

# **PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS III**

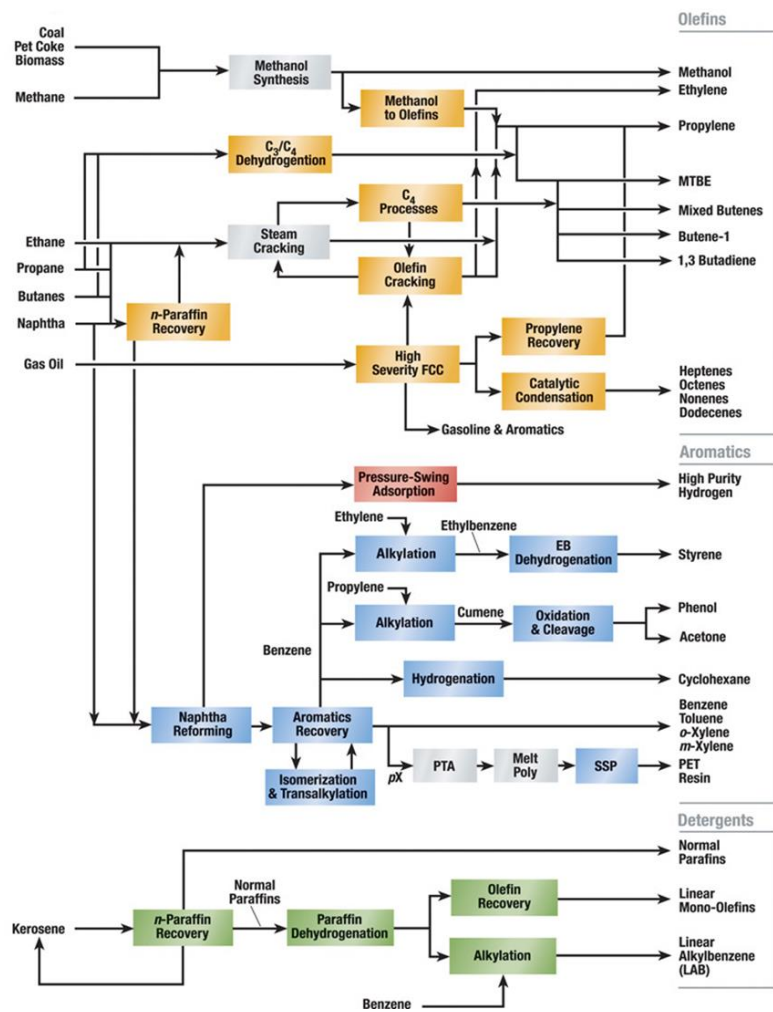
## ***Alquilação e Acilação (Processos Industriais)***



***Prof. Marcos Villela Barcza***

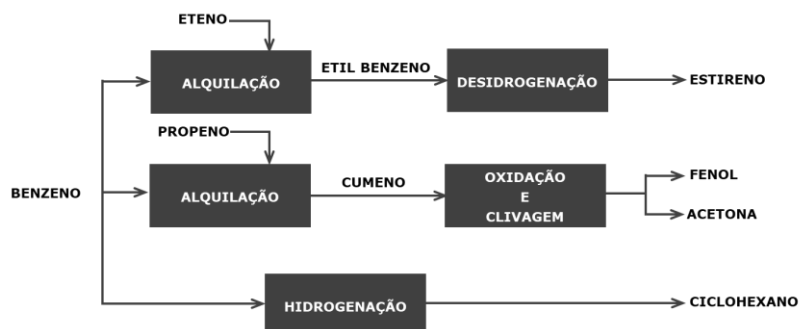
A produção de intermediários petroquímicos inclui sínteses de derivados aromáticos importantes. A Figura 01 ilustra a cadeia destes derivados:

**Figura 01** – Cadeia completa dos produtos petroquímicos finais.



Empregando reações de alquilações, benzeno, eteno, propeno e parafinas lineares desidrogenadas produzem o etilbenzeno, o isopropilbenzeno (cumeno) e alquil benzeno linear, respectivamente. A partir destes intermediários chave, estireno, fenol, acetona e outros derivados são obtidos por rotas distintas (Figura 02).

**Figura 02** – Cadeia de intermediários e produtos petroquímicos finais.



**Figura 02 (continuação)**– Cadeia de intermediários e produtos petroquímicos finais.

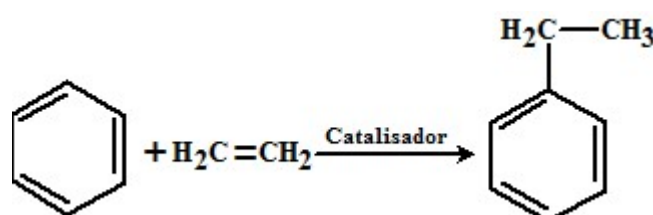


## ETILBENZENO

Líquido incolor e inflamável,  $T_E = 136^\circ\text{C}$ , utilizado quase que exclusivamente para a produção de estireno, plantas de etilbenzeno e estireno são integradas visando melhor aproveitamento energético (unidade de etilbenzeno é geradora de energia, a de estireno, consumidora), redução de custos fixos, como por exemplo a tancagem. Transações comerciais envolvendo o etilbenzeno são raras.

