

**CICLOHEXANO, ESTIRENO**  
**METIL ETIL CETONA**

***Prof. Marcos Villela Barcza***

## CICLOHEXANO

Quase a totalidade do ciclohexano produzido é destinada à produção do ácido adípico, caprolactama e hexametilenodiamina, importantes intermediários na cadeia de produção do nylon. Parte pequena da produção é empregada como solvente e diluente em reações de polimerização.

Ciclohexano é produzido comercialmente através da hidrogenação do benzeno. Em uma escala menor, pode extrair o ciclohexano e metilciclopentano no fracionamento da nafta, este último, isomerizado a ciclohexano.

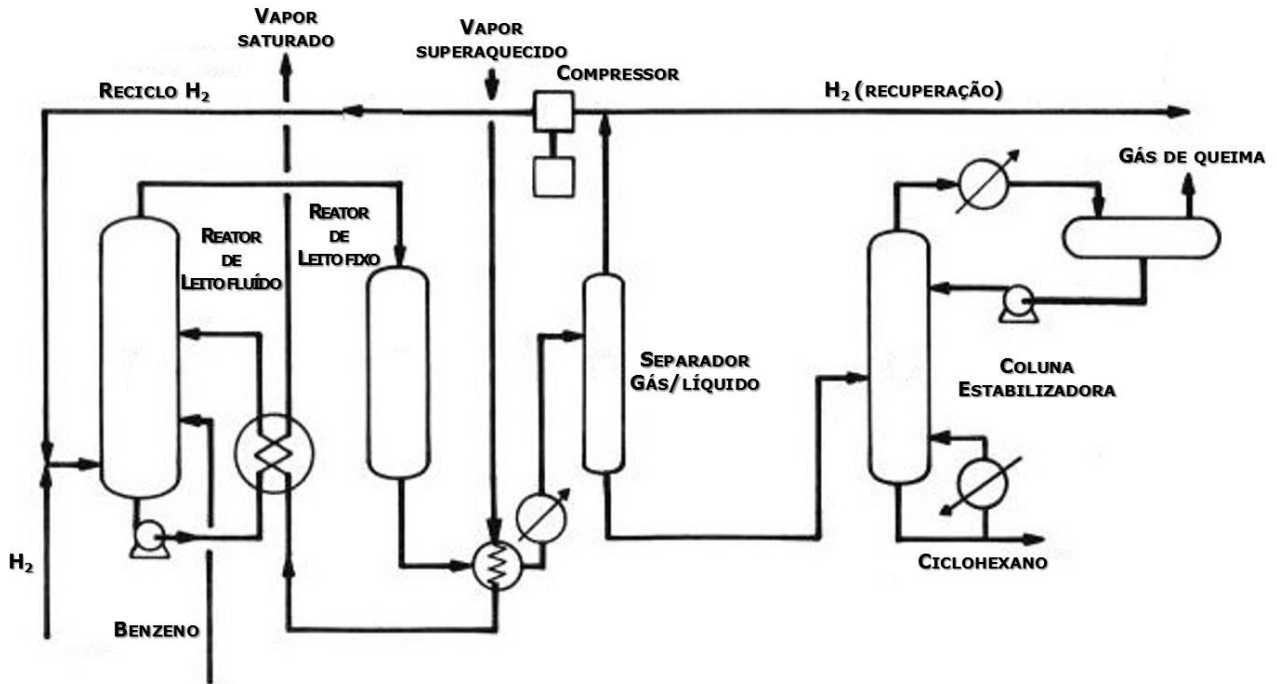
A hidrogenação é realizada tanto em fase líquida quanto em fase gasosa, em presença de catalisadores cuja atividade de isomerização seja nula.

São utilizados catalisadores com base em metais nobres, níquel, platina ou paládio suportados em alumina. A vida útil do catalisador é função do teor de enxofre das cargas de benzeno, em muitas plantas há a necessidade de um pré-tratamento. A reação é exotérmica e com contração de volume, sendo favorecida a temperatura baixa e pressão elevada.

Processo exotérmico, do ponto de vista do equilíbrio, a temperatura da reação não deve exceder 300°C. Acima deste valor, o equilíbrio começa a deslocar em favor do benzeno diminuindo de modo significativo o rendimento. O controle de temperatura requer remoção de calor eficiente.

