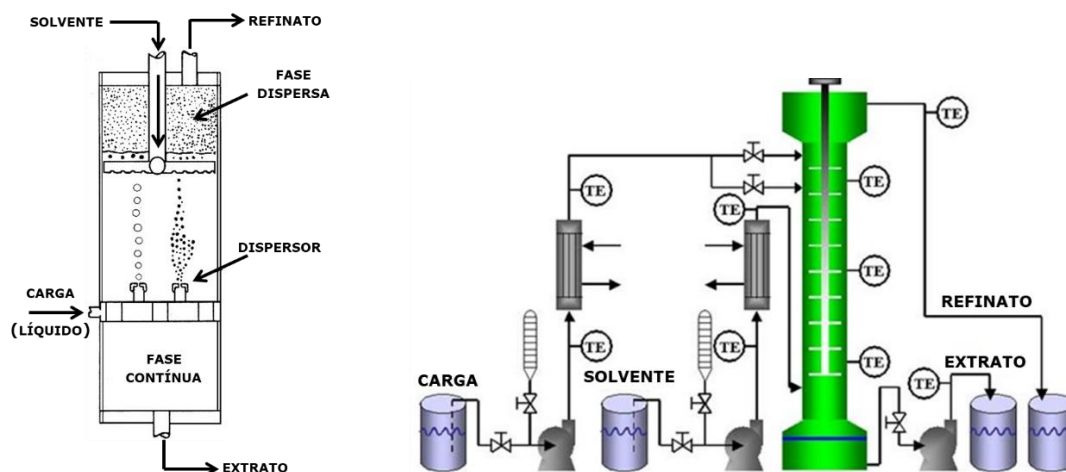
Figura 10 – Tipos de enchimento para coluna de recheio ou coluna absorvedora.



Extração líquido-líquido é aplicada quando se deseja remover de uma mistura de líquidos um ou mais componentes, denominado(s) soluto(s), através do contato direto com um líquido conhecido como solvente, que é imiscível com

a mistura original (a carga) e remove parcialmente os componentes desejados da carga (Figura 11-a). Duas misturas líquidas miscíveis são efluentes do processo: uma, rica no solvente e contendo parte do(s) soluto(s), denominada de extrato, e outra, contendo o restante da carga e parte do solvente, denominada de refinado. A Figura 11-b mostra coluna de extração líquido-líquido do tipo dispersão.

Figura 11-a – Princípio da extração líquido-líquido **Figura 11-b** – Coluna de extração



Adsorção é usada quando se deseja remover de uma mistura de líquidos ou de gases um ou mais componentes através do contato direto com um sólido. Nesta operação, a carga a ser tratada escoar através dos espaços vazios entre as partículas do sólido adsorvente, colocado no interior do vaso. Por exemplo, carvão mineral pode ser usado para adsorver vapores de benzeno e/ou outros gases presentes em misturas com ar. Parte do benzeno fica presa (adsorvida) na superfície do sólido, ou seja, nos seus poros e o ar com menor teor de benzeno eflui pelo topo de vaso. Quando o sólido adsorvente se satura do componente adsorvido, ele é removido e substituído por um sólido reativado. A Figura 12 apresenta adsorvedores usados para remoção de um ou mais componentes de misturas gasosas (a) e remoção de sólidos em líquidos (b).

Adsorventes geralmente são utilizados nas formas esfera, cilíndrica ou formas geométricas definidas com dimensões entre 1 e 10 mm, apresentam alta resistência a abrasão. Os principais adsorventes utilizados são: sílica-gel (SiO_2), alumina ativada (Al_2O_3), peneira molecular ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) e carvão ativo (C) [Figura 13].

Figura 12 – Adsorvedores.