É produzido através alquilação de benzeno com eteno (Figura 02) em fases líquida ou vapor.

**Figura 02** – Reação de formação do etilbenzeno.



A produção comercial começou na década de 1930 e a demanda atual está em torno de 37 milhões de toneladas métricas por ano (MTA).

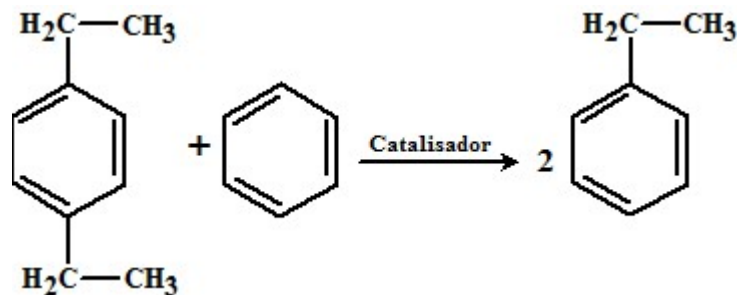
Até 1980, quase todo etil benzeno era produzido utilizando cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ) como catalisador de Friedel-Crafts. Alguns processos utilizavam o trifluoreto de boro ( $\text{BF}_3$ ) como catalisador em substituição ao cloreto de alumínio. Também há produção de etil benzeno através da sua recuperação como subproduto na fabricação de xilenos, para isso utiliza operação de destilação com alto consumo de energia. Em 1980, iniciou a primeira instalação industrial utilizando zeólitas como catalisador de Friedel-Crafts. A facilidade de operação destes processos, ausência de manutenção e problemas ambientais associados aos catalisadores Friedel-Crafts permitiu que plantas industriais substituíssem os catalisadores mais antigos.

Os primeiro processos que utilizaram zeólitas como catalisador ocorreram em fase vapor a temperaturas acima de  $400^\circ\text{C}$ . Nesta faixa de temperatura, reações como isomerização/craqueamento, isomerização e transferência de hidrogênio produzem elevadas quantidades de subprodutos que contaminam o etil benzeno. Alterações nas condições de reação, principalmente a adoção de processos em fase líquida e/ou fase líquida/vapor operando em temperaturas inferiores a  $270^\circ\text{C}$  que efetivamente foi possível obter etil benzeno de alta pureza (1990).

Processos recentes utilizam reatores de leito fixo com catálise heterogênea em zeólitas.

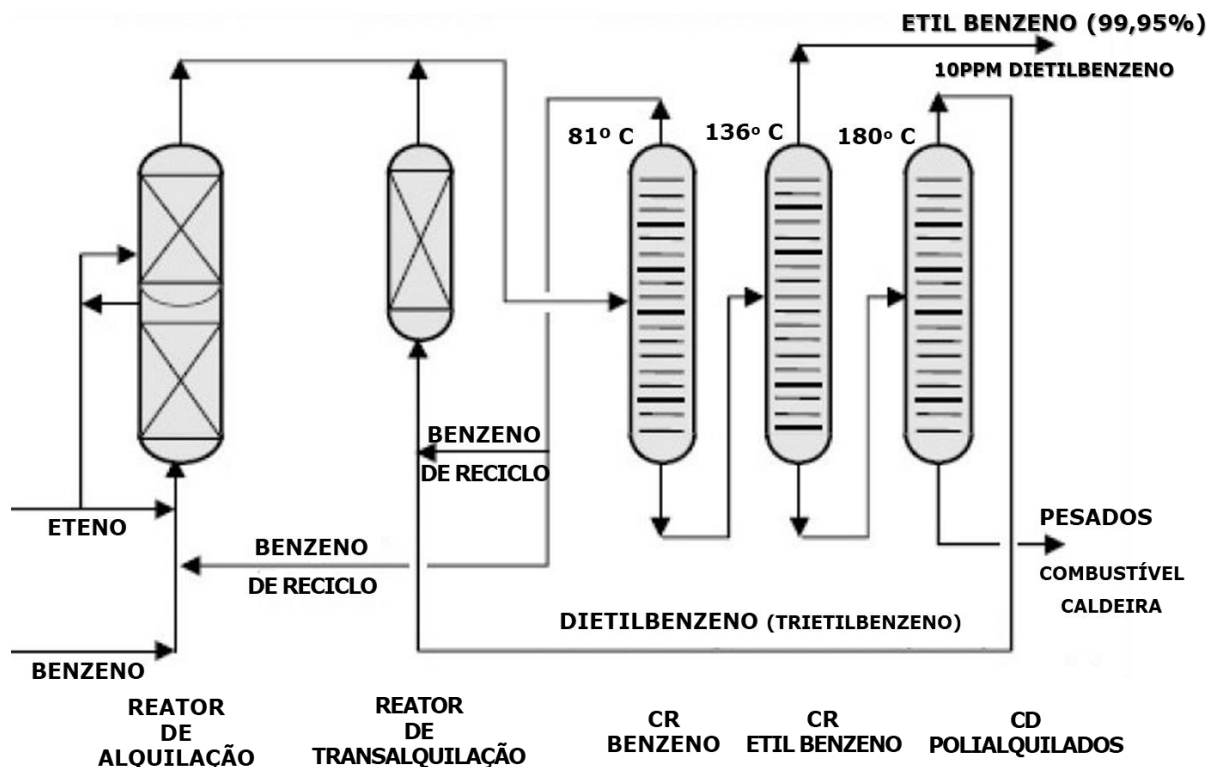
Os principais produtos secundários da reação são os di, tri e outros etil benzenos, produzidos pela alquilação adicional do etil benzeno com outras moléculas de eteno. O dietilbenzeno e trietilbenzeno são separados e, posteriormente, convertidos a etil benzeno, por meio de reações de transalquilação com benzeno (Figura 03)