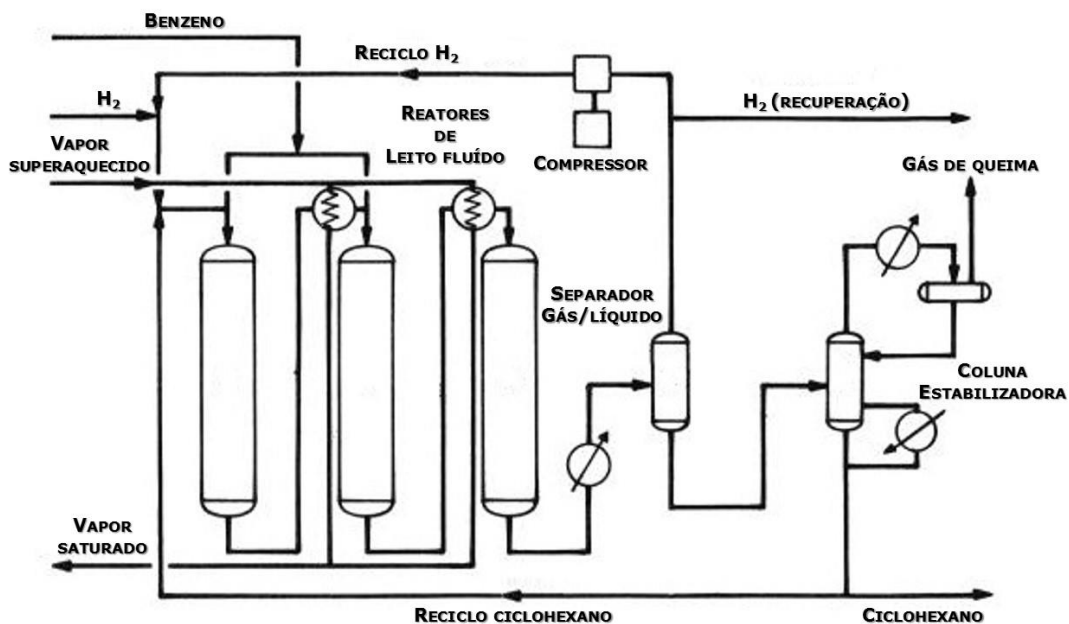
A Figura 09 mostra fluxograma de processo contínuo que opera nas fases líquida e gasosa. Benzeno e hidrogênio são introduzidos no primeiro reator, do tipo leito fluído, que contém catalisador níquel/raney finamente dividido, operando em fase líquida. A temperatura é mantida entre 180-190°C por injeção direta de vapor. Aproximadamente 95% do benzeno é convertido. Ciclohexano e benzeno não convertido, fase gasosa efluente do primeiro reator, são enviados ao segundo reator, do tipo leito fixo, contendo o mesmo catalisador e operando em fase gasosa, a conversão do benzeno é concluída.

**FIGURA 09 – PROCESSO NAS FASES LÍQUIDA E GASOSA**



O efluente do segundo reator é resfriado e enviado a um separador gás/líquido. Parte do hidrogênio é reciclado para o primeiro reator e o restante, enviado para instalação de recuperação de hidrogênio. A fase líquida, ciclohexano, é direcionada para uma coluna estabilizadora onde gases remanescentes são levados a queima e, ciclohexano, produto de fundo é retirado. A conversão do benzeno a ciclohexano é próximo de 100%.

**FIGURA 10 – PROCESSO EM FASE GASOSA COM REATORES EM SÉRIE**



Processo em fase gasosa, fluxograma da Figura 10, mostra o emprego de reatores em série, todos do tipo leito fluído. Benzeno é introduzido nos dois primeiros reatores, hidrogênio e ciclohexano reciclado somente no primeiro reator. A presença do ciclohexano auxilia na absorção de parte do calor gerado na hidrogenação. A temperatura (180-220°C) do efluente de saída do terceiro reator é controlado de forma a converter 100% do benzeno a ciclohexano.

O efluente do último reator é tratado de forma idêntica ao processo anterior.

