



# PROCESSOS INDUSTRIAIS DE NITRAÇÃO

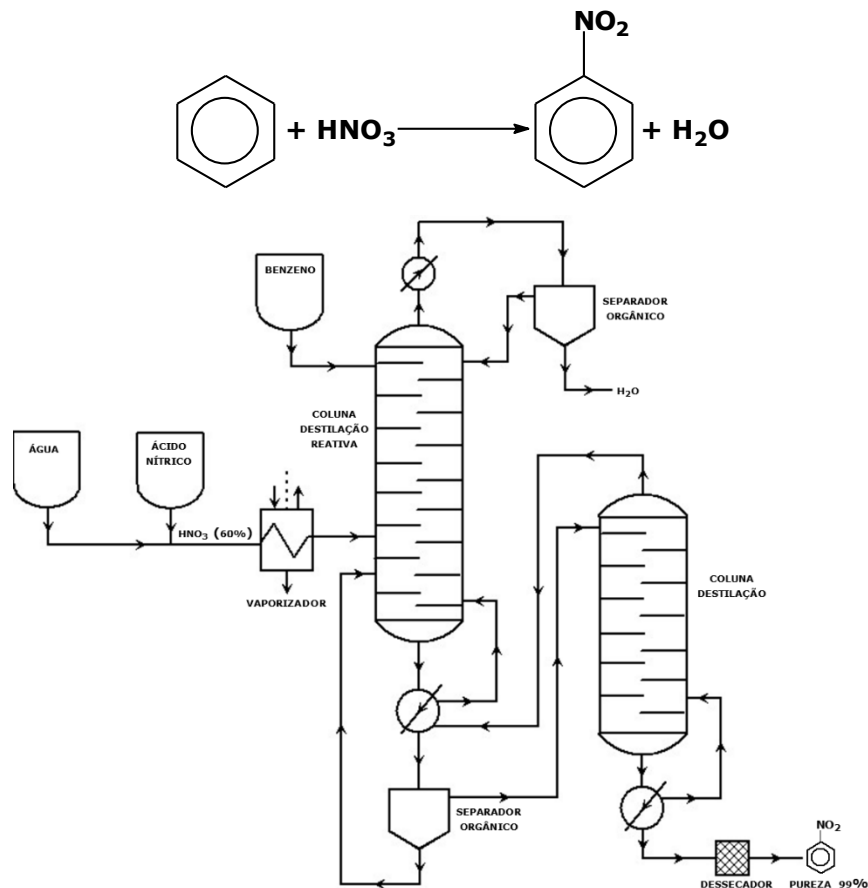
NITROBENZENO, NITROPARAFINAS, NITROCELULOSE

TETRANITRATO DE PENTAERITRITOL (NITROPENTA)

*Prof. Marcos Villela Barcza*

## NITROBENZENO

### PROCESSO CONTÍNUO (ÁCIDO NÍTRICO)



### DESCRIÇÃO DO PROCESSO

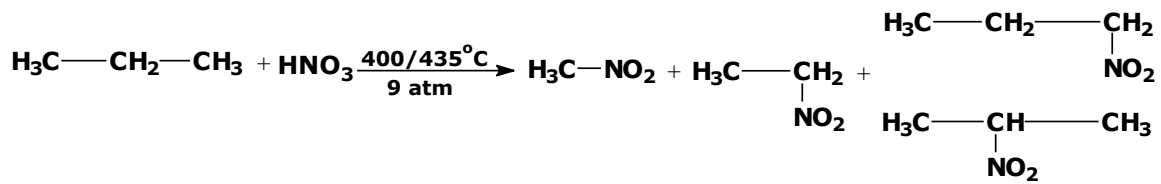
- Ácido nítrico e água são misturados em linha, solução a  $\approx 60\%$ , vaporizada a uma temperatura de  $118^{\circ}\text{C}$  e injetada na coluna de destilação reativa, de pratos, próximo ao centro. Benzeno, carga nova e recuperado, inserido no topo da coluna;
- Coluna de destilação reativa é operada de tal forma que retêm parte dos reagentes a fim de possibilitar operação contínua do processo;
- Reagentes não reagidos são vaporizados no refeedor da coluna, aquecido com vapor, temperatura ligeiramente superior a  $118^{\circ}\text{C}$ , ácido nítrico é disperso nas fases aquosa e orgânica (benzeno), reintroduzido na coluna de destilação reativa;

- Efluente do refeedor é descarregado no separador orgânico, fase orgânica contendo nitrobenzeno, benzeno e, fase aquosa, ácido nítrico e água são separados. Fase aquosa retorna para a coluna de destilação reativa;
- Fase orgânica, contendo nitro benzeno, benzeno e pequena quantidade de solução aquosa de ácido nítrico é enviada a uma coluna de destilação, também de pratos, mantida, no topo, a uma temperatura ligeiramente superior a 118°C para separar o nitrobenzeno produzido. Benzeno e fase aquosa contendo traços de ácido nítrico são separados no topo, retornando, vaporizados, ao refeedor da coluna de destilação reativa.
- Nitrobenzeno, efluente do fundo da coluna de destilação ( $T=280^{\circ}\text{C}$ ), é retirado, tratado no dessecador para eliminação de traços de umidade, obtido com pureza superior a 99%;
- No topo da coluna de destilação reativa, temperatura 72/78°C e relação de refluxo adequada, sai mistura binária benzeno e água isenta de ácido nítrico. Condensado é enviado ao separador orgânico, fase aquosa é separada, tratada e descartada, fase orgânica, benzeno, reintroduzido na coluna de destilação reativa.