**Figura 03** – Reação de transalquilação do dietilbenzeno.



A Figura 04 mostra o fluxograma da produção do etilbenzeno.

**Figura 04** – Produção de etil benzeno utilizando catálise por zeólitas.



O processo pode ser descrito da seguinte forma:

- **Secagem do benzeno:** o benzeno contém algum teor de umidade, que pode inibir a ação do catalisador e é removida por destilação azeotrópica, (não representada no fluxograma);

- **Reação:** para minimizar a formação de polialquilados, o reator de alquilação contém diversos leitos com catalisador, e a corrente de eteno, carga da unidade, é dividida e alimentada a cada um destes leitos. Benzeno seco e de reciclo, em fase líquida, é alimentado ao reator, mantendo proporção benzeno/eteno na faixa desejada.

As condições típicas de reação são: relação molar benzeno/eteno da ordem de 2,5:1, pressão de 20 Kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de 250°C. A conversão de eteno é praticamente 100%.

A reação é exotérmica, e há necessidade de resfriamento da massa reacional em trocadores de calor externos.

- **Coluna de retificação de benzeno:** o efluente do reator é enviado à coluna de retificação de benzeno, onde se separa no topo o excesso de benzeno; produto de fundo é enviado para coluna seguinte.

- **Coluna de retificação de etilbenzeno:** produto de fundo da coluna de retificação de benzeno alimenta esta coluna. Produto de topo ( $T \cong 136^\circ\text{C}$ ), etilbenzeno, deve conter no máximo 10 ppm em peso de dietilbenzeno. Produto de fundo é enviado para coluna seguinte.

- **Coluna de destilação de polialquilados:** produto de fundo da coluna de retificação de etilbenzeno contém polialquilados principalmente dietilbenzeno e em menor quantidade, trietilbenzeno. São separados como produto de topo ( $T \cong 180^\circ\text{C}$ ) e enviado ao reator de transalquilação. Produto de fundo, composto por produtos pesados (polialquilados), utilizado como combustível em caldeira;

- **Reator de transalquilação:** neste reator promove-se a conversão do di e trietilbenzeno em etilbenzeno utilizando da reação de transalquilação com benzeno. É um reator de leito fixo, com catalisador também à base de zeólitas. A reação é praticamente isotérmica e mais lenta que a reação de alquilação, e a temperatura de operação é praticamente a mesma do reator de alquilação ( $T = 270^\circ\text{C}$ ).

Principais tecnologias na produção do etilbenzeno:

- *EBONE* e *CDTECH EB*<sup>®</sup> desenvolvidos pela UOP LLC em parceria com a CDTECH;

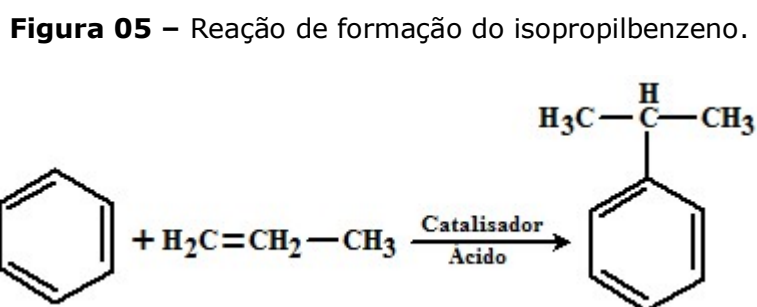
- EBMax<sup>SM</sup> desenvolvido pelas empresas ExxonMobil Chemical Company e Badger Licensing LLC;
- Polimeri Europa e Eni-Versalis.