As pressões em ambos os casos variam entre 200 a 300 atm.

## **ESTIRENO**

Líquido incolor a levemente amarelado e inflamável,  $T_E=145^\circ\text{C}$ , utilizado principalmente na produção de polímeros e copolímeros. Desses produtos, destaca-se o poliestireno, havendo três tipos principais no mercado:

- GPPS (*General Purpose Polystyrene*) ou poliestireno cristal, contendo praticamente 100% de estireno;
- HIPS (*High Impact Polystyrene*) ou poliestireno de alto impacto, contendo tipicamente 100% de estireno;
- EPS (*Expanded Polystyrene*) ou poliestireno expandido.

Outro tipo de polímero de estireno é a resina poliéster insaturada, nesses polímeros o estireno promove as ligações cruzadas para transformar o poloéster, obtido pela copolimerização de anidrido maleico e um glicol, em uma resina termofixa. Esses produtos contêm tipicamente de 30 a 50% de estireno.

Também utilizado para a produção de resinas de ABS (terpolímero de acrilonitrila, butadieno e estireno), SAN (copolímero de estireno e acrilonitrila) e copolímeros blocados de estireno e butadieno e látices SBR. Borrachas SBR são copolímeros estatísticos de estireno e butadieno, utilizados principalmente para a produção de pneus e bandas de rodagem para recauchutagem de pneus.

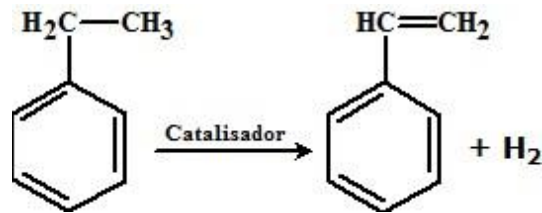
Há três rotas conhecidas para a produção de estireno:

- Desidrogenação de etilbenzeno;
- Coprodução com óxido de propeno;
- Recuperação da gasolina de pirólise.

A desidrogenação do etilbenzeno é utilizada mundialmente, representando mais de 90% do estireno consumido. A maioria das plantas industriais é integrada com as de etilbenzeno visando melhor aproveitamento energético (a unidade de etilbenzeno é exportadora de vapor, a de estireno, importadora), além de redução de custos fixos, tancagem, despesas com frete, etc.

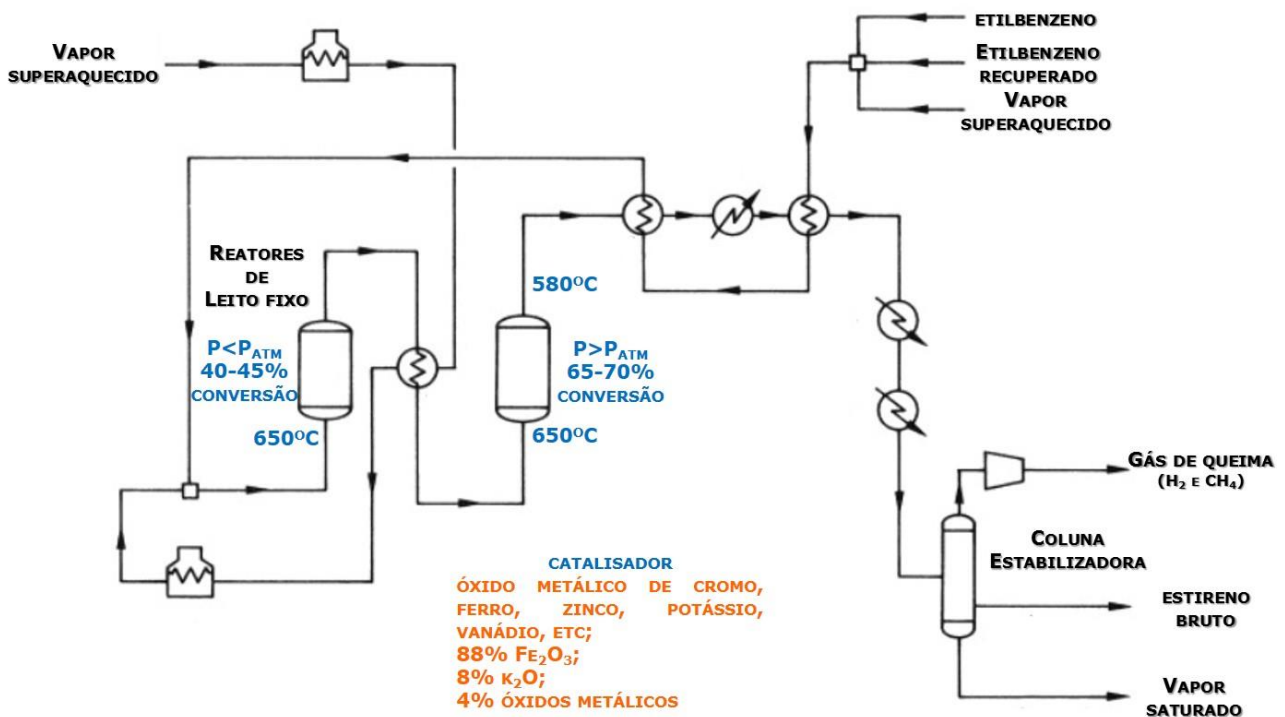
A reação se processa em presença de catalisador (Figura 12):