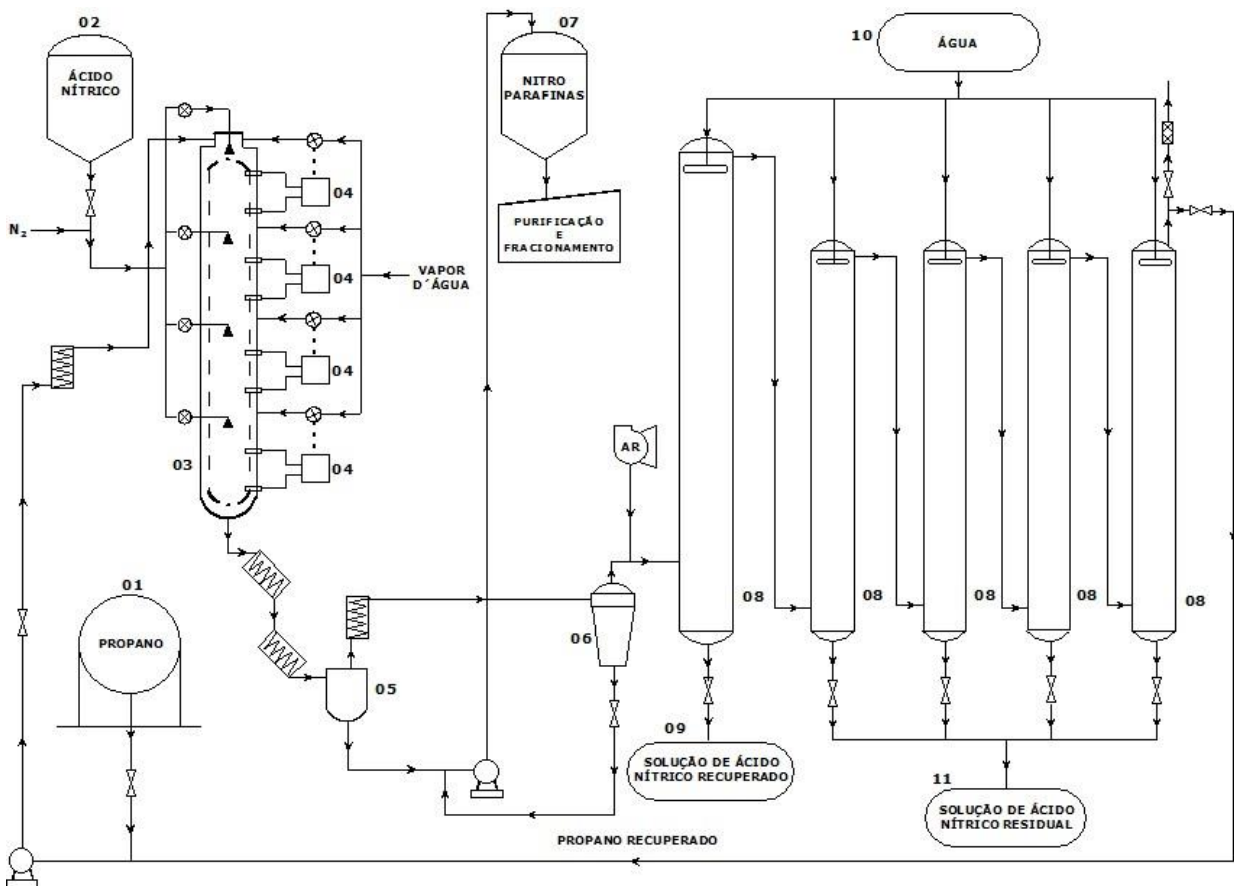
# Nitroparafinas

## Introdução:

As quatro principais nitroparafinas são produzidas através da reação em fase gasosa do propano com ácido nítrico como agente de nitração. Processam-se via radicais livres, temperatura entre 400 e 450°C e pressão variando de 8 a 15 atm. Considerado o principal processo industrial para obtenção de nitrometano, nitroetano e 1 e 2 nitropropanos.



## Processo industrial:



## Processo de produção:

Propano (01) é injetado no topo do reator (03) e ácido nítrico (75-78%) [02], pré-aquecido, inserido em diferentes pontos. A temperatura é mantida constante entre 400-435°C através do balanço energético entre os calores liberados na

reação de nitração e na evaporação do ácido nítrico. Controladores de temperatura (04) distribuídos em toda extensão do reator auxiliam na manutenção da temperatura dentro dos valores pré-estabelecidos. A razão propano:HNO<sub>3</sub> no topo é da ordem de 24:1 e a média no restante do nitrador é  $\approx$  5:1; a pressão no reator é  $\approx$  9 Kgf/cm<sup>2</sup>. Quando a temperatura interna ultrapassa 435°C, vapor d'água é injetado para abaixar para dentro dos limites pré-estabelecidos (400/435°C), concentração elevada de HNO<sub>3</sub> aumenta a temperatura.