## ISOPROPIL BENZENO (CUMENO)

Líquido incolor e inflamável,  $T_E = 152^\circ\text{C}$ , utilizado quase que exclusivamente para a produção de fenol, visto que ainda não há um processo economicamente viável para produção direta de fenol a partir de benzeno.

Diferentemente do caso da produção de etilbenzeno/estireno, as plantas de cumeno e fenol não são necessariamente integradas, não sendo incomum uma empresa produzir cumeno e fornecê-lo a uma indústria para produção de fenol. Se integradas seguem o mesmo princípio, unidade de cumeno é geradora de energia, a de fenol, consumidora.

Os processos convencionais de produção de cumeno são baseados na rota da alquilação do benzeno com propeno, na presença de um catalisador ácido (Figura 5).

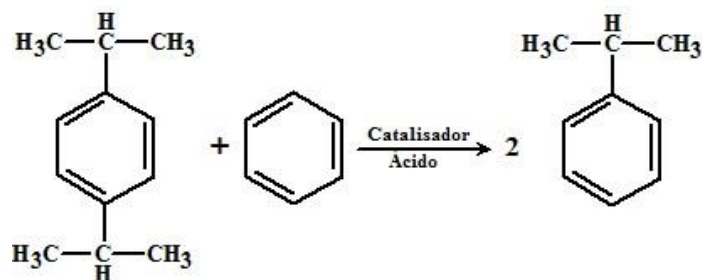


Processos mais antigos de produção de cumeno por alquilação utilizam como catalisador uma suspensão de cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), catálise homogênea, como já visto na produção de etilbenzeno. Também, atualmente não se prevê a construção de novas plantas pelos mesmos motivos descritos para o etilbenzeno. Este processo foi parcialmente substituído no passado pelo uso de reatores de leito fixo que utilizavam ácido fosfórico suportado em sílica gel, reduzindo sensivelmente os problemas advindos do uso de cloreto de alumínio.

Semelhante ao processo do etilbenzeno, aqui também formam como principais produtos secundários da reação os di, tri e poliisopropilbenzenos, produzidos pela alquilação adicional do cumeno com outras moléculas de propeno. O diisopropilbenzeno é separado e, posteriormente, convertido a cumeno por meio de reações de transalquilação com benzeno (Figura 06)



**Figura 06** – Reação de transalquilação do cumeno.



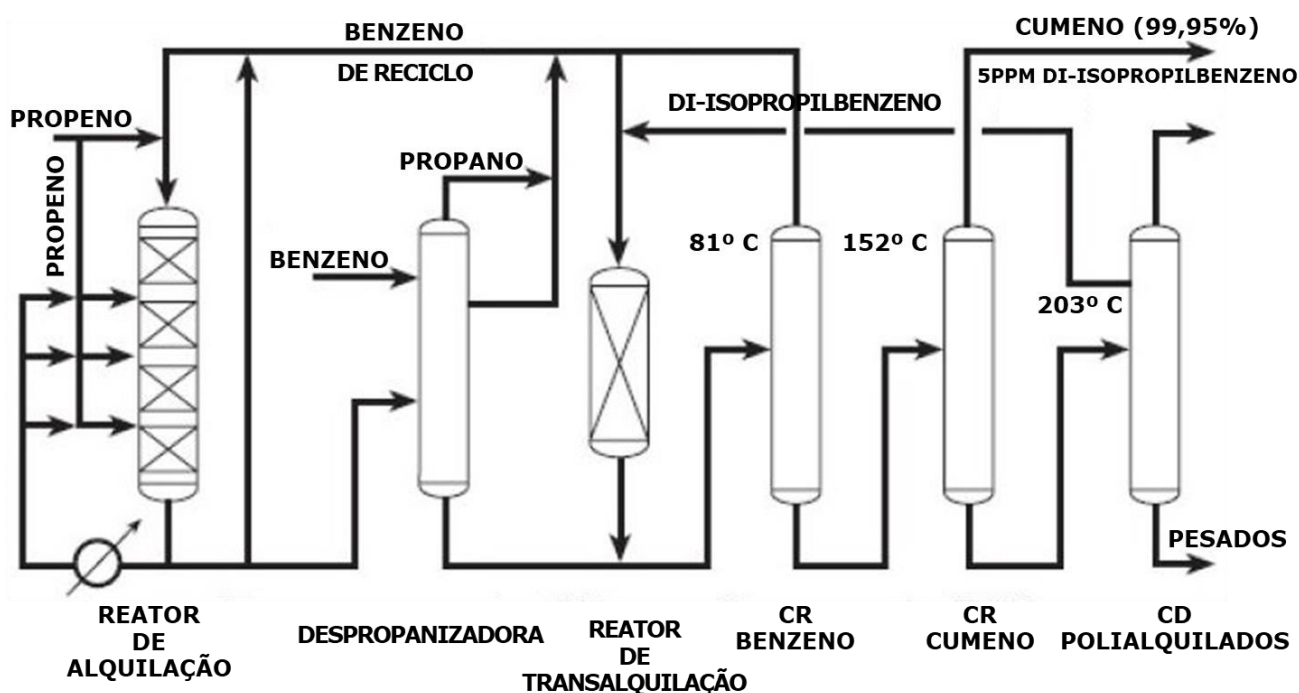
Os processos atuais utilizam reatores de leito fixo com catálise heterogênea em zeólitas como no caso da produção de etilbenzeno.