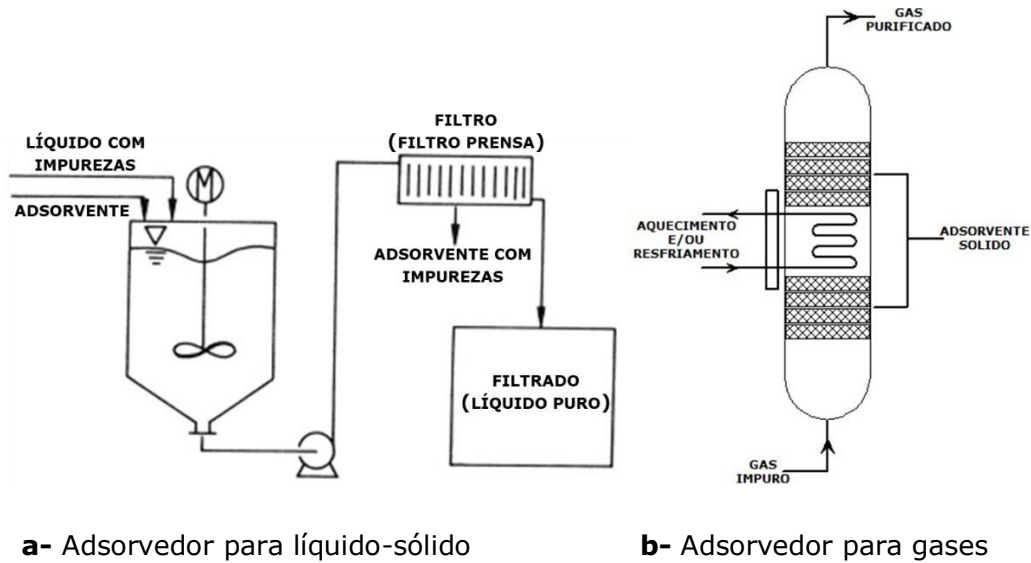
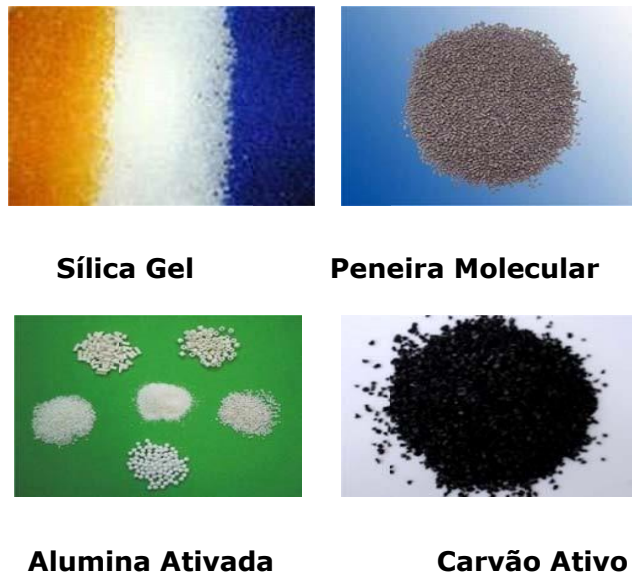


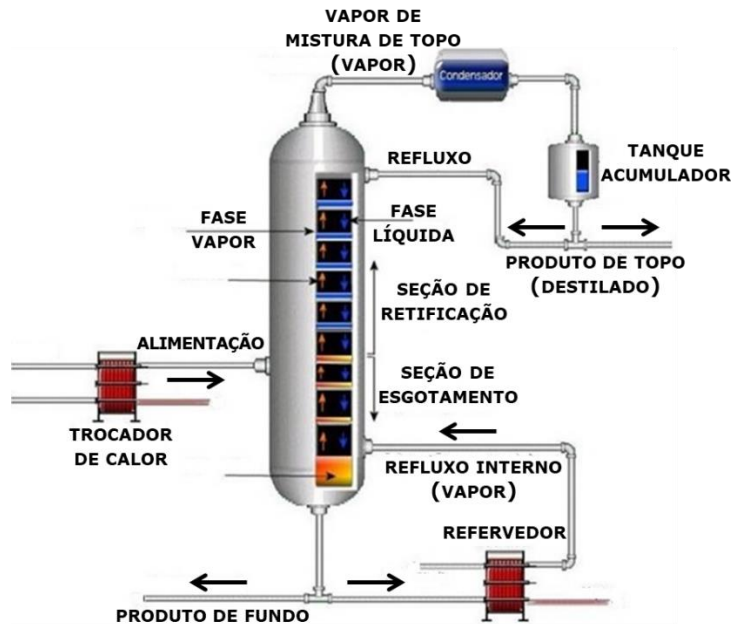
Figura 13 – Tipos de Adsorventes.



Destilação é usada quando se deseja separar uma mistura (líquida, parcialmente líquida ou vapor) em duas outras misturas, utilizando calor como um agente de separação. A mistura rica no(s) componente(s) mais leve(s) (de menor ponto de ebulição) é chamada de destilado, ou produto de topo, e a rica no(s) componente(s) mais pesado(s) é chamada de resíduo ou produto de fundo.