Efluente do nitrador é resfriado, condensado em trocadores de calor e enviado ao separador gás-líquido (05) onde fase líquida, nitroparafinas formadas, são separadas e bombeadas para o reservatório de nitroparafinas bruta (07). A fase gasosa é pré-aquecida e enviada a um ciclone (06). Esta fase é formada por propano não reagido, óxido nitroso e gases inertes como nitrogênio, monóxido e dióxido de carbono, impurezas encontradas no propano. Nitroparafinas eventualmente arrastadas com gases remanescentes são separadas e também enviadas ao depósito de nitroparafinas bruta. A mistura gasosa é enviada ao primeiro scrubber (08) com quantidade de ar atmosférico (O<sub>2</sub>) suficiente para oxidar o óxido nitroso (NO) presente a dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). A lavagem é realizada com água e recupera ao fundo, solução aquosa de ácido nítrico na concentração aproximada da usada na reação.

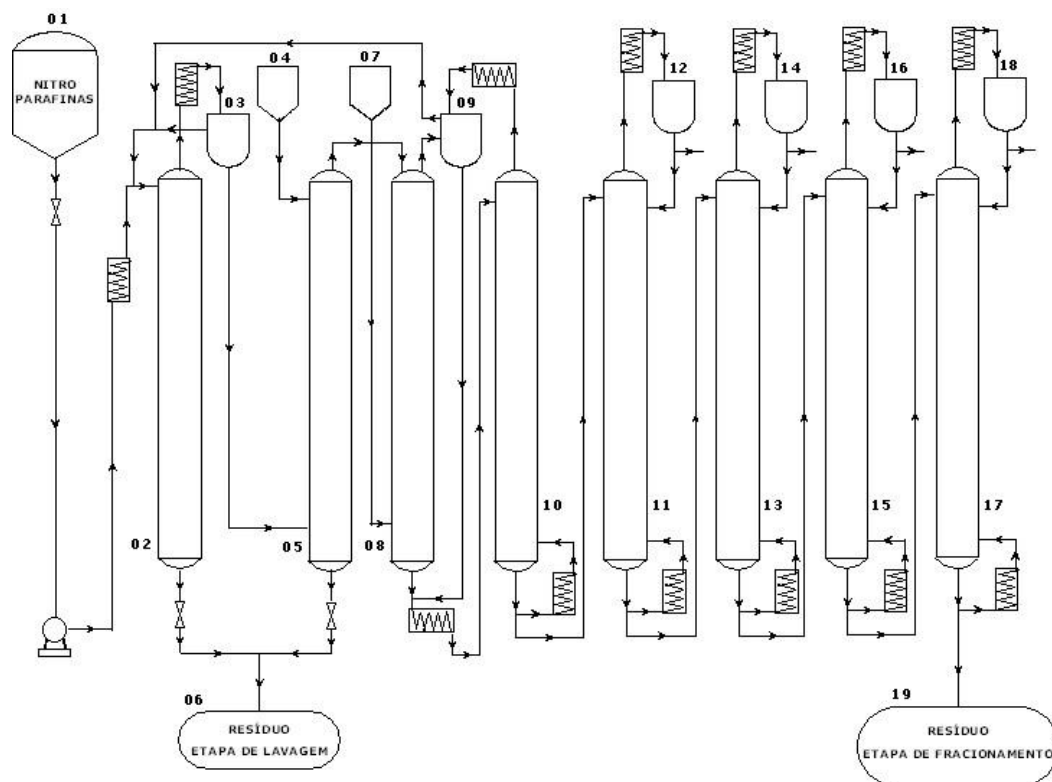
Subsequentes lavagens são necessárias, quatro scrubbers (08) em série, a fim de assegurar a eliminação total de NO<sub>2</sub> residual. No último scrubber, fase gasosa, rica em propano, é recuperada e reutilizada. Resíduos gasosos inertes, N<sub>2</sub> CO e CO<sub>2</sub>, são filtrados e liberados na atmosfera.

A mistura de nitroparafinas bruta (07) é enviada para purificação e fracionamento, a conversão do propano a nitroparafinas é da ordem de 30-38% apresentando composição aproximada em 25% de nitrometano, 10% de nitroetano, 25% de 1 nitropropano e 40% de 2 nitropropano.

### **Processo de purificação e fracionamento:**

A separação das nitroparafinas é processada em colunas de destilação e fracionamento. Dificuldade inicial é remoção da solução aquosa ácida contendo ácido nítrico residual e óxidos nitrosos formados. Traços de ácidos orgânicos,

aldeídos e cetonas são identificados e sua origem advém de impurezas contidas no propano empregado.



Nitroparafinas (01), insolúveis em água, são submetidas a destilação azeotrópica, água é separada na fase superior e as nitroparafinas, fase orgânica, fração inferior, contendo pequena quantidade de água são enviadas para separações fracionadas sucessivas, recuperando as respectivas nitroparafinas constituídas.

A alimentação, mistura das nitroparafinas, é pré-aquecida e vaporizada na lateral superior da 1ª coluna de destilação (02), no topo ( $T \approx 140^{\circ}\text{C}$ ) a mistura azeotrópica é resfriada e enviada a um separador orgânico (03). Fase superior, aquosa, retorna para a coluna, a inferior, orgânica, enviada para a 2ª coluna de destilação (05). No fundo é retirada uma solução aquosa residual de ácido nítrico enviada ao depósito de resíduo (06).

Na coluna subsequente ocorre lavagem, em contracorrente, da fase orgânica - nitroparafinas - com solução aquosa de bissulfito de sódio (04) para eliminar ácidos livres residuais que porventura persistem nesta fase. No topo, nitroparafinas são enviadas, vaporizadas ( $T \approx 140^{\circ}\text{C}$ ), para a 3ª coluna de destilação (08) e no fundo solução de sais de sódio é recolhida ao depósito de resíduo (06).