**Figura 12** – Reação de formação do estireno.



A reação é endotérmica e se passa em fase gasosa, portando, tem sua conversão de equilíbrio para a produção de estireno favorecida pelo uso de baixas pressões e altas temperaturas. Além disso, a reação só ocorre a velocidades significativas em temperaturas superiores a  $580^\circ\text{C}$ . A desidrogenação o etilbenzeno envolve duas técnicas diferentes: procedimentos adiabático e isotérmico.

**FIGURA 13** – PROCEDIMENTO ADIABÁTICO DA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO

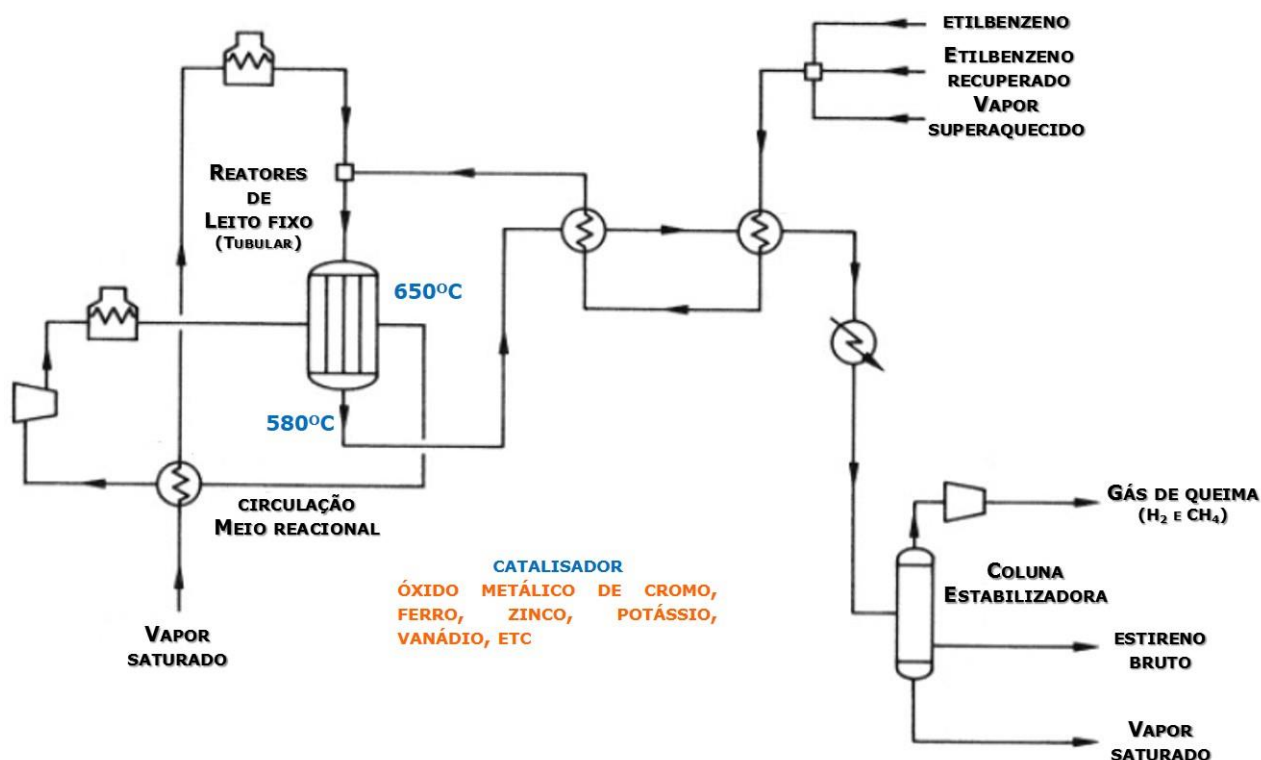


No fluxograma do processo adiabático (Figura 13) a carga é pré-aquecida, com vapor direto a cerca de  $650^\circ\text{C}$ , sob pressão sub-atmosférica. Após, é enviada a um conjunto de reatores, do tipo leito fixo, contendo catalisador que pode ser óxido metálico de cromo, ferro, zinco, potássio, vanádio, entre outros. O primeiro trabalha sob pressão sub-atmosférica e o segundo com pressão positiva. O efluente dos reatores sai a  $580^\circ\text{C}$  e, após passar por bateria de trocadores de calor, é enviada a uma coluna estabilizadora, gases

remanescentes (hidrogênio e metano) são vaporizados e queimados como combustível, vapor condensado é o produto de fundo e estireno impuro é retirado pela lateral e enviado para processo de purificação. A conversão do etilbenzeno no primeiro reator ainda é baixa, 40 a 45%, no segundo é da ordem de 65 a 70%.

A desidrogenação isotérmica, fluxograma mostrado na Figura 14, é operada em reator multitubular, também de leito fixo, contendo catalisador dos mesmos óxidos do procedimento adiabático. A carga é pré-aquecida, com vapor direto a cerca 750°C e introduzida no reator. O efluente sai a 660°C e de modo idêntico ao processo anterior passa para as fases de resfriamento e separação.

**FIGURA 14** – PROCEDIMENTO ISOTÉRMICO DA DESIDROGENAÇÃO DO ETILBENZENO



Separação e purificação do estireno obtido é uma operação muito delicada, além da tendência do estireno em polimerizar, há problemas na separação do estireno e etilbenzeno não convertido.

As operações de separação e purificação são realizadas a pressão sub-atmosférica e emprego de inibidor de polimerização.