O destilado é normalmente uma mistura líquida e o resíduo é sempre uma mistura líquida. O equipamento (Figura 14) onde ocorre a destilação é uma torre, ou coluna, cujo interior é dotado de pratos ou bandejas (Figura 15), empacotada ou recheios (Figura 16), semelhante às torres absorvedoras.

Figura 14 – Torre ou coluna de destilação.



O líquido que desce por gravidade da parte superior entra em contato íntimo com o vapor que ascende da parte inferior da coluna, em cada um dos pratos ou ao longo dos recheios. O vapor que vem do fundo da coluna é gerado por um trocador de calor chamado refervedor onde um fluido com maior energia (vapor d'água, por exemplo) fornece calor ao líquido que sai pelo fundo da torre, vaporizando-o total ou parcialmente; o líquido residual efluente deste equipamento é o produto da base (fundo), ou resíduo.

Figura 15 – Coluna de Pratos

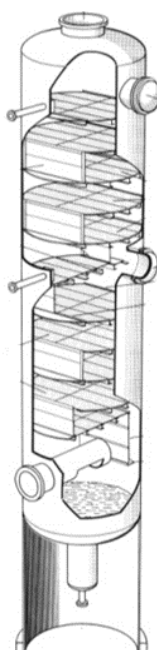
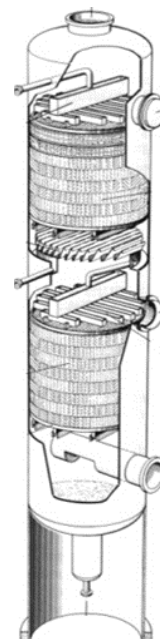


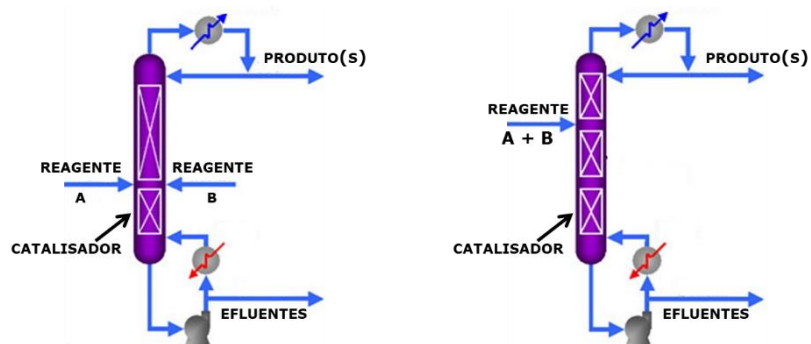
Figura 16 – Coluna de Recheios e Recheios Estruturados (Corte transversal)



Destilação reativa é um procedimento onde ocorre simultaneamente uma reação química e um processo de destilação - fracionamento de produtos e reagentes - em um mesmo equipamento.

Esta técnica, que integra processos de reação química e separação, também é conhecida como destilação catalítica (DC) ou reação com destilação (RCD). São processos químicos que geralmente acontecem na presença de um catalisador, reações reversíveis e exotérmicas (Figura17).

Figura 17 – Esquemas de Colunas de Destilação Reativa.



Esta tecnologia apresenta diversas vantagens em relação ao procedimento convencional. Substitui com eficiência e economia o tradicional reator de leito fixo conectado a uma coluna de destilação.