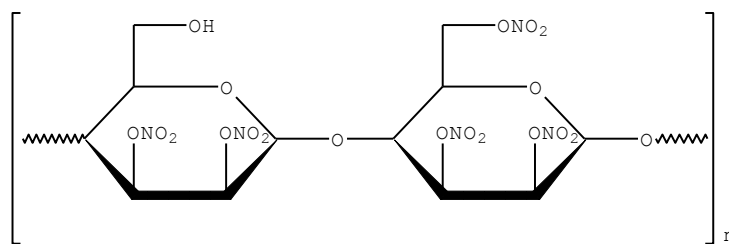
Uma segunda lavagem, agora com água (07), é processada na 3ª coluna (08) para eliminar traços de ácido livre e bissulfito e, em seguida, inicia o processo de fracionamento das nitroparafinas. No topo ( $T \approx 100^\circ\text{C}$ ) a fase aquosa é resfriada, separada e enviada a 1ª coluna para recuperar nitroparafinas que eventualmente são arrastadas. A fase orgânica, enviada para a coluna de destilação seguinte (10) com o produto de fundo (nitroparafinas) e pré-aquecidas. Esta coluna tem a função de eliminar traços de umidade que persistem nas nitroparafinas. No topo ( $T \approx 100^\circ\text{C}$ ) fase aquosa é enviada ao separador orgânico da coluna anterior e o fundo, nitroparafinas bruta, isentas de água, enviadas para a etapa de fracionamento.

A 1ª coluna de fracionamento (11) retira no topo ( $T = 103^\circ\text{C}$ ) nitrometano e recolhido no depósito de nitrometano (12). No fundo, fração contendo restante das nitroparafinas é remetida a coluna seguinte (13). Na 2ª coluna (13), no topo ( $T = 116^\circ\text{C}$ ) é enviado ao depósito o nitroetano (14) e produto de fundo, nitropropanos, para a 3ª coluna (15). Nesta coluna 2 nitropropano é retirado no topo ( $T = 120^\circ\text{C}$ ) e enviado ao respectivo depósito (16) e no fundo, 1 nitropropano, impuro, que segue para a última coluna (17). Na 4ª coluna de fracionamento (17) o 1 nitropropano é purificado e recolhido (18), temperatura no topo é  $132^\circ\text{C}$ , e produto de fundo consiste de resíduo contendo aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos que é descartado (19). Todas as nitroparafinas são obtidas

# Nitrocelulose

## Introdução

Nitrocelulose é uma das mais antigas resinas sintéticas utilizadas na fabricação de tintas e vernizes de alto desempenho. Produzida pela primeira vez há mais de 170 anos, passou a ser largamente empregada em tintas logo após a 1ª Guerra Mundial. A nitrocelulose representou um marco no desenvolvimento da indústria de tintas mundial, pois foi a responsável pela popularização das lacas automotivas e industriais, propiciando acabamentos de fácil aplicação, rápida secagem e alto desempenho. A sua rápida secagem foi o principal fator que tornou possível a produção em massa na indústria automobilística.



Nitrocelulose

Apesar do aparecimento de novos sistemas de resinas, a nitrocelulose continua tendo um lugar de destaque nos segmentos de tintas de impressão por rotogravura e flexografia, esmalte para unhas, repintura automotiva, seladoras e acabamento para madeira e acabamentos para couros, aparecendo sempre novas aplicações. É grande o número de registros de patentes relacionadas à aplicação de novos produtos baseados em nitrocelulose.

Há muito tempo foram detectadas propriedades explosivas do algodão nitrado. A descoberta de métodos de gelificar o material, transformando-o numa massa uniforme e densa, de aparência resinosa, reduziu a superfície e a rapidez da explosão. Com a descoberta de métodos apropriados de estabilização, para prolongar a vida em depósitos, a nitrocelulose logo deslocou a pólvora negra como propelente militar. É uma das principais matérias-primas para pólvoras e dinamites.

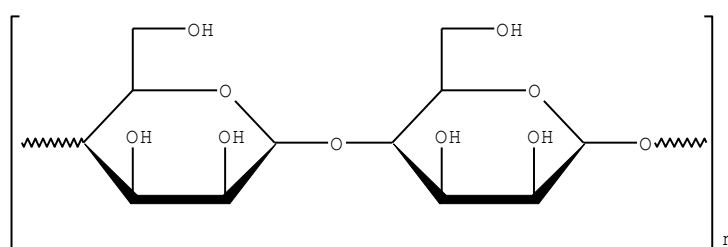
## Celulose

Matéria-prima básica para produção da nitrocelulose. As principais fontes de obtenção de celulose para nitração são madeira e línter de algodão, para produção de nitrocelulose utilizam-se polpas com mais de 98% de pureza. A celulose pertence à classe química dos carboidratos, apresentando uma composição química relativamente simples. É um polímero de alto peso molecular, de estrutura linear,



que tem como unidade repetidora a  $\beta$ -D-glucose ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> ao longo de sua cadeia, chegando a ter de 1.500 a 10.000 unidades ou mais, podendo atingir peso molecular de até 300.000 (Figura 01).

Cada unidade de  $\beta$ -D-glucose contém uma hidroxila primária representada por (-CH<sub>2</sub>OH) e duas hidroxilas secundárias (-OH) que representam papel importante na transformação química da celulose em nitrocelulose pois são estes grupos funcionais que reagem parcialmente com ácido nítrico formando a nitrocelulose. Os grupos hidroxílicos primários apresentam maior reatividade que os secundários sendo os primeiros a reagirem durante a nitração.