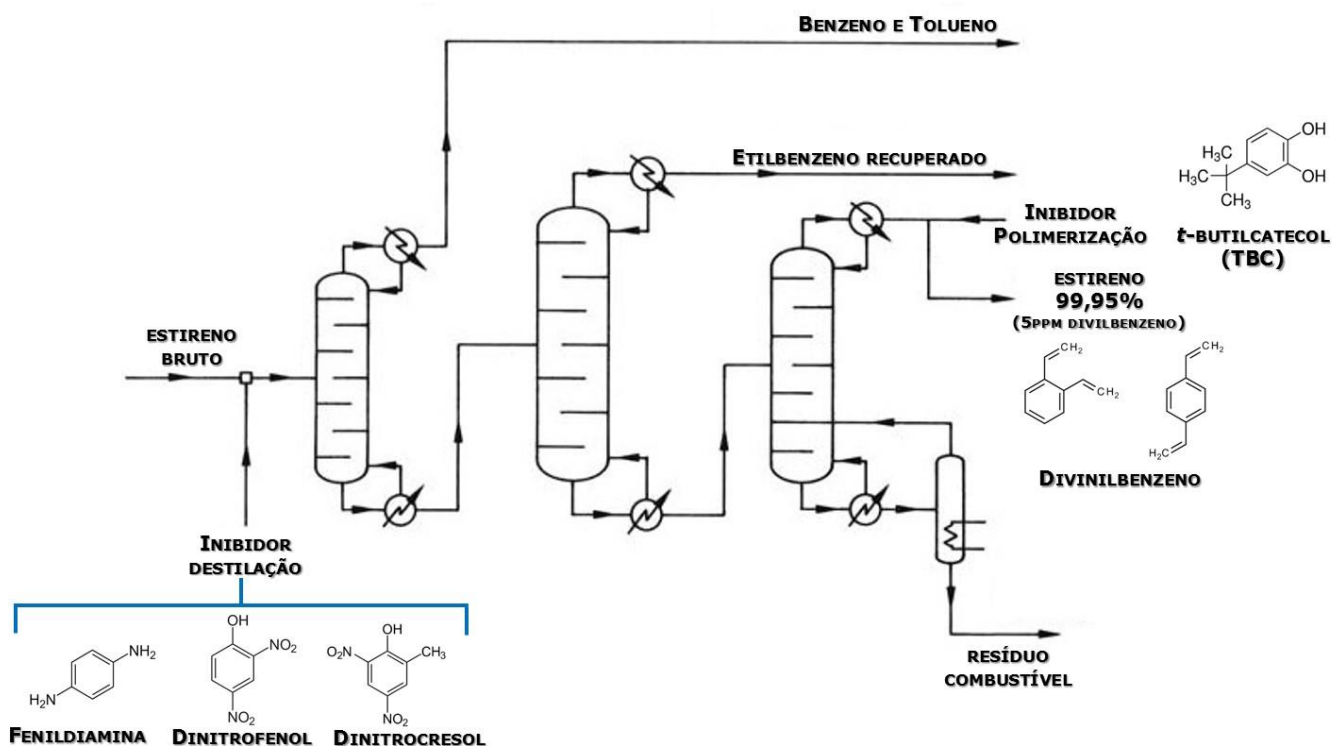
Na Tabela 02 mostra composição típica do estireno bruto efluente dos processos descritos anteriormente:

**Tabela 02** – Composição típica do estireno bruto

Composto	PE (°C)	Composição (%)
Benzeno	80	1%
Tolueno	110	2%
Etilbenzeno	136	32%
Estireno	145	64%
Outros	-	1%

A Figura 15 e 16 mostram técnicas diferentes, tradicional e Monsanto, para separação