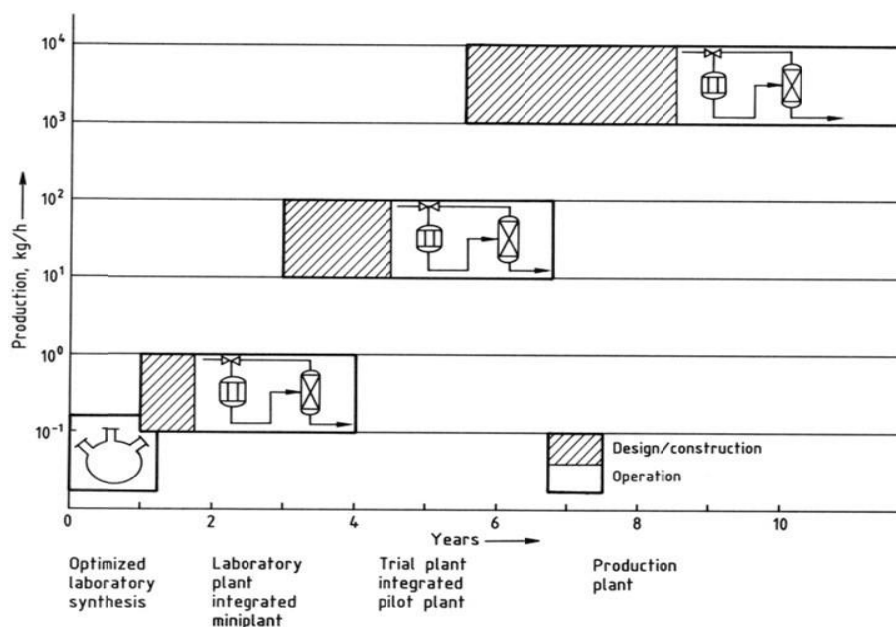
Reagentes, depois de separados do(s) produto(s) e fracionados, são enviados de volta ao processo.

Operações de Manuseio de Sólidos: tais como moagem, peneiramento e fluidização. Pouco utilizados dentro da indústria da química orgânica.

2. Desenvolvimento de processos químicos:

O desenvolvimento de um processo químico é um procedimento longo e complexo; conforme o tipo de síntese o tempo necessário para a produção plena pode levar até dez anos (Figura 18).

Figura 18 – Etapas envolvidas no desenvolvimento de um novo processo.



Inicia com uma definição bem clara dos objetivos a alcançar, caracterizando adequadamente o produto e suas características físico-químicas. A busca de informações disponíveis em literatura e bancos de dados, relativas às diferentes vias de acesso e métodos analíticos para caracterizar o produto. Com base nas informações obtidas, elabora-se uma lista de referências bibliográficas e acessam-se as fontes dessas referências, normalmente patentes ou artigos em livros ou revistas especializadas. A seguir, é preciso definir rotas alternativas de acesso ao produto para avaliar aspectos como:

- Matérias-primas necessárias e respectivas fontes de suprimento. Muitas vezes, os intermediários existentes no mercado internacional são apenas para consumo cativo da própria empresa produtora, o que obriga o interessado a se abastecer por conta própria, verticalizando a produção;
- Aspectos de segurança e meio ambiente em função dos produtos manipulados, que muitas vezes têm características de periculosidade ou toxidez ou ainda problemas mutagênicos ou carcinogênicos, que podem transformar a rota escolhida inviável;

- Rotas alternativas de acesso indicando as equações químicas envolvidas, os prováveis solventes utilizados, uso ou não de catalisadores, aspectos tecnológicos envolvidos, processo contínuo ou batelada etc.

Selecionadas as rotas de aparente interesse, iniciam-se os estudos em escala laboratorial. Nessa etapa são estabelecidas rotas de acesso de interesse e feitos experimentos para verificar parâmetros operacionais, matérias-primas e suas proporções, solventes, catalisadores, entre outros

Para verificar se os resultados obtidos em escala laboratorial são aplicáveis numa escala industrial, é prudente realizar estudos em escala piloto. O objetivo é evitar a ocorrência de resultados totalmente contrários aos encontrados na fase laboratorial em função do aumento de escala (*scale-up*), gerados por problemas como:

- Fenômenos de transferência de massa e de energia envolvidos nas reações, decorrentes de condições de agitação e tipos de agitadores, efeitos de relações área/volume, diferença nos tipos de reatores e quantidades relativas de reagentes presentes no momento da reação;

- Matérias-primas diferentes das ensaiadas, que vez ou outra podem estar contaminadas por impurezas e agir como inibidores da reação ou levá-la por caminhos totalmente diferentes dos esperados;

- Materiais de construção diferentes dos ensaiados, que também podem apresentar problemas de corrosão e incompatibilidade com o meio reacional, causando diferenças na qualidade final dos produtos.

Ao longo do estudo, tanto em escala laboratorial quanto em escala piloto, deve-se ter em mente questões relativas à geração e destino dos efluentes, pois é de vital importância a redução da geração de resíduos e efluentes industriais ao mínimo possível. Além da preocupação com a preservação do meio ambiente, a recuperação de resíduos do processo tem, muitas vezes, impacto significativo nos resultados econômicos do processo.