Celulose

Por um processo de imersão, faz-se a nitração da celulose com mistura.

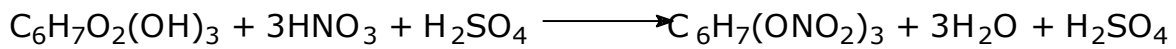
### **Processo de produção da nitrocelulose**

A reação de nitração da celulose é feita em reatores de aço inoxidável contendo uma mistura de ácido nítrico, ácido sulfúrico e água em condições de processo rigorosamente controladas. O produto é enviado para uma centrífuga que remove a mistura sulfonítrica. A nitrocelulose centrifugada é lavada até a remoção de todo ácido residual e estabilizada por fervura em autoclaves. Em seguida, ela é encaminhada para o ajuste final de viscosidade, que se faz através de redução controlada de seu peso molecular. A nitrocelulose é então desidratada por centrifugação e a água residual é substituída por 25 a 30% de etanol ou isopropanol. Quando devidamente umectada com álcoois, a nitrocelulose apresenta segurança para manuseio e transporte. A nitrocelulose é acondicionada em sacos plásticos antiestáticos e embalada em tambores de fibra ou caixas de papelão.

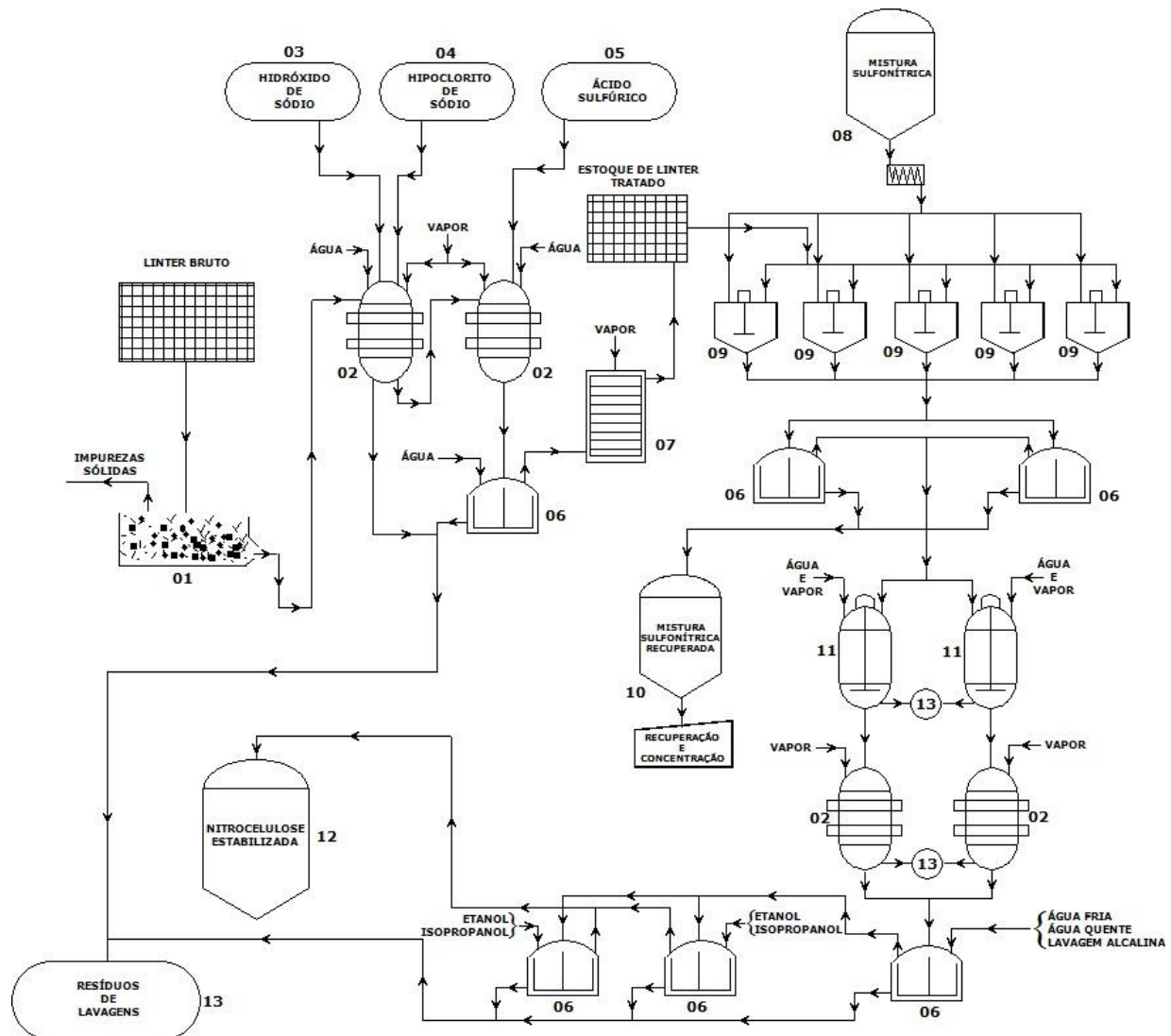
O processo de nitração, dependendo da proporção dos reagentes presentes na mistura sulfonítrica, pode levar à formação de tipos de nitroceluloses com diferentes teores de nitrogênio, variando de 10,8% a 12,3% para a indústria de tintas e vernizes, e 12,5% a 13,6% para fins bélicos ou civis, como propelentes de foguetes e explosivos em geral.