e purificação do estireno bruto. Benzeno e tolueno são inicialmente retirados com muita facilidade; estireno e etilbenzeno apresentam pontos de ebulição semelhantes, requerem colunas que exigem entre 70 e 100 pratos para uma eficiente separação.

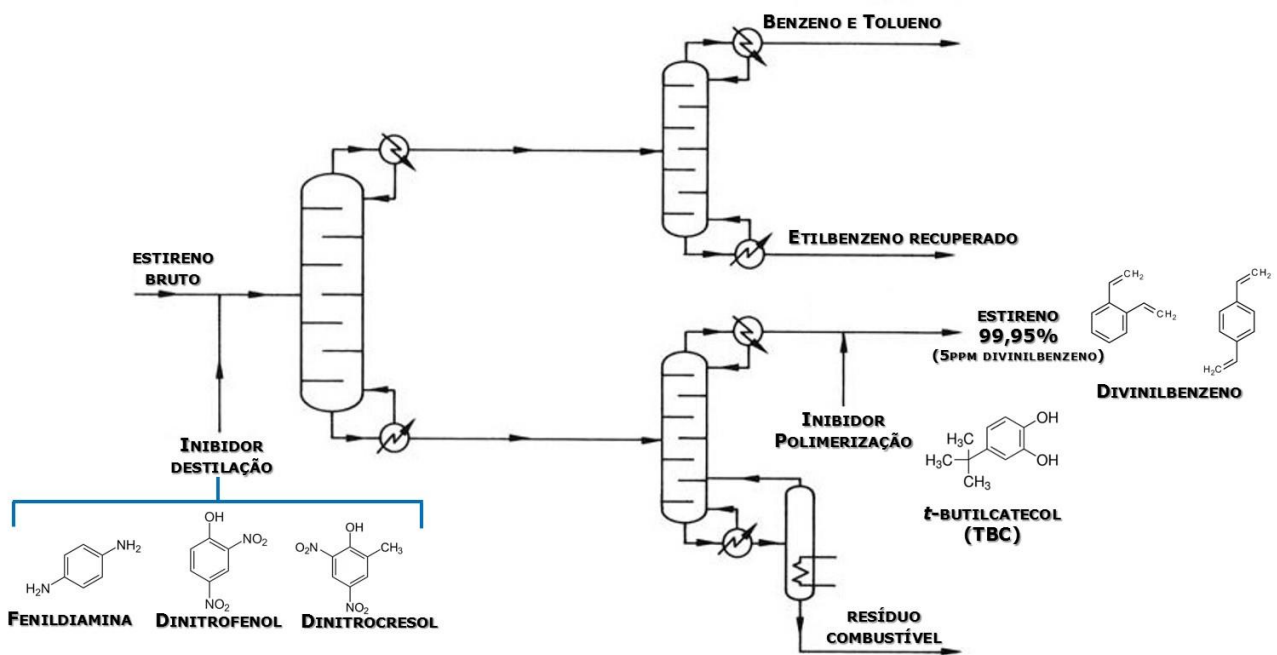
**FIGURA 15** – SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ESTIRENO BRUTO – MÉTODO TRADICIONAL