O propeno empregado é do tipo grau de refinaria, com concentração aproximada de 50% de propeno e o restante propano.

A presença do propano é desejável, ele atua como diluente reduzindo a produção de dialquilados.

A Figura 07 mostra o fluxograma da produção do cumeno.

**Figura 07** – Produção de isopropilbenzeno utilizando catálise por zeólitas.



O processo pode ser descrito da seguinte forma:

- **Secagem do benzeno:** o benzeno contém algum teor de umidade, que pode inibir a ação do catalisador e é removida por destilação azeotrópica, (não representada no fluxograma);
- **Reação:** para evitar a formação de di-isopropilbenzeno e outros produtos com maior grau de alquilação, o reator de alquilação é dividido

em quatro leitos catalíticos, e a corrente de propeno/propano, carga da unidade, é dividida e alimentada a cada um destes leitos. O benzeno seco alimenta a coluna do despropanizador e, em seguida, enviada para o reator de alquilação com o benzeno de reciclo, em fase líquida, mantendo proporção benzeno/eteno na faixa desejada.

As condições típicas de reação são: relação molar benzeno/propeno da ordem de 2,5:1, pressão de 30 Kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura de 125 a 150°C. A conversão de propeno é praticamente 100. Reação é exotérmica, e há resfriamento da massa reacional em trocadores de calor externos.

- **Despropanizadora:** o efluente do reator de alquilação é enviado para a despropanizadora, que remove propano. A alimentação do benzeno na despropanizadora permite recuperar o propeno não reagido. Produto de fundo é enviado para a coluna de benzeno.

o efluente do reator é enviado à coluna despropanizadora, onde se separam como produto de topo os produtos mais leves que o cumeno, como por exemplo, o propano, algum propeno não reagido, impurezas e oligômeros do propeno.

- **Coluna de retificação de benzeno:** o efluente da despropanizadora é enviado à coluna de retificação de benzeno, onde se separa no topo o excesso de benzeno; produto de fundo é enviado para coluna seguinte.

- **Coluna de retificação de cumeno:** produto de fundo da coluna de retificação de benzeno alimenta esta coluna. Produto de topo ( $T \cong 152^\circ\text{C}$ ), cumeno, deve conter no máximo 5 ppm em peso de di isopropilbenzeno. Produto de fundo é enviado para coluna seguinte.

- **Coluna de destilação de polialquilados:** produto de fundo da coluna de retificação de cumeno contém polialquilados principalmente di isopropilbenzeno. É separado como produto lateral ( $T \cong 203^\circ\text{C}$ ) e enviado ao reator de transalquilação. Produto de fundo, composto por produtos pesados (polialquilados), utilizado como combustível em caldeira;

- **Reator de transalquilação:** aqui ocorre a reação entre o di isopropilbenzeno e o benzeno, para produção adicional de cumeno. As condições de reação são tipicamente pressão 15 kgf/cm<sup>2</sup> e temperatura 170°C. O transalquilador é um reator de leito fixo, com catalisador