## Processo industrial:

Existem três grupos hidroxila por unidade fundamental de unidade de  $\beta$ -D-glucose que podem ser esterificados pelo ácido nítrico representada pela seguinte reação:



É possível alcançar um teor teórico de nitrogênio próximo de 13,6%, o mais elevado entre os produtos comercialmente obtidos.



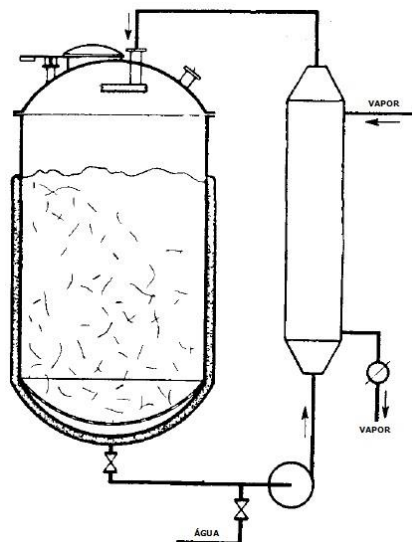
### 1ª Etapa: Purificação do linter bruto

Nesta primeira etapa, a purificação do linter de algodão ocorre através de dois tratamentos, mecânico e químico.

Línters são fornecidos em fardos com  $\approx 200$  Kg, algodão bruto com coloração bege claro, indicando presença de óleo. São desagregados e retiradas impurezas físicas (01) como cascas, ramos, sementes, areia, pedras. Aspirado para eliminar finos do línter, considerados impurezas.

O línter livre de impurezas segue para o tratamento químico, em autoclave (02) [Figura 01] recebe solução de soda cáustica diluída (NaOH). Sob pressão e elevação de temperatura, há o processo de desgorduramento, onde são eliminadas proteínas, ceras, graxas e gorduras que envolvem as fibras. Também, a soda reage com a lignina do línter e a deixa solúvel em água. Faz-se lavagem com água visando retirar resíduo da solução de soda.

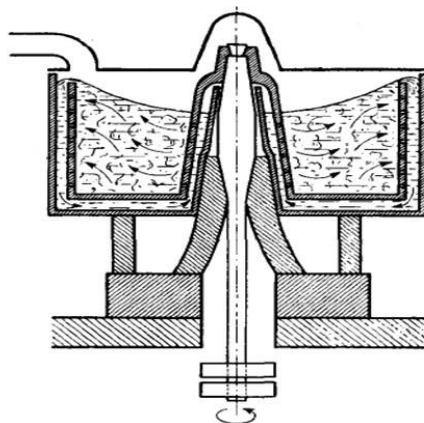
**Figura 01 – Autoclave**



O tratamento químico é finalizado com processo de alvejamento em solução de hipoclorito de sódio, também sob pressão e elevação de temperatura. Novamente, faz-se lavagem com água para a retirada do excesso de solução de hipoclorito.

Com a finalidade de corrigir o pH do línter, solução de ácido sulfúrico é circulada dentro da autoclave. Utilizando uma centrífuga (06) [Figura 02], o excesso de água é extraído, ficando com  $\approx 30\%$  de umidade.

**Figura 02 – Centrífuga**



Depois, transportada por tubulações para uma secadora com circulação de vapor (07), onde a umidade final alcança  $\approx 6\%$  e segue para o afofamento das fibras e posteriormente, preparação para a nitração.

## 2ª Etapa: Nitração da celulose

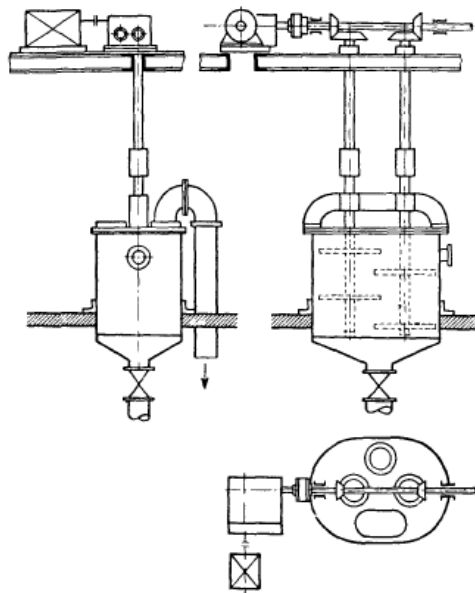
A celulose preparada é colocada em silos para a alimentação dos reatores (nitradores) [09]. É transportada através de roscas sem fim para uma balança. Após a pesagem a celulose é colocada nos nitradores (09) [Figura 03], normalmente em séries de cinco, junto com a mistura sulfonítrica (MSN) [08] com composição aproximada e específica de acordo com tipo de nitrocelulose (NC) a ser preparada (Tabela 01). A proporção entre línter de algodão e MSN é 1:50.

**Tabela 01** – Composição da mistura sulfonítrica (MSN)

Tipo de NC	% N <sub>2</sub>	% Ac. Sulfúrico (22%)	% Ac. Nítrico (98%)	% Água
<b>Alta</b>	13,45	66	26	8
<b>Baixa</b>	12,6	59	26	15
<b>Colódio (Solução)</b>	11,8	57,3	26	16,7

MSN é resfriada em trocadores de calor do tipo casco-tubo a uma temperatura próxima de 30° C. A reação de nitração ocorre nesta temperatura durante aproximadamente 25 minutos.