Algumas instalações empregam colunas de recheio para elevar a eficiência na separação. São utilizados fenildiamina, dinitrofenol, dinitrocresol como inibidores de polimerização na coluna de retificação do estireno.



**FIGURA 16 – SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO ESTIRENO BRUTO – MÉTODO MONSANTO**



Estireno, 99,95% de pureza e com no máximo 5ppm em peso de divinilbenzeno é estocado em tanques refrigerados e adição de inibidor de polimerização [*t*-butil catecol (TBC)].

Há três plantas de estireno no Brasil:

- Innova, Triunfo – RS, com capacidade de 250 mil t/ano;
- Unigel, Cubatão – SP, com capacidade de 120 mil t/ano;
- Unigel, Camaçari – BA, com capacidade de 15 mil t/ano (atualmente desativada).

## **METILETILCETONA (MEK)**

Metiletilcetona (MEK) é um líquido incolor, de baixa viscosidade, com odor similar à propanona (acetona),  $T_E$  79,6°C.

MEK é um solvente importante com propriedades semelhantes aos da acetona (propanona). MEK tem vantagens em comparação com outros solventes com taxas de evaporação comparáveis: alto poder de dissolução, miscibilidade com um grande número de hidrocarbonetos, relação volume/massa favorável devido à sua baixa densidade.

Outras áreas de aplicação são produção de tintas, lacas, vernizes, diluentes de tinta e removedores, adesivos, cimentos, selantes, fitas magnéticas, couro artificial, papel transparente, tintas para impressão, produtos de limpeza para equipamentos eletrônicos, cosméticos, farmacêuticos.

MEK pode ser usado como um ativador em reações oxidativas, extractante de parafinas lineares em cortes de petróleo no processo de refino e como intermediário químico.

A MEK é produzida principalmente por desidrogenação do 2-butanol (álcool secbutílico, SBA), acima de 90% de toda a capacidade de produção mundial usam essa técnica de processo.

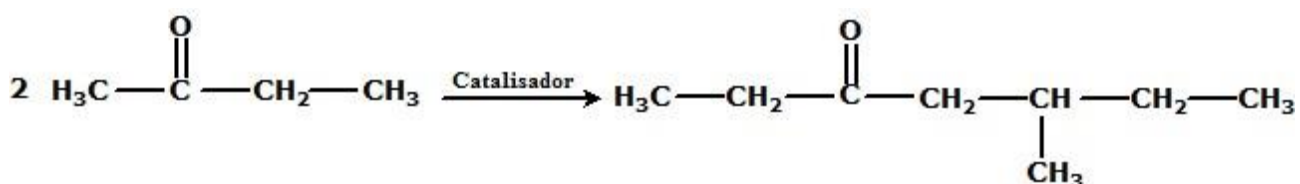
A reação se processa em presença de catalisador (Figura 17):