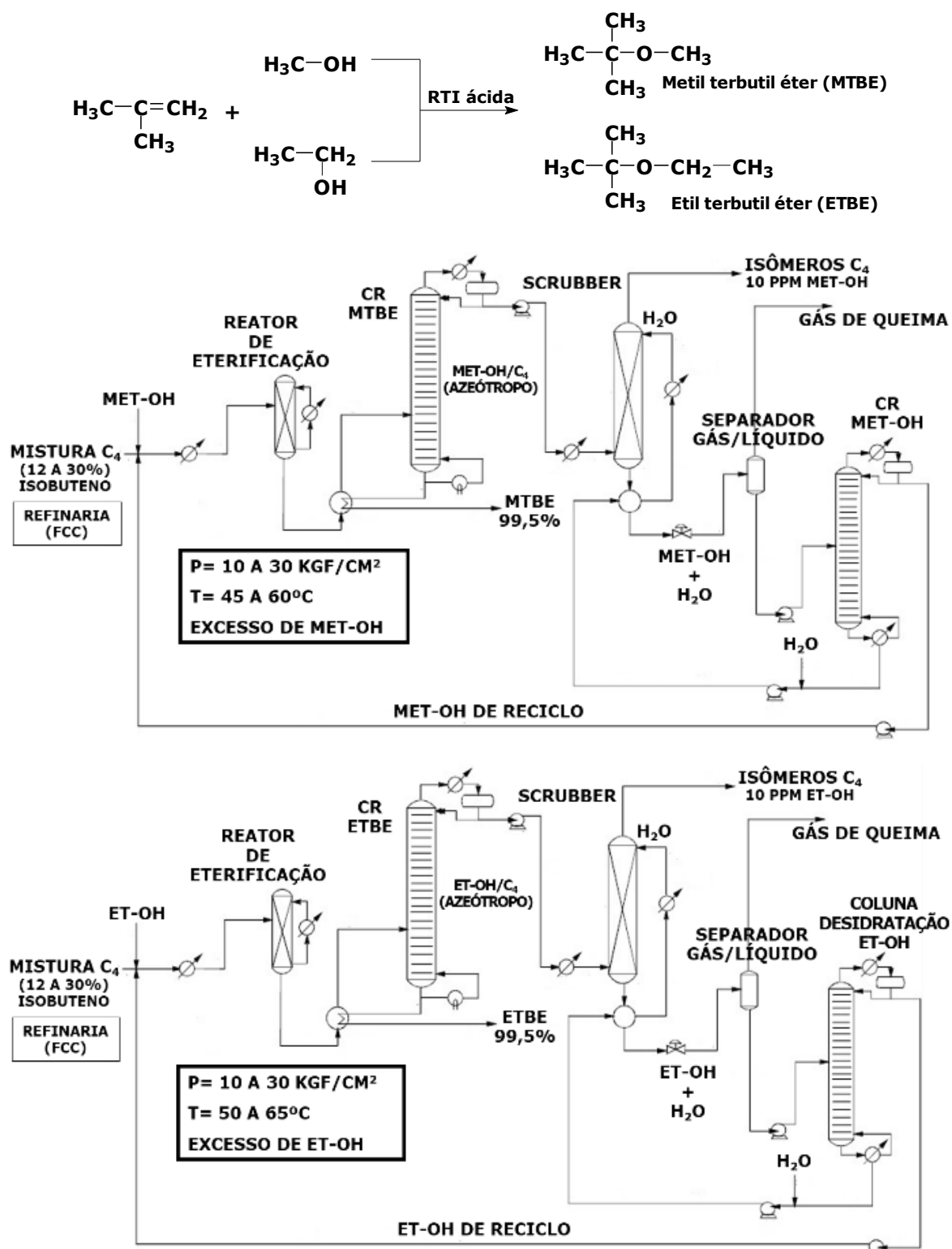
também à base de zeólitas. O efluente do reator de transalquilação alimenta a coluna de benzeno, para separar o excesso utilizado.

Principais tecnologias importantes na produção do isopropilbenzeno:

- CDCumene<sup>®</sup> desenvolvido pela ABB Lummus Global Inc., Chemical Research & Licensing e CDTECH;
- Q-Max<sup>™</sup> desenvolvido pela UOP LLC;
- Cumene desenvolvido pelas empresas ExxonMobil Chemical Company e Badger Licensing LLC;
- Polimeri Europa e Eni-Versalis.

## METIL E ETIL TERCBUTIL ÉTER (MTBE E ETBE)

Metil tercbutil éter (MTBE) e etil tercbutil éter (ETBE) são líquidos voláteis, inflamáveis, incolor e miscíveis em água, temperatura de ebulição 55°C e 73°C, respectivamente. São empregados como aditivos para gasolina, utilizado como composto oxigenado para elevar a octanagem. Também atuam como extractantes em processos orgânicos.



Reação catalisada por resina trocadora de íon (RTI), do tipo ácida, entre isobuteno e excesso de álcool (metanol ou etanol).

Fração C<sub>4</sub> proveniente de refinarias (FCC), contendo isobuteno (12 a 30% em massa) e álcool em excesso são pré-misturados e aquecidos. Mistura é inserida na porção média superior do reator de leito fixo com trocador de calor externo, em fase líquida, pressão entre 10 e 30 atm e temperatura entre 45°C-60°C (metanol) e 50°C-65°C (etanol).

Efluente do reator, éter formado (MTBE ou ETBE), álcool não reagido e isômeros C<sub>4</sub> são enviados para coluna de retificação de éter. Produto de fundo, é retirado com pureza aproximada de 99,5%, MTBE ou ETBE.

Produto de topo, excesso do álcool utilizado e fração C<sub>4</sub>, na forma de mistura azeotrópica, são separados em uma coluna de extração líquido-líquido (Scrubber) utilizando água como extractante. No topo retiram-se isômeros C<sub>4</sub>, permitido no máximo 10 ppm do álcool empregado, no fundo, solução aquosa do álcool, enviado a um separador gás/líquido para separação de gases residuais, estes levados a queima.