**Figura 03** – Reator (Nitrador).

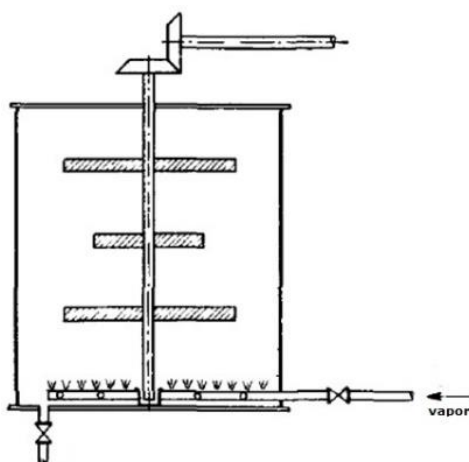


Toda carga do nitrador é descarregada numa centrífuga (06) [Figura 01], onde os ácidos residuais são separados do nitrato de celulose.

Ácidos são parcialmente concentrados, para reutilização, ou são encaminhados para desnitrificação e concentração do ácido sulfúrico.

O produto nitrado segue para tanques de aquecimento a vapor (11) [Figura 04], água é adicionada para remoção dos ácidos residuais, temperatura é mantida a 98°C.

**Figura 04** – Tanque de aquecimento a vapor



A nitrocelulose é enviada para autoclaves (02) [Figura 01] para eliminar traços de ácidos ocluso nas fibras, retirada de subproduto sulfonado (reação de sulfonação ocorre em razão da presença de ácido sulfúrico), esta etapa é importante para garantir a estabilidade da nitrocelulose. A autoclave opera a elevada temperatura ( $\approx 142^{\circ}\text{C}$ ) e pressão acima da atmosférica. Também ocorre hidrólise para diminuir o peso molecular da nitrocelulose.

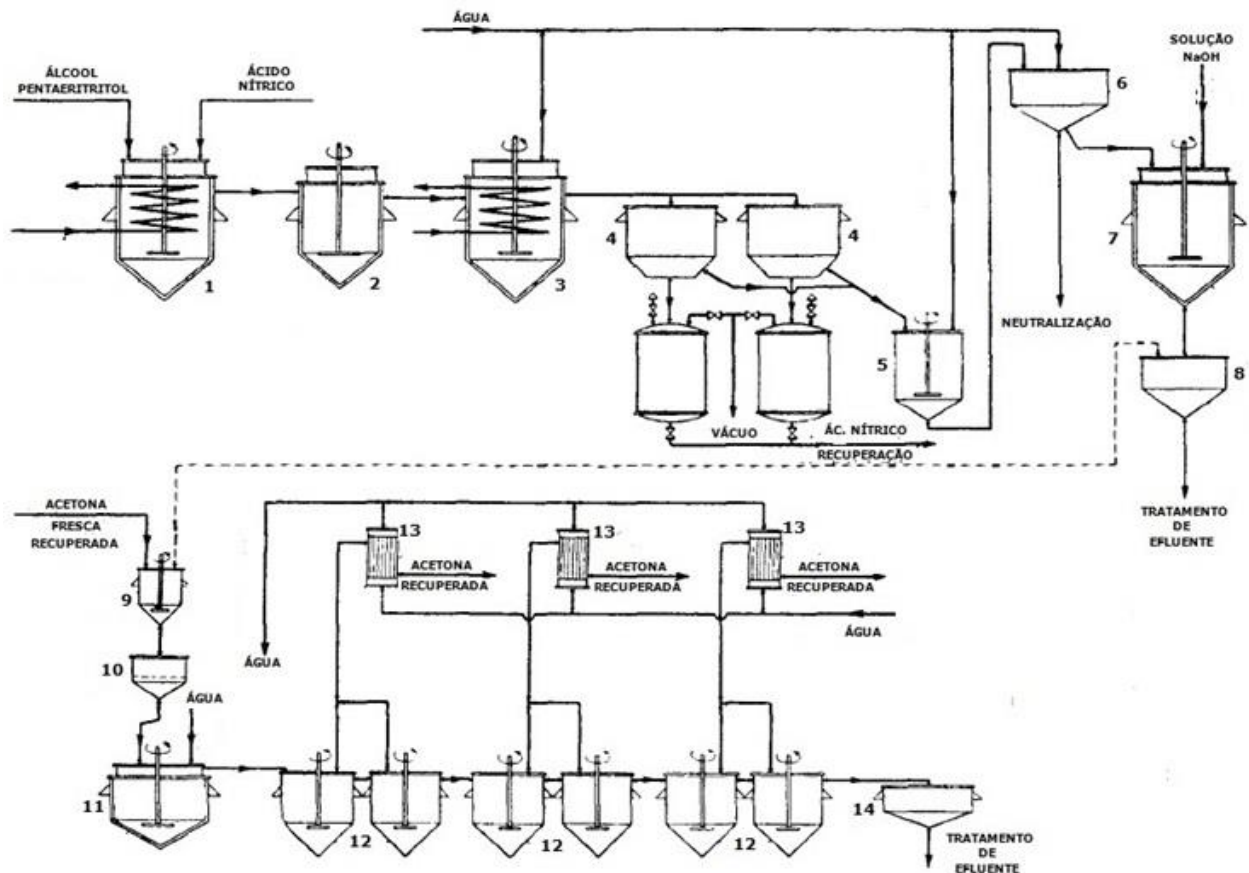
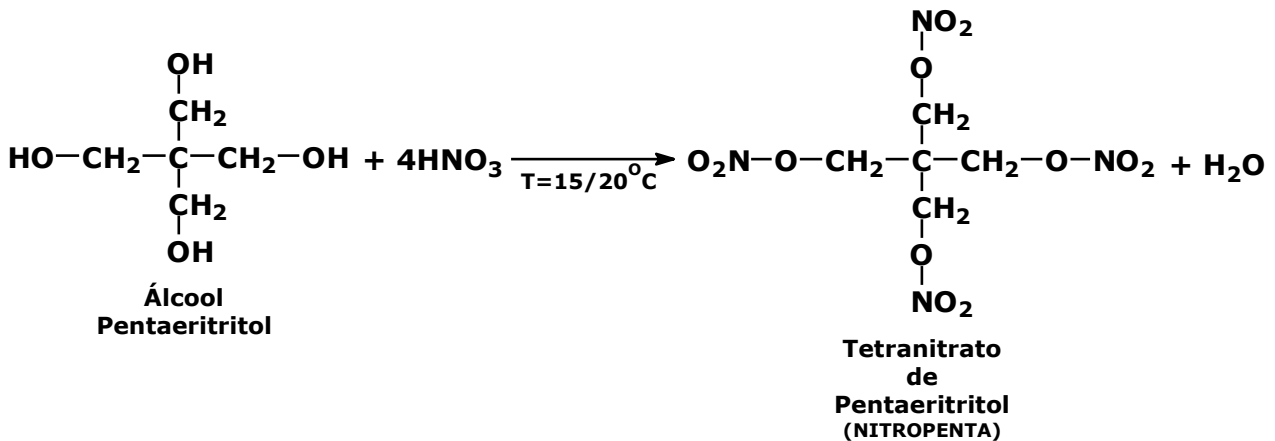
Após a retirada dos sulfonados, ainda resta traços de ácido nítrico necessitando uma nova lavagem, em centrífuga (06) [Figura 02], com água fria, água quente ou solução aquosa alcalina (carbonato de sódio ou cálcio). A lavagem alcalina é feita na nitrocelulose para fabricação de explosivos. Quando destinada para aplicação como solvente ou fabricação de filmes, a nitrocelulose é lavada apenas com água fria. Após, novamente centrifugada (06) [Figura 02] com controle da umidade final. Para produção de explosivos o teor de água na nitrocelulose é reduzido a um valor mais baixo mediante a percolação com álcool (etanol ou isopropanol) durante o processo de centrifugação para garantir umidade uniforme, produto homogêneo estável para estoque.