Concomitante, são realizados estudos prévios de viabilidade técnico-econômica com a discussão de temas como previsão de custos, margens, possível esquema da unidade e ordem de grandeza do investimento. Essas

informações, associadas à estimada dimensão do mercado e da porcentagem de participação da empresa, permitirão prever o tempo de retorno do capital investido.

O passo seguinte é a elaboração de relatórios de estudo do processo. Eles devem conter todas as informações levantadas nas etapas anteriores e apresentar as reações escolhidas, diagramas de bloco e fluxogramas, balanços materiais e energéticos, resultados em termos de conversão, produtividade, previsão de custos de produção, considerações de segurança e efluentes.

Se for concluído que o processo será industrializado, deverá ser feito um estudo de análise de risco na etapa de projeto da unidade desejada, visando o estabelecimento de um processo passível de ser explorado em condições seguras.

3. Matéria-Prima

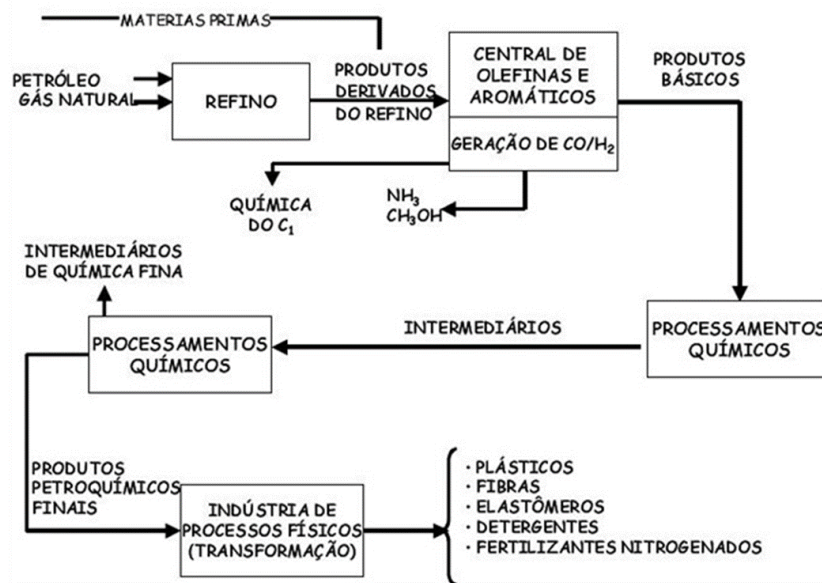
As mais importantes fontes de matérias-primas para indústria química orgânica são:

- Petróleo e gás natural (Petroquímica);
- Carvão mineral (Carboquímica);
- Açúcares – Sacarose (Sucroquímica);
- Etanol (Alcoolquímica).

Petróleo e gás natural:

Esta fonte separa, por destilação, o petróleo em frações as seguintes matérias-primas: gás natural associado, o gás liquefeito de petróleo (GLP), a nafta, a gasolina, o querosene, óleo combustível e outros. O esquema a seguir mostra esse processo. Destas frações se destacam como matérias- primas, a nafta e o gás natural associado ou não associado ao petróleo. Estas frações são processadas nas chamadas centrais de matéria-prima (CMP) [Figura 19].