**FIGURA 17** – REAÇÃO DE FORMAÇÃO DA MEK

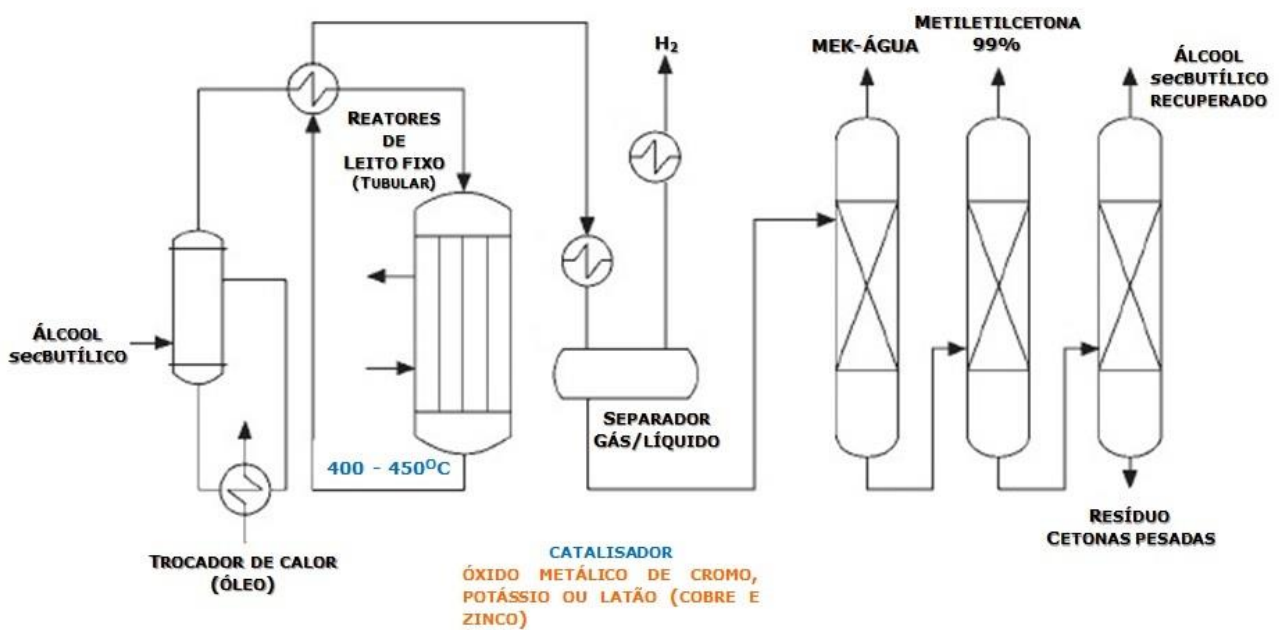


O principal produto secundário do processo é a formação da 5-metil-3-heptanona através da reação de condensação de duas moléculas da MEK (Figura 18).

**FIGURA 18** – REAÇÃO DE CONDENSAÇÃO DA MEK.



**FIGURA 19** – DESIDROGENAÇÃO DO ÁLCOOL secBUTÍLICO.



No fluxograma demonstrado na Figura 19, álcool secbutílico previamente vaporizado alimenta reator multitubular, de leito fixo, contendo catalisador óxidos de zinco, cobre ou latão, temperatura de 400°C a 450°C, aquecimento fornecido por circulação em trocador de calor externo, e pressão atmosférica. Efluente do reator, vaporizados, são condensados à temperatura ambiente, hidrogênio é recuperado no separador gás/líquido e metiletilcetona (MEK) impura na fase líquida. Esta fase contém, além da MEK, álcool secbutílico não convertido, 5-metil-3-heptanona - auto condensação de duas ou mais moléculas de MEK - outras cetonas mais pesadas e água.

A MEK é purificada em três colunas, destilação e retificação, sob pressão atmosférica. Na primeira coluna, mistura azeotrópica MEK-ÁGUA é separada no topo e separadas em lotes, posteriormente. A seguir, em coluna de retificação, MEK é retificada com pureza acima de 99% contendo pequena quantidade de álcool secbutílico. Na corrente de fundo, álcool não convertido e cetonas pesadas, que segue para última coluna, recuperar álcool secbutílico reaproveitado no processo e cetonas pesadas, produto de fundo, resíduo tratado e descartado.

A Oxiteno, principal produtora brasileira, produz MEK na planta localizada em Triunfo-RS, com capacidade avaliada em 35.000 t/ano.