## Nitropenta (Tetranitrato de pentaeritritol)

Tetranitrato de pentaeritritol conhecido como PETN ou nitropenta, é um sólido branco com ponto de fusão entre 140-141°C. Possui alta resistência química e baixa sensibilidade ao impacto ou fricção. Explosivo muito utilizado nas áreas militar, como alto-explosivo e civil, como explosivo plástico em minas e demolições.

### Processo industrial:

Processo semicontínuo da reação entre o álcool pentaeritritol e ácido nítrico concentrado:



Ácido nítrico concentrado (98-99%) e álcool pentaeritritol são adicionados no reator (1) a uma temperatura entre 15°C e 20°C e tempo de reação de ≈40 minutos. Esta temperatura é mantida através de sistema de refrigeração por

serpentina interna com solução de nitrato de sódio a  $\approx -5^{\circ}\text{C}$ . Ao final, efluente do reator (1) é enviado para o segundo reator (2) onde a reação será estabilizada; nova batelada de reagentes é adicionada no reator (1) e uma nova reação é iniciada.

Nitropenta formada e ácido nítrico, agora com concentração em  $\approx 80\%$ , são transferidos para o tanque de diluição (3) com quantidade de água suficiente para diminuir a concentração do ácido à  $\approx 30\%$  e temperatura abaixo de  $20^{\circ}\text{C}$ . Condições ideais para que os cristais de nitropenta se mantêm na forma de suspensão em solução diluída de ácido nítrico. Após, a suspensão é enviada para um conjunto de filtros à vácuo onde a solução de ácido nítrico remanescente é separada, concentração inicial (98-99%) recuperada e reutilizada. Cristais de nitropenta são transferidos para o tanque de lavagem (5), lavados com água, filtrados (6) e enviados para o tanque de neutralização (7). Aqui, solução de hidróxido de sódio a  $60^{\circ}\text{C}$  é adicionada para neutralizar o ácido nítrico residual, imediatamente filtrados à vácuo, água mãe é enviada para tratamento e descartada.

Os cristais de nitropenta, com  $\approx 10\%$  de água são recristalizados em acetona no tanque (9) a uma temperatura de  $\approx 45^{\circ}\text{C}$  com pequena quantidade de solução de hidróxido de sódio. Imediatamente é filtrado à quente (10) para retirada das impurezas insolúveis e recolhido em um segundo tanque de diluição (11). É adicionado água até que a concentração de acetona no meio fique entre 50 e 55%. Esta mistura é enviada para uma série de concentradores (13) onde a concentração de acetona é diminuída através de processo de evaporação, de tal forma que, no último equipamento, somente traços de acetona são detectados. Acetona é recolhida (13), recuperada e reutilizada. A suspensão, ainda quente, é resfriada e os cristais, insolúveis na água, são filtrados (12). O tetranitrato de pentaeritritol obtido possui pureza entre 97 e 99%