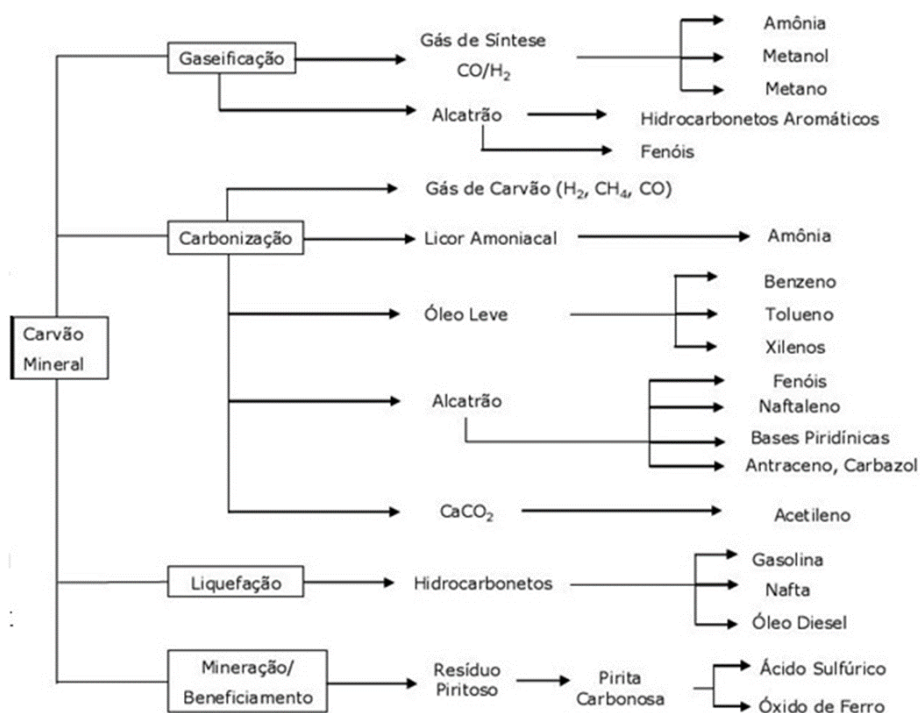
Figura 19- – Geração dos principais produtos petroquímicos.



Carvão mineral:

O carvão foi historicamente, muito importante para a indústria química até a 2ª Guerra Mundial sendo principalmente explorado pela Inglaterra e Alemanha onde foi principal fonte de gás de síntese, de combustíveis e de alcatrão que é rico em aromáticos, sendo estes, matérias-primas básicas para fabricação de corantes. O seu declínio como fonte de matéria-prima foi devido ao crescimento da indústria do petróleo/petroquímica (Figura 20).

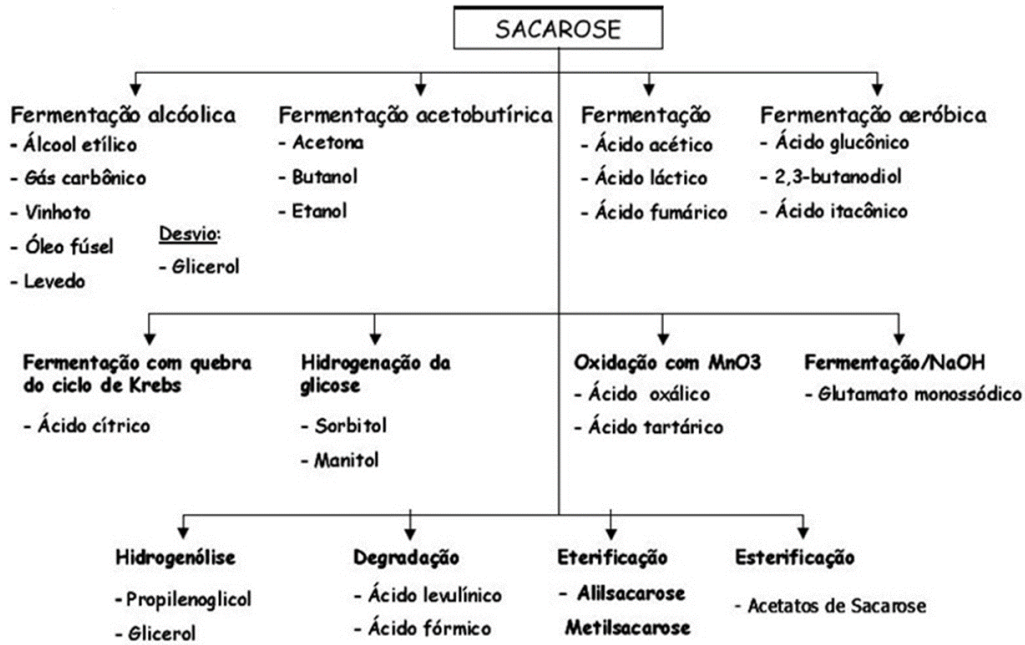
Figura 20 – Geração dos principais produtos carboquímicos.



Açúcares:

Uso da sacarose como matéria-prima através do uso de processos como a fermentação, a hidrogenação, hidrólise e esterificação produz uma série de produtos (Figura 21).

Figura 21 – Geração dos principais produtos sucroquímicos.



Etanol:

Uso do álcool etílico, como matéria-prima na indústria química, principalmente, para derivados oxigenados como acetatos e éter etílico (Figura 22).

Figura 22 – Geração dos principais produtos alcoolquímicos.