Fase líquida, solução aquosa do álcool é retificada ou desidratada.

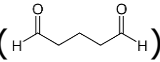
Na produção do MTBE emprega coluna de retificação. Produto de topo, metanol de reciclo, enviado ao reator e, água, produto de fundo, reciclada para coluna de extração líquido-líquido.

Para ETBE, etanol é recuperado em coluna de desidratação, etanol, produto de topo e água, produto de fundo, repetem o mesmo procedimento.

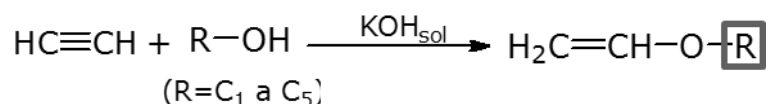
O processo proporciona rendimento entre 85 e 95% em relação a concentração inicial de isobuteno na fração C<sub>4</sub>.

## ÉTERES VINÍLICOS

Os éteres vinílicos alifáticos com até quatro carbonos são líquidos incolores, combustíveis e voláteis com um odor etéreo. Éter metil vinílico é gasoso em condições normais, mas pode ser liquefeito sob pressão. Éter octadecil vinílico, um dos mais superiores éteres vinílicos, é um sólido de baixo ponto de fusão e baixa volatilidade. Éteres vinílicos são ligeiramente solúveis em água, mas facilmente miscível com a maioria dos solventes orgânicos.

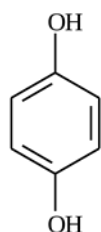
A principal aplicação dos éteres vinílicos é na produção de homo e copolímeros, empregados na obtenção de adesivos e vernizes [Poli (éteres de vinil)]. Também podem ser utilizados como intermediários em diferentes processos, p.e., glutaraldeído () usado em desinfetantes e esterilizantes ambulatoriais e hospitalares.

Processos industriais para produção de vinílicos utilizam reatores do tipo autoclaves (agitado ou não agitado), em colunas de reação ou colunas de bolhas. O catalisador, normalmente alcóxido de potássio, é preparado antes da reação, solução aquosa de KOH é adicionada ao álcool.

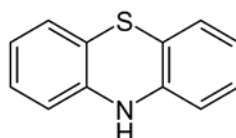


Água é removida em bateladas em separador orgânico agitado ou continuamente por destilação. O acetileno que não consumido na reação, é reciclado para o reator e complementado por acetileno puro.

Éter produzido é armazenado em tanques contendo inibidor de polimerização. As mais empregadas são:

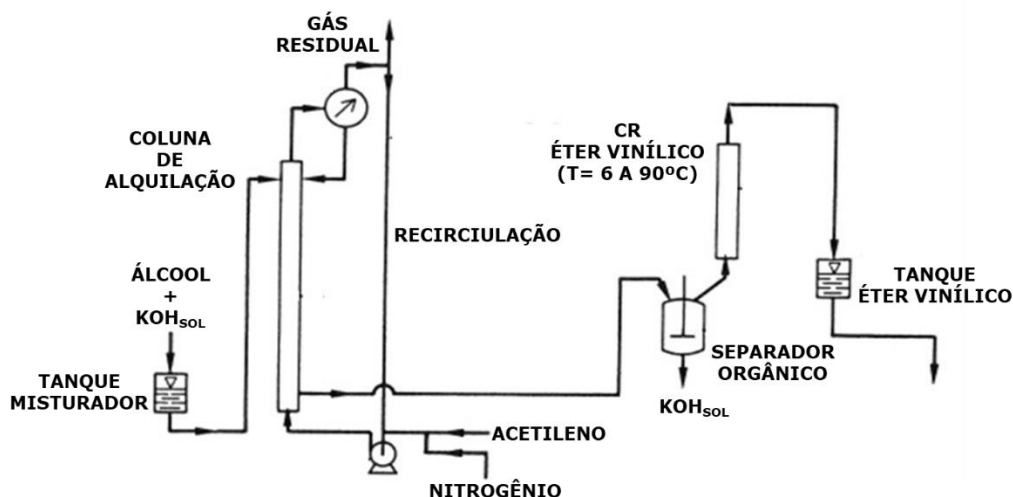


**HIDROQUINONA**



**FENOTIAZINA**

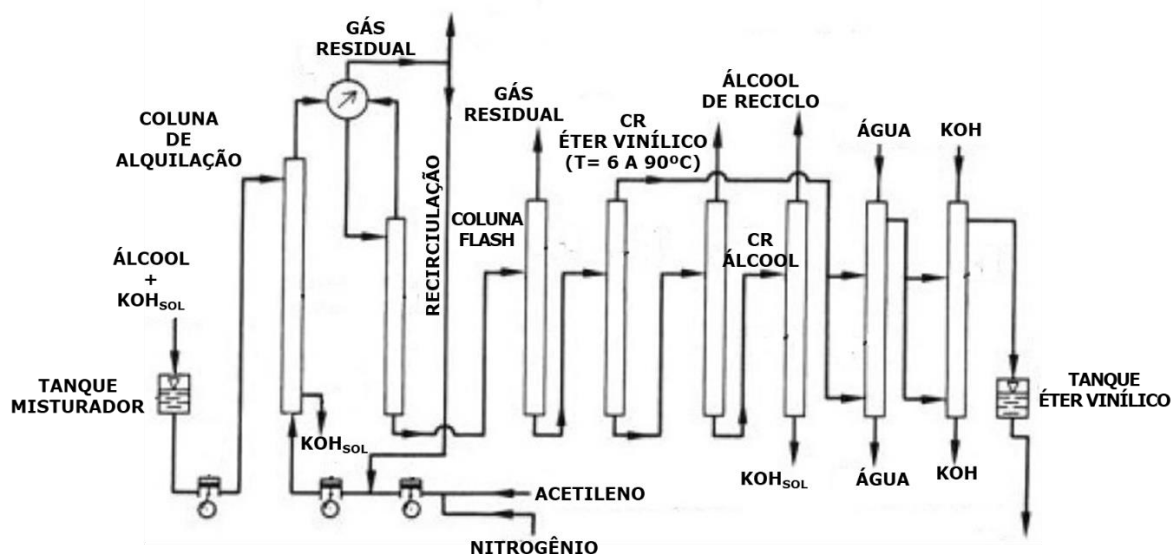
## PROCESSO A PRESSÃO NORMAL



Reação à pressão normal é realizada em batelada para que ocorra a conversão completa do álcool empregado e a purificação do éter vinílico obtido seja simplificada. O álcool utilizado é tratado com solução de hidróxido de potássio (KOH), concentração de 2 a 3% em massa, em um tanque agitado de alimentação e enviado ao topo da coluna de alquilação. Acetileno é alimentado (90% do volume necessário), em contracorrente, no fundo da coluna por meio de um injetor, acetileno não reagido recircula a partir do topo e retorna ao injetor. Trocador de calor no topo da coluna de alquilação tem dupla função, primeiro, em refluxo, manter a temperatura do meio reacional dentro dos valores pré-determinados segundo o álcool utilizado (120°C e 180°C) e, remover calor na recirculação do acetileno.

Ao final da reação (injeção de acetileno é encerrado), nitrogênio é injetado para eliminar o acetileno residual na coluna. Éter vinílico bruto produzido é transferido para um separador orgânico agitado, fase aquosa, solução de hidróxido de potássio, é separado. Fase orgânica, éter vinílico, é enviado para coluna de retificação, éter vinílico, produto de topo, é purificado. Quando são empregados álcoois de baixas temperaturas de ebulição esta coluna opera a pressão subatmosféricas. Para álcoois que apresentam temperaturas elevadas, utiliza pressão normal. Para alcançar melhor capacidade de produção, éter bruto é armazenado em tanques e depois destilado continuamente.

## PROCESSO SOB PRESSÃO



Reação sob pressão, toda a planta opera de forma totalmente contínua. O início do processo é semelhante ao processo a pressão normal. O álcool empregado é tratado com solução de hidróxido de potássio (KOH), concentração de 2 a 3% em massa, em um tanque agitado de alimentação e enviado ao topo da coluna de alquilação. Acetileno é alimentado, em contracorrente, no fundo da coluna por meio de um injetor, acetileno não reagido (de recirculação) retorna ao injetor. Éter vinílico é formado a 150–160°C e vaporiza com o excesso de álcool não reagido da coluna de alquilação e é condensado fora da corrente de acetileno de recirculação, este é conduzido de volta ao injetor. O calor da reação é removido por evaporação da mistura éter vinílico/álcool por meio de um trocador de calor externo. Uma pequena proporção do conteúdo da coluna é removida na extremidade inferior para remoção do catalisador empregado e subprodutos de alto ponto de ebulição. A mistura éter vinílico/álcool é encaminhada para um separador gás/líquido para separar o acetileno dissolvido na mistura. Gás residual contendo frações de baixo ponto de ebulição e acetileno residual são removidos na coluna flash. Na coluna de retificação, éter vinílico é o produto de topo (6-90°C) e no fundo álcool empregado não reagido. Éter vinílico é lavado inicialmente em contracorrente com água e imediatamente seco com hidróxido de potássio anidro para remoção de umidade residual. Éter vinílico obtido com pureza acima de 99% e recolhido em tanques de armazenagem com inibidor de polimerização ou imediatamente conduzido para processamento



(polimerização). Álcool, produto de fundo da coluna de retificação é recuperado em duas colunas de destilação e reciclado para o